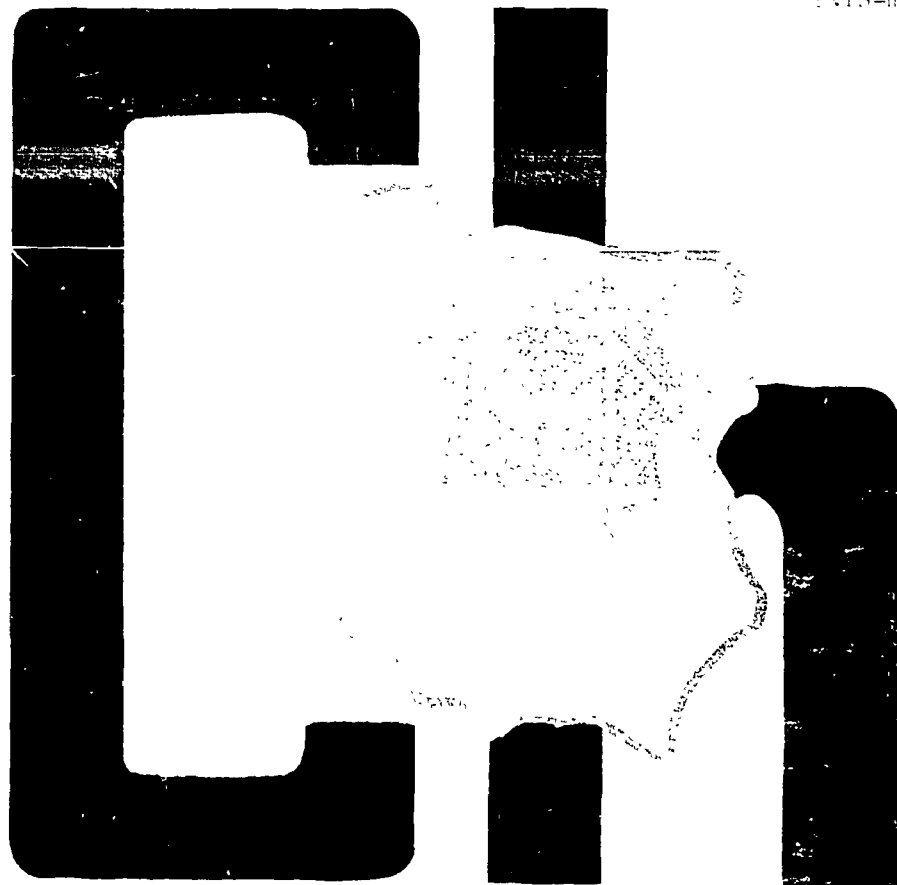


POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE
I STOWARZYSZENIE INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW
PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

PNIS-mf --14553



BIAŁYSTOK' 92

DOROCZNY ZJAZD NAUKOWY
CHEMIA W OCHRONIE ZDROWIA
I ŚRODOWISKA CZŁOWIEKA

Białystok 9 - 12 września 1992

Organizator Zjazdu

POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE - ODDZIAŁ BIAŁOSTOCKI

Współorganizatorzy

FILIA UNIwersYTETU WARSZAWSKIEGO W BIAŁYMSTOKU

AKADEMIA MEDYCZNA W BIAŁYMSTOKU

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA

Sponsorzy

MINISTERSTWO EDUKACJI NARODOWEJ

MINISTERSTWO OCHRONY ŚRODOWISKA, ZASOBÓW NATURALNYCH I LEŚNICTWA

KOMITET BADAŃ NAUKOWYCH

PRZEDSIĘBIORSTWO WYDAWNICZO-POLIGRAFICZNE „SPRINT” - SIEDLCE

POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE
I STOWARZYSZENIE INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW
PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO



BIAŁYSTOK' 92

DOROCZNY ZJAZD NAUKOWY
CHEMIA W OCHRONIE ZDROWIA
I ŚRODOWISKA CZŁOWIEKA

Białystok 9 - 12 września 1992



Skład i druk:

sierpień 1992

08-103 Siedlce, ul. Obrońców Westerplatte 40 tel. 250-81

KOMITET HONOROWY ZJAZDU

Prof. dr hab. Zbigniew GALUS
Mgr inż. Jerzy KROPIWNICKI

Prof. dr hab. Stanisław PRUTIS
Mgr inż. Lech RUTKOWSKI
Prof. dr hab. Jan GAJEWSKI
Prof. dr hab. Andrzej KALICIŃSKI
Prof. dr hab. inż. Kazimierz PIEŃKOWSKI
Prof. dr hab. Zbigniew FIGASZEWSKI

Prezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego
Prezes Stowarzyszenia Inżynierów i Techników
Przemysłu Chemicznego
Wojewoda Białostocki
Prezydent Białegostoku
Prorektor UW d/s Filii w Białymstoku
Rektor AM w Białymstoku
Rektor Politechniki Białostockiej
Dyrektor Instytutu Chemii Filii UW w Białymstoku

KOMITET ORGANIZACYJNY ZJAZDU

dr Tadeusz KROGULEC
dr Anna WENCEL
dr Grażyna STRUTYŃSKA
dr Stanisław WITKOWSKI
dr Eligiusz DUBIS

Przewodniczący
Sekretarz - kierownik biura Zjazdu
Skarbnik
Sekretarz d.s. wydawniczych
Przewodniczący sesji plakatowych

Członkowie:

dr Ewa BEDNARKIEWICZ
mgr Irena BRUZGO
dr Ewa CIESZYŃSKA
mgr Alina DUBIS
mgr Beata GODLEWSKA
mgr Alina GRUDNIEWSKA
dr Ewa KLESZCZEWSKA
dr Anatol KOJŁO

mgr Jan KOZŁOWSKI
mgr Ludmiła KUŹMICKA
mgr Jacek MICHAŁOWSKI
mgr Maria PIEKUTOWSKA
dr Wiesława ROSZKOWSKA-JAKIMIEC
dr Elżbieta SKRZYDLEWSKA
mgr Wiesława WOJTULEWSKA
mgr Elżbieta WOŁYNIEC

KOMITET NAUKOWY ZJAZDU

Prof. dr hab. Janusz POPLAWSKI
Prof. dr hab. Tadeusz KRYGOWSKI
Prof. dr hab. Helena PUZANOWSKA-TARASIEWICZ
Prof. dr hab. Halina SIKORSKA-TOMICKA
Prof. dr hab. Krzysztof ZWIERZ
Prof. dr hab. Tadeusz WIERZBICKI
Prof. dr hab. Jacek MORZYCKI
Prof. dr hab. Janina MONIUSZKO-JAKONIUK

Prof. dr hab. Krzysztof WOROWSKI
Prof. dr hab. Zbigniew FIGASZEWSKI
Agnieszka SZKIŁADŹ
Prof. dr hab. Andrzej BUREWICZ
Dr Zbigniew SZTABERT

Prof. dr hab. Stanisław PENCZEK

Prof. dr hab. Barbara OLEKSYN
doc dr Helena GELO

Przewodniczący
Członek
Członek
Sekcja 1 Chemia analityczna
Sekcja 2 Chemia środowiska
Sekcja 3 Chemia związków naturalnych
Sekcja 4 Chemia leków i związków
toksycznych
Sekcja 5 Chemia w medycynie
Sekcja 6 Elektrochemia
Sekcja 7 Forum Młodych
Sekcja 8 Dydaktyka i historia chemii
Sekcja 9 Sympozjum: „Chemia
i przemysł-technologie czyste
ekologicznie”
Sekcja 10 Sympozjum: „Nowe kierunki
badań w nauce o polimerach”
Sekcja 11 Sympozjum: Krystalochemia
Sekcja 12 Sympozjum: „Proekologiczne
działania w przemyśle skórzanym”

INFORMACJE OGÓLNE

Miejsce obrad:

1. Wydział Humanistyczny Filii UW ul. Liniarskiego 4 - sekcje 1, 2, 8, 9, 11 i 12
2. Kolegium Języka Angielskiego Filii UW ul. Liniarskiego 3 - sekcje 6 i 7
3. Akademia Medyczna, ul. Mickiewicza 2 - sekcje 3, 4, 5, 10 i sesje plakatowe sekcji 3 i 4
4. Dom Technika, ul. M.Skłodowskiej-Curie 2 - sesje plakatowe

Biuro Zjazdu: Wydział Humanistyczny Filii UW, ul. Liniarskiego 4

czyenne:

8 września (wtorek)	godz. 14 ⁰⁰ - 22 ⁰⁰
9 września (środa)	godz. 8 ⁰⁰ - 22 ⁰⁰
10 września (czwartek)	godz. 8 ⁰⁰ - 22 ⁰⁰
11 września (piątek)	godz. 8 ⁰⁰ - 12 ⁰⁰

Biuro załatwia następujące sprawy:

- rejestrację uczestników
- wydawanie materiałów zjazdowych
- potwierdzenie pobytu na delegacji służbowej
- wydawanie bloczków na zamówione świadczenia
- udziela informacji dotyczących zakwaterowania, imprez i wycieczek
- inne formalności zjazdowe

Zakwaterowanie uczestników Zjazdu: DS „Kujonek” przy ul. Krakowskiej 9a

DS-y AM przy ul. Waszyngtona 23 i Akademickiej 3

DS przy ul. Pogodnej 65

Stołówki: - ul. Liniarskiego 4 (Wydział Humanistyczny Filii UW)

- ul. Akademicka 3 (DS Akademii Medycznej)

Śniadania	godz. 7 ³⁰ - 9 ³⁰
Obiady	godz. 13 ⁰⁰ - 15 ⁰⁰
Kolacje	godz. 18 ⁰⁰ - 19 ³⁰

Bufety: Stołówka przy ul. Liniarskiego 4 (poza porami wydawania posiłków pełni funkcję bufetu)

Kawiarnia w Domu Technika

Klub „Herkulesy” w Akademii Medycznej

Pomocy lekarskiej udziela Przychodnia przy Akademii Medycznej, ul. Akademicka 3

Imprezy towarzyszące:

Spotkanie towarzyskie przy lampce wina, środa 9.09.92, godz. 19³⁰, Aula w Pałacu Branickich

Spektakle teatralne:

„Dekameron” - Białostocki Teatr Lalek

„Listy z Ameryki” - Teatr im. A.Węgierki

Wycieczki: 12.09.1992, Białowieża - całodniowa połączona z zakończeniem Zjazdu przy ognisku

12.09.1992, Szlak Tatarski - około 6 godzin

Opłata rejestracyjna (koszty uczestnictwa) zapewnia uczestnikom:

1. materiały zjazdowe
2. udział w otwarciu Zjazdu w dniu 9.09.1992 o godz. 10³⁰ i spotkaniu towarzyskim w tym samym dniu w Pałacu Branickich
3. udział we wszystkich obradach plenarnych i sekcyjnych wg. zainteresowania

PROGRAM ZJAZDU

Sala Konferencyjna Urzędu Wojewódzkiego w Białymstoku ul. Mickiewicza 3/5

Środa 9 września 1992r.

godz. 10³⁰ OTWARCIE ZJAZDU

godz. 11³⁰ WYKŁADY PLENARNE

- Norbert M.BIKALES - Materials Chemistry: A new branch of Chemistry?
- Krzysztof WOLFRAM - „Zielone Płuca Polski” w świetle współczesnych zagrożeń

godz. 15¹⁵ - WYKŁAD PLENARNY

- Ryszard BODALSKI - Nowe zastosowania hydroksyalkilofosforanów w syntezie organicznej

godz. 16⁰⁰ - WALNE ZGROMADZENIE CZŁONKÓW PTCh

16¹⁵ - II termin

19³⁰ - Spotkanie towarzyskie przy lampce wina - Aula Palacu Branickich

Czwartek 10 września 1992

godz. 9⁰⁰ - 9⁴⁵ WYKŁADY OGÓLNE

- Stanisław PENCZEK - Modele biopolimerów i polimery bioanalogiczne
Akademia Medyczna, Collegium Universum, ul. Mickiewicza 2c
- Tadeusz L.WIERZBIŃSKI - Rola chemika w kształtowaniu i ochronie środowiska
Aula Wydziału Humanistycznego Filii UW, ul. Liniarskiego 4

godz. 10⁰⁰-18⁰⁰ OBRADY W SEKCJACH

(według planu zamieszczonego w tabeli na następnej stronie)

Piątek 11 września 1992

godz. 9⁰⁰ - 9⁴⁵ WYKŁADY OGÓLNE

- Barbara J.OLEKSYN - Krystalografia a zdrowie człowieka.
Od struktury do mechanizmu działania leku
Akademia Medyczna, Collegium Universum,
ul. Mickiewicza 2c
- Krystyna KABZIŃSKA - Polska korespondencja Marii Skłodowskiej-Curie
Aula Wydziału Humanistycznego Filii UW,
ul. Liniarskiego 4

godz. 10⁰⁰ - 18⁰⁰ OBRADY W SEKCJACH

(według planu zamieszczonego w tabeli na następnej stronie)

godz. 18⁰⁰ ZAKOŃCZENIE ZJAZDU

Aula Wydziału Humanistycznego Filii UW, ul. Liniarskiego 4

Sobota 12 września 1992

godz. 9⁰⁰ WYCIECZKI

(Białowieża, Szlak Tatarski)

PROGRAM OBRAD W SEKCJACH

Na zjazd zgłoszono 735 doniesień naukowych:

- 68 referatów
- 192 komunikaty
- 475 plakatów

Obrady Zjazdu będą odbywały się w następujących sekcjach:

Nr sekcji	Nazwa Sekcji	Miejsce obrad							
		czwartek 10.09.1992				piątek 11.09.1992			
		przed poł.		po poł.		przed poł.		po poł.	
		OS	SP	OS	SP	OS	SP	OS	SP
1.	Chemia analityczna	1		1		1	4	1	
2.	Chemia środowiska	1	4	1		1		1	
3.	Chemia związków naturalnych	3		3	3	3		3	3
4.	Chemia leków i związków toksycznych	3	3	3		3		3	
5.	Chemia w medycynie	3			4	3			X
6.	Elektrochemia	2	4	2		2		2	
7.	Forum Młodych	2	2	2	2	2			4
8.	Dydaktyka i historia chemii	1		1	4	1		1	
9.	Chemia i przemysł - technologie czyste ekologicznie	1			4	1		1	
10.	Chemia i technologia polimerów	3		3	4	3		3	
11.	Krystalochemia					1		1	4
12.	Proekologiczne działania w przemyśle skórzanym	1		1					

OS - obrady w sekcjach

SP - sesje plakatowe

Miejsce obrad:

1. Wydział Humanistyczny Filii UW, ul. Liniarskiego 4
2. Kolegium Języka Angielskiego Filii UW, ul. Liniarskiego 3
3. Akademia Medyczna, ul. Mickiewicza 2
4. Dom Technika, ul. M.Skłodowskiej-Curie

REGULAMIN OBRAD

1. Obrady w sekcjach oraz sekcje plakatowe odbywają się w czasie określonym przez szczegółowy program. Przewodniczący obrad czuwają nad punktualnym rozpoczęciem i zakończeniem posiedzeń, zgodnie z programem. Ewentualnych zmian w programach szczegółowych dokonują przewodniczący sekcji lub osoby przez nich upoważnione.

2. Czas wyznaczony na wygłoszenie referatu i dyskusję jest określony w szczegółowym programie. Przewodniczący obrad może ograniczyć liczbę dyskutantów w zależności od warunków czasowych.

3. Wszystkie sprawy techniczne załatwiają w imieniu komitetu organizacyjnego dyżurujący sekretarze obrad oraz sekretarze sekcji.

WYSTAWY

W czasie Zjazdu w Domu Technika przy ul. Skłodowskiej 2 (miejsce sesji plakatowych) czynne będą wystawy aparatury naukowo-badawczej, sprzętu laboratoryjnego itp., prezentowane przez wystawców krajowych.

Firmy wystawiające:

„Enter” z Gdańska
„Candela” z Warszawy
„Bruker” z Poznania
„Akord” - przedstawiciel firmy Merck w zakresie HPLC z Gdańska
„Progress” z Krakowa
„Medlab-Products” z Warszawy
„Knauer-Polska” z Warszawy
PHP „Andy” z Warszawy
IPPT PAN z Warszawy
J.T.Baker RFN/EUROKOLOR Polska
Diagnos z Warszawy
Cobrabid z Warszawy

O1

MATERIALS CHEMISTRY: A NEW BRANCH OF CHEMISTRY?

Norbert M. BIKALES,
National Science Foundation,
Washington, DC, USA

Chemistry has traditionally been into the classical branches: physical chemistry, organic chemistry, inorganic chemistry, and analytical chemistry. In the past decades, polymer chemistry has assumed increasing importance, and more recently solid-state chemistry has attracted the attention of many (primarily inorganic) chemists. These newer fields do not fit the classical dividing lines among the branches of chemistry and have many of the attributes of interdisciplinarity.

Driven both by scientific challenges and the demands by high-technological industries for advanced materials, a still newer is emerging, namely materials chemistry. It, too, is „interdisciplinary”, but has the additional feature that it has applied goals. At its has applied goals. At this time, the concept of „materials chemistry” is still ill-defined and the field is lacking cohesion. However, professional societies and universities are increasingly taking steps to give greater emphasis to the important contribution of chemistry to materials science and engineering. Examples will given of materials chemistry in the synthesis, preparation, and molecular characterization of electronic materials, optical and photonic materials, superconductors, biomaterials, structural materials, composites, ceramics, catalysts, and other functional materials. The key of the chemist in the synthesis and utilization of such advanced materials will be described and an attempt made to forecast future trends.

O2

„ZIELONE PŁUCA POLSKI” W ŚWIELE WSPÓŁCZESNYCH ZAGROŻEŃ

Krzysztof WOLFRAM
Narodowa Fundacja Ochrony Środowiska, Białystok

Stan środowiska przyrodniczego Polski pogarsza się na terenie całego kraju, lecz największe zmiany występują w południowych, środkowych i zachodnich obszarach naszej Ojczyzny. Według ocen z 1990 roku przyjmuje się, że w I kl. czystości mamy 4,8 % długości rzek, w II - 30,3 %, a w III - 27,8%. Aż 37,1 % długości polskich rzek nie odpowiada normom. Duża ich ilość jest b.poważnie zasolona. Emisja zanieczyszczeń do atmosfery osiągnęła b. wysoki poziom. Głównymi związkami chemicznymi zanieczyszczającymi powietrze są dwutlenek siarki, tlenek węgla, tlenki azotu, związki fluoru, węglowodory aromatyczne i metale ciężkie. Emisja SO_2 wynosiła w 1990 roku 3,2 mln ton, a NO_2 - 1,3 mln ton. Przyczyną przekształceń, a w wielu przypadkach całkowitej degradacji gleby, wody i szaty roślinnej jest przede wszystkim gospodarcza działalność człowieka. Zagrożenie lasów Polski przez zanieczyszczenia powietrza dotyczy ok. 50 % ogólnej powierzchni lasów, z czego ok. 8-10% ulegnie do końca tego wieku całkowitemu zamarcu. Stała średnioroczna obecność 20 mg SO_2 w 1 m³ powietrza powoduje nieodwracalne zmiany w aparacie asymilacyjnym drzew iglastych, których powierzchnia w Polsce przekracza ok. 80 %. W Polsce wyznaczonych jest 27 regionów ekologicznego zagrożenia obejmujących łączny obszar 35 tys.km². Na tych terenach żyje ok. 13,5 mln mieszkańców Polski. Wszystkie dotychczas prowadzone oceny i analizy stanu środowiska przyrodniczego kraju wskazują na to, że jedynym obszarem stosunkowo wolnym od zanieczyszczeń są tereny północno-

CHEMIA MATERIAŁOWA: NOWA DZIEDZINA CHEMII?

Norbert M. BIKALES
National Science Foundation
Washington, DC, USA

W chemii istnieje tradycyjny podział na klasyczne dziedziny: chemię fizyczną, organiczną, nieorganiczną i analityczną. Wraz z rozwojem chemii wyodrębniały się nowe obszary, zawierające elementy różnych klasycznych dziedzin chemii, nie mieszczące się w ramach tradycyjnego podziału. Należy do nich chemia polimerów, której rola w ostatnich dziesięcioleciach systematycznie wzrastała, czy też przyciągająca ostatnio uwagę wielu chemików (głównie nieorganików) chemia ciała stałego.

W wyniku obecnego stanu wiedzy oraz zapotrzebowania ze strony wyspecjalizowanego (high-tech) przemysłu nowoczesnych materiałów ukształtowała się następna, interdyscyplinarna dziedzina - chemia materiałowa. Istotną cechą chemii materiałowej jest związek z zastosowaniami praktycznymi. Pojęcie „chemia materiałowa” nie jest wciąż jednoznacznie zdefiniowane, a jego zakres wyraźnie określony. Tym nie mniej, w środowiskach uniwersyteckich i przemysłowych występuje coraz większa tendencja do dostrzegania wkładu chemii do wiedzy o materiałach i inżynierii materiałowej. W wykładzie będą podane przykłady osiągnięć chemii materiałowej w syntezie, wytwarzaniu i charakterystyce molekularnej materiałów elektronicznych i foto-optycznych, półprzewodników, biomateriałów, materiałów o złożonej strukturze, kompozytów, materiałów ceramicznych, katalizatorów oraz materiałów do innych specjalistycznych zastosowań. Zostanie wykazana decydująca rola chemików w otrzymywaniu, a następnie wykorzystaniu tych nowoczesnych materiałów. Wskazane będą również przypuszczalne kierunki rozwoju chemii materiałowej.

wschodniej Polski nazwane „Zielonymi Płucami Polski”. Dotyczy to woj.: białostockiego, łomżyńskiego, ostrołęckiego, olsztyńskiego i suwalskiego o ogólnej powierzchni ok. 46,0 tys. km² co stanowi ok. 14,7 % pow. kraju. Tereny te cechuje znaczne różnicowanie geomorfologiczne, krajobrazowe oraz niespotykane gdzie indziej w skali Polski i Europy bogactwo szaty roślinnej i świata zwierzęcego. Istotną cechą tego obszaru mającą bezpośredni wpływ na walory przyrodnicze jest znikomy stopień urbanizacji i rozbudowy infrastruktury przemysłowej. Całkowita wartość produkcji przemysłowej tego regionu stanowi zaledwie 1,8 % ogólnej powierzchni kraju. Gęstość zaludnienia wynosi tu 57 osób na 1 km²/wobec 122 osób na 1 km² w skali kraju/. Ogólna ilość emitowanych gazów i pyłów przez miejscowy przemysł wynosi ok. 2% ogólnej emisji przemysłu Polski. Koncepcja „Zielone Płuca Polski” zakłada zagospodarowanie zasobów wodnych; rozwój rolnictwa i produkcję zdrowej żywności; ochronę obszarów leśnych, ich trwałości i stabilności rozwoju; stworzenie wieloprzestrzennego systemu terenów chronionych stanowiących integralną część osłony ekologicznej kraju, rozwój turystyki i rekreacji; wykorzystanie naturalnych walorów przyrodniczych dla lecznictwa uzdrowiskowego; ochronę zasobów kulturowych z uwzględnieniem ich pełnej różnorodności; podporządkowanie rozwoju przemysłu wymaganiom i potrzebom ochrony środowiska przyrodniczego. Jest to pierwsza w Polsce oraz na kontynencie europejskim próba zastosowania kryteriów ekorozwoju w planowaniu i rozwiązywaniu problemów życia społecznego, gospodarczego i kulturalnego na taką skalę i na tak dużym obszarze kraju.

03

NOWE ZASTOSOWANIA HYDROKSYALKILOFOSFONIANÓW W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

R. BODALSKI

*Instytut Chemii Organicznej, Politechnika
Łódzka, 90-294 Łódź, ul. Żwirki 36*

Poszukiwania reakcji związków heteroorganicznych przydatnych do celów syntezy organicznej należą do stale rozwijających się terenów badawczych. W chemii fosforoorganicznej poszukiwania te znajdują między innymi swój wyraz w coraz szerszym wykorzystaniu α -, β -, i γ -hydroksyalkilifosfonianów jako prekursorów połączeń karbonylowych, olefin i cyklopropanów.

W referacie przedstawione będą oryginalne metody otrzymywania α -, β - i γ -hydroksyalkilifosfonianów zawierających dodatkowe ugrupowania hydroksylowe, karbomoiłowe i alkoksycarbonyłowe oraz ich przekształcenia odpowiednio w α -hydroksyaldehydy, α -hydroksyketony, amidy β,γ -nienasyconych kwasów karboksylowych i estry kwasów cyklopropanokarboksylowych. Omówione zostaną mechanistyczne i stereochemiczne aspekty zbadanych reakcji, ich walory i ograniczenia preparatywne, a także perspektywy wykorzystania w syntezie niektórych związków naturalnych.

04

MODELE BIOPOLIMERÓW I POLIMERY BIOANALOGICZNE

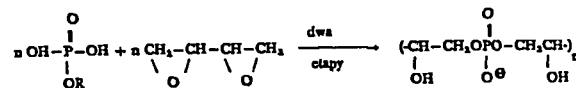
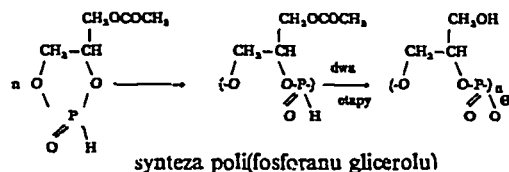
Stanisław PENCZEK

*Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
PAN, Zakład Chemii Polimerów
90-363 Łódź, Sienkiewicza 112*

Metody polimeryzacji pozwalają na efektywną syntezę modeli biopolimerów: zarówno struktur molekularnych, jak i nadmolekularnych. Metody te odegrały szczególnie ważną rolę w syntezie modelowych polipeptydów, kwasów nukleinowych, kwasów teichojoyowych oraz struktur nadmolekularnych, modelujących komórki, błony komórkowe i inne struktury biologiczne.

Na przykładzie kwasów nukleinowych i kwasów teichojoyowych przedstawione zostaną metody otrzymywania polimerów syntetycznych, zawierających elementy strukturalne tych biopolimerów. Modele te, ze względu na swój statystyczny charakter, nie konkurują z metodami syntezy stopniowej oraz z metodami inżynierii biologicznej, ale stanowią ich cenne uzupełnienie, umożliwiając syntezę większych ilości produktów o wymaganej budowie. Metody polimeryzacji matrycowej mogą doprowadzić również do opracowania sposobów otrzymywania polimerów bez rozrzutu mas cząsteczkowych ($M_w/M_n = 1$).

W laboratorium autora (wspólnie z P. Kłosińskim i A. Nykiem) opracowane zostały metody syntezy modeli łańcuchów kwasów nukleinowych oraz kwasów teichojoyowych. Metody te polegają na polimeryzacji cyklicznych związków fosforu lub na poliaddycji kwasów fosforu do związków dipoksydowych, na przykład:



synteza poli(fosforanu erytrytu)

Otrzymane polimery posłużyły jako substancje modelowe w badaniach transportu jonowego (Prof. A. Narębska, UMK) i pozwoliły na ustalenie zależności pomiędzy strukturą i powinowactwem jonowym w transporcie kationów Ca^{2+} oraz Mg^{2+} .

Niektóre z omawianych polimerów bioanalogicznych oddziałują z polipeptydami i kwasami nukleinowymi i stanowią ważną grupę polimerów biologicznie czynnych.

Metodami polimeryzacji otrzymano również membrany bioanalogiczne oraz mikrosfery o rozmiarach komórkowych i subkomórkowych.

Mikrosfery są kulistymi cząstkami o budowie litej lub też sferami pustymi w środku (liposomy). Na powierzchni mikrosfer można umieścić reaktywne grupy lub polimery zdolne do rozpoznawania receptorów na powierzchni komórek (praca doc. S. Słomkowskiego w CBMiM PAN).

Omówionych zostanie kilka przykładów zastosowania mikrosfer w medycynie.

ROLA CHEMIKA W KSZTAŁTOWANIU I OCHRONIE ŚRODOWISKA

Tadeusz L. WIERZBICKI

Katedra Technologii Wody i Ścieków
Politechnika Białostocka

Intensyfikacja procesów gospodarczych, a szczególnie zdumiewający w ostatnich latach rozwój techniki i technologii chemicznej opartej na rozpoznanych prawach przyrody i różnicie współczesnej nauki spowodował wielokierunkowe zmiany w środowisku naturalnym. Stosunkowo niedawno ludzkość z całą wyrazistością uświadomiła sobie fakt, że nasza planeta ma ograniczoną przestrzeń i zasoby naturalne dostrzegając jednocześnie nieracjonalność gospodarki. Społeczeństwo zaniepokoiło się nieustannie narastającymi zanieczyszczeniami powietrza, gleby i wody gdzie głównym sprawcą jest przemysł, w którym zachodzą procesy chemiczne. Powodując to pogorszenie warunków życia wielkich aglomeracji, dewastację i zmniejszenie się obszarów odpowiednich dla życia, wypoczynku, turystyki, a więc i regeneracji sił człowieka. Coraz więcej ludzi zdaje sobie sprawę z tego, że szczęście i zadowolenie z życia nie jest wyłącznie związane ze stanem posiadania, ale zależy także od możliwości okresowych wypoczynku w jeszcze nieskażonym środowisku. Brak zgodności, co do celów, które należy osiągnąć, a także skłócenie poszczególnych grup społecznych, a często całych narodów doprowadziły do tego, że moc jaką dały człowiekowi nauka i technika stały się dla niego źródłem nie tylko wspaniałych osiągnięć, ale również tragicznych następstw. Po okresie optymizmu a nawet euforii wobec nauki i techniki, społeczeństwa zaczęły się zastanawiać nad granicami dobrodziejstwa, jakie może zapewnić postęp techniczny.

POLSKA KORESPONDENCJA MARII SKŁODOWSKIEJ - CURIE

Krystyna KABZIŃSKA

Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie

7 listopada br. przypada 125 rocznica urodzin Marii Skłodowskiej-Curie. Dla uczczenia tej daty PTCh, Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie we współpracy z Instytutem Historii Nauki, Techniki i Oświaty PAN podjęło trud opracowania i opublikowania obszernej, a prawie nieznannej, korespondencji Marii Skłodowskiej-Curie z Polakami. Praca, która powinna ukazać się drukiem pod koniec roku, obejmuje wybór ponad 300 listów w większości pochodzących ze zbiorów archiwalnych Muzeum. Ponadto wykorzystano listy z Archiwum Curie w Bibliotece Narodowej w Paryżu i Laboratorium Curie w paryskim Instytucie Curie, oraz z archiwów: PAN, Biblioteki Narodowej, Muzeum Narodowego, Uniwersytetu Jagiellońskiego i innych.

Korespondencja wymieniana pomiędzy Marią Skłodowską-Curie z Polakami, pisana głównie w języku polskim, stanowi dokument o niedającej się przecenić wartości, zarówno ze względu na szeroki zakres poruszanych problemów jak i na postacie adresatów i nadawców, których nazwiska weszły na trwałe do historii Polski.

Korespondencja zaświadcza o miejscu w elicie polskiej Marii Skłodowskiej-Curie, o Jej nieustannym kontakcie z krajem ojczystym i o niesłabnącym zainteresowaniu dobrem narodu odbudowującego własne państwo po latach niewoli, której skutków sama zaznała w przeszłości.

Z listów wylania się mało znana, lecz jakże prawdziwa postać Marii Skłodowskiej-Curie, Jej wiara w rozwój nauki

W świetle przytoczonych faktów nasuwają się dwa pytania:

- jak pogodzić potrzeby przemysłu, urbanizacji i w ogóle rozwoju cywilizacji, nie naruszając praw przyrody? Czyli jak rozwiązać konflikt CYWILIZACJA-PRZYRODA?
- jaką rolę w tym konflikcie mogą odegrać chemicy, powodujący negatywne skutki rozwoju przemysłów związanych z techniką i technologią chemiczną?

Nasza rola w tej mierze jest ogromna. Nie chodzi tutaj tylko o stosowanie zabiegów techniczno-technologicznych zmniejszających degradację środowiska w jakim żyjemy, lecz i o to, aby w ogromie problematyki chemicznej jaką każdy z nas reprezentuje nie zagubić w sobie człowieka. Tak więc w kształtowaniu i ochronie środowiska chemicy, jak również wszyscy inni mieszkańcy naszej planety, którzy przyczyniają się do jej degradacji, winni kierować się kilku nadrzędnymi zasadami określającymi swoją postawę w tym dramatycznym konflikcie. Są to:

- humanistyczne aspekty kształtowania i ochrony środowiska,
- świadoma potrzeba tego działania,
- czynne działanie w jego realizacji.

Należy dążyć do tego, aby w czynnym działaniu było nas jak najwięcej. Tylko przez wspólne, masowe, jednolite i konsekwentne działanie oparte na przesłankach humanistycznych, świadomości i zrozumienia tego, tak bardzo dla człowieka istotnego problemu oraz czynnej działalności codziennej w tym zakresie; w miejscach pracy, domu, terenie możemy odegrać historyczną rolę w kształtowaniu i ochronie środowiska terenu, na którym żyjemy, kraju i całego globu.

będący podstawą rozwoju cywilizacji i wynikająca stąd Jej inspiratorska i patronacka troska o Pracownię Radiologiczną Towarzystwa Naukowego Warszawskiego, o budowę Instytutu Radowego w Warszawie, o stypendia dla młodych naukowców polskich i związany z tym stały kontakt z polskimi uczelniami wyższymi.

Ponad 100 listów dotyczy Pracowni Radiologicznej i przygotowania do uruchomienia pracowni fizyko-chemicznej w Instytucie Radowym. Uwidaczniają one problemy naukowe będące przedmiotem zainteresowań fizyków i chemików związanych z tymi instytucjami, ich rozwój naukowy wspierany przez Marię Skłodowską-Curie, sprawy organizacyjne, niemniej dotkliwe niż przeżywane obecnie; dają świadectwo osobistego zaangażowania i uporu w dążeniu do osiągnięcia wytyczonych celów.

Zawarty w listach autentyzm szczegółów sprawia, że ułożone w wyrazistym zbiorze chronologicznym ukazują bieżące problemy środowiska naukowego na tle ówczesnego obrazu Polski z małymi i wielkimi sprawami czasów, których pozornie stroniąca od świata, Maria Skłodowska-Curie była jednocześnie wielkim kreatorem.

Poznanie tego obrazu pozwala zrozumieć podziw, szacunek i wdzięczność wielokrotnie wyrażane przez współrodaków. Pozwala też pojąć dlaczego z ufnością zwracano się do Niej w tak wielu sprawach.

W zwięzłym omówieniu korespondencji przedstawione zostaną główne problemy poruszane w listach, informacje o ich autorach i co bardziej charakterystyczne cytaty.

KRYSTALOGRAFIA A ZDROWIE CZŁOWIEKA. OD STRUKTURY DO MECHANIZMU DZIAŁANIA LEKU

Barbara J. OLEKSYN

*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego
w Krakowie*

Krystalografia, z całym swym wyposażeniem eksperymentalnym i teoretycznym, stała się obecnie dyscypliną, która umożliwia innym naukom przyrodniczym trójwymiarowe ujęcie interesujących je zjawisk zachodzących na poziomie molekularnym. Jednym z podstawowych narzędzi badawczych krystalografii jest dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na powłokach elektronowych atomów lub molekuł uporządkowanych w strukturach monokryształów. Interpretacja uzyskanego eksperymentalnie obrazu dyfrakcyjnego, będącego transformatą Fouriera rozkładu gęstości elektronowej w kryształ, pozwala na uzyskanie informacji o wzajemnym ułożeniu atomów w przestrzeni kryształu, a pośrednio - o oddziaływaniach wewnątrz- i międzycząsteczkowych.

Wyznaczenie budowy przestrzennej związków biologicznie czynnych jest jedną z najważniejszych dróg prowadzących do określenia sposobów oddziaływania molekuł tych związków z układami

występującymi w organizmach żywych. Szczególnie interesujące z punktu widzenia nowoczesnej farmakologii jest poznanie mechanizmu działania leków, gdyż warunkuje ono racjonalną syntezę związków o pożądanych właściwościach terapeutycznych. Istotnym stadium w procesie badania tego mechanizmu jest sformułowanie hipotezy co do relacji pomiędzy trójwymiarową strukturą i aktywnością danego leku. Hipoteza taka jest tym bardziej wiarygodna im pełniejsze są informacje dotyczące zarówno cząsteczki leku jak i układu, z którym ona oddziałuje, najczęściej receptora białkowego. Należy tu wyróżnić kilka możliwości poczynając od sytuacji najbardziej korzystnej, gdy znana jest struktura kompleksu lek-receptor aż do sytuacji przysparzającej największej trudności, gdy brak wszelkich informacji o receptorze. W toku wykładu zostaną omówione przykłady zastosowania krystalografii do określenia sposobów działania kilku grup leków z uwzględnieniem różnych możliwości wynikających z różnych zasobów wstępnych informacji o badanych lekach i miejscach ich oddziaływania z organizmem żywym.

SEKCJA 1

CHEMIA ANALITYCZNA

Wzrost

SEKCJA 1

CHEMIA ANALITYCZNA

Przewodniczący: prof. dr. hab. Halina SIKORSKA-TOMICKA

Sekretarz: mgr Ewa REGULSKA

Miejsce obrad sekcji: Wydział Humanistyczny UW, ul. Liniarskiego 4

Czwartek 10 września 1992 r.

Sesja popołudniowa - przewodniczący: prof. dr hab. Stanisław RUBEL

10⁰⁰ - Otwarcie obrad

Referat sekcyjny

10⁰⁰ - 11⁰⁰ R- 1 S. RUBEL
Metody elektrochemiczne analizy wód i ścieków

Komunikaty

11⁰⁰ - 11¹⁵ K- 1 J. OPYDO
Woltamperometryczne oznaczanie ołowiu i kadmu w obecności nadmiarowych ilości indu.

11¹⁵ - 11³⁰ K- 2 R. RADOMSKI, M. RADOMSKA
Zastosowanie autotitratora EMU w kontroli zanieczyszczeń środowiska

11³⁰ - 11⁴⁵ K- 3 A. AL-HAJ-ALI, H. SUGIER
Oznaczanie laktozy w roztworze wodnym za pomocą trójenzymatycznej elektrody enzymatycznej

11⁴⁵ - 12⁰⁰ K- 4 T. BŁĄSKIEWICZ
Zastosowanie statycznego i dynamicznego współczynnika selektywności elektrod jonoselektywnych w badaniach typu QSAR.

12⁰⁰ - 12¹⁵ K- 5 E. CHROMIAK, W. IWANEJKO
Komputerowy system miareczkowania konduktometrycznego i potencjometrycznego

12¹⁵ - 12³⁰ K- 6 L. GÓRSKI, A. BATEROWICZ, A. WÓJTOWICZ
Ocena wyników porównań międzylaboratoryjnych z lat 1989-90 dla Cu, Pb, Zn i Cd w aspekcie stosowanych metod analitycznych

Sesja popołudniowa - przewodniczący: prof. dr hab. Zbigniew GREGOROWICZ

Komunikaty

15⁰⁰ - 15¹⁵ K- 7 W. WASIAK, W. RBANIAK
Nowy chelatujący sorbent dla chromatografii gazowej - synteza i właściwości

15¹⁵ - 15³⁰ K- 8 A. SŁODERBACH, B. HŁADOŃ, M. SOCHACKI
Zastosowanie fragmentografii masowej do analizy parametrów farmakokinetycznych pochodnych i fosfamidu

15³⁰ - 15⁴⁵ K- 9 J. BARANOWSKI, L. BARANOWSKA, R. ALEKSANDROWICZ, A. CEKAŃSKI
Absorpcyjna spektrometria atomowa w zastosowaniu do analizy łóżysk ludzkich na zawartość metali

15⁴⁵ - 16⁰⁰ K-10 M. TROJANOWICZ, A. MNAGMUSH, K. PYRZYŃSKA
Zatężanie chromu na jonitach celulozowych w przepływowej analizie wstrzykowej z detekcją ASA

16 ⁰⁰ - 16 ¹⁵	K-11	B.GODLEWSKA, K.WRÓBEL, E.BULSKA, A.HULANICKI Oznaczanie kobaltu w różnych frakcjach krwi metodą absorpcji atomowej z elektrochemiczną atomizacją próbki
16 ¹⁵ - 16 ³⁰	K-12	J.JURCZYK, W.JAGIEŁŁO-PUCZKA Spektralna analiza izolatów wtrąceń i wydzieleni niemetalicznych w stalach techniką wzbudzenia laserowego i jarzeniowego.
16 ³⁰ - 16 ⁴⁵	K-13	T.WOLSKI, B.BUSZEWSKI, R.MAGIER, S.KAWKA Derywatyzacja jako metoda analizy aminokwasów.
16 ⁴⁵ - 17 ⁰⁰	K-14	G.SCHROEDER, W.GAWIEJNOWICZ, B.ŁĘSKA Badania przydatności nowych eterów koronowych w analizie kationów.
17 ⁰⁰ - 17 ¹⁵	K-15	M.WESOŁOWSKI Przydatność metod termooanalitycznych w ocenie jakości olejów spożywczych i technicznych
17 ³⁰ - 17 ⁴⁵	K-16	A.WOJAKOWSKA Analiza termodynamiczna równowag fazowych w układach halogenków Cu(I).

Piątek 11 września 1992r.

Sesja przedpołudniowa - przewodniczący: Prof.dr hab. Halina SIKORSKA-TOMICKA

Referat sekcyjny

10 ⁰⁰ - 11 ⁰⁰	R- 2	F.BUHL Sprężone reakcje redoksowo-kompleksowe w chemii analitycznej

Sesja plakatowa 11³⁰-13⁰⁰

Miejsce sekcji: Dom Technika -ul. Marii Skłodowskiej-Curie 2

P- 1	E.STRYJEWSKI, S.RUBEL, K.KUŚMIERCZYK, J.WOLGOS, J.SADOWSKA Oznaczanie śladów glinu w płynach do dializy i do celów medycznych.
P- 2	T.HRYNASZKIEWICZ, K.NYTKO Oznaczanie akroleiny w produktach rozkładu spożywa do mas formierskich metodą polarografii pulsowej i różnicowej FSDPP.
P- 3	M.TARASIUK, K.PATEJ Nowoczesne refraktometri i ich zastosowanie w analizie chemicznej.
P- 4	T.KOROLEWICZ, A.DĘBSKA-HORECKA Badania nad wydzielaniem śladowych ilości zanieczyszczeń z roztworu siarczanu sodowego.
P- 5	A.DĘBSKA-HORECKA, T.KOROLEWICZ Ekstrakcja śladowych ilości cynku i manganu z roztworu chlorku magnezu.
P- 6	B.PTASZYŃSKI, E.SKIBA Badanie rozkładu termicznego heksatiocyjanianochromianów srebra(I), talu(I), ołowiu(II), rtęci(II) i bizmutu(III).

- P- 7 A.CYGAŃSKI, M.D.OLCZAK-KOBYLA, B.PTASZYŃSKI, A.TUREK
Analiza związków odoroczynnych w imisjach gazowych zakładów celulozo-
wo-papierniczych.
- P- 8 MKOROLCZUK
Oznaczanie złota w matrycy Cu-Fe metodą woltamperometrii inwersyjnej.
- P- 9 HRADECKA, D.ZIELIŃSKA, J.RADECKI
Wpływ neutralnych i jonowych cząsteczek organicznych na oznaczanie jonów K^+
przy pomocy elektrody jonoselektywnej.
- P-10 A.M.GROSSMAN
Interferencje spektralne dla s i p w zakresie nadfioletu próżniowego w metodzie
ICP-AES.
- P-11 R.BARANOWSKI, L.BARANOWSKA
Polarograficzna redukcja 2,2'-bichinoksylu i 2,2'-bipirazyli.
- P-12 R.JĘDRZEJCZAK, W.RĘCZAJSKA
Oznaczanie zawartości selenu w drożdżach techniką AAS.
- P-13 MIGNACZAK, M.MARKIEWICZ
Ilościowe oznaczanie czteroskładnikowej mieszaniny o składzie: 2,3-butandiol,
1,4-butandiol, 2-buten-1,4-diol i 2-butyne-1,4-diol.
- P-14 F.BUHL, W.GALAS, A.KITA
Oznaczanie manganu i żelaza w wątrobie wołowej metodą ICP-AES.
- P-15 B.MIKULA, F.BUHL
Oznaczanie śladowych zawartości ołowiu po wstępnym wydzieleniu i zagęszczeniu
na nośniku lantanowym.
- P-16 S.LIS, A.SPŁAZIAK, M.MELBANOWSKI, E.BARANOWSKA
Identyfikacja diglikolanowych kompleksów lantanowców(III) w trietanolamianie
metodą spektrometrii masowej ujemnych jonów wtórnych.
- P-17 A.KOJŁO, J.MICHAŁOWSKI, M.TROJANOWICZ, B.SZOSTEK
Równoczesne biamprometryczne oznaczanie sacharozy i cukrów redukujących
metodą przepływową z wstrzykiwaniem próbki.
- P-18 J.PODSTAWCZYŃSKI, B.CHACHULSKI
Amperometryczny czujnik ciśnienia cząstkowych dwutlenku siarki.
- P-19 E.BEZAK-MAZUR, J.STYCHNO
Oznaczanie jodu w moczu z zastosowaniem elektrody jonoselektywnej.
- P-20 W.WRÓBLEWSKI, E.MALINOWSKA
Nowa membranowa elektroda jonoselektywna czuła na jony ołowiu, na bazie
tioeteru.
- P-21 W.CHRZANOWSKI, C.RATAJCZYK
Optymalizacja parametrów geometrycznych czujnika SO_2 i NO_2 w powietrzu.
- P-22 A.KOJŁO, E.GORODKIEWICZ
Jednoczesne wstrzykowe oznaczenie azotanów i azotynów z zastosowaniem
detekcji spektrofotometrycznej

- P-23 **KKANIA, FBUHL**
Wpływ bromku laurylodimetylobenzylamoniowego na spektrofotometryczną charakterystykę i stałe dysocjacji fenylofluoronu.
- P-24 **KKANIA, FBUHL**
Spektrofotometryczna metoda oznaczania tytanu za pomocą fenylofluoronu i bromku laurylodimetylobenzylamoniowego.
- P-25 **G.KWAPULIŃSKA**
Spektrometryczna metoda oznaczania Sc w dolomicie i superfosfacie.
- P-26 **KRASZKA**
Zastosowanie spektrofotometrii ART IR do badań procesów fizykochemicznych na powierzchni minerałów.
- P-27 **HSIKORSKA-TOMICKA, A.WOJTOWICZ**
Nowe metody oznaczania związków powierzchniowo czynnych.
- P-28 **RŚWISŁOCKA, HSIKORSKA-TOMICKA, MSAMSONOWICZ**
Zastosowanie kwasu fosforowolframowego do oznaczania kwasu moczowego w wodach i ściekach.
- P-29 **SZOMMER-URBAŃSKA, H.BOJAROWICZ, LKUCZYŃSKA**
Oznaczanie fluoru i ołowiu w wybranych warzywach uprawianych w zasięgu emisji związków tych pierwiastków przez Hutę Szkła Gospodarczego (HSG) "Irena" w Inowrocławiu.
- P-30 **D.KROCHMAL, L.GÓRSKI**
Porównanie w warunkach terenowych pomiędzy metodą spektrofotometryczną oznaczania dwutlenku azotu w powietrzu z użyciem pasywnego sposobu pobierania próbek a metodą chemiluminescencyjną.
- P-31 **E.GÓRECKA, H.BELLOK**
Analiza próbek środowiskowych metodą płomieniowej spektrometrii AA.
- P-32 **P.PASŁAWSKI, J.KUCHARZYK, L.JARON, M.LISZEWSKA**
Analiza próbek środowiskowych metodą ICP.
- P-33 **E.GÓRECKA, K.HNATYSZAK, P.PASŁAWSKI**
Metody przygotowania próbek środowiskowych do analizy.
- P-34 **K.HNATYSZAK, P.PASŁAWSKI, A.CHABŁO, A.KŁĘBEK, J.KUCHARZYK, L.JARON, M.LISZEWSKA**
Analiza próbek wód naturalnych dla celów ochrony środowiska.
- P-35 **B.KUDOWSKA**
Analiza próbek środowiskowych z użyciem techniki generacji wodorków.
- P-36 **L.BARANOWSKA, J.MAŚLIŃSKA-SOLICH, R.BARANOWSKI, C.KUBIAK**
Badania analityczne biologicznie aktywnych kopolimerów bezwodnika maleinowego.
- P-37 **W.WASIAK, R.WAWRZYŃIAK**
Modyfikacja krzemionki 3-(3-trimetoksy-sililopropyl)-pentanodionem-2,4 dla potrzeb chromatografii gazowej.

- P-38 W.WASIAK, L.OBST
Chemicznie związane z SiO_2 acetyloacetoniany w analizie węglowodorów metodą GC.
- P-39 S.ŁEDAKIEWICZ, D.BUKUR
Ilościowa analiza produktów reakcji Fischera-Tropscha.
- P-40 M.MANTOSZCZYSZYN, J.ŻALIŃSKA-GAWROŃSKA
Opracowanie metody analitycznej oznaczenia tereftalanu dialilu.
- P-41 E.MILCHERT, J.MYSZKOWSKI, W.PAŹDZIOCH
Oznaczanie chloropochodnych organicznych w ściekach z wytwórni chlorku winylu.
- P-42 J.MASŁOWSKA, U.KUCHARSKA
Nowe enzymatyczne metody detekcji i oznaczania produktów hydrolizy enzymatycznej acylowanych pochodnych amin i aminokwasów.
- P-43 T.NOWICKI, J.MASŁOWSKA
Badania nad zastosowaniem niektórych półnaturalnych polimerów kompleksujących z jonami metali ciężkich do ich usuwania z wód i ścieków
- P-44 K.JANIO, J.RADWAŃSKA-DOCZEKAŁSKA
Optymalizacja parametrów oznaczania formaldehydu wobec cyjanowodoru metodą z fenylhydrazyną.
- P-45 B.KOSMACIŃSKA, Z.KLUKOWSKA-MAJEWSKA, W.WASILEWICZ-NIEDBAŁSKA, A.SZCZUCIŃSKA
Metody analityczne stosowane w ocenie wyrobów kosmetycznych przez kraje członkowskie EWG.
- P-46 B.KOSMACIŃSKA, W.WALISIEWICZ-NIEDBAŁSKA, A.SZCZUCIŃSKA, E.KISS, M.MALANOWSKA
Normy i wymagania dotyczące wyrobów kosmetycznych obowiązujących w Polsce w porównaniu z dyrektywami EWG.
- P-47 A.GĄSOWSKA, L.BOLEWSKI, R.BREGIER, L.ŁOMOZIK
Badania równowag kompleksowania w układach Cu(II) , Pd(II) / aminokwas, nukleozyd, poliamina
- P-48 M.GABRYSZEWSKI
Kompleksy Ag(I) z 1-alkilowymi pochodnymi 1,2,4-triazolu w roztworze wodnym.
- P-49 P.JAGODZIŃSKI, A.BUREWICZ
Synteza i badanie właściwości fizykochemicznych dwurdzeniowych związków kompleksowych kobaltu i żelaza.
- P-50 J.MAJEWSKI, D.MATYSEK-MAJEWSKA
Synteza wybranych organicznych kompleksów palladu(II).
- P-51 D.MATYSEK-MAJEWSKA, J.MAJEWSKI
Badania własności termicznych wybranych kompleksów palladu.
- P-52 R.SOŁONIEWICZ, B.JANKIEWICZ
Wpływ masy molowej oligosacharydów i produktów ich elektrotleniania na zdolność kompleksowania wodorotlenku żelaza(III).

- P-53 **R.PASTEWSKI**
Zastosowanie analizy faktorowej w modelowaniu równowag kompleksowania.
- P-54 **P.SADOWSKI, M.MAJDAN**
Wyznaczanie stałych trwałości kompleksów rodankowych Pr i Sm metodą spektrofotometryczną
- P-55 **E.JOHN**
Badania trwałości związków kompleksowych Co(II) z kwasem octowym, hydroksy-octowym, aminooctowym i imidazolem w wodzie.
- P-56 **E.JOHN**
Trwałość kompleksów Co(II) z pochodnymi kwasu octowego w rozpuszczalnikach mieszanych.
- P-57 **B.SIKORSKA, E.DANIŁCZUK**
Wpływ kompleksowania na zmiany właściwości kwasowo-zasadowych imidazolu i histaminy.
- P-58 **Z.WARNEKE, G.WAWRZYNIAK**
Konduktometryczne badania układów zawierających trójdzeniowe oxo-centryczne kompleksy żelaza(III) i chromu(III).
- P-59 **MRZEPKA**
Wykorzystanie efektu chelatowania w procesie ekstrakcji Cu(II), Zn(II) i Cd(II).
- P-60 **D.CZAKIS-SULIKOWSKA, A.MALINOWSKA, N.PUSTELNIK**
Wpływ etanolu na własności 1-fenyl-3-metylo-4-benzotriazol-5-pirazolonu (HPMBP) i 8-hydroksychinoliny (HOX) jako ekstrahentów.
- P-61 **ELUGOWSKA**
Potencjometryczne badania benzoesu Fe(II).
- P-62 **J.KALEMBKIEWICZ, S.KOPACZ**
Badania podziału benzoesu żelaza(III) w układach octan etylu - toluenu - woda.
- P-63 **S.KOPACZ, B.PAPCIAK, J.KALEMBKIEWICZ**
Badania podziału kwasu benzoesowego w układach n-alkan - woda.
- P-64 **R.BUJONEK**
Równowagi jonowe kompleksów Co(II), Ni(II) i Cu(II) z kwasem kwercetyno-5'-sulfonowym (QSA) w roztworach wodnych.
- P-65 **C.HENECZKOWSKA**
Ekstrakcja jonów Cu(II) w frójfazowych układach chlorkowych.
- P-66 **J.KALEMBKIEWICZ, SIGIT, J.P.BRUNETTE, M.J.FLEROY**
Wydzielanie kadmu(II) w układach z HPMBP.
- P-67 **J.LUBCZAK, J.DULIBAN**
Analiza składu mieszanin poreakcyjnych (hydroksymetylo) melamina - oksiran metodą $^1\text{H-NMR}$.
- P-68 **ESZCZEPANIEC-CIEĆCIAK, M.KRZECZKOWSKA, L.ULMAN, K.NAGRABA**
Rozpuszczalność węglowodorów C_5 w cieczach kriogenicznych.

- P-69 **MMSTRAWIAK**
Badania termograwimetryczne kompleksów CuCl_2 z niektórymi fenylopirazolami.
- P-70 **MHLUMBREIT**
Badania osadów otrzymanych w wodnych roztworach soli magnezu i glinu w obecności kwasu ortofosforowego i jonów sodu.
- P-71 **TERNST, M.CYFERT, M.WILGOCKI**
Mechanizm reakcji redukcji nadmanganianu siarczynem w środowisku zasadowym.
- P-72 **M.WAWRZEŃCZYK, M.CYFERT**
Reakcja redukcji Cr(VI) siarczanem w środowisku kwaśnym.
- P-73 **M.CYFERT, B.LATKO, M.WAWRZEŃCZYK**
Kataliza ujemna w reakcji utleniania ferroiny nadjodanem.
- P-74 **IGORZKOWSKA**
Synteza i rozkład termiczny mieszanych węglanów wapnia i strontu.
- P-75 **IGORZKOWSKA, R.RUDNICKI**
Synteza struktury apatytowej w układzie $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CaCO}_3\text{-CaF}_2$.
- P-76 **J.KOŚCIELNY, R.RUDNICKI**
Termiczny rozkład bromku fosfonitrylu.
- P-77 **B.PISARSKA, R.RUDNICKI**
Tlenki antymonu i tlenki chromu jako czynniki kondensujące jednofosforan trójsodowy.
- P-78 **E.BEDNARKIEWICZ, M.PIEKUTOWSKA, E.LASKOWSKA**
Własności kwasowo-zasadowe pochodnych fenotiazyny.
- P-79 **E.INGIER-STOCKA**
Parametry kinetyczne dysocjacji $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wyznaczone metodami analizy termicznej
- P-80 **K.WOJCIECHOWSKI**
Oznaczanie prototropowych stałych równowagi barwników azowych.
- P-81 **M.KPAWLAK**
Porównanie dwóch metod trwałości błon oksyetylenowanych alkoholi.
- P-82 **J.JYZDORCZYK, J.SALWIŃSKI**
Oznaczanie przenikalności dwutlenku węgla przez powłoki z farb do ochrony antykorozyjnej betonu.
- P-83 **L.URSKA, M.KOSCHMIDDER**
Efekty solwofobowe; oddziaływanie związków heteroaromatycznych z azotem w pierścieniu ze środowiskiem
- P-84 **P.KONIECZKA, E.LUBOCH, J.NAMIEŚNIK, J.F.BIERNAT**
Nowa metoda sporządzania gazowych mieszanin wzorcowych do kalibracji detektorów, analizatorów i monitorów w analizie zanieczyszczeń atmosfery.

- P-85 **ABARAŃSKI, M.GRZEGOŻEK**
Kwantochemiczne obliczenia anionów wybranych pochodnych nitrometanu.
- P-86 **EBEZAK-MAZUR**
Możliwości rozdzielania kobaltu i niklu w trójfazowym układzie ekstrakcyjnym.
- P-87 **IGORZKOWSKA**
Badania nad syntezą i składem fazowym mieszanych węglanów wapnia i baru.
- P-88 **J.KOŚCIELNY, R.RUDNICKI**
Wpływ niektórych czynników na wydajność waterytu w preparatach węglanu wapnia otrzymywanych na drodze strąceniowej z roztworów wodnych.
- P-89 **J.KOŚCIELNY, R.RUDNICKI**
Ilościowe oznaczanie zawartości waterytu w preparatach węglanu wapnia.

Piątek 11 września 1992 roku

Sesja popołudniowa - przewodniczący: prof.dr hab. Franciszek BUHL

Komunikaty

- 15⁰⁰ - 15¹⁵ K-17 **S.OSZWAŁDOWSKI, M.JAROSZ**
Czuła spektrofotometryczna metoda oznaczania wanadu z użyciem 5-Br-PADAP i H₂O₂.
- 15¹⁵ - 15³⁰ K-18 **A.G.KRÓL, M.Z.WIŚNIEWSKI**
Spektrofotometryczne oznaczanie miedzi(II) w postaci kompleksu z pilokarpiną.
- 15³⁰ - 15⁴⁵ K-19 **SZOMMER-URBAŃSKA, B.KUPCEWICZ**
Badanie reakcji kwasu kwercetyno-5'-sulfonowego (QSA) z jonami Th(IV) oraz zastosowanie analityczne.
- 15⁴⁵ - 16⁰⁰ K-20 **M.KOPACZ, D.NOWAK**
Zastosowanie kwasu kwercetyno-5'-sulfonowego do spektrofotometrycznego oznaczania prazeodymu(III) i neodymu(III).
- 16⁰⁰ - 16¹⁵ K-21 **J.MASŁOWSKA, J.DUDA**
Metody oznaczania kwasu glikoksalowego w technicznym preparacie.
- 16¹⁵ - 16³⁰ K-22 **J.CIBA, A.KREMSKA**
Oznaczanie cezu i lantanu w miedzi.
- 16³⁰ - 16⁴⁵ K-23 **H.KOSTYRA**
Charakterystyka białek metodą „Bakarbond SPE”

S-1 R-1

METODY ELEKTROCHEMICZNE ANALIZY WÓD
I ŚCIEKÓW

Stanisław RUBEL

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
Warszawa

Metody elektrochemiczne mimo ich wielostronnych zalet i możliwości są niedostatecznie wykorzystywane w analizie wód i ścieków. Są one stosunkowo proste i nie wymagają złożonej drogiej aparatury.

W odniesieniu do analizy wód i ścieków metody elektrochemiczne podzielić można na trzy grupy.

Pierwszą stanowią metody potencjometryczne, amperometryczne, konduktometryczne i kulometryczne. Najbardziej z nich rozwijane są metody potencjometryczne z zastosowaniem elektrod jonoselektywnych różnego typu. Umożliwiają one szybkie i proste oznaczenie zarówno jonów metali (Ca, Mg, Cu, Al, Hg) jak i istotnych w analizie wód anionów (NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , F^-). Naturalnie to tylko część problemu.

Drugą grupę tworzą metody polarograficzne i woltamperometrii inwersyjnej z zastosowaniem wiszącej kroplowej elektrody rtęciowej lub elektrod filmowych. Są one wyjątkowo przydatne do oznaczania metali ciężkich, a przede wszystkim Pb, Cd, Cu i Zn. Zaletą tych metod jest możliwość oznaczenia z jednej próbki 4 jonów oraz możliwość uniknięcia etapu wstępnego zateżenia. Wprawdzie zakres oznaczanych tymi metodami jonów metali jest ograniczony, ale stale się rozszerza.

S-1 R-1

Trzecią grupę stanowią metody przepływowe z elektrochemiczną detekcją w oparciu o różne techniki pomiarowe. Umożliwiają one oznaczenie zarówno anionów jak i jonów metali oraz związków organicznych. Jest to grupa bardzo istotna ze względu na szybkość oznaczenia oraz duże możliwości zautomatyzowania pomiarów.

Każda grupa może z powodzeniem stanowić temat oddzielnego referatu i niemożliwe jest całkowite przedstawienie tego zagadnienia w jednym wystąpieniu. Zostaną więc podane zakresy możliwości poszczególnych grup poparte przykładami. Dokładniej zaś przedstawione zostaną metody woltamperometrii inwersyjnej, ich zalety i trudności w zastosowaniu do analizy wód, ścieków i badania osadów dennych.

PLP500341

S-1 R-2

SPRZĘŻONE REAKCJE REDOKSOWO-KOMPLEKSO-
WE W CHEMII ANALITYCZNEJ

Franciszek BUHL

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice

W wielu reakcjach analitycznych utworzenie barwnego kompleksu wymaga zmiany wartościowości tworzącego kompleks jonu metalu. Reakcja redukcji bądź utleniania jonu metalu zachodzi niezależnie bądź jest ściśle sprzężona z reakcją tworzenia kompleksu. Sprzężony układ redoksowo-kompleksowy może być wykorzystany do spektrofotometrycznego oznaczania jonów metalu, ligandu tworzącego kompleks barwny bądź reduktora lub utleniacza służącego do zmiany wartościowości jonu metalu. Szczególnie czułe są spektrofotometryczne metody oznaczania związków organicznych redoksowo czynnych. Reakcje te wykorzystano do wywoływania w chromatografii cienkowsarstwowej a także spektrofotometrycznego oznaczania związków organicznych wstępnie rozdzielanych techniką TLC.

S-1 K-1

WOLTAMPEROMETRYCZNE OZNACZANIE OŁOWIU
I KADMU W OBECNOŚCI NADMIAROWYCH IŁOŚCI
INDU

Jadwiga OPYDO

Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej,
Politechnika Poznańska

W pracy zbadano wpływ Sulforokanolu L-3 (sól sodowa oksyetylenowanego i siarczanowanego alkoholu laurylowego) na piki anodowego roztwarzania jonów Pb(II), Cd(II) i In(III) w chronowoltamperometrii anodowej z zateżaniem. Jako elektrolity podstawowe zastosowano roztwory winianów o pH 4,4 oraz cytrynianów o pH 7,3. W tych elektrolitach, pod nieobecność Sulforokanolu, piki Cd(II) i In(III) ulegają koincydencji, natomiast oznaczanie obok siebie jonów Pb(II) i In(III) jest możliwe w przypadku ich porównywalnych zawartości. Wprowadzenie do układu 0,1% Sulforokanolu powoduje wytlumienie aktywności elektrochemicznej indu, nie wywierając większego wpływu na piki Pb(II) i Cd(II).

Przedyskutowano możliwość oznaczania ołowiu i kadmu wobec nadmiarowych ilości indu. Opracowano metodę oznaczania ołowiu i kadmu w indzie i solach indu.

S-1 K-2

ZASTOSOWANIE AUTOTITRATORA EMU W KONTROLI ZANIECZYSZCZEŃ ŚRODOWISKA

Ryszard RADOMSKI, Maria RADOMSKA
 Michał DANKOWSKI, Krystyna SZAJOWSKA,
 Zdzisław WISIAŁSKI
*Instytut Chemii Organicznej i Fizycznej,
 Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław*

Zaprezentowano możliwości pomiarowe skonstruowanego i wykonanego w naszym Instytucie elektrochemicznego miernika uniwersalnego EMU jako autotitratora.

Na typowych przykładach przedyskutowano błąd oznaczania stężeń oraz wpływ parametrów pomiaru w miareczkowaniach potencjometrycznych, bipotencjometrycznych, amperometrycznych i konduktometrycznych z zastosowaniem autobiurety własnej konstrukcji. Przedstawiono zalety stosowania autobiurety, której minimalna doza wynosi 0,01 mikrolitra.

Podano procedurę optymalizacji parametrów pomiaru w miareczkowaniu kulometrycznym wykonywanym przy pomocy miernika EMU. Przedyskutowano korzyści wynikające z umieszczenia w jednym przyrządzie miareczkowania kulometrycznego i miareczkowania wolumetrycznych.

Zaprezentowano procedury numeryczne i graficzne służące do wyznaczania punktów równoważnikowych.

Zestawiono listę możliwych zastosowań autotitratora EMU w laboratoriach ochrony środowiska.

S-1 K-3

OZNACZANIE LAKTOZY W ROZTWORZE WODNYM ZA POMOCĄ TRÓJENZYMATYCZNEJ ELEKTRODY ENZYMATYCZNEJ

Anwar AL-HAJ-ALI, Henryk SUGIER
*Instytut Podstaw Chemii Żywności
 Politechnika Łódzka*

Zbudowano elektrodę na bazie amperometrycznej elektrody tlenowej z immobilizowanymi enzymami β -galaktozydazą (z *Aspergillus oryzae*), oksydazą glukozową (z *Aspergillus niger*) i katalizą (z wątroby wołu) do oznaczania laktozy w roztworach wodnych. Elektrodę tę zastosowano do oznaczania stężenia laktozy w zakresie do 50 mmoli/dm³, w układzie przepływowym wstrzykując próbki oznaczanego roztworu o objętości 0,1 ml i 0,2 ml. Parametrem pomiarowym był sygnał zmiany prądu elektrody rejestrowany na rejestratorze samopiszącym.

Zbudowano charakterystykę elektrody, czas odpowiedzi, zależność odpowiedzi elektrody od pH roztworu, temperatury oraz jej stabilność w okresie wielu miesięcy.

S-1 K-4

ZASTOSOWANIE STATYCZNEGO I DYNAMICZNEGO WSPÓŁCZYNNIKA SELEKTYWNOŚCI ELEKTROD JONOSELEKTYWNYCH W BADANIACH TYPU QSAR

Tomasz BŁĄSKIEWICZ
*Katedra i Zakład Chemii Analitycznej
 Akademia Medyczna, Wrocław*

Wyznaczono współczynniki selektywności elektrod z membraną ciekłą zawierającą w n-dekanolu 0,01 M kationu Aliquatu i różne aniony: kwasu barbiturowego, barbitalu, fenobarbitalu, chlorkowe, azotanowe, nadchloranowe jako „jony główne”, dla kilkunastu pochodnych kwasu barbiturowego i 2-tiobarbiturowego.

Otrzymane wartości K_{ij} „statyczne” oraz wyznaczone metodą „iniekcji w przepływie” - „dynamiczne” korelowano z literaturowymi wartościami log P (współczynnik podziału n-oktanol - woda). Przedyskutowano sposób wyznaczania K_{ij} i rodzaj jonu głównego na jakość otrzymanej korelacji. Wykazano przydatność takiego postępowania dla leków o charakterze anionowym i zaproponowano szczegółową procedurę dla praktycznego wykorzystania opisanej metody w badaniach typu QSAR.

S-1 K-5

KOMPUTEROWY SYSTEM MIARECZKOWANIA KONDUKTOMETRYCZNEGO I POTENCJOMETRYCZNEGO

Edward CHROMIAK i Władysław IWANEJKO
Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”

Przedstawiono wyniki badań nad komputerowym systemem miareczkowania konduktometrycznego i potencjometrycznego.

Z zastosowaniem komputera IBM/PC, układu potencjometrycznego i konduktometrycznego opracowano titrator konduktometryczno-potencjometryczny, program analizy i sposób realizowania założeń programowych. Potwierdzono słuszność założeń programowych na roztworach wzorcowych. Dokonano obliczeń stężenia składników z krzywych konduktometrycznych za pomocą linii pomocniczych, stycznych, wzorcowych i stycznej, a z krzywej potencjometrycznej na podstawie pochodnej E/V.

Badania prowadzono w zakresie urządzenia oprogramowania oraz sposobu wykonania miareczkowania. W urządzeniu dobierano elementy składowe oraz dobrano przystawki „interface” łączące aparaturę komputerową z aparaturą pomiarową.

S-1 K-6

OCENA WYNIKÓW PORÓWNAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH Z LAT 1989-90 DLA Cu, Pb, Zn i Cd W ASPEKcie STOSOWANYCH METOD ANALITYCZNYCH

Ludwik GÓRSKI, Anna BATEROWICZ
Andrzej WÓJTOWICZ

Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechniki Krakowskiej

W latach 1989-1990 przeprowadzono we współpracy z IMGW Oddział Gdańsk oraz IOŚ Oddział Wrocław 3 porównania międzylaboratoryjne dla potrzeb monitoringu powierzchniowych wód płynących. Porównania były przeznaczone dla laboratoriów OBiKS i oddziałów IMGW i miały na celu kontrolę jakości analiz.

Materiał analizowany stanowiły próbki syntetyczne, o składzie podobnym do wód naturalnych. W ten sposób były znane wartości prawdziwe stężeń oznaczanych składników. Uczestnicy stosowali różne metody analityczne. Dla Cu, Pb, Zn i Cd najczęściej wykorzystywano metodę absorpcji atomowej, wg PN (70% ogółu wyników) oraz metodę woltamperometrii strippingowej, nie objętą normami PN (25% wyników).

Wyniki analiz (średnie laboratoryjne) opracowano statystycznie badając wpływ czynników: „metoda” i „stężenie” na średnią ogólną i jej parametry statystyczne. Pozwoliło to uzyskać informacje odnośnie jakości metod analitycznych stosowanych do oznaczeń wymienionych metali w praktyce rutynowej specjalistycznych laboratoriów. Wnioski mogą być przydatne dla praktyków pracujących tymi metodami, chociaż nie mają charakteru uniwersalnego. Ogólnie metoda ASA okazała się lepsza pod względem precyzji i dokładności od metody woltamperometrii strippingowej.

S-1 K-8

ZASTOSOWANIE FRAGMENTOGRAFII MASOWEJ DO ANALIZY PARAMETRÓW FARMAKOKINETYCZNYCH POCHODNYCH IFOSFAMIDU

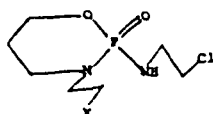
A.SŁODERBACH^a, B.HŁADOŃ^a, M.SOCHACKI^b

^a Katedra i Zakład Farmakologii,
Akademia Medyczna w Poznaniu

^b Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
PAN, Łódź

Spektrometria masowa sprzężona z chromatografią gazową stosowana jest jako technika analityczna do ilościowych oznaczeń związków organicznych w przypadku konieczności uzyskania wysokiej selektywności i wysokiego poziomu detekcji. Jedną z dziedzin, w których tzw. fragmentografia masowa znajduje szerokie zastosowanie jest analiza leków i ich metabolitów w płynach ustrojowych.

W badaniach przedklinicznych potencjalnego leku przeciwnowotworowego - chlorobromofosfamid (1) - analogu klinicznie stosowanego Ifosfamidu (2) - zastosowano fragmentografię masową jako technikę analityczną w ocenie dostępności biologicznej leku przy podaniu doustnym i dootrzewnowym.



(1) X = Br
(2) X = Cl

Związek (1), po wyodrębnieniu z surowicy krwi przeprowadzano w pochodną trifluoroacetylową i oznaczano ilościowo wobec analogicznej pochodnej ifosfamidu stosowanego jako standard wewnętrzny. Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie podstawowych parametrów farmakokinetycznych.

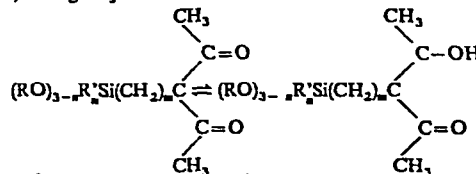
S-1 K-7

NOWY CHELATUJĄCY SORBENT DLA CHROMATOGRAFII GAZOWEJ - SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI

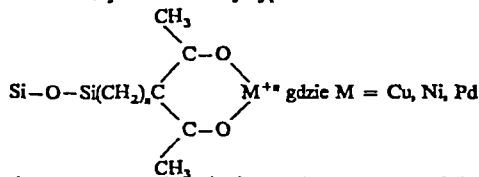
W.WASIAK, W.URBANIAK

Wydział Chemii UAM, Grunwaldzka 6, Poznań

W oparciu o łatwo dostępne i stosunkowo tanie substraty opracowano wydajną i selektywną metodę syntezy 3-podstawionych krzemooorganicznych pochodnych pentanodiolu-2,4 o ogólnym wzorze:



W wyniku reakcji reaktywnych grup alkoksylowych z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi nośnika (SiO₂) otrzymano zmodyfikowaną krzemionkę ze związanymi z powierzchnią grupami acetyloacetonowymi wykazującymi silne właściwości chelatujące wobec większości metali przejściowych. Po skompleksowaniu z tak zmodyfikowanym nośnikiem wybranych metali otrzymano układy typu:



znajdujące zastosowania m.in. jako selektywne wypełnienia dla kompleksyjnej chromatografii gazowej, katalizatory heterogenizowane itp. Zmodyfikowane nośniki charakteryzowano za pomocą odbiciowej techniki UV-VIS.

S-1 K-9

ABSORPCYJNA SPEKTROMETRIA ATOMOWA W ZASTOSOWANIU DO ANALIZY ŁOŻYSK LUDZKICH NA ZAWARTOŚĆ METALI

J.BARANOWSKI, I.BARANOWSKA,
R.ALEKSANDROWICZ, A.CEKAŃSKI

Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska-Gliwice

Wydział Lekarski, Śląska Akademia Medyczna-Katowice

Opracowano warunki oznaczania ołowiu, kadmu, cynku, miedzi, niklu, kobaltu i molibdenu w łożyskach ludzkich metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Badania prowadzono w kuwecie grafitowej i w płomieniu palnika. Przedmiotem analizy były łożyska pochodzące od położnic z obszaru Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. Porównano różne metody mineralizacji materiału biologicznego - metodę suchą, w roztworach kwasów pod normalnym ciśnieniem i w bombie teflonowej.

Porównano otrzymane wyniki analiz na zawartość wymienionych metali z danymi literaturowymi. Zbadano wzajemne korelacje w występowaniu poszczególnych metali i wstępnie porównano zależności pomiędzy zawartością metalu a wartością Apgar.

Do wstępnych analiz łożysk na zawartość metali opracowano metodę TLC - adsorpcyjną i podziałową.

S-1 K-10

ZATĘŻANIE CHROMU NA JONITACH CELULOZOWYCH W PRZEPŁYWOWEJ ANALIZIE WSTRZYKOWEJ Z DETEKcją ASA

M.TROJANOWICZ, A.M.NAGHMUSH,
K.PYRZYŃSKA

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Formy chromu występujące w wodach - Cr(III) i Cr(VI) - różnią się właściwościami fizyko-chemicznymi i toksycznością. Ważne jest więc oznaczanie nie tylko całkowitego stężenia tego metalu, ale i stężenia każdej z form. Ze względu na prostotę układu pomiarowego i szybkość analizy przy specjacji chromu, bardzo użyteczne są metody przepływowej analizy wstrzykowej.

Celem prezentowanej pracy było zbadanie możliwości zastosowania różnego typu wymienniczy celulozowych do zatężania chromu w przepływowo-wstrzykowych oznaczeniach Cr(III) i Cr(VI) z detekcją metodą ASA z atomizacją płomieniową.

Najlepsze wyniki zatężenia i wymywania Cr(III) uzyskano dla kationitu Cellex P, a dla jonów Cr(VI) dla anionitowego wymiennicza Cellex T. Sprawdzono wpływ stężenia obu zatężanych form chromu i prędkość przepływu na efektywność sorpcji w warunkach przepływowych, a także wpływy składników matrycy oraz sposób ich eliminacji. Opracowaną metodę przepływowych oznaczeń Cr(III) i Cr(VI) z detekcją ASA zastosowano do oznaczeń w próbkach wód naturalnych.

S-1 K-12

SPEKTRALNA ANALIZA IZOLATÓW WTRĄCEŃ I WYDZIELEŃ NIEMETALICZNYCH W STALACH TECHNIKĄ WZBUDZENIA LASEROWEGO I JARZENIOWEGO

J.JURCZYK*, W.JAGIELLO-PUCZKA**

* Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice

** Katedra Chemii Politechniki Częstochowskiej

Elektrochemicznie wyizolowane ze stali wtrącenia i wydzielania są wielofazową mieszaniną tlenków, siarczków, azotków i węglików o zróżnicowanym składzie chemicznym pierwiastków i masach rzędu $50\text{--}60 \cdot 10^{-3}$ g.

Autorzy opracowali oryginalną metodę oznaczania składu chemicznego izolatów techniką spektralną ze wzbudzeniem laserowym (LMA) i wzbudzeniem jarzeniowym (lampa Grima GDS). W technice LMA próbki analityczne preparowano w ten sposób, że izolat wprasowywano w specjalnie skonstruowaną matrycę uzyskując skupisko wtrąceń niemetalicznych w obszarach ~ 3 i 6 mm^2 , które analizowano punktowo przy użyciu zestawu analitycznego złożonego z przystawki LMA-10 i spektrografu o dużej dyspersji. Taki sposób postępowania nie wymagał dodatkowych rozcieńczeń próbki. Wzbudzenie jarzeniowe zastosowano do oznaczania składu chemicznego izolatów wtrąceń niemetalicznych ze względu na szereg zalet. Głównie ze względu na stabilność i odtwarzalność emisji, brak efektów struktury, liniowość krzywych wzorcowych. Izolaty lub mieszaniny tlenków (wzorce syntetyczne) prasowano w pastylki z Cu spektr. cz., która spełniała rolę osłony i rozcieńczalnika.

Analizowano powierzchnię próbek oraz warstwy na dowolnie wybranych głębokościach materiału prowadząc jarzenia przez określony czas a emitowane widmo rejestrowano przy użyciu spektrografu o dużej dyspersji.

S-1 K-11

OZNACZANIE KOBALTU W RÓŻNYCH FRAKCJACH KRWI METODĄ ABSORPCJI ATOMOWEJ Z ELEKTROTERMICZNĄ ATOMIZACJĄ PRÓBK

B.GODLEWSKA¹, K.WRÓBEL¹,
E.BULSKA², A.HULANICKI²¹ Instytut Chemii, Uniwersytet Warszawski,

Filia w Białymstoku, Białystok, al. Piłsudskiego 11/4

² Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski,

Warszawa, Pasteura 1

Każda istniejąca w krwi fizykochemiczna forma pierwiastka określa jego fizjologiczne i analityczne zachowanie (metabolizm, toksyczność). Badania chemicznej specjacji pierwiastków obejmują identyfikację ich związków, badanie rozmieszczenia, reaktywności i przekształceń. Zatem specjacja pierwiastka dotyczy również jego występowania w różnych frakcjach krwi.

Kobalt należy do istotnych fizjologicznie pierwiastków śladowych, jest składnikiem witaminy B12 i aktywatorem kilku enzymów. Obserwowane różnice zawartości kobaltu w pełnej krwi, surowicy i osoczu zwykle tłumaczone są stanem chorobowym organizmu.

Celem pracy było znalezienie optymalnej procedury oznaczania kobaltu w różnych frakcjach krwi. Ponieważ poziom kobaltu u zdrowych osób jest bliski limitowi detekcji w metodzie GFAAS, badania dotyczące wyznaczenia optymalnych warunków eksperymentalnych przeprowadzono na krwi szczurów po podaniu im różnych form kobaltu. Wybraną procedurę analityczną zastosowano do oznaczenia zawartości kobaltu we frakcjach krwi ludzkiej.

S-1 K-13

DERYWATYZACJA JAKO METODA ANALIZY AMINOKWASÓW

T.WOLSKI¹, B.BUSZEWSKI²,
R.MAGIER¹, S.KAWKA¹¹ Katedra i Zakład Farmakognozji z Pracownią Technologiczną AM w Lublinie² Zakład Fizyki Chemicznej i Fizykochemicznych Metod Rozdzielania UMCS w Lublinie

Derywatyzacja jest procesem polegającym na przekształcaniu substancji w odpowiednie pochodne. Proces ten prowadzony jest zwykle na drodze syntezy chemicznej, wskutek czego otrzymuje się związki o zmienionych właściwościach fizyko-chemicznych. W ten sposób można zmienić m.in. polarność związków. Zmniejszenie polarności wpływa w istotny sposób na zmianę lotności, adsorpcji, względnie podziału. Preparaty te decydują o zmianie czasów retencji w chromatografii adsorpcyjnej jak i podziałowej.

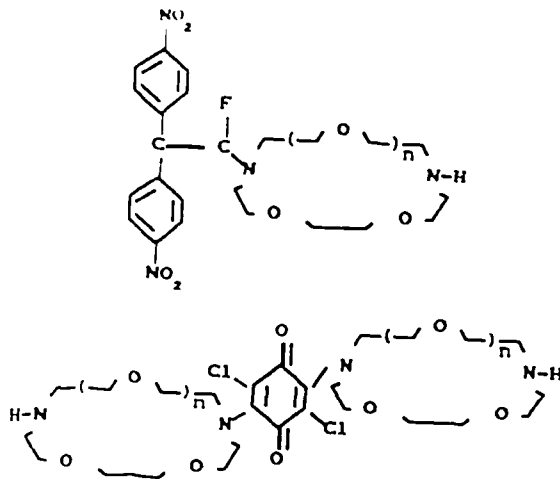
Do badań zastosowano chlorek dabsylu (DABS-CL), który daje z aminokwasami barwne pochodne wykazujące wysokie molowe współczynniki absorpcji ($15\text{--}35$ tys.) oraz zmniejszoną polarność. Dabs-pochodne aminokwasów izolowano ze środowiska reakcji przez ekstrakcję w układzie ciecz-ciepło stałe metodą SPE. Pochodne te mogą być analizowane chromatograficznie jak i spektrofotometrycznie w zakresie światła widzialnego.

S-1 K-14

BADANIA PRZYDATNOŚCI NOWYCH ETERÓW KORONOWYCH W ANALIZIE KATIONÓW

Grzegorz SCHROEDER, Waldemar GAWIEJNOWICZ
Bogusława ŁĘSKA
Wydział Chemii UAM, Grunwaldzka 6, Poznań

Dla zsyntetyzowanych eterów koronowych przedyskutowano budowę kompleksów z kationami metali oraz ustalono wpływ kationu i przeciwjonu na barwę tworzącego się kompleksu oraz możliwość analitycznego zastosowania tego typu układów.



S-1 K-16

ANALIZA TERMODYNAMICZNA RÓWNOWAG FAZOWYCH W UKŁADACH HALOGENKÓW Cu(I)

Alina WOJAKOWSKA
Akademia Medyczna we Wrocławiu,
Katedra i Zakład Chemii Nieorganicznej
ul. Szewska 38, 50-139 Wrocław

Halogenki miedzi (I) ulegają w podwyższonych temperaturach przejściom polimorficznym. Fazy γ , o strukturze blendy cynkowej, przechodzą w fazy β , o strukturze wurcytu, a te z kolei - w regularne, superjonowe fazy α . Te przejścia fazowe wpływają zasadniczo na kształt diagramów równowag fazowych układów binarnych, zwłaszcza jeżeli drugi składnik charakteryzuje się dużo niższą temperaturą topnienia. Dotyczy to np. układów CuBr-SnBr₂ i CuI-SnI₂.

Na podstawie precyzyjnie wyznaczonych temperatur równowagi ciecz-faza stała i dostępnych danych termodynamicznych, przeprowadzono analizę termodynamiczną roztworów ciekłych CuBr-SnBr₂ i CuI-SnI₂:

- w obszarze krystalizacji odpowiednich faz α , β i γ ,
- w obszarze krystalizacji odpowiednich dwuhalogenków cyny,
- w obszarze krystalizacji topiącego się kongruentnie związku CuSn₃Br₁₁.

Odczyny od właściwości roztworów doskonałych scharakteryzowano przy pomocy wielkości nadmiarowej cząstkowej molowej entalpii swobodnej każdego ze składników. W układzie CuBr-SnBr₂, gdzie w stanie stałym występuje związek topiący się kongruentnie, nadmiarowa entalpia swobodna roztworu jest w całym zakresie stężeń ujemna. W układzie CuI-SnI₂, gdzie związek nie występuje, nadmiarowa entalpia swobodna roztworu jest w całym zakresie dodatnia, a maksymalna wielkość odchylenia jest około dwa razy mniejsza.

S-1 K-15

PRZYDATNOŚĆ METOD TERMOANALITYCZNYCH W OCENIE JAKOŚCI OLEJÓW SPOŻYWCZYCH I TECHNICZNYCH

Marek WESOŁOWSKI
Katedra i Zakład Chemii Analitycznej,
Akademia Medyczna w Gdańsku

Ocena jakości olejów technicznych i spożywczych w oparciu o ich właściwości fizykochemiczne wyznaczone metodami klasycznymi wymaga znacznego nakładu pracy i specjalistycznego sprzętu. W związku z powyższym podjęto badania mające na celu wykorzystanie zmian składu chemicznego olejów, zachodzące w trakcie pogarszania się jakości produktu i odzwierciedlane przez rozkład termiczny w warunkach dynamicznych, w ocenie ich jakości.

Wcześniejsze badania wskazywały na istnienie liniowych zależności pomiędzy temperaturami przy których zachodzą ubytki masy związane z rozkładem olejów i niektórymi klasycznymi parametrami oceny właściwości użytkowych olejów.

W ramach niniejszych badań dokonano oceny przydatności krzywych różnicowej analizy termogravimetrycznej jako wskaźnika stopnia zużycia olejów rybich i smarowych. Wykorzystano charakterystyki efektów na krzywej DTG i zbadano ich powiązania z parametrami klasycznymi metodami statystycznymi. Wyznaczono wartości współczynników korelacji liniowej i równania regresji, które umożliwiają wyznaczenie niektórych parametrów fizyko-chemicznych danego oleju po uprzednim wyznaczeniu parametru termicznego.

S-1 K-17

CZUŁA SPEKTROFOTOMETRYCZNA METODA OZNACZANIA WANADU Z UŻYCIEM 5-Br-PADAP I H₂O₂

Sławomir OSZWAŁDOWSKI i Maciej JAROSZ
Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny
Politechnika Warszawska

Opracowano spektrofotometryczną metodą oznaczania wanadu opartą na jego potrójnym kompleksie V-H₂O₂-(5-Br-PADAP). Stwierdzono, że w optymalnych warunkach dla tworzenia się barwnego związku w środowisku wodnometanolowym lub w obecności kationowego surfaktanta (chloroku cetylopirydynowego) molowy współczynnik absorpcji metody wynosi $6,88 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ przy $\lambda = 592 \text{ nm}$. Opracowana spektrofotometryczna metoda pozwala na czułe i szybkie oznaczenie mikrogramowych ilości wanadu, do $0,8 \mu\text{g V/ml}$. W celu poprawienia selektywności zaadaptowano dwa warianty ekstrakcyjnego wydzielania w postaci kompleksu z BFHA.

Oznaczono wanad w glinie (cz.) na poziomie $2,9 \times 10^{-3}\%$ wstępnie ekstrahując V(V) ze środowiska 4 M kwasu solnego oraz w korzeniu pietruszki na poziomie $3,8 \times 10^{-4}\%$ wykorzystując jego selektywną ekstrakcję ze środowiska 5 M kwasu solnego/2 M kwasu fluorowodorowego.

S-1 K-18

SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE MIEDZI(II) W POSTACI KOMPLEKSU Z PIŁOKARPINĄ

Anna G. KRÓL, Marek Z. WIŚNIEWSKI

Instytut Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Kielcach

Wykorzystano metodę spektrofotometryczną do oznaczania miedzi (II) w postaci kompleksu z (3-S-cis)-3-etylodihydro-4-[(1-metylo-1H-imidazolo-5-ylometylo-2(3H)-furanonem (piłokarpiną, PLC) w roztworze wodnym. Metodę tę zastosowano także do oznaczania miedzi(II) w brzoje oraz msiądzu.

Badania spektrofotometryczne wykonano przy pomocy spektrofotometrów: Spekord UV-VIS oraz VSU-2P firmy Zeiss. Pomiar pH prowadzono przy użyciu pehametru PHM-84 firmy Radiometer.

Statystyczna analiza otrzymanych wyników wskazuje na wysoką precyzję prezentowanej metody.

PLP500344

S-1 K-20

ZASTOSOWANIE KWASU KWERCETYNO-5'-SULFONOWEGO DO SPEKTROFOTOMETRYCZNEGO OZNACZANIA PRAZEODYMU(III) I NEODYMU(III)

M.KOPACZ, D.NOWAK

Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Rzeszowskiej

Kwas kwercetyno-5'-sulfonowy (QSA) tworzy związki kompleksowe z jonami pierwiastków f-elektronowych. Jego cenną zaletą jako liganda jest dobra rozpuszczalność w wodzie. QSA tworzy w roztworach wodnych żółte kompleksy z jonami prazeodymu(III) i neodymu(III) dotąd nieopisane w literaturze naukowej. Optymalne warunki tworzenia kompleksów są przy pH ok. 6. Pasma absorpcyjne kompleksów występują przy $\lambda_{\max}$ 410-415 nm i posiadają wysokie molowe współczynniki absorpcji rzędu 10^4 . Prawo Lamberta-Beera zostaje spełnione w zakresie stężeń jonów metali $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³.

S-1 K-19

BADANIE REAKCJI KWASU KWERCETYNO-5'-SULFONOWEGO (QSA) Z JONAMI Th(IV) ORAZ ZASTOSOWANIE ANALITYCZNE

Sabina ZOMMER-URBAŃSKA,

Bogumiła KUPCEWICZ

Zakład Analityki Farmaceutycznej

Studium Farmaceutyczne CMKP w Bydgoszczy

Kwas kwercetyno-5'-sulfonowy tworzy w roztworach wodnych z jonami Th(IV) intensywnie żółto zabarwione kompleksy. Badania widm UV/VIS wykazały, że tworzeniu się kompleksu towarzyszy pojawienie się nowego pasma przeniesienia ładunku L M z maksimum przy $\lambda = 444$ nm. Przy tej długości fali absorbancja zarówno jonów Th(IV) jak QSA ($\lambda_{\max} = 367$ nm) jest znikoma. Przy 10-krotnym nadmiarze liganda następuje wzrost absorbancji kompleksu oraz hypochromowe przesunięcie maksimum absorpcji ($\Delta\lambda = 12$ nm) co wskazuje, że w układzie tworzy się kilka związków kompleksowych. Dla całkowitego związania jonów Th(IV) konieczny jest 8-krotny nadmiar QSA. W obecności 10-krotnego nadmiaru QSA zbadano wpływ pH na absorbancję kompleksu Th(IV) QSA i stwierdzono, że w zakresie pH = 4,0-7,0 absorbancja kompleksu przy $\lambda = 446$ nm prawie nie zmienia się. Dalsze badania kompleksów prowadzono przy pH = 4,4. Skład kompleksów oznaczono metodą krzywych Joba i miareczkowania spektrofotometrycznego. W badanym układzie tworzą się trzy następujące kompleksy o stosunku reagentów Me:L = 1:1; 1:2; 1:3. Powyższe badania pozwoliły na określenie optymalnych warunków oznaczania jonów Th(IV) za pomocą QSA: $\lambda_{\max} = 446$ nm, pH = 4,4, nadmiar liganda - 8-krotny. Wykreślona krzywa $A = f(c_{Th(IV)})$ jest linią prostą w zakresie stężeń $0,4-2,0 \cdot 10^{-5}$ M/dm³.

S-1 K-21

METODY OZNACZANIA KWASU GLIOKSALOWEGO W TECHNICZNYM PREPARACIE

J.MASŁOWSKA, J.DUDA

Instytut Podstaw Chemii i Żywności

Politechniki Łódzkiej

Kwas glioksalowy jest cennym półproduktem np: w syntezie leków czy związków zapachowych. Oznaczanie ilościowe kwasu glioksalowego w roztworach technicznego produktu po syntezie tego związku jest sprawą trudną, z uwagi na złożony skład tych mieszanin.

Opracowano metody oznaczania kwasu glioksalowego po utworzeniu pochodnych z 2,4-dinitrofenylohydrazyną. Dokonywano rozdzielania mieszanin metodą chromatografii cienkowarstwowej i oznaczano spektrofotometrycznie w eluatach z chromatogramów. Opracowano także polarograficzną metodę oznaczania kwasu glioksalowego. Metody te wykorzystano do oznaczenia tego związku w próbkach technicznego produktu.

S-1 K-22

OZNACZANIE CERU I LANTANU W MIEDZI

Jerzy CIBA, Agata KREMSKA
Katedra Chemii Analitycznej i Ogólnej,
Politechnika Śląska, Gliwice

Próbkę miedzi rozpuszczano w kwasie azotowym lub kwasie siarkowym z dodatkiem wody utlenionej. Lantanowce wytrącano za pomocą kwasów dikarboksylowych, taniny lub innymi czynnikami. Osady oddzielano, rozpuszczano w kwasie siarkowym i oznaczano lantanowce za pomocą arsenazu III.

S-1 K-23

CHARAKTERYSTYKA BIAŁEK METODĄ „BAKERBONO SPE”*

Henryk KOSTYRA
Zakład Biochemii Żywności, AR-T - Olsztyn

Charakterystykę nieznaną mieszaniny białek przeprowadza się z wykorzystaniem zestawu składającego się z 5 kolumn chromatograficznych typu Bakerbond (f-ma Baker): WP Butyl (faza odwrócona), WP CBX (wymieniacz kationowy), WP PEI (wymieniacz anionowy) WP HI-Propyl (interakcje hydrofobowe) oraz Sephadex G-25 (filtracja żelowa). Sekwencyjne rozdzielanie mieszaniny białek na poszczególnych kolumnach z zastosowaniem określonych eluentów pozwalają na określenie charakteru fizykochemicznego rozdzielanych białek, przybliżonych wartości ich punktów izoelektrycznych, hydrofobowości i masy cząsteczkowej. Uzyskane wyniki pozwalają zaprojektować możliwie optymalnie procedurę ekstrakcji białek z badanego medium, dobór kolumn chromatograficznych do ich oczyszczania i frakcjonowania, co jest szczególnie ważne w przypadku stosowania drogiej metody (HPLC, FPLC). Kolony można używać wielokrotnie. Dodatkowymi zaletami tej metody są niskie stężenia testowanych białek i małe objętości stosowanych eluentów, prostota i komfort operacji analitycznych oraz w pełni zadowalająca powtarzalność wyników. Ten zestaw chromatograficzny Bakerbond spe czynią go nie tylko dobrym narzędziem pracy w laboratorium, ale również bardzo dobrym zestawem do zajęć dydaktycznych.

* (SPE - ekstrakcja do fazy stałej).

S-1 P-1

OZNACZANIE ŚLADÓW GLINU W PŁYNACCH DO DIALIZY I DO CELÓW MEDYCZNYCH

Ewa STRYJEWSKA, Stanisław RUBEL
Krzysztof KUŚMIERCZYK, Jolanta WILGOS
Joanna SADOWSKA
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Warszawa

Oznaczanie śladowych ilości glinu jest obecnie bardzo istotnym zagadnieniem ponieważ coraz częściej uznaje się, że glin nie jest metalem obojętnym dla zdrowia człowieka.

W pracy przedstawiono metodę adsorpcyjnej woltamperometrii inwersyjnej umożliwiającą oznaczanie śladow glinu w wodach do celów medycznych i do iniekcji oraz w płynach i koncentratkach do hemodializy i dializy otrzewnowej.

Do oznaczania zastosowano adsorpcję na wiszącej kropłowej elektrodzie rtęciowej kompleksu glinu z fioletem solochromowym RS lub z kalmagitem. Metoda nie wymaga ani wstępnego rozkładu próbek ani zateżenia.

S-1 P-2

OZNACZANIE AKROLEINY W PRODUKTACH ROZKŁADU SPOIWA DO MAS FORMIERSKICH METODĄ POLAROGRAFII PULSOWEJ RÓŻNICOWEJ FSDPP

Tomasz HRYNASZKIEWICZ, Krzysztof NYTKO
Katedra Chemii, Instytutu Inżynierii Środowiska,
Politechnika Białostocka

Opracowano metodę oznaczania zawartości aldehydu akrylowego (AA) i aldehydu octowego (AO) metodą polarografii pulsowej różnicowej FSDPP. Stwierdzono, że w roztworze 0.1 M LiOH potencjały pików (dla AA ok. -1.80V i dla AO ok. -1.89V) nie pozwalają na oznaczanie aldehydu akrylowego obok aldehydu octowego. Rozdzielenie potencjałów pików AA i AO otrzymano w środowisku buforu boranowego pH ≈ 9. W związku z powyższym do oznaczania aldehydu octowego zastosowano roztwór 0.1M wodorotlenku litu, a do oznaczania aldehydu akrylowego roztwór buforu boranowego.

Zakres oznaczania metody wynosi:

- dla aldehydu akrylowego 1-20 µg/ml, równanie krzywej wzorcowej $Y = 0.3421 + 5.08 X$, współczynnik korelacji 0.9996, współczynnik determinacji R^2 99.92%.
- dla aldehydu octowego 1-15 µg/ml, równanie krzywej wzorcowej $Y = -0.563 + 16.54 X$, współczynnik korelacji 0.9996, współczynnik determinacji R^2 99.92%.

Odchylenia standardowe oznaczeń nie przekraczają dla AA ± 2%, dla AO ± 1%. Aldehyd octowy można oznaczać przy dziesięciokrotnym nadmiarze aldehydu akrylowego, natomiast przy oznaczaniu aldehydu akrylowego obecność aldehydu octowego nie ma wpływu na uzyskiwane wyniki.

W celu sprawdzenia przydatności metody opracowaną metodę oznaczania aldehydu akrylowego przystosowano do oznaczania zawartości tego związku w produktach rozkładu spoiwa do mas rdzeniowych „Tertal”.

S-1 P-3

NOWOCZESNE REFRAKTOMETRY I ICH ZASTOSOWANIE W ANALIZIE CHEMICZNEJ

Maria TARASIUŁ, Krystyna PATEJ
Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości
00-139 Warszawa, ul. Elekoralna 2

Przedstawiono charakterystykę metrologiczną „inteligentnych” refraktometrów na przykładzie refraktometrów: DUR firmy Schmidt + Haensch oraz Mark II Abbe Plus firmy Leica. Wprowadzenie wyjścia RS 232 C umożliwia podłączenie refraktometru z komputerem osobistym i drukarką. Refraktometry przenoszą dane na system operacyjny maszyny zgodnie z programem komunikacji. System operacyjny maszyny używany jest do przechowywania, rysowania, analizy i drukowania danych. Ponadto przedstawiono nowoczesne refraktometry firmy ATAGO z cyfrowym odczytem temperatury.

Wprowadzenie nowoczesnej techniki mikroprocesorowej znacznie powiększa przydatność metody refraktometrycznej w badaniach analitycznych.

S-1 P-4

BADANIA NAD WYDZIELANIEM ŚLADOWYCH ILOŚCI ZANIECZYSZCZEŃ Z ROZTWORU SIARCZANU SODOWEGO

Teofil KOROLEWICZ, Antonina DĘBSKA-HORECKA
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechnika Śląska, Gliwice

Zbadano podział śladowych ilości kadmu, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, niklu, ołowiu i cynku podczas oczyszczania roztworu siarczanu sodowego. Badaniami objęto ekstrakcję N-benzoilo-N-fenylhydroksamianów oraz 8-hydroksychinolinianów pierwiastków śladowych z roztworu siarczanu sodowego. Ustalono stopień wydzielania pierwiastków przy ich grupowej ekstrakcji w zależności od:

- rodzaju rozpuszczalnika,
- pH roztworu siarczanu sodowego,
- stężenia czynnika chelatującego,
- stężenia mikroskładników,
- stężenia makroskładnika.

Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie optymalnych warunków grupowej ekstrakcji N-benzoilo-N-fenylhydroksamianów i 8-hydroksychinolinianów metali z roztworu siarczanu sodowego, oraz wykazały możliwość zastosowania ekstrakcji jako jednego z etapów oczyszczania w preparatyce Na_2SO_4 wysokiej czystości.

S-1 P-5

EKSTRAKCYJA ŚLADOWYCH ILOŚCI CYNKU I MANGANU Z ROZTWORU CHLORKU MANGNEZU

Antonina DĘBSKA-HORECKA, Teofil KOROLEWICZ
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechnika Śląska, Gliwice

Zbadano możliwość zastosowania metody ekstrakcyjnej do wydzielania cynku i manganu z chlorku magnezu. Problem usuwania tych pospolitych zanieczyszczeń wystąpił w toku produkcji tlenku magnezu wysokiej czystości. Do ekstrakcji wybrano dietyloditiokarbaminian dietyloamonoowy (DDDC) w rozpuszczalnikach organicznych. Powstaje wtedy najkorzystniejszy układ ekstrakcyjny, w którym odczynnik organiczny nie reaguje z makroskładnikiem - magnezem, natomiast tworzy związki kompleksowe z mikroskładnikami - cynkiem i manganem. Dla tego układu zbadano doświadczalnie warunki ekstrakcji mikroskładników. Zbadano efekty ekstrakcji w zależności od: pH fazy wodnej przed ekstrakcją, rodzaju rozpuszczalnika, stężenia makroskładnika i mikroskładników, stężenia czynnika chelatującego i czasu kontaktu faz. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że istotny wpływ na przebieg ekstrakcji manganu i cynku z roztworów chlorku magnezu ma pH roztworu wyjściowego. Ustalono optymalne warunki ekstrakcji manganu i cynku z roztworu chlorku magnezu chloroformowym roztworem DDDC przy $\text{pH} = 4$. W tych warunkach można praktycznie całkowicie wydzielić ślady manganu i cynku z roztworu chlorku magnezu. Sposób ten może być zastosowany w analizie związków magnezu o różnym stopniu czystości do wstępnego wzbogacania manganu i cynku przed ich oznaczeniem metodami ASA i spektralną, oraz do oczyszczania surowców przy produkcji soli magnezu wys. czystości.

S-1 P-6

BADANIE ROZKŁADU TERMICZNEGO HEKSATIOCYJANIANOCROMIANÓW SREBRA(I), TALU(I), OŁOWIU(II), RTĘCI(II) I BIZMUTU(III)

Bogdan PTASZYŃSKI, Elżbieta SKIBA
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Politechniki Łódzkiej

Badano reakcje rozkładu termicznego analitycznie ważnych heksatiocyjanianochromianów srebra(I), talu(I), ołowiu(II), rtęci(II) i bizmutu(III). Związki te otrzymano z roztworów wodnych w postaci drobnych, barwnych kryształów. Sól rtęci jest bezpostaciowa. Ustalono skład chemiczny badanych kompleksów. Oznaczono ich rozpuszczalność w wodzie. Na podstawie dyfraktogramów proszkowych wyznaczono wartości d/n oraz L . Z krzywych termicznych otrzymanych w atmosferze powietrza w zakresie temperatur 20-1000°C wyznaczono liczbę etapów reakcji rozkładu i ich zakresy temperaturowe, charakterystyczne temperatury przemian oraz parametry kinetyczne. Na podstawie analizy chemicznej i dyfraktometrycznej spieków stwierdzono, że stałe produkty rozkładu termicznego badanych związków zawierają krystaliczny siarczan metalu sfery zewnętrznej kompleksu oraz Cr_2O_3 . Wstępna analiza produktów gazowych wskazuje na obecność w nich SO_2 , CO_2 i N_2 .

S-1 P-7

ANALIZA ZWIĄZKÓW ODOROCZYNNYCH W IMISJACH GAZOWYCH ZAKŁADÓW CELULOZOWO-PIERNICZYCH

Andrzej CYGAŃSKI, Maria Danuta OLCZAK-KOBZA,
Bogdan PTASZYŃSKI, Anna TUREK
Instytut Chemii Ogólnej Politechniki Łódzkiej

Związki emitowane do atmosfery przez celulozownie siarczane są toksyczne i uciążliwe dla otoczenia. Do określenia ich stężeń konieczne jest stosowanie metod pozwalających na oznaczanie mikrogramowych ilości tych związków. Przeprowadzone badania wskazują na występowanie w powietrzu SO_2 , H_2S , RSH i R_2S . Istnieją poważne trudności w oznaczaniu tych związków obok siebie. Dlatego też zaszła konieczność modyfikacji metod polecanych w literaturze m.in. poprzez dobranie odpowiednich roztworów pochłaniających, pozwalających rozdzielić oznaczane substancje.

SO_2 pochłaniano w tetrachlorortęcianie i oznaczano kolumetrycznie z p-rozaniliną. Ilości merkaptanów występujące w powietrzu ($< 1 \text{ mg/m}^3$) nie wpływały na wyniki oznaczeń. Merkaptany absorbowano w roztworze NaOH i oznaczano metodą miareczkowania fluorymetrycznego. Przeszkadzający w obu oznaczeniach siarkowodor oddzielano na filtrze arsenowym. H_2S oznaczano metodą potencjometryczną z zastosowaniem elektrod jonoselektywnych. Określono optymalne warunki oznaczania H_2S w obecności pozostałych składników powietrza.

Siarczki organiczne pochłaniano w metanolu i oznaczano metodą jodoazodykową, po wstępnym zaabsorbowaniu pozostałych związków w płucze z roztworem NaOH .

Powyższe metody wykorzystano do oznaczania związków siarki w próbkach powietrza pobranych w Zakładach Celulozowo-Papierniczych w Ostrołęce.

S-1 P-9

WPLYW NEUTRALNYCH I JONOWYCH CZĄSTECZEK ORGANICZNYCH NA OZNACZANIE JONÓW K^+ PRZY POMOCY ELEKTRODY JONOSELEKTYWNEJ

Hanna RADECKA, Danuta ZIELIŃSKA,
Jerzy RADECKI
Akademia Rolniczo-Techniczna, Wydział Rolniczy, Katedra Chemii, 10-957 Osztyń-Kortowo

Elektroda z ciekłą membraną zawierająca jako ligand aktywny walinomocynę jest szeroko stosowana do oznaczania jonów K^+ . W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu wybranych, obojętnych i jonowych cząsteczek na potencjał membrany w roztworach wodnych i w środowisku buforu octanowego 10^{-2} M $\text{pH}=4$. Badania te były przeprowadzone przy użyciu elektrody zawierającej walinomocynę i elektrody nie zawierające żadnego liganda. Najsilniejszy wpływ zaobserwowano w przypadku: 1,2-dihydroksybenzenu, kwasu 1,2-benzenodikarboksylowego, hydroksybenzenu i 1,2,3-trihydroksybenzenu. Natomiast 1,3-dihydroksybenzen, 1,4-dihydroksybenzen, glukoza i 1,2-cykloheksanodiol nie zmieniały potencjału membrany. Zmiany potencjału membrany były silniejsze w środowisku buforu octanowego $\text{pH}=4$ niż w przypadku czystych wodnych roztworów. Przetestowano także wpływ powyższych związków na krzywą kalibracyjną jonów K^+ . Związki które zmieniały potencjał membrany, miały również wpływ na krzywą kalibracyjną jonów K^+ .

S-1 P-8

OZNACZANIE ZŁOTA W MATRYCY Cu-Fe METODĄ WOLTAMPEROMETRII INWERSYJNEJ

Mieczysław KOROLCZUK
Wydział Chemii Uniwersytetu M.C.Skłodowskiej
w Lublinie

W prezentowanych w literaturze metodykach oznaczeń złota metodą woltamperometrii inwersyjnej występują interferencje w przypadku znacznego nadmiaru Cu lub Fe .

Zaproponowana w tym komunikacie metodyka oznaczeń złota na elektrodzie aktywowanej pozwala na prowadzenie etapu nagromadzenia przy potencjale ok. $+0.3 \text{ V}$ wgl. NEK. Miedź przy tym potencjale nie wydziela się, natomiast Fe^{+3} redukuje się do Fe^{+2} i przy znacznym nadmiarze uniemożliwia oznaczanie złota. Dodanie do roztworu HF eliminuje tę interferencję i pozwala na oznaczanie złota obok 2×10^{-7} -krotnego nadmiaru Fe .

Opracowana metodyka odznacza się wysoką selektywnością także w stosunku do innych pierwiastków, w tym także pierwiastków szlachetnych.

S-1 P-10

INTERFERENCJE SPEKTRALNE DLA S I P W ZAKRESIE NADFIOLETU PRÓŻNIOWEGO W METODZIE ICP-AES

Andrzej M. GROSSMAN
Katedra Chemii Analitycznej i Ogólnej,
Politechnika Śl., Gliwice

Przeprowadzono badania interferencji spektralnych występujących podczas oznaczania fosforu i siarki metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmą sprzężoną indukcyjnie w obecności Fe , Co , Ni , Cr , Mn , Ti , V , W , Al , Cu , Ca i Mg . Korzystano z linii leżących w zakresie nadfioletu próżniowego jako najmniej narażonych na koincydencję z liniami innych pierwiastków. Stosowano spektrometr ICP ARL 3520 wykazujące widmo III-go rzędu. Dla linii P - 178,287 nm stwierdzono koincydencję z liniami Mn - 267,42 nm (II-gi rząd), Mo , $\approx 177,28 \text{ nm}$ oraz słabą linią Fe . Linia P - 177,499 nm silnie koincyduje z linią Cr $\approx 177,505 \text{ nm}$ i Cu - 177,482 nm, stwierdzono również nieznaczne podniesienie tła spowodowane pobliskimi liniami Fe .

Linia S - 182,04 nm praktycznie pokrywa się z linią Mo , koincyduje z linią W $\approx 182,03 \text{ nm}$, a dla Fe stwierdzono nieznaczne podniesienie tła. Linia S - 180,73 nm koincyduje z linią Mn - 271,11 (z II-go rzędu), ze słabą linią Ca - 180,734 nm, z liniami Mo i V $\approx 180,732 \text{ nm}$ i linią Fe $\approx 180,72 \text{ nm}$. Kontinuum rekombinacji Al powoduje podniesienie tła w zakresie wszystkich badanych linii P i S.

Po wprowadzeniu poprawek matematycznych badane linie P i S nadają się do oznaczeń ilościowych tych pierwiastków w rudach żelaza.

S-1 P-11

POLAROGRAFICZNA REDUKCJA 2,2'-BICHINOKSALILU I 2,2'-BIPIRAZYLU

R. BARANOWSKI, L. BARANOWSKA
Katedra Chemii Analitycznej i Ogólnej
Politechnika Śląska, Gliwice 44-100

2,2'-Bichinoksallil (2,2'-BChx) i 2,2'-bipirazył (2,2'-BPy) są odczynnikami typu redoks - ulegają redukcji do barwnych związków pod wpływem silnych reduktorów (Sn, Ti) oraz redukcji fotochemicznej. Przeprowadzono polarograficzną redukcję 2,2'-BChx i 2,2'-BPy w środowiskach kwasu solnego i kwasu siarkowego oraz w środowisku N,N'-dimetyloformamidu.

Podczas redukcji obydwu związków, zarówno w środowisku kwaśnym jak i w obojętnym powstają po dwie fale polarograficzne, jednak mechanizmy redukcji są różne. W środowisku kwaśnym redukcja jest dwuelektronowa i powstają niebieskie produkty redukcji. Odpowiednie potencjały półfali wynoszą dla 2,2'-BChx $E_{1/2} = -0,40V$ $E_{1/2} = -0,87V$, dla 2,2'-BPy $E_{1/2} = -0,93V$ i $E_{1/2} = -1,31V$. W środowisku N,N'-dimetyloformamidu poszczególne stopnie redukcji są jednoelektronowe. Potencjały półfali wynoszą: dla 2,2'-BChx $E_{1/2} = -1,06V$ i $E_{1/2} = -1,59V$; dla 2,2'-BPy $E_{1/2} = -1,46V$ i $E_{1/2} = -1,97V$. Opracowano polarograficzną metodę ilościowego oznaczania 2,2'-BChx i 2,2'-BPy.

S-1 P-13

ILOŚCIOWE OZNACZANIE CZTEROSKŁADNIKOWEJ MIESZANINY O SKŁADZIE: 2,3-BUTANDIOL, 1,4-BUTANDIOL, 2-BUTEN-1,4-DIOL I 2-BUTYN-1,4-DIOL

Maksymilian IGNACZAK i Mirosław MARKIEWICZ
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej
Uniwersytetu Łódzkiego

Do opracowania metody ilościowego oznaczania w/w mieszaniny wykorzystano wyniki badań kinetycznych nad reakcjami utleniania badanych dioli nadchlorem cerowym, z których wynika, iż 2,3-butandiol reaguje z cerem (IV) w temp. 273K, natomiast pozostałe diole w temp. 308K i 313K. W opracowanej metodzie wykorzystano metodę cerometryczną z zastosowaniem amperometrii do ilościowego oznaczania 2,3-butandiolu oraz sumarycznej zawartości badanych dioli i metodę bromiarometryczną z zastosowaniem roztworu Kaufmana do oznaczania nienasyconych dioli. Opracowana metoda daje wyniki stosunkowo dokładne, a średni błąd pomiaru wynosi $\pm 4\%$. Czas pełnej analizy wynosi około 2 godz.

S-1 P-12

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SELENU W DROŻDŻACH TECHNIKĄ AAS

Renata JĘDRZEJCZAK, Wiesława RĘCZAJSKA
Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego,
Zakład Analizy Żywności, Warszawa

Celem pracy było opracowanie procedury analitycznej oznaczania zawartości selenu w drożdżach w zakresie stężeń od 0.1 do 200 mg/kg, z wykorzystaniem techniki AAS. Badania przeprowadzono na próbce drożdży piekarskich i objęły one prace nad sposobem przygotowania próbki do oznaczeń oraz warunkami oznaczania selenu techniką AAS z atomizacją elektrotermiczną (ETAAS) oraz płomieniową - systemem generacji wodorów (HGAAS). W wyniku przeprowadzonych doświadczeń opracowano po dwa równoległe sposoby przygotowania próbki do oznaczeń zawartości selenu techniką ETAAS i HGAAS. Polegały one na mineralizacji próbek w układzie otwartym (blok do mineralizacji) i w układzie zamkniętym (piec mikrofalowy), z zastosowaniem różnego składu mieszanin utleniających (HNO_3 , $HNO_3 + HCl$, $HNO_3 + HClO_4$, $HNO_3 + H_2O_2$). Przeprowadzono także badania nad doбором optymalnych warunków oznaczania selenu techniką ETAAS i HGAAS oraz zbadano wpływ stężonych utleniaczy na wynik pomiaru. Pełny tok analityczny każdego ze sposobów przygotowania próbek i oznaczania, sprawdzono metodą dodatków w pełnym zakresie analizowanych stężeń. Uzyskano dobrą powtarzalność i odzyskiwalność wyników oznaczeń.

Oznaczenia zawartości selenu w drożdżach techniką ETAAS i HGAAS porównano z rekomendowaną, ale bardziej pracochłonną metodą spektrofotometryczną, uzyskując dobrą zgodność wyników pomiędzy tymi trzema metodami.

S-1 P-14

OZNACZANIE MANGANU I ŻELAZA W WĄTROBIE WOŁOWEJ METODĄ ICP-AES

F. BUHL, W. GALAS, A. KITA
Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice

Do nebulizacji i wprowadzania próbki do plazmy sprzężonej indukcyjnie ICP użyto nebulizera termorozpylającego własnej konstrukcji. Jego zastosowanie analityczne potwierdzono, wykorzystując go do oznaczania żelaza i manganu we wzorcu NBS 1577 wątroby wołowej. Ponieważ ilość próbki wprowadzonej do plazmy ICP za pomocą tego nebulizera jest niewielka, rzędu 10-50 μl , opracowano również sposób mineralizacji dla potrzeb tego nebulizera. Największą wydajność nebulizacji uzyskano dla roztworu o pH 7,6 z 15% dodatkiem acetyloacetanu. Do analizy wystarczy próbka o masie 30 mg. Metoda pozwala na oznaczanie żelaza i manganu od 0,05 $\mu g/ml$ próbki, co w przeliczeniu na wartość bezwzględną oznaczanych pierwiastków wynosi 2,5 ng.

S-1 P-15

OZNACZANIE ŚLADOWYCH ZAWARTOŚCI OŁOWIU
PO WSTĘPNYM WYDZIELENIU I ZAGĘSZCZENIU NA
NOŚNIKU LANTANOWYM

Barbara MIKUŁA, Franciszek BUHL
Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice

Opracowano metodę wydzielania i zagęszczania ołowiu w środkach spożywczych o zawartości poniżej $1,5 \cdot 10^{-5}\%$. Do tego celu wykorzystano strącanie na nośniku lantanowym w postaci wodorotlenku. Stącanie prowadzono amoniakiem. Cynk, miedź, kadm towarzyszące oznaczanemu pierwiastkowi w produktach spożywczych w tych warunkach pozostają w roztworze.

Ołów po zagęszczeniu oznaczono metodą ICP-AES. Jako metodę porównawczą stosowano ekstrakcyjno-spektrofotometryczną metodę ditionową oznaczania ołowiu.

Oznaczono ołów po wydzieleniu i zagęszczeniu metodą ICP-AES w mleku i przetworach mlecznych. Zastosowanie metody zagęszczania na nośniku lantanowym pozwala oznaczać ołów metodą ICP-AES w zakresie stężeń od $0,05 \mu\text{g/ml}$ do $0,15 \mu\text{g/ml}$. Precyzja oznaczeń jest dobra (s, od 1% do 7%).

S-1 P-16

IDENTYFIKACJA DIGLIKOLANOWYCH KOMPLEKSÓW
LANTANOWCÓW(III) W TRIETANOLOAMINIE
METODĄ SPEKTROMETRII MASOWEJ UJEMNYCH
JONÓW WTRÓNYCH

Stefan LIS, Adam S. PŁAZIK, Marian ELBANOWSKI
Wydział Chemii UAM, 60-780 Poznań
Elżbieta BARANOWSKA
Instytut Chemii Organicznej PAN, 01-224 Warszawa

Metodą spektrometrii masowej ujemnych jonów wtórnych w matrycy trietanolaminowej przebadano ważną pod względem biochemicznym i analitycznym serię kationów lantanowców(III) w ich kompleksach z kwasem diglikolowym. Stwierdzono wystąpienie dwóch odmiennych rodzajów jonizacji: przez deprotonizację lub przez przyłączenie elektronu. Pierwszy rodzaj jonizacji (tzn. deprotonizacja) obserwowany był w całej przebadanej serii, drugi (przyłączenie elektronu) - tylko w przypadku kompleksu z europem(III), co związane jest z jego najniższym (w odniesieniu do pozostałych lantanowców) potencjałem jonizacyjnym.

Wytworzone w wyniku jonizacji aniony molekularne ulegały dalszej fragmentacji masowej polegającej na utracie obojętnych cząsteczek kwasu diglikolowego.

Informacje zawarte w widmach masowych jonów ujemnych charakteryzują się dużą wartością analityczną, gdyż umożliwiają bezbłędną identyfikację kationów lantanowców(III) w ich kompleksach z kwasem diglikolowym.

S-1 P-17

RÓWNOCZESNE MIAMPEROMETRYCZNE OZNA-
CZANIE SACHAROZY I CUKRÓW REDUKUJĄCYCH
METODĄ PRZEPŁYWOWĄ Z WSTRZYKIWIEM
PRÓBKİ

Anatol KOJŁO, Jacek MICHAŁOWSKI
Instytut Chemii Filii Uniwersytetu Warszawskiego
w Białymstoku
Marek TROJANOWICZ, Bogdan SZOSTEK
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Detekcja amperometryczna z dwiema spolaryzowanymi elektrodami znalazła dotychczas nieliczne zastosowania w przepływowych pomiarach wstrzykowych. Oznaczano w ten sposób żelazo, azotyny i azotany, molibden, chlor pozostały oraz miareczkowano kwasy tzw. metodą jednopunktową. We wszystkich wymienionych oznaczeniach stosowano odwracalną parę redoks jod/jodki, jako układ wskaźnikowy.

W badaniach przedstawionych w niniejszym komunikacie wykorzystano inny układ wskaźnikowy, odwracalną parę redoks $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Opracowano wstrzykową metodę jednoczesnego oznaczania sacharozy i cukrów redukujących opartą na redukcji jonów sześciocyjanożelazianowych(III) w silnie alkalicznym środowisku.

Przedstawioną metodę zastosowano do oznaczeń sacharozy i cukrów redukujących w półproduktach przemysłu cukrowniczego. Metoda umożliwia oznaczenie 40 próbek w ciągu godziny z precyzją nie przekraczającą 1,5%.

S-1 P-18

AMPEROMETRYCZNY CZUJNIK CIŚNIEŃ CZĄSTKO-
WYCH DWUTLENKU SIARKI

Janusz PODSTAWCZYŃSKI, Bogdan CHACHULSKI
Politechnika Gdańska

Opracowano i wykonano prototyp membranowego, poligraficznego czujnika ciśnień cząstkowych dwutlenku siarki w układzie trójelektrodowym, z platynowymi anodą i katodą oraz chlorosrebrową elektrodą odniesienia.

Wyznaczono krzywe woltamperometryczne dla reakcji utleniania dwutlenku siarki na polerowanej elektrodzie platynowej w roztworach różnych elektrolitów.

Określono podstawowe własności metrologiczne prototypu czujnika z różnymi elektrolitami wewnętrznymi w zakresie stężeń dwutlenku siarki do 0,5% objętościowych.

Badany prototyp czujnika charakteryzuje się wysoką wartością prądu resztkowego, co znacznie utrudnia pomiary w zakresie niskich (do 30 ppm) stężeń dwutlenku siarki.

S-1 P-19

OZNACZANIE JODU W MOCZU Z ZASTOSOWANIEM
ELEKTRODY JONOSELEKTYWNEJ

dr Elżbieta BEZAK-MAZUR

Instytut Chemii WSP, Kielce

mgr Jadwiga STYCHNO

Wojewódzka Specjalistyczna Przychodnia Dziecięca
Kielce

Porównano metodę ekstrakcyjno-kolorymetrycznego oznaczania jodu w moczu z zastosowaniem siarczanu cerowo-amonowego z metodą potencjometryczną z użyciem elektrody jonoselektywnej. Wykazano, że obie metody dają bardzo zbliżone wyniki ($r=0,94$).

Metoda potencjometryczna jako szybka i prosta, w przeciwieństwie do dość pracochłonnej metody ekstrakcyjno-kolorymetrycznej wydaje się być godna polecenia.

S-1 P-20

NOWA MEMBRANOWA ELEKTRODA JONOSELEKTYWNA
CZUŁA NA JONY OŁOWIU, NA BAZIE
TIOETERU

Wojciech WRÓBLEWSKI, Elżbieta MALINOWSKA

Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny,

Politechnika Warszawska

Elektrody jonoselektywne z polimeryczną membraną z polichloru winylu, zawierającą elektrycznie obojętny ligand kompleksujący, znalazły zastosowanie w chemii klinicznej, kontroli analitycznej procesów przemysłowych a także szeroko pojętej ochronie środowiska. W niniejszej pracy, jako potencjalne jonofory nowych elektrod czułych na ołów, zastosowano pochodne tioeterów.

Na podstawie badań wstępnych, dotyczących selektywności membran zawierających te jonofory, wybrano z grupy 6-ciu przetestowanych ligandów N,N' -di-(1-naftylo)-6-oks-3,9-ditandeksanodiamid, jako najbardziej selektywny w stosunku do jonów ołowiu. Opracowano na bazie tego ligandu nową elektrodę jonoselektywną na te jony. Wyznaczono optymalny skład membrany. Zbadano selektywność w odniesieniu do wybranych kationów metali przejściowych oraz podstawowe parametry pracy (czas życia i odpowiedzi, charakterystykę i plateau pH). Stwierdzono, że za pomocą tej elektrody można oznaczać jony ołowiowe w obecności innych metali przejściowych (z wyjątkiem srebra i rtęci) w zakresie stężeń 0.0001-0.1M.

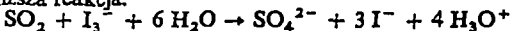
S-1 P-21

OPTIMALIZACJA PARAMETRÓW GEOMETRYCZNYCH
CZUJNIKA DO OZNACZANIA SO_2 I NO_2
W POWIETRZU

W.CHRZANOWSKI I C.RATAJCZYK

Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej

Opracowany w Katedrze Chemii Analitycznej Politechniki Gdańskiej monitor MPG-11 mierzy stężenie SO_2 poprzez potencjometryczne określenie zmiany stężenia jodu w specjalnie skonstruowanym naczyniu przepływowym, w którym zachodzi poniższa reakcja:

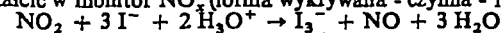


Dla uzyskania wysokiej czułości i niskiej granicy oznaczalności przy równoczesnym możliwie długim „czasie życia” elektrolitu, co jest szczególnie ważne przy wykorzystaniu urządzenia jako monitora SO_2 i NO_2 , zastosowano minimalną objętość roboczą naczynia przepływowego przy dowolnie dużej całkowitej objętości elektrolitu. Założenia metody pomiaru wymagają aby stężenie jodu w całym naczyniu pomiarowym było stałe. Ubytek jodu powstały w reakcji z SO_2 jest kompensowany elektrolitycznie:



Czujnik pracujący w monitorze zachowywał stabilność pomiarową przy czułościach zapewniających dolną granicę oznaczalności 0,5 mg SO_2/m^3 . O wartości sygnału decyduje, oprócz stężenia SO_2 w badanym gazie, stężenie jodu w elektrolicie. Stwierdzono ponadto, że na sygnał wpływa geometria naczynia pomiarowego, w którym zachodzi pochłanianie gazu. Celem przeprowadzonych badań było określenie możliwości zwiększania czułości poprzez dobranie odpowiednich parametrów geometrycznych z jednoczesnym zebraniem możliwie szerokiego materiału obserwacyjnego dotyczącego stabilności pracy czujnika. Optimalizację wykonano dobierając kolejne punkty eksperymentalne metodą sekwencyjnych simpleksów.

Monitor MPG-11 (SO_2) w prosty sposób można przekształcić w monitor NO_2 (forma wykrywana - czynna - NO_2):



Kolejnym więc celem było stwierdzenie czy geometria optymalna dla przypadku NO_2 pokrywa się z taką dla SO_2 .

S-1 P-22

JEDNOCZESNE WSTRZYKOWE OZNACZANIE AZOTANÓW
I AZOTYNÓW Z ZASTOSOWANIEM DETEKCJI
SPEKTROFOTOMETRYCZNEJ

Anatol KOJŁO, Ewa GORODKIEWICZ

Instytut Chemii Filii Uniwersytetu Warszawskiego

w Białymstoku

W badaniach przedstawionych w niniejszym komunikacie wykorzystano przepływowo-wstrzykowy układ pomiarowy oparty na reakcji azotynów z sulfanilamidem i N-(1-naftylo)-etylenodiaminą, w wyniku której powstaje barwnik dwuazowy, będący podstawą pomiarów spektrofotometrycznych. Jednoczesne oznaczanie azotanów i azotynów, w tym układzie, było możliwe dzięki zastosowaniu kolumny redukującej, wypełnionej opilkami kadmu, umieszczonej w zaworze wstrzykowym i stanowiącej część petli na próbkę. Przeprowadzone badania wykazały, że możliwe jest uzyskanie rozdzielania piku na część pochodzącą od sumy azotanów i azotynów (maksimum piku) oraz na część pochodzącą od azotynów (przebieg otrzymywany na rejestrowanym piku). Opracowana metoda pozwala na oznaczanie azotanów w zakresie stężeń 0-35 mg/l i azotynów w zakresie 0-10 mg/l z czułością około 22 próbek w ciągu godziny, przy precyzji oznaczeń nie przekraczającej 2%. W zoptymalizowanym układzie pomiarowym przeprowadzono szereg jednoczesnych oznaczeń azotanów i azotynów w próbkach wód naturalnych pochodzących z rzek województwa białostockiego.

S-1 P-23

WPLYW BROMKU LAURYLODIMETYLOBENZYL-
AMONIOWEGO NA SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ CHA-
RAKTERYSTYKĘ I STAŁE DYSOCJACJI FENYLOFLU-
ORONU

Krystyna KANIA i Franciszek BUHL
Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice

W pracy zbadano wpływ bromku laurylodimetyloben-
zyloamoniowego (ST) na stałe dysocjacji i własności spektro-
fotometryczne fenylofluoronu (PF). Stwierdzono, iż w obecności
badanej substancji powierzchniowo czynnej następuje zmiana
położenia i intensywności pasm absorpcji fenylofluoronu. Obec-
ność ST powoduje przesunięcie występowania poszczególnych
form fenylofluoronu w środowisko bardziej kwaśne. Wyznaczo-
no warunkowe stałe dysocjacji fenylofluoronu w obecności
sterinolu i stwierdzono występowanie zależności między stęże-
niem substancji powierzchniowo czynnej a stałymi dysocjacji
PF.

S-1 P-24

SPEKTROFOTOMETRYCZNA METODA OZNACZA-
NIA TYTANU ZA POMOCĄ FENYLOFLUORONU
I BROMKU LAURYLODIMETYLOBENZYL-
AMONIOWEGO

Krystyna KANIA i Franciszek BUHL
Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice

Tytan (IV) reaguje z 2,3,7-trihydroksy fenylofluoronom
w obecności bromku laurylodimetylobenzyloamoniowego two-
rząc rozpuszczalne w wodzie kompleksy:
pierwszy w zakresie pH 2 do 4 i pasmem absorpcji przy $\lambda = 610$
nm i drugi w zakresie pH 8 do 10 i pasmem absorpcji przy 590
nm. Ze względu na intensywność absorpcji kompleksu oraz
skłonność jonów Ti do hydrolizy do celów analitycznych
wybrano środowisko kwaśne. Wykorzystując reakcję tworzenia
fenylofluoronianu w obecności bromku laurylodimetylobenzylo-
amoniowego opracowano spektrofotometryczną metodę ozna-
czania tytanu. Zakres oznaczalności znajduje się w przedziale
0,04 do 0,32 $\mu\text{g Ti/ml}$. Molowy współczynnik absorpcji
 $\epsilon_{610} = 80.000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Opracowaną metodę zastosowa-
no do oznaczania Ti w stali o następującym składzie (w %). Ti
- 0,077 $\pm$ 0,008, Mn - 0,4, C - 0,1, Si - 0,50, S - 0,003, P - 0,02 i Cr
- 0,7. Wpływ matrycy usuwano używając kwasu askorbinowego
do redukcji żelaza.

PL P 500 347

S-1 P-25

SPEKTROFOTOMETRYCZNA METODA OZNACZA-
NIA Sc W DOŁOMICIE I SUPERFOSFACIE

G.KWAPULIŃSKA
Zakład Chemii Analitycznej U. Śląskiego w Katowicach

Sc tworzy z chromazuolem S i bromkiem benzylodimety-
lolauryloamoniowym intensywnie zabarwiony kompleks po-
trójny, maksymalnie absorbujący przy długości fali 610 nm.

Opracowano spektrofotometryczną metodę oznaczania
Sc, którą wykorzystano w analizie dołomitu i superfosfatu.

Sc będący mikroelementem tych nawozów wydzielono
ekstrakcyjnie tlenkiem mezytylu w obecności rodanku amonu
a następnie reekstrahowano do fazy wodnej 0,2 molowym HCl.

Opisana metoda jest prosta, czuła ($\epsilon = 1,1 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), szybka (≈ 40 min.) ekonomiczna (wykorzystująca tani
łatwo dostępny SPC prod. krajowej o nazwie handlowej
sterinol), precyzyjna ($S_r = 0,08$) pozwalająca oznaczać Sc rzędu
 $10^{-3}\%$.

S-1 P-26

ZASTOSOWANIE SPEKTROFOTOMETRII ATR IR DO
BADANIA PROCESÓW FIZYKOCHEMICZNYCH NA
POWIERZCHNI MINERAŁÓW

Krystyna RASZKA
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechniki Śląskiej w Gliwicach

W badaniach nad mechanizmem działania odczynników
flotacyjnych ważnym problemem jest identyfikacja związków
tworzących się na powierzchni minerału oraz poznanie mecha-
nizmu ich powstawania. Dobór optymalnych warunków flotacji
pozwala na uzyskanie maksymalnej wydajności flotacji, a po-
znanie mechanizmów procesów zachodzących na powierzchni
minerałów występujących obok siebie umożliwia takie sterowa-
nie procesem, aby rozdział tych minerałów był jak najbardziej
korzystny.

Przeprowadzono badania powierzchni minerałów, które
w złożach polskich rud tytanomagnetytowych występują obok
siebie (ilmenit i hercynit). Jako zbieracz zastosowano wodny
roztwór (emulsję) oleinianu sodu o różnych wartościach pH
i różnym czasie kontaktu minerału ze zbieraczem.

Badania prowadzono metodą spektrofotometrii całkowite-
go wewnętrznego odbicia ATR w podczerwieni z zastosowa-
niem wspomaganie komputerowego. Interpretacja uzyskanych
widm pozwala na identyfikację produktów powstających na
powierzchni. Natomiast rozważania na temat mechanizmu ich
tworzenia przeprowadza się na podstawie zmian widma, głów-
nie w obszarze asymetrycznych drgań grupy karbonylowej
- powstawania lub zanikania pasma, przesunięcia jego pozycji
oraz roszczępienia pasm lub zmiany szerokości i kształtu pików.

S-1 P-27

NOWE METODY OZNACZANIA ZWIĄZKÓW
POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH

Halina SIKORSKA-TOMICKA, Andrzej WOJTOWICZ
Politechnika Białostocka

Reakcję wanadu(V) z 4-(2-pirydyldazo)rezorcynolem i kationowymi związkami powierzchniowo czynnymi (ZPC) zastosowano do spektrofotometrycznego oznaczania bromku cetylotrimetyloamoniowego, bromku tetrabutylamoniowego i chloru cetylodimetylobnetyloamoniowego. Molowe współczynniki absorpcji wynoszą od $1,5 \cdot 10^3$ do $4,4 \cdot 10^3$ w zależności od stosowanego związku (ZPC), zakres oznaczania wynosi od 0 do 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Opracowaną metodę zastosowano do oznaczania SPC w wodach powierzchniowych, basenach kąpielowych i studniach. Błąd oznaczania nie przekracza 5,0%.

Na podstawie przeprowadzonych badań metodami spektrofotometrycznymi stwierdzono, że stosunki składników V:PAR:SPC = 1:1:1.

Do analizy anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych stosowano chromatograf HP 1050 Hewlett Packard, kolumnę Hypersil ODS C18 (125 x 5 nm), fazę ruchomą złożoną z wody i acetonitrylu. Skład acetonitrylu zmieniał się od 26% do 100% w ciągu 20 minut.

Do oznaczania alkilobenzenosulfonianów i etoksyloowanych alkilofenoli stosowano detektor spektrofotometryczny i piki zarejestrowane przy długości fali 222 nm.

S-1 P-29

OZNACZANIE FLUORU I OŁOWIU W WYBRANYCH
WARZYWACH UPRAWIANYCH W ZASIĘGU EMISJI
ZWIĄZKÓW TYCH PIERWIASTKÓW PRZEZ HUTĘ
SZKŁA GOSPODARCZEGO (HSG) „IRENA” W INO-
WROCŁAWIU

Sabina ZOMMER-URBAŃSKA,
Halina BOJAROWICZ, Irena KUCZYŃSKA
*Zakład Analityki Farmaceutycznej
Studium Farmaceutycznego CMKP w Bydgoszczy*

Metodami spektroskopowymi oznaczono zawartość fluoru i ołowiu w niektórych warzywach zebranych w 1990 roku z Pracowniczych Ogródków Działkowych (POD) „Transportowiec” odległych ok. 500 m od HSG „Irena” oraz z POD „Irena” położony w odległości ok. 2600 m od emitatorów huty. Rośliny uprawiane na terenie POD „Transportowiec” zawierają z reguły większe ilości fluoru i ołowiu w porównaniu z POD „Irena”. Przekroczenia normy zawartości fluoru wynoszącej 2,5 mg/kg świeżego produktu, występują w przypadku majeranku (6,86), naci pietruszki (4,79) i naci selera (4,21) z POD „Transportowiec” oraz POD „Irena” jedynie w przypadku majeranku (3,69) i naci pietruszki (2,99). Natomiast norma zawartości ołowiu (0,3 mg/kg świeżej masy) została przekroczona w przypadku wielu roślin. Największe ilości ołowiu zawierają: majeranek (6,17 i 1,25) - odpowiednio POD „Transportowiec” i POD „Irena”, naci pietruszki (1,54 i 1,16), naci selera (1,57 i 1,19), sałata (0,89 i 0,38). Otrzymane wyniki badań porównano z wynikami badań z ośmiu lat poprzednich. Wieloletnie nasze badania wskazują, że huty szkła winny posiadać pas ochronny, gdyż w pobliżu tych zakładów zarówno gleba jak i warzywa i owoce są skażone ołowiem i fluorem.

S-1 P-28

ZASTOSOWANIE KWASU FOSFOROWOLFRAMOWE-
GO DO OZNACZANIA KWASU MOCZOWEGO W WO-
DACH I ŚCIEKACH

Renata ŚWISŁOCKA, Halina SIKORSKA-TOMICKA,
Mariola SAMSONOWICZ
Politechnika Białostocka

Opracowano warunki oznaczania kwasu moczowego w wodach i ściekach z zastosowaniem kwasu fosforowolframowego. Stwierdzono, że zakres metody wynosi od 5,0 do 50,0 mg/dm³. Równanie krzywej wzorcowej ma postać:

$$y = 0,0405 x + 0,0123$$

Współczynnik korelacji jest bliski jedności (wynosi 0,9988), co świadczy, że zależność absorpcji od stężenia kwasu moczowego w omawianym zakresie stężeń jest liniowa. Przeprowadzono opracowaną metodą oznaczania kwasu moczowego w modelowych wodach wodociągowych, w wodach rzecznych, ściekach sanitarnych oraz gnojowicy.

Przeprowadzono ocenę statystyczną uzyskanych wyników. Porównano wyniki otrzymane metodą proponowaną z metodą normową fluorescencyjną. Należy nadmienić, że z zastosowaniem kwasu fosforowolframowego można oznaczać kwas moczowy obecny w wodach w dużym stężeniu i przy wielu substancjach współtowarzyszących, natomiast metoda fluorescencyjna może być wykorzystana do oznaczeń w wodach stosunkowo mało zanieczyszczonych i przy małych stężeniach kwasu moczowego.

S-1 P-30

PORÓWNANIE W WARUNKACH TERENOWYCH PO-
MIĘDZY METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ
OZNACZANIA DWUTLENKU AZOTU W POWIETRZU
Z UŻYCIEM PASYWNEGO SPOSOBU POBIERANIA
PRÓBEK A METODĄ CHEMILUMINESCENCYJNĄ

Dariusz KROCHMAL, Ludwik GÓRSKI
Politechnika Krakowska

Metoda oznaczania dwutlenku azotu z pasywnym pobieraniem próbek polega na ekspozycji w badanym powietrzu próbniaka o odpowiedniej konstrukcji. Dwutlenek azotu z powietrza dyfunduje do wnętrza próbniaka, gdzie jest pochłaniany w roztworze trietanolaminy. Masa zaabsorbowanego dwutlenku azotu, która jest proporcjonalna do jego stężenia w powietrzu, jest oznaczana w próbniku po ekspozycji metodą spektrofotometryczną. Do obliczenia wyniku końcowego oznaczania konieczna jest znajomość współczynnika empirycznego, który wyznacza się poprzez ekspozycję próbników w sztucznie wytwarzanych atmosferach o znanym stężeniu NO₂ lub przez porównanie z inną, dokładną metodą oznaczania dwutlenku azotu.

Porównania dokonano na przestrzeni całego roku. Stosowano 24-godzinną, tygodniową oraz miesięczną ekspozycję próbników. Określono dolną granicę oznaczalności metody oraz jej precyzję i dokładność. Badano wpływ temperatury i wilgotności powietrza na wynik oznaczania. Stwierdzono dobrą zgodność wyników terenowej kalibracji metody z przeprowadzoną wcześniej kalibracją laboratoryjną (tj. przy użyciu gazowych mieszanin wzorcowych). Zaobserwowano istotny wpływ światła słonecznego na wynik oznaczania. Wpływ ten można wyeliminować przez zastosowanie nieprzezroczystych próbników.

S-1 P-31

ANALIZA PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH METODĄ
PŁOMIENIOWEJ SPEKTROMETRII AA

E.GÓRECKA, H.BELLOK

Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa

Przedstawiono sposób oznaczania szeregu pierwiastków metodą płomieniowej AA w próbkach stałych (gleby, osady rzeczne, morskie i jeziorne, popioły węglowe) i w wodach. Oznaczano zawartość: Ca, Co, Cu, Cr, Cd, Fe, K, Li, Mo, Mn, Mg, Na, Ni, Pb, Sr, Ti, V i Zn.

Stosowano spektrometr absorpcji atomowej PU 9100 X (Unicam).

Stosowano płomień powietrze/acetylen oraz podtlenek azotu/acetylen.

Przyrząd kalibrowano na syntetyczne, wielopierwiastkowe roztwory wzorcowe.

Wszystkie roztwory obciążano matrycą, której skład zależał od sposobu przygotowania badanych próbek.

Do oceny uzyskanych wyników analitycznych stosowano odpowiednie standardy międzynarodowe.

S-1 P-32

ANALIZA PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH
METODĄ ICP

P.PASŁAWSKI, J.KUCHARZYK, Ł.JARON

M.LISZEWSKA

Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa

Opracowano metody wielopierwiastkowej, szybkiej analizy próbek środowiskowych metodą ICP.

Używano spektrometru równocześnie-sekwencyjnego ze wzbudzeniem plazmowym PV 8060 firmy Philips.

Oznaczano zawartości 26 pierwiastków w wodach podziemnych, wodach rzecznych, osadach aluwialnych, osadach morskich i w glebach.

Poprawność wykonywanych oznaczeń sprawdzano analizując atestowane materiały odniesienia: osady jeziorne LKSD-1 do 4, osad morski MESS1, gleby SO-4, SO-7, GXR-2 do 6, symulowane wody rzeczne SRW („Odra”, „Warta”, „Wisła”), naturalna woda rzeczna SLRS-2. Uzyskane wyniki potwierdzano badając te same próbki także innymi metodami (ASA, technika generowania wodorków - ASA, HPLC).

Przy pomocy opracowanych metod wykonano analizy około 4000 próbek wód („Monitoring wód podziemnych Polski” oraz „Mapa geochemiczna Górnego Śląska”) oraz około 3000 próbek osadów aluwialnych i gleb („Mapa geochemiczna Warszawy i okolic”).

S-1 P-33

METODY PRZYGOTOWANIA PRÓBEK
ŚRODOWISKOWYCH DO ANALIZY

E.GÓRECKA, K.HNATYSZAK, P.PASŁAWSKI

Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa

Analiza chemiczna próbek środowiskowych wymaga określenia zawartości metali występujących w formach mobilnych (uruchamialnych). Podstawowym problemem jest w tym przypadku przeprowadzenie próbki do roztworu. Zwykle stosuje się ekstrakcje różnymi kwasami, w różnych proporcjach.

Przedstawiono wyniki uzyskane dla naturalnych próbek osadów rzecznych, strumieniowych, jeziornych, morskich, gleb oraz próbek atestowanych po trawieniu kwasem solnym, azotowym w różnych stężeniach oraz mieszaniny tych kwasów w różnych proporcjach w aluminiowych blokach grzejnych oraz w piecu mikrofalowym (MDS-81D, CEM).

Wyniki trawień kwasowych porównano z rozkładem pełnym. Oznaczenia zawartości metali wykonano metodą płomieniowej absorpcji atomowej na spektrometrze PU 9100X.

S-1 P-34

ANALIZA PRÓBEK WÓD NATURALNYCH
DLA CELÓW OCHRONY ŚRODOWISKA

K.HNATYSZAK, P.PASŁAWSKI, A.CHABŁO,

A.KŁĘBEK, J.KUCHARZYK, Ł.JARON,

M.LISZEWSKA

Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa

Badania wód związane z monitoringiem środowiska wymagają wykonania w krótkim czasie analiz wielu próbek na zawartość szeregu składników.

Zastosowano spektrometrię ICP do oznaczania zawartości Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Pb, Cd, Ni, Cr, B, Fe, Li, Mn, Sr, Al, V, Co, As, Ag, Ba, Mo, Ti, Sc, Y, Be, Si, P oraz S (spektrometr PV 8060, Philips). Do oznaczania zawartości anionów zastosowano chromatograf HPLC z detektorem konduktometrycznym oraz detektorem UV (Waters).

Metody spektrofotometryczne zastosowano do oznaczania zawartości jonu amonowego oraz do kontrolnych oznaczeń zawartości azotanów, azotynów i fosforanów.

S-1 P-35

ANALIZA PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH Z UŻYCIEM
TECHNIKI GENERACJI WODORKÓW

Barbara KUDOWSKA

Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa

Opracowano procedurę oznaczenia arsenu w próbkach środowiskowych: glebach, osadzie rzecznych (wzorce amerykańskie), osadach jeziornych (wzorce kanadyjskie) i lotnym popiele węglowym (wzorec polski).

Analizy wykonano przy użyciu przystawki do ciągłej, przepływowej generacji wodorów PU 9360X i spektrometru AA PU 9100X (Unicam). Probki rozkładano w kuchence mikrofalowej MDS-81D (CEM) w środowisku wody królewskiej oraz kwasu azotowego (1+1). Oba sposoby rozkładu dały bardzo zbliżone wyniki. Wstępną redukcję As(V) do As(III) przeprowadzono przy użyciu jodku potasu w środowisku kwasu solnego. Jako odczynnik generujący wodorek arsenu stosowano borowodorek potasu.

Zgodność uzyskanych wyników z atestowanymi zawartościami arsenu wskazuje na użyteczność i poprawność proponowanej metody do oznaczania arsenu w tego typu próbkach środowiskowych.

S-1 P-36

BADANIA ANALITYCZNE BIOLOGICZNE
AKTYWNYCH KOPOLIMERÓW BEZWODNIKA
MALEINOWEGOI.BARANOWSKA, J.MAŚLIŃSKA-SOLICH,
R.BARANOWSKI, C.KUBIAK*Katedra Chemii Analitycznej i Ogólnej
Politechnika Śląska - Gliwice**Instytut Fizykochemii i Technologii Polimerów
Politechnika Śląska - Gliwice*

Opracowano metody spektrofotometryczne i chromatografii cienkowarstwowej do analizy kopolimerów bezwodnika maleinowego z pochodnymi cukrów, z terpenami i pochodnymi dioksanu.

Opracowane metody pozwalają na badanie czystości nowych kopolimerów i w przypadku stwierdzenia zanieczyszczeń ich jakościowe i ilościowe oznaczenie.

W metodzie TLC opracowano odpowiednie układy chromatograficzne, zarówno dla chromatografii adsorpcyjnej jak i podziałowej.

W spektrofotometrii wyznaczono widma w zakresie nadfioletu dla badanych związków, obliczano ϵ (a) i wykreślono pochodne. Ponadto opracowano oznaczanie i obliczanie zawartości dwóch lub trzech substancji obok siebie w mieszaninie kopolimeru i substancji wyjściowych do jego produkcji.

S-1 P-37

MODYFIKACJA KRZEMIONKI 3-(3-TRIMETOKSYSILILOPROPYLO)-PENTANODIONEM-2,4 DLA POTRZEB
CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

W.WASIAK, R.WAWRZYŃIAK

*Zakład Analizy Instrumentalnej, Wydział Chemii UAM,
Poznań*

Kontynuując badania nad wypełnieniami dla kompleksacyjnej chromatografii gazowej przeprowadzono syntezę wypełnienia ze związanym z krzemionką (Porasil C) 3-(3-trimetoksy-sililopropyl)-pentanodionem-2,4. Modyfikację prowadzono w bezwodnym ksylenie pod chłodnicą zwrotną, a nieprzereagowany silan usuwano na drodze ekstrakcji w aparacie Soxhleta ksyleniem i heksanem. Otrzymane wypełnienie (analiza elementarna: %C - 3,03, %H - 0,47) modyfikowano wiążąc poprzez grupę β -diketonianową chlorek miedzi(II) i palladu(II). Tak otrzymane wypełnienia poddano charakterystyce chromatograficznej stosując jako adsorbenty węglowodory i eter. Przeprowadzono także badania stabilności termicznej w.w. wypełnień, w wyniku których stwierdzono wysoką stabilność pozwalającą na pracę kolumny w temperaturach do 220°C. Wyznaczono współczynniki podziału k' i indeksy retencji I dla badanych adsorbatów. Opierając się na tych parametrach przygotowano szereg mieszanin, które poddano rozdzielowi uzyskując chromatogramy charakteryzujące się ostrymi i symetrycznymi pikami. W skład mieszanin wchodziły izomery, rozdział których świadczy o wysokiej selektywności badanych wypełnień.

S-1 P-38

CHEMICZNIE ZWIĄZANE Z SiO₂ ACETYLOACETONIANY W ANALIZIE WĘGLOWODORÓW
METODĄ GC

W. WASIAK, LOBST

*Zakład Analizy Instrumentalnej, Wydział Chemii
UAM, Poznań*

Przeprowadzone wcześniej badania wypełnień dla chromatografii gazowej z chemicznie związanymi z SiO₂ poprzez grupy difenylofosfinowe acetyloacetonianami miedzi(II) i niklu(II) wykazały wysoką selektywność i sprawność tego typu wypełnień w analizie węglowodorów. W celu określenia wpływu liganda acetyloacetonianowego na właściwości chromatograficzne tego typu wypełnień przeprowadzono syntezę wypełnień, w których te kompleksy wiążano z krzemionką poprzez silan z ugrupowaniem β -diketonianowym. Pozwoliło to na wiązanie metalu na drodze wymiany liganda β -diketonianowego z Cu(acac)₂ na taki sam ligand związany z nośnikiem. W celach porównawczych pomiary retencyjne dla szerokiej grupy adsorbatów przeprowadzono dla wypełnienia ze związanym metalem oraz dla wypełnienia z wolnymi grupami β -diketonianowymi. Stwierdzono wyraźne oddziaływanie specyficzne węglowodorów nienasyconych z obu badanymi wypełnieniami. Obecność metalu powodowała zmiany ilościowe w obserwowanych oddziaływaniach powodując ich wzrost. Przeprowadzono także szereg prób rozdziału mieszanin węglowodorów, których wyniki wykazały praktyczną przydatność wypełnień w analizie chromatograficznej.

S-1 P-39

ILOŚCIOWA ANALIZA PRODUKTÓW REAKCJI FISCHERA-TROPSCHA

*Stanisław LEDAKOWICZ, **Dragomir BUKUR
 *Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska
 **Texas A & M University, Department of Chemical Engineering

Głównymi produktami syntezy Fischera-Tropscha (F-T) są n-parafiny i 1-olefiny o budowie liniowej. Mogą także powstawać węglowodory rozgałęzione, olefiny z podwójnym wiązaniem wewnątrz łańcucha oraz alkohole, aldehydy, ketony, kwasy i estry.

Produkty reakcji (F-T) podzielono na cztery grupy, które analizowano w czterech chromatografach gazowych. Nieprzereagowane gazy H_2 , CO i gazowe węglowodory C_1-C_3 oraz CO_2 oznaczano w chromatografach Carle AGC-400 i Sigma 1B. Fazę wodną zawierającą głównie tlenowe pochodne węglodorów analizowano w chromatografie Sigma 1B, a zawartość wody oznaczano metodą Karla-Fischera. Ciekłą fazę organiczną (węglowodory C_4-C_{30} i alkohole C_4-C_{11}) rozpuszczano w CS_2 i wprowadzono do 30 m kwarcowej kolumny kapilarnej $0.1 \mu m$ DB (J&W Scientific) umieszczonej w chromatografie Sigma 1. Fazę stałą zawierającą głównie woski parafinowe do C_{60} rozpuszczono w CS_2 i analizowano w chromatografie Varian 3400 wyposażonym w detektor FID i kolumnę kwarcową $10 m \times 0.53 mm$ z $0.25 \mu m$ powłoką RSL-150 (Altech). Do gromadzenia danych i całkowania pola powierzchni pików zastosowano integratory Perkin Elmer Sigma 1B i Hewlett-Packard 3390.

Uzyskane wyniki przesyłano za pomocą modemów do minikomputera HP 9000, w którym dokonywano identyfikacji pików i ich dalszego opracowania za pomocą programów bilansowych i graficznych np. w postaci statystycznego rozkładu Schulz-Flory'ego.

S-1 P-41

OZNACZANIE CHLOROPOCHODNYCH ORGANICZNYCH W ŚCIEKACH Z WYTWÓRNI CHLORKU WINYLU

Eugeniusz MILCHERT, Jerzy MYSZKOWSKI,
 Waldemar PAŹDZIOCH
 Katedra Technologii Organicznej Politechniki Szczecińskiej

W czasie pracy kompleksu chlorku winylu, metodą dichloroetanową, powstają ścieki wodne, zawierające średnio; ppm:

1,2-dichloroetan	100 ÷ 1500
chloroform	2 ÷ 200
czterochlorek węgla	1 ÷ 30
perchloroetylen	0 ÷ 15
cis i trans- 1,2-dichloroetyleny po	0 ÷ 30
1,1,2-trichloroetylen	0 ÷ 40
chlorek winilidenu	0 ÷ 50
chlorek winylu	0 ÷ 5
1,1-dichloroetan	0 ÷ 10
chlorek etylu	0 ÷ 10
1,1,2-trichloroetan	0 ÷ 5

Oznaczenia prowadzono na aparacie GCHF 18.3. Stosowano kolumnę stalową $6m \times 4mm$, wypełnioną 10% OV 225 na Chromosorbie PAW 80+100 mesh. Pozostałe warunki: detektor FID, temperatura początkowa $60^\circ C$, końcowa $190^\circ C$, gradient $2^\circ/min$, gaz nośny N_2 $30 cm^3/min$.

S-1 P-40

OPRACOWANIE METODY ANALITYCZNEJ OZNACZANIA TEREFTALANU DIALILU

Milka ANTOSZCZYSZYN,
 Jadwiga ŻALIŃSKA-GAWROŃSKA
 Katedra Technologii Organicznej Politechniki Szczecińskiej

Tereftalan dialilu jest cennym monomerem do otrzymywania żywic i innych tworzyw o charakterze poliestrów. Są one odporne na działanie ciepła, wilgoci i innych czynników fizycznych i chemicznych.

Tereftalan dialilu otrzymywano w reakcji estryfikacji tereftalanu disodowego z chlorkiem alilu. W reakcji obok diestru kwasu tereftalowego tworzy się jego monestrem.

Opracowano warunki ilościowe oznaczenia tereftalanu dialilu metodą chromatografii gazowej. Tą samą metodą oznaczono surowce reakcji estryfikacji oraz stwierdzono obecność monoestru kwasu tereftalowego.

Metodę chromatograficzną opracowano w oparciu o wzorce zsyntetyzowane we własnym zakresie. Ich czystość stwierdzono następującymi metodami: chromatografii gazowej, NMR, IR, analizy elementarnej.

S-1 P-42

NOWE ENZYMATYCZNE METODY DETEKCJI I OZNACZANIA PRODUKTÓW HYDROLIZY ENZYMATYCZNEJ ACYLOWANYCH POCHODNYCH AMIN I AMINOKWASÓW

Joanna MASŁOWSKA, Urszula KUCHARSKA
 Instytut Podstaw Chemii Żywności, Politechnika Łódzka
 90-924 Łódź, ul. Stefanowskiego 4/10

Opracowano enzymatyczne metody wykrywania i oznaczania wybranych amin, aminokwasów i kwasów organicznych stanowiących produkty hydrolizy enzymatycznej acylowanych pochodnych amin i aminokwasów z udziałem acylazy I (EC 3.5.1.4.) i aminopeptydazy leucynowej (LAP), (EC 3.4.11.1).

W pracach doświadczalnych wykorzystano zjawisko inhibicji bądź aktywacji enzymów przez wybrane aminy, aminokwasy i kwasy organiczne. W opracowaniu metod oznaczania tych związków zastosowano dehydrogenazy: mleczanową, glutaminianową, aldehydową, izocytrynianową, oksydazę D-aminokwasową i peroksydazę. Wymienione enzymy zastosowano do detekcji i oznaczania wybranych amin, aminokwasów i kwasów organicznych na chromatogramach bibułowych lub cienkowarstwowych. Wyniki oznaczania tych związków metodami enzymatycznymi porównano z wynikami ich oznaczania metodami chemicznymi.

Stwierdzono, że opracowane metody są bardziej czułe w porównaniu do klasycznych metod chemicznych.

S-1 P-43

BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM NIEKTÓRYCH PÓLNATURALNYCH POLIMERÓW KOMPLEKSUJĄ- CYCH Z JONAMI METALI CIĘŻKICH DO ICH USUWA- NIA Z WÓD I ŚCIEKÓW

Tomasz NOWICKI, Joanna MASŁOWSKA
Instytut Podstaw Chemii Żywności, Politechnika Łódzka,
90-924 Łódź, ul. Stefanowskiego 4/10

Nasze zainteresowania badawcze dotyczą opracowania efektywnej i możliwej do zastosowania w kraju metody usuwania szkodliwych dla środowiska jonów metali ciężkich (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} i innych) z wód i ścieków przemysłowych. W tym celu skoncentrowaliśmy się na doborze odpowiedniego, silnie i selektywnie kompleksującego z jonami metali ciężkich polimeru przydatnego do usuwania ich z wodnego roztworu np. metodą ultrafiltracji. Do tych badań zastosowaliśmy metodę „Comp-UF”, polegającą na skojarzeniu procesu odwracalnego kompleksowania z następczym procesem ultrafiltracji przez membrany kapilarne w układzie laboratoryjnym. Jako polimery zastosowaliśmy pół-naturalne związki produkowane w kraju: karboksymetylocelulozę i chitozan (poli(2-deoxy-2-aminoglukozę) otrzymywany z chitiny pancerzy organizmów morskich. Wykazaliśmy że polimery te zatrzymują badane jony metali, przy czym ich efektywność jest znacznie wyższa w porównaniu do uprzednio badanych przez nas: dekstranu i alkochołu poliwinylowego.

S-1 P-45

METODY ANALITYCZNE STOSOWANE W OCENIE WYROBÓW KOSMETYCZNYCH PRZEZ KRAJE CZŁONKOWSKIE EWG

Bożenay KOSMACIŃSKA,
Zofia KLUKOWSKA-MAJEWSKA,
Wiesława WALISIEWICZ-NIEDBALSKA,
Aleksandra SZCZUCIŃSKA
Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego,
Warszawa

Niektóre Dyrektywy EWG dotyczą wyłącznie metod analitycznych, które są niezbędne do kontroli produktów kosmetycznych. Metody te mają na celu wykrycie obecności i oznaczenie ilościowe substancji szkodliwych dla zdrowia. Związki te mogą być dodawane do wyrobu celowo (określony maksymalny poziom dopuszczalny) lub mogą stanowić jego niepożądany składnik.

Do grupy pierwszej należą konserwanty, przeciwutleniacze, barwniki kosmetyczne i związki o działaniu aktywnym (np. zw. fluoru). Do grupy drugiej należą związki wprowadzone do wyrobu wraz z nieodpowiednią jakością surowcami, będące efektem rozkładu surowców lub nieprawidłowo przeprowadzonego procesu technologicznego.

S-1 P-44

OPTIMALIZACJA PARAMETRÓW OZNACZANIA FORMALDEHYDU WOBEC CYJANOWODORU METO- DĄ Z FENYLOHYDRAZYNĄ

Konrad JANIO,
Joanna RADWAŃSKA-DOCZEKALSKA
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej,
Politechnika Łódzka

Kontynuowano badania dotyczące możliwości oznaczania w atmosferze przemysłowej formaldehydu wobec HCN. Celem było dobranie optymalnych warunków oznaczania HCHO na stanowiskach pracy. Jednym z podstawowych problemów oznaczania formaldehydu wobec HCN zmodyfikowaną metodą z fenylohydrazyną jest ograniczony czas przechowywania próbek, co może być trudne do zrealizowania w praktyce. Podjęto badania dotyczące określenia wpływu czasu przechowywania próbek na wyniki oznaczeń formaldehydu wobec HCN przy różnych stosunkach wagowych tych związków. Ustalono, że próbki można przechowywać w mieszaninie oziębiającej do 6 h, licząc od momentu rozpoczęcia pobierania powietrza. Stwierdzono, że z dopuszczalnym błędem można oznaczać 4 µg formaldehydu w próbce w obecności 5 µg HCN. Dla wyższych zawartości HCHO tolerancja ta jest wyższa.

Wykonano analizę statystyczną uzyskanych wyników. Zaproponowano równanie ogólne w postaci:

$$x = 1,04 \bar{y} + 0,155$$

gdzie: x - poszukiwana zawartość formaldehydu w badanej próbce

$\bar{y}$ - średnia zawartość formaldehydu z czterech równoległych pomiarów.

S-1 P-46

NORMY I WYMAGANIA DOTYCZĄCE WYROBÓW KO- SMETYCZNYCH OBOWIĄZUJĄCE W POLSCE W PORÓWNIANIU Z DYREKTYWAMI EWG

Bożenna KOSMACIŃSKA,
Wiesława WALISIEWICZ-NIEDBALSKA,
Aleksandra SZCZUCIŃSKA
Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego,
Warszawa
Ewa KISS, Małgorzata MALANOWSKA
Państwowy Zakład Higieny, Warszawa

Wprowadzenie wyrobów kosmetycznych na rynek krajów należących do EWG jest normowane zaleceniami i nakazami zawartymi w Dyrektywie Rady 76/768/EEC wydanej w 1976 r. Do marca 1991 wydano dalszych 18 dokumentów które wносиły zmiany lub wprowadzały nowe dane do tej Dyrektywy.

15 artykułów i aneks I omawia podstawowe zagadnienia dotyczące zakresu pojęcia wyrób kosmetyczny oraz zasad wprowadzania na rynek tego typu produktów. Listy substancji, które mogą lub nie mogą być stosowane do produkcji kosmetyków podane są w 6 aneksach.

Polskie ustawodawstwo obowiązuje do dnia dzisiejszego dotyczące kosmetyków sięga okresu przedwojennego (Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z 22.III.1928 r. o dozorze nad artykułami żywności i przedmiotami użytku, Rozporządzenie Ministra Opieki Społecznej z 18.I.1939 o dozorze nad wyrobem i obiegiem środków kosmetycznych).

Rozszerzenie asortymentu kosmetyków, wprowadzenie nowych surowców, postęp naukowy w chemii, toksykologii i dermatologii, stowarzyszenie Polski z EWG stwarza konieczność unowocześnienia i wprowadzenia zmian w dotychczas obowiązujących przepisach.

S-1 P-47

BADANIA RÓWNOWAG KOMPLEKSOWANIA W UKŁADACH Cu(II), Pd(II)/AMINOKWAS, NUKLEOZYD, POLIAMINA

A.GĄSOWSKA, L. BOLEWSKI,
R. BREGIER, L. LOMOZIK

Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu

Praktycznie wszystkie reakcje w organizmach żywych katalizowane są enzymami, jednak chemizm rozpoznawania molekularnego enzym - substrat jak i dynamika kwasów nukleinowych (oddziaływanie poliamina - DNA, RNA) w komórkach nie jest jeszcze całkowicie wyjaśniony. Przedmiotem naszych badań są fragmenty takich właśnie układów biologicznych.

Stosując metody potencjometryczne (z komputerową analizą danych) oraz techniki strukturalne, badano następujące układy:

Cu(II)/kwas 2,3-diaminopropinowy/ 3-aza-1,6-diaminoheksan
Cu(II)/adenozyna/4-aza-1,8-diaminooktan

Pd(II)/kwas 2,3-diaminopropinowy/ 3-aza-1,6-diaminoheksan

Dla wszystkich układów określono skład połączeń kompleksowych, ich trwałość a na podstawie badań UV-VIS, ^1H NMR i ^{13}C NMR zaproponowano sposób koordynacji tych połączeń w badanych roztworach.

S-1 P-49

SYNTEZA I BADANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH DWURDZENIOWYCH ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH KOBALTU I ŻELAZA

Piotr JAGODZIŃSKI, Andrzej BUREWICZ

Zakład Dydaktyki Chemii, Wydział Chemii UAM Poznań

Synteza dwurdzeniowych związków kompleksowych jest procesem wieloetapowym, dającym jednak wyniki powtarzalne.

Przeprowadzono syntezę dwurdzeniowego związku kompleksowego żelaza i kobaltu u-cyjanopentacyjanopentaamino żelaza/III/kobaltu/III/.

Przeprowadzono badania pozwalające na ustalenie składu chemicznego i struktury związku kompleksowego. Wykonano analizę na zawartość Co i Fe oraz analizę elementarną na zawartość $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$.

Prace te są kontynuacją wcześniej prowadzonych badań nad syntezą i właściwościami fizycznymi dwurdzeniowego związku kompleksowego kobaltu u-cyjanopentacyjanopentaaminodikobaltu (III,II). Badano zmiany właściwości magnetycznych długości wiązań (2120 cm^{-1} -Co-CN, 2180 cm^{-1} -Co-NC-Co) po wprowadzeniu rdzenia Fe w miejsce atomu Co. Przeanalizowano również zmiany trwałości termicznej w nowo otrzymanym związku kompleksowym. W tym celu przeprowadzono badania spektrofotometryczne w podczerwieni, derywograficzne, pomiary podatności magnetycznej i badania rentgenowskie.

S-1 P-48

KOMPLEKSY Ag(I) Z 1-ALKILOWYMI POCHODNYMI 1,2,4-TRIAZOLU W ROZTWORZE WODNYM

Mieczysław GABRYSZEWSKI

Instytut Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej
25-020 Kielce

Metodą potencjometryczną wyznaczono krzywe tworzenia kompleksów Ag(I) z 1-metylo-1,2,4-triazolem, 1-etylo-1,2,4-triazolem oraz 1-propylo-1,2,4-triazolem w temperaturze 25°C , przy stałej mocy jonowej $0.5 (\text{KNO}_3)$. Stałe trwałości kompleksów obliczone zostały na podstawie krzywych tworzenia programem własnym VACUM.

Stwierdzono, że wyżej wymienione ligandy tworzą z Ag(I) kompleksy o trwałości zbliżonej do trwałości połączeń kompleksowych niepodstawionego 1,2,4-triazolu. Zachowana zostaje przy tym liczba koordynacyjna dwa, charakterystyczna dla akwokompleksu Ag(I).

Przedyskutowano wpływ podstawników alkilowych na trwałość kompleksów Ag(I) z alkilowymi pochodnymi 1,2,4-triazolu oraz na wzajemne zależności między stałymi tworzenia kompleksów AgL i AgL₂.

S-1 P-50

SYNTEZA WYBRANYCH ORGANICZNYCH KOMPLEKSÓW PALLADU (II)

Jacek MAJEWSKI

Instytut Chemii i Technologii Organicznej,

Politechnika Śląska, Gliwice

Danuta MATYSEK-MAJEWSKA

Katedra Chemii Analitycznej i Ogólnej

Politechnika Śląska, Gliwice

Dokonano syntezy organicznych kompleksów palladu /II/, stosowanych jako katalizatory reakcji winylowania związków aromatycznych. Bis /2,4-pentanodioniano/pallad /II/ otrzymano w reakcji Na_2PdCl_4 z 2,4-pentanodionem w wodnym roztworze. Otrzymany kompleks poddano reakcji z trifenylfosfiną, tributylfosfiną, pirydyną, benzyloaminą, dietyloaminą otrzymując kompleksy typu /1-acetylo-2-oksopropilo-/2,4-pentanodioniano-/ligand/pallad /II/.

Cyklopalladowane kompleksy iminowe otrzymane w reakcji octanu palladu /II/ z wybranymi podstawionymi benzylidenanilinami poddano reakcji z pirydyną i trifenylfosfiną, uzyskując acetato-/N-fenylformimidolo-4-R-fenyl-2-C₆H₄-N-/ligand/pallad /II/. Wyznaczono własności fizykochemiczne zsyntezowanych kompleksów.

S-1 P-51

BADANIA WŁASNOŚCI TERMICZNYCH WYPEŁNIONYCH
KOMPLEKSÓW PALLADU

Danuta MATYSEK-MAJEWSKA
Katedra Chemii Analitycznej i Ogólnej,
Politechnika Śląska, Gliwice
Jacek MAJEWSKI
Instytut Chemii i Technologii Organicznej
Politechnika Śląska, Gliwice

Przeprowadzono badania własności termicznych zsyntezowanych, wybranych, organicznych kompleksów palladu, w tym: $\text{Pd}/\text{acac}/_2$, $\text{Pd}/\text{acac}/_2\text{P}/\text{Pb}/_3$, $\text{Pd}/\text{acac}/_2\text{P}/\text{Bu}/_3$, $\text{Pd}/\text{acac}/_2$ /pirydyna/, $\text{Pd}/\text{acac}/_2$ /benzylamina/, $\text{Pd}/\text{acac}/_2$ /NHEt₂/. Ustalono temperatury zachodzących przemian oraz ich charakter. Wyznaczono temperatury topnienia kompleksów oraz temperatury ich rozkładu.

Na podstawie uzyskanych wyników uszeregowano badane kompleksy pod względem ich termicznej trwałości. W pracy posłużono się derywatografem Q 1000, prowadząc analizy w atmosferze powietrza, w zakresie temperatur 20-1000°C przy szybkościach grzania 2,5-10°/min dla próbek o masach 50-200 mg.

S-1 P-53

ZASTOSOWANIE ANALIZY FAKTOROWEJ W MODELOWANIU RÓWNOWAG KOMPLEKSOWANIA

Roman PASTEWSKI
Politechnika Gdańska, Katedra Chemii Fizycznej

Analiza faktorowa macierzy absorpcji zawierającej widma roztworów, w których ustalają się równowagi kompleksowania daje możliwość określenia liczby absorbujących indywidualów. Równocześnie wynikiem obliczeń są, nie posiadające sensu fizycznego, wektory własne tej macierzy. Podjęto próbę znalezienia algorytmu przekształcenia zbioru abstrakcyjnych wektorów własnych będących wynikiem dekompozycji macierzy absorpcji do zbiorów wektorów określających widma poszczególnych kompleksów oraz ich stężenia. Pozwala to na zaproponowanie modelu równowag ustalających się w badanym układzie, oraz na określenie przybliżonych wartości stałych trwałości występujących kompleksów. Informacje te są niezbędne przy próbie ilościowej charakterystyki badanych reakcji.

S-1 P-52

WPLYW MASY MOŁOWEJ OLIGOSACHARYDÓW
I PRODUKTÓW ICH ELEKTROUTLENIEŃ NA
ZDOLNOŚĆ KOMPLEKSOWANIA WODOROTLENKU
ŻELAZA(III)

Rajmund SOŁONIEWICZ i Barbara JANKIEWICZ
Instytut Chemii Ogólnej Politechniki, Łódź

W wyniku peptyzującego działania oligosacharydów, np. oligoizomaltozy, na $\beta\text{-FeO.OH}$ powstają zole, zawierające kompleksy polimolekularne. Efektywność peptyzowania osadu zależy od średniej masy molowej oligosacharydu. Wykazaliśmy, że stosunek molowy wodorotlenku żelaza przeprowadzonego w stan zolu i oligosacharydu rośnie w przybliżeniu prostoliniowo ze wzrostem jego średniej masy molowej. Stwierdziliśmy, że sole kwasów aldonowych, otrzymane przez elektrochemiczne utlenienie oligosacharydów (z udziałem jonów bromkowych jako mediatorów) wykazują wyraźnie podwyższony efekt dyspergowania żelu $\beta\text{-FeO.OH}$.

Wykonane badania wskazują, że w wiązaniu atomów żelaza z żelu wodorotlenku biorą udział - oprócz grupy końcowej oligosacharydu - także w znacznym stopniu znajdujące się w jego łańcuchu grupy wodorotlenkowe. ElektROUTLENIE grupy końcowej podwyższa zdolność dyspergującą oligosacharydu.

PLP500349

S-1 P-54

WYZNACZANIE STAŁYCH TRWAŁOŚCI KOMPLEKSÓW
RODANKOWYCH Pr i Sm METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

Paweł SADOWSKI, Marek MAJDAN
Wydział Chemii UMCS, 20-031 Lublin

Wyznaczono stałe trwałości par jonowych: $\text{Pr}(\text{SCN})_2^{2+}$, $\text{Pr}(\text{SCN})_2^+$, $\text{Sm}(\text{SCN})_2^{2+}$, $\text{Sm}(\text{SCN})_2^+$ w oparciu o zmianę intensywności pasm absorpcyjnych 444.2 nm i 401.6 nm dla Pr i Sm. Zaobserwowano zwiększenie intensywności tych pasm przy zwiększaniu stężenia jonów SCN^- . Przy wyliczaniu stałych trwałości wzięto pod uwagę zależność określającą absorbancję przy określonej długości fali jako sumę absorbancji molowych poszczególnych kompleksów istniejących w roztworze uzyskano następujące wartości stałych trwałości przy sile jonowej $I=4$:

$$\beta_{1(\text{Pr})}=0.3, \beta_{2(\text{Pr})}=0.2, \beta_{1(\text{Sm})}=0.25, \beta_{2(\text{Sm})}=0.06.$$

Nie zaobserwowano istotnego wpływu sily jonowej na wartość stałych trwałości.

S-1 P-55

BADANIA TRWAŁOŚCI ZWIĄZKÓW KOMPLEKSO- WYCH Co(II) Z KWASEM OCTOWYM, HYDROKSYOC- TOWYM, AMINOOCOTOWYM I IMIDAZOLEM W WODZIE

Ewa JOHN

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice

Metodą spektrofotometryczną wyznaczono stałe trwałości kompleksów Co(II) z pochodnymi kwasu octowego: kwasem hydroksooctowym (glikolowym) i kwasem aminooctowym (glicyną) oraz imidazolem w roztworze wodnym. Wykazano, że w układzie badanym powstają wyłącznie kompleksy jednorzędzeniowe, których ilość i trwałość zależą przede wszystkim od liczby i charakteru atomów donorowych ligandu. Kwas hydroksooctowy, aczkolwiek lepiej zdysocjowany od kwasu octowego daje możliwość dodatkowej koordynacji poprzez grupę -OH. Powstaje wówczas 5-członowy pierścień chelatowy zwiększający trwałość kompleksu. Glicyna podobnie jak większość aminokwasów zachowuje się jak ligand dwufunkcyjny, koordynując zarówno poprzez grupę aminową jak i karboksylową. W układzie tym powstają trzy związki kompleksowe łącznie wysycające sferę koordynacyjną kobaltu. Trwałość tych związków jest wielokrotnie wyższa od trwałości kompleksów octanowych i glikolanowych. Jedynym nie chelatującym spośród badanych ligandów jest imidazol dla którego stwierdzono powstawanie czterech kompleksów, w których wiązanie następuje przy udziale atomu N (3).

S-1 P-57

WPLYW KOMPLEKSOWANIA NA ZMIANY WŁAŚCI- WOŚCI KWASOWO-ZASADOWYCH IMIDAZOLU I HIS- TAMINY

Beata SIKORSKA, Eleonora DANILCZUK

Instytut Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika
w Toruniu

Metodą spektrofotometryczną w zakresie UV wyznaczono stałe kwasowe (pK_a) skompleksowanego imidazolu (ImH) i histaminy (hm) w mieszaninach kompleksach kobaltu III typu:

- $[Co(OO)_2(hm)]^{*+}$; gdzie: „OO” = acac⁻, mal²⁻, ox²⁻
- $[Co(OO)(hm)_2]^{*+}$; gdzie: „OO” = CO₃²⁻, mal²⁻, ox²⁻, acac⁻
- *cis*- $[Co(LL)_2(ImH)_2]^{*+}$; gdzie: „LL” = en, ox²⁻

Syntezę, charakterystykę spektroskopową oraz strukturę wymienionych jonów opublikowano we wcześniejszych pracach.

Wartości pK_a dla wolnego imidazolu i histaminy wynoszą odpowiednio 14,2 i 14,5. Dla wszystkich jonów zaobserwowano wzrost kwasowości ImH i hm względem wolnych ligandów o 2,7 do 4,0 jednostek pK_a w zależności od składu, struktury i ładunku jonu kompleksowego. Zwrócono uwagę na znaczny wpływ trans efektu na właściwości kwasowe skoordynowanego pierścienia imidazolowego.

Imidazol w kompleksach Co(III) jest silniejszym kwasem od histaminy.

S-1 P-56

TRWAŁOŚĆ KOMPLEKSÓW Co (II) Z POCHODNYMI KWASU OCTOWEGO W ROZPUSZCZALNIKACH MIE- SZANYCH

Ewa JOHN

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice

Celem pracy było wyznaczenie trwałości kompleksów Co(II) z kwasem octowym, hydroksooctowym, aminooctowym i imidazolem w środowisku woda-metanol (50%/50% V/V) i ustalenie w jaki sposób zmiana rozpuszczalnika wpływa na trwałość kompleksów. Skład i stałe trwałości wyznaczono spektrofotometryczną metodą roztworów odpowiadających sobie Bjerruma. Porównując trwałość badanych kompleksów w dwóch różnych środowiskach: roztworze wodnym i rozpuszczalniku woda-metanol stwierdzono, że wszystkie wyznaczone wartości stałych trwałości są wyraźnie wyższe w rozpuszczalniku mieszanym niż w wodzie. Biorąc pod uwagę własności chemiczne alkoholu metylowego, który można traktować jako podobny do wody przyjęto, że głównym czynnikiem decydującym o stałych protonowania badanych ligandów jest wartość stałej dielektrycznej D rozpuszczalnika determinująca jego „siłę jonizacyjną”. Jednakże interpretacja ilościowa zmian stałych równowagi wraz ze zmianą rozpuszczalnika jest problemem złożonym i zależy od szeregu oddziaływań typu: jon - jon, jon - dipol, dipol - dipol.

S-1 P-58

KONDUKTOMETRYCZNE BADANIA UKŁADÓW ZA- WIERAJĄCYCH TRÓJRDZENIOWE OXO-CENTRYCZ- NE KOMPLEKSY ŻELAZA III I CHROMU III

Zygmunt WARNKE, Grażyna WAWRZYŃIAK

Uniwersytet Gdański - Wydział Chemii

Dokonano syntezy trójrzedzeniowych kompleksów typu $[M_3O(RCOO)_6L_3]X$, gdzie: M-Fe(III), Cr(III), RCOO-anion kwasu octowego lub trójmetylooctowego, L-pirydyna, 4-pikolina, metanol, woda. X-anion: Cl⁻, NO₃⁻, FeCl₄⁻, ClO₄⁻.

Zbadano i potwierdzono skład w/w związków przez zastosowanie spektroskopii IR oraz analizy elementarnej.

Przeprowadzono badania przewodnictwa otrzymanych związków w DMSO, acetonitrylu i częściowo w metanolu. Uzyskane wyniki porównano z wynikami badań konduktometrycznych dla związków trójrzedzeniowych żelaza i chromu zawierających inne ligandy.

Stwierdzono, że rodzaj liganda wpływa na właściwości elektrolityczne soli kompleksowych.

Ponadto badania wykazały, że niezależnie od rodzaju liganda, kompleksy żelaza ulegają rozkładowi w środowisku metanolu. Kompleksy zaś chromu są trwałe w tym rozpuszczalniku.

Tak więc, badane przez nas związki kompleksowe, w rozcieńczonych roztworach rozpuszczalników niewodnych wykazują zróżnicowane oddziaływania z rozpuszczalnikiem.

S-1 P-59

WYKORZYSTANIE EFEKTU CHELATOWANIA W PROCESIE EKSTRAKCJI Cu(II) , Zn(II) i Cd(II)

Maria RZEPKA

Instytut Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej
25-020 Kielce

Zbadano proces ekstrakcji Cu(II) , Zn(II) i Cd(II) przy użyciu jako ekstrahentów 2-(2'-pirydyli)imidazolu i 2-metylo-4-azabenzimidazolu oraz rozpuszczalników organicznych (alkohol benzylový, alkohol izoamylowy). Wyznaczono wartości indywidualnych współczynników podziału P_s ekstrahujących się kompleksów. Wykazano, że niemal we wszystkich układach do fazy organicznej przechodzą dwa kompleksy zawierając w sferze koordynacyjnej dwie, trzy, a nawet cztery cząsteczki liganda organicznego.

Najwyższe wartości stałych podziału P_s otrzymano dla układu Cu(II) -2-(2'-pirydyli)imidazol - alkohol benzylový ($P_s = 50700$); gdy rozpuszczalnikiem był alkohol izoamylowy wartość P_s wynosi 2,4. Stosując jako ekstrahent 2-(2'-pirydyli)imidazol w alkoholu benzylovým można uzyskać 50% ekstrakcję miedzi(II) już przy pH 2,4. W przypadku 2-metylo-4-azabenzimidazolu wartość $\text{pH}_{1/2}$ wynosi 4,0.

Uzyskane wyniki potwierdzają duże zdolności ekstrakcyjne 2-(2'-pirydyli)imidazolu w stosunku do badanych metali dzięki możliwości tworzenia z tym ligandem bardzo trwałych, hydrofobowych połączeń chelatowych.

S-1 P-61

POTENCJOMETRYCZNE BADANIA BENZOESANU Fe(III)

Emilia ŁUGOWSKA

Politechnika Rzeszowska

Metodą miareczkowania potencjometrycznego badano skład i właściwości trudno rozpuszczalnych związków wytrącających się w zakresie pH 1-12 w roztworach wodnych zawierających siarczan żelazawy i benzoesan sodu w stężeniach od 0,001 do 0,05 mol/dm³. Tytrantem był roztwór NaOH. Wszystkie roztwory odpowietrzano przy pomocy argonu.

Stwierdzono wytrącanie się dwóch rodzajów trudno rozpuszczalnych związków.

Przy pH $\geq 3,2$ powstaje biały osad benzoesanu Fe(II) , w którym na jeden jon Fe(II) przypadają dwa jony benzoesanowe. Osad nie wytrąca się przy stężeniach $\text{Fe(II)} < 0,005$ mol/dm³. Benzoesan Fe(II) rozkłada się przy pH $\geq 5,5$.

Drugim trudno rozpuszczalnym związkiem jest wytrącający się przy pH $\geq 8,3$ wodorotlenek Fe(II) .

S-1 P-60

WPŁYW ETANOLU NA WŁASNOŚCI 1-FENYLO-3-METYLO-4-BENZOILO-5-PIRAZOLONU (HPMBP) I 8-HYDROKSYCHINOLINY (HOx) JAKO EKSTRAHENTÓWDanuta CZAKIS-SULIKOWSKA,
Anna MALINOWSKA i Natalia PUSTELNIK
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej,
Politechnika Łódzka

Praca jest kontynuacją badań dotyczących nowych układów ekstrakcyjnych mających znaczenie dla analityki i rozdzielania lantanowców. Obecnie wyznaczono niektóre stałe fizykochemiczne ligandów, które są niezbędne do interpretacji procesów ekstrakcji lantanowców z fazy wodno-etanolowej. Zbadano wpływ etanolu (EtOH) na stałe podziału (p) HPMBP i HOx w układach: $\text{HPMBP-H}_2\text{-EtOH-CCl}_4$ i $\text{HOx-H}_2\text{-O-EtOH-CHCl}_3$. Wyznaczono również stałe dysocjacji (K) kwasów HPMBP oraz HOx i H_2Ox w roztworach wodno-etanolowych metodą spektrofotometryczną.

Przy wzroście stężenia etanolu od 10 do 50% (V/V) wartości pK_{HPMBP} zmieniają się od 3,98 do 4,38 i pK_{HOx} od 9,93 do 10,76 a $\text{pK}_{\text{H}_2\text{Ox}}$ od 5,02 do 4,39 odpowiednio.

Wartości pHPMBP i pHOx wyznaczono w oparciu o spektrofotometryczne pomiary stężeń określonych form związków. Przy zmianie stężenia etanolu w fazie wodno-etanolowej od 10 do 50% (V/V) wartości $\text{logp}_{\text{HPMBP}}$ maleją od 3,10 do 1,67 a logp_{HOx} od 2,40 do 1,49. Stałe podziały pary jonowej $\text{H}_2\text{Ox}^+ \text{ClO}_4^-$ są niewielkie (np. $\text{logp}_{\text{H}_2\text{Ox}^+ \text{ClO}_4^-} = -1,40$ przy 30% (V/V) etanolu).

Kierunek zmian w/w stałych HPMBP i HOx ze wzrostem stężenia etanolu jest podobny jak w obecności metanolu.

S-1 P-62

BADANIA PODZIAŁU BENZOESANU ŻELAZA(III) W UKŁADACH OCTANU ETYLU - TOLUEN - WODA

Jan KALEMBKIEWICZ, Stanisław KOPACZ
Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny,
Politechnika Rzeszowska

Zbadano ekstrakcję żelaza(III) kwasem benzoesowym (HR) w układach dwufazowych typu toluen - octan etylu (B) - woda (H^+ , Na^+ , SO_4^{2-}). Stwierdzono, że ekstrakcja jonów żelaza(III) przebiega w zakresie pH 1,3 - 7. Wpływ HR oraz B na ekstrakcję Fe(III) obserwuje się dla pH < 3 , natomiast dla pH > 3 zachodzi ekstrakcja całkowita. Skład benzoesanu żelaza(III) oraz jego podział w układach kwas benzoesowy - toluen - octan etylu - woda (H^+ , Na^+ , SO_4^{2-}) określono z modelu równowagi pojedynczej i równowag wielokrotnych z wykorzystaniem zależności $\lg D = f(\text{pH}, \lg[\text{HR}]_\infty, \lg[\text{B}]_\infty, \lg c_{\text{M,w}})$. Stwierdzono w fazie organicznej kompleksy żelaza(III) o składzie FeR_3 oraz obecność solwatów kwasu benzoesowego (HR) z B o stosunku molowym 1:1. Określono mechanizm ekstrakcji oraz wyznaczono wartości odpowiednich stałych równowag.

S-1 P-63

BADANIA PODZIAŁU KWASU BENZOESOWEGO
W UKŁADACH n-ALKAN - WODA

S.KOPACZ, B.PAPCIAK, J.KALEMBKIEWICZ

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny
Politechnika Rzeszowska*

Zbadano podział i asocjację kwasu benzoowego HR w układzie n-alkan - woda, dla szeregu homologicznego węglowodorów C_6-C_{12} (z wyjątkiem C_{11}). Dla badanych układów dwufazowych wyznaczono wartości stałych podziału K_p kwasu benzoowego między fazę organiczną i wodną, oraz stałych dimeryzacji K_d kwasu w fazie organicznej. Określono zależność udziału procentowego poszczególnych form kwasu $\{HR_n, R_n^-, HR_n, (HR_n)_{2,n}\}$ w o -odpowiednio faza wodna i organiczna}, dla badanych układów dwufazowych od pH fazy wodnej. Wyznaczono zależności między stałą podziału i stałą dimeryzacji kwasu benzoowego, a parametrami fizykochemicznymi X badanych węglowodorów w postaci równań empirycznych typu: $K_p = A_1 \cdot X^2 + B_1 \cdot X + C_1$, oraz $K_d = A_2 \cdot X^2 + B_2 \cdot X + C_2$. Na podstawie tych równań oszacowano wartość stałej podziału K_p i dimeryzacji K_d dla układu n-undekan - woda.

S-1 P-64

RÓWNOWAGI JONOWE KOMPLEKSÓW Co(II), Ni(II)
I Cu(II) Z KWASEM KWERCETYNO-5'-SULFONOWYM
(QSA) W ROZTWORACH WODNYCH

B.BUJONEK

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny
Politechnika Rzeszowska*

Zbadano równowagi reakcji kompleksowania kwasu kwercetyno-5'-sulfonowego z jonami Co(II), Ni(II) i Cu(II) w roztworach wodnych, przy stałej mocy jonowej równej 0,1 ($NaClO_4$) i temperaturze 20°C. Badania prowadzono metodą potencjometryczną w zakresie pH 2-4 dla jonów Cu(II) i w zakresie pH 5-6 dla jonów Co(II) i Ni(II). Na podstawie przebiegu krzywych tworzenia badanych kompleksów stwierdzono, że QSA tworzy z jonami Co(II), Ni(II) i Cu(II) kompleksy jednorodniowe o składzie ML i ML_2 . Wartości stałych trwałości badanych kompleksów wyznaczone obliczeniową metodą relaksacji wynosiły dla Co(II): $\log \beta_1 = 3,99$, $\log \beta_2 = 7,29$; dla Ni(II): $\log \beta_1 = 4,34$, $\log \beta_2 = 8,20$; dla Cu(II): $\log \beta_1 = 7,11$, $\log \beta_2 = 13,44$. Na podstawie wartości stałych protonowania liganda oraz stałych trwałości badanych kompleksów wykreślono zależności $\alpha_n = f(\log[L])$ oraz $\alpha_n = f(pH)$ (α_n jest ułamkiem całkowitej ilości jonów metalu związanych przez n ligandów). Na podstawie wykresów podziału badanych układów określono warunki całkowitego związania jonów odpowiedniego metalu w kompleks.

S-1 P-65

EKSTRAKCJA JONÓW Cu(II) W TRÓJFAZOWYCH
UKŁADACH CHLORKOWYCH

C.HENECZKOWSKA

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny
Politechnika Rzeszowska*

W pracy przeprowadzono badania ekstrakcji jonów Cu(II) w układzie toluen - alkohol n-amylov - HCl - H_2O - $CuCl_2$. Stwierdzono, że w stanie równowagi w badanym układzie tworzą się układy jedno- i trójfazowe. Określono warunki tworzenia się trzech faz oraz wyznaczono współczynniki podziału jonów Cu(II) dla układów dwu- i trójfazowych. Opisano mechanizm ekstrakcji jonów Cu(II) w badanych układach.

Stwierdzono, że utworzenie trzeciej fazy o niewielkiej objętości powoduje w niej znaczny wzrost stężenia jonów miedzi(II) w porównaniu do ich stężenia w roztworze wyjściowym. Można więc przypuszczać, że zjawisko rozwarstwienia fazy organicznej można wykorzystać do zagęszczania niektórych jonów metali.

S-1 P-66

WYDZIELANIE KADMU(II) W UKŁADACH Z HPMBP

J.KALEMBKIEWICZ¹⁾, SIGIT²⁾, J.P.BRUNETTE²⁾,
M.J.F.LEROY²⁾¹⁾ *Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny,
Politechnika Rzeszowska, Polska*²⁾ *Laboratoire de Chimie Minerale, Ecole Europeenne des
Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg,
Francja*

Zbadano wydzielanie jonów kadmu(II) w złożonych układach dwufazowych zawierających pirazolon (HPMBP) i n-dodecyloaminę w toluenie w zależności od charakteru fazy wodnej (H^+ , Na^+ , X), X = SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- . Stwierdzono ekstrakcję synergetyczną jonów kadmu(II) w badanych układach. W przypadku zastosowania do ekstrakcji układów azotanowych i nadchloranowych stwierdzono w fazie organicznej obecność emulsji wywołującej dodatkowy wpływ na proces ekstrakcji („synergizm w synergizmie”). Tworzenie się emulsji w badanych układach zależy od rodzaju anionu kwasu nieorganicznego, pH fazy wodnej, stężenia aminy(Q) oraz stosunku stężenia aminy do metalu. Określono mechanizm wydzielania kadmu(II) w badanych układach, wielkość efektu synergetycznego oraz stałe równowag.

S-1 P-67

ANALIZA SKŁADU MIESZANIN POREAKCYJNYCH
(HYDROKSYMETYLO)MELAMINA - OKSIRAN METO-
DĄ $^1\text{H-NMR}$

Jacek LUBCZAK, Jerzy DULIBAN
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska

Analiza widm $^1\text{H-NMR}$ mieszanin poreakcyjnych otrzymywanych w reakcji różnych hydroksymetylowych pochodnych melaminy z oksiranami pozwala obliczyć ilość nieprzereagowanych grup hydroksymetylowych i aminowych w zależności od wyjściowego stosunku molowego reagentów i rodzaju (hydroksymetylo)melaminy i oksiranu. Metoda ta nadaje się szczególnie do oznaczania nieprzereagowanych grup aminowych pierwszo- i drugorzędowych, bowiem analiza chemiczna wspomnianych grup w tych warunkach jest trudna i obciążona dużym błędem. W wypadku prowadzenia reakcji w środowisku wodnym metoda pozwala na oznaczenie obecności ubocznego produktu reakcji oksiranu z wodą (odpowiedniego glikolu).

S-1 P-69

BADANIA TERMOGRAWIMETRYCZNE KOMPLEKSÓW CuCl_2 Z NIEKTÓRYMI FENYLOPIRAZOLAMI

Marian M. STRAWIAK
Instytut Chemii, Akademia Medyczna, Łódź

Otrzymano i poddano badaniom termograwimetrycznym kompleksy CuCl_2 z następującymi fenylopirazolami: 1-fenylopirazolem (NFP); 3(5)-fenylopirazolem (FP) oraz 3,5-difenylopirazolem (DFP). Otrzymano 5 krystalicznych kompleksów o składach: Cu(NFP)Cl_2 ; $\text{Cu(NFP)}_2\text{Cl}_2$; $\text{Cu(FP)}_2\text{Cl}_2$; $\text{Cu(FP)}_4\text{Cl}_2$ oraz $\text{Cu(DFP)}_2\text{Cl}_2$. Temperatury początku rozkładu oraz końcowe jego produkty przedstawił w tabeli.

Kompleks	t_p	Pr. końcowy
Cu(NFP)Cl_2	$> 190^\circ\text{C}$	CuCl
$\text{Cu(NFP)}_2\text{Cl}_2$	$> 90^\circ\text{C}$	CuCl
$\text{Cu(FP)}_2\text{Cl}_2$	$> 160^\circ\text{C}$	CuCl
$\text{Cu(FP)}_4\text{Cl}_2$	$> 170^\circ\text{C}$	CuCl
$\text{Cu(DFP)}_2\text{Cl}_2$	$> 195^\circ\text{C}$	Cu

Kompleksy monofenylopirazoli rozkładają się według podobnego mechanizmu. Rozkład kompleksu difenylopirazolu zachodzi z utworzeniem anionowego kompleksu CuDFP , który następnie rozkłada się do wolnej miedzi.

S-1 P-68

ROZPUSZCZALNOŚĆ WĘGLOWODORÓW C_3 W CIECZACH KRIOGENICZNYCH

Elżbieta SZCZEPANIEC-CIEĆCIAK,
Małgorzata KRZECZKOWSKA, Lucyna ULMAN*,
Krzysztof NAGRABA*
Zespół Kriogeniczny, Wydział Chemii UJ, Kraków
*Środowiskowe Laboratorium Analiz Fizykochemicznych
i Badań Strukturalnych UJ, Kraków

Zbadano rozpuszczalność pentanu w ciekłym azocie w temperaturze 77 K. Do badań zastosowano metodę filtracyjną w połączeniu ze wzbogacaniem przesączu w oznaczany składnik. Analizy wykonano metodą chromatografii gazowej.

Wynik oznaczeń porównano z wartościami obliczonymi na podstawie teorii roztworów regularnych.

Podano korelację między rozpuszczalnością zestalonych węglowodorów C_3 (pentan, 2-metylobutan, 2,2-dimetylopropan, cyklopentan, 1-penten, 2-penten) w cieczach kriogenicznych a fizykochemicznymi właściwościami substancji rozpuszczonych.

S-1 P-70

BADANIA OSADÓW OTRZYMANYCH W WODNYCH
ROZTWORACH SOLI MAGNEZU I GLINU W OBECNOŚCI
KWASU ORTOFOSFOROWEGO I JONÓW SODU

Michał Henryk UMBREIT
Katedra i Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Akademii Medycznej w Poznaniu

Analizowano skład chemiczny i właściwości antacidowe osadów otrzymanych z wodnych roztworów: siarczanów i azotanów magnezu i glinu oraz ich mieszanin łączonych w stosunkach stechiometrycznych z H_3PO_4 , neutralizując środowisko reakcji do pH 6,0 za pomocą roztworu NaOH lub $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ in subst., osady dojrzewały 24h, były prze-mywane i suszone 15 dni w temp. 20°C .

Badania fizykochemiczne wykazały że osady wytrącone NaOH wykazują większy ciężar nasypowy aniżeli próbki węglanowe. Hydratacja próbek zależna jest od substratów użytych do ich wytrącania.

Oznaczono w próbkach zawartość Al^{3+} , Mg^{2+} i Na^+ wskazuje że mimo użycia Al^{3+} jako substratu do otrzymywania osadów, jon ten nie został zinkorporowany do utworzonych fosforanów magnezu co potwierdziło teorię Fersmana dotyczącą diadochii heterowalencyjnej.

Stwierdzono że osady nie wykazują istotnych różnic w IR za wyjątkiem próbki otrzymanej z układu $\text{Mg(NO}_3)_2\text{-Al(OH)}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NaOH}$ w której wydzielono dwa rodzaje kryształów: drobne kryształy fosforanu magnezu i duże kilkunastocentymetrowe monokryształy odpowiadające strukturze fosforanudisodowego.

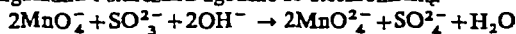
Otrzymane próbki w zróżnicowany sposób zobojętniały HCl co związane jest z zawartością jonów Mg^{2+} w badanych osadach.

S-1 P-71

MECHANIZM REAKCJI REDUKCJI NADMANGANIANU SIARCZYNEM W ŚRODOWISKU ZASADOWYM

Teresa ERNST, Maria CYFERT, Michał WILGOCKI
Instytut Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Zbadano kinetykę redukcji nadmanganianu siarczynem w środowisku zasadowym w zakresie pH 10-12 stosując bufor: KH_2PO_4 - NaOH . Pomiary prowadzono metodą zatrzymanego przepływu mierząc znikanie nadmanganianu przy 520 nm, jak również powstawanie manganianu przy 603 nm. W środowisku alkalicznym reakcja przebiega ilościowo do manganianu i siarczynu zgodnie ze stochiometrią:



Stwierdzono, że rząd reakcji przy stałym stężeniu OH^- jest równy 2 a rzędy w odniesieniu do nadmanganianu i siarczynu są równe jeden. Stwierdzono również, że ze wzrostem stężenia OH^- szybkość reakcji wzrasta, a wykres k_{obs} od $[\text{OH}^-]$ daje prostą nie przechodzącą przez początek układu. Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono równanie szybkości:

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = (k_1 + k_2[\text{OH}^-])[\text{MnO}_4^-][\text{SO}_3^{2-}]$$

gdzie: $k_1 + k_2[\text{OH}^-] = k_{\text{obs}}$. W temp. 30°C $k_1 = 12.39 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_2 = 5.13 \times 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Równanie szybkości wskazuje, że redukcja nadmanganianu siarczynem zachodzi dwoma drogami z udziałem i bez udziału OH^- . Zaproponowano pełny mechanizm badanej reakcji.

S-1 P-72

REAKCJA REDUKCJI Cr(VI) SIARCZYNEM W ŚRODOWISKU KWAŚNYM

Mirosław WAWRZEŃCZYK, Maria CYFERT
Instytut Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Reakcję redukcji Cr(VI) siarczynem badano w roztworach kwasu nadchlorowego w granicach stężeń od 0.007 M do 0.07 M. Pomiary prowadzono w warunkach pseudopierwszorzędowych metodą „stopped-flow”. Obserwowane zmiany szybkości reakcji w zależności od stężenia jonów wodorowych zebrano w tabeli. Stężenie początkowe dwuchromianu wynosiło $4.26 \times 10^{-4} \text{ M}$.

$[\text{H}^+]$	$[\text{SO}_3^{2-}]$	k	$k/[\text{SO}_3^{2-}]^2$
(M)	(M)	(s ⁻¹)	(M ⁻² s ⁻¹)
0.007	0.0024	0.34	0.59×10^5
0.0175	0.006	4.2	1.17×10^5
0.025	0.017	43.5	1.51×10^5
0.030	0.017	51.5	1.78×10^5
0.035	0.017	61.4	2.12×10^5
0.040	0.017	68.2	2.36×10^5
0.070	0.024	202.0	3.44×10^5

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono następujące równanie kinetyczne:

$$-d[\text{Cr(VI)}]/dt = (k_0 + k_1[\text{H}^+])[\text{Cr(VI)}][\text{S(IV)}]^2$$

Wartości k_0 i k_1 wyznaczone graficznie na podstawie prostoliniowej zależności $k/[\text{SO}_3^{2-}]^2$ wynoszą odpowiednio: $2.5 \times 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ i $4.9 \times 10^6 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$ w temperaturze 20°C.

S-1 P-73

KATALIZA UJEMNA W REAKCJI UTLENIANIA FERROINY NADJODANEM

M.CYFERT, B.ŁATKO, M.WAWRZEŃCZYK
Instytut Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Badania kinetyki reakcji utleniania ferroiny $[\text{Fe(o-fen)}]^{2+}$ / prowadzono w środowisku obojętnym. Pomiary kinetyczne prowadzono na fotometrze SPEKOL 11 przy $\lambda = 510 \text{ nm}$. Stwierdzono, że produktami reakcji są jodan i dimer Fe(III) z o-fenantroliną. Krzywe doświadczalne przy równomolowych stężeniach substratów jak i przy nadmiarze nadjodanu miały kształt autokatalityczny i spełniały półtorarzędowe równanie: $dx/dt = k'(a_0 - x)\sqrt{x}$; gdzie a_0 - początkowe stężenie ferroiny, x - stężenie ferroiny, która uległa przemianom w czasie t .

Dodanie do środowiska reakcji jodanu, czyli produktu reakcji powodowało spowolnienie szybkości procesu oraz zanik autokatalizy. Przy dostatecznie dużym stężeniu jodanu następowało obniżenie rzędu reakcji do jedności. Wpływ inhibującego działania IO_3^- przedstawia tabela.

$[\text{IO}_3^-]$	$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$	k_{obs}
—	—	$(1.98 \pm 0.04) \times 10^{-1} \text{ M}^{-1/2}\text{s}^{-1}$
—	0.2 M	$(4.62 \pm 0.09) \times 10^{-1} \text{ M}^{-1/2}\text{s}^{-1}$
$5 \times 10^{-5} \text{ M}$	0.2 M	$(1.61 \pm 0.04) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$5 \times 10^{-4} \text{ M}$	0.2 M	$(1.41 \pm 0.03) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$5 \times 10^{-3} \text{ M}$	—	$(1.86 \pm 0.05) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

S-1 P-74

SYNTEZA I ROZKŁAD TERMICZNY MIESZANYCH WĘGLANÓW WAPNIA I STRONTU

Irena GORZKOWSKA
Zakład Chemii Ogólnej
Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Przeprowadzono syntezę mieszanek węglanów wapnia i strontu w temperaturze pokojowej i 80°C zmieniając stosunki objętościowe roztworów soli wapnia i strontu tak aby zawartość wapnia i strontu w wytrącanym węglanie zmieniała się co 10% molowych. Reakcje wykonywano przy użyciu przepływowego reaktora zbiornikowego typu Rushtona wyposażonego w mieszadło turbinowe.

Próbki mieszanek węglanów poddano jakościowej rentgenostrukturalnej analizie fazowej w celu identyfikacji utworzonych faz węglanowych. Otrzymane wyniki dla mieszanek węglanów zsyntetyzowanych w temperaturze pokojowej wskazują, że wraz ze wzrostem zawartości jonów strontu zmniejsza się zawartość kalcytu w wytrąconych próbkach, natomiast zwiększa się zawartość węglanów o strukturze rombowej - aragonitu i stroncjanitu. Przy molowej zawartości strontu wyższej od 50% rentgenowska analiza fazowa wykazała jedynie obecność fazy węglanowej o strukturze rombowej. Przy niskiej zawartości strontu od 0% do 20% molowych - na dyfraktogramach obserwuje się obecność refleksów charakterystycznych dla walerytu. Dla węglanu o wzorze $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CO}_3$ waleryt jest fazą dominującą w otrzymanej próbce. Przy dalszym zwiększaniu zawartości strontu faza ta zupełnie zanika.

S-1 P-75

SYNTEZA STRUKTURY APATYTOWEJ W UKŁADZIE



Irena GORZKOWSKA, Remigiusz RUDNICKI

Zakład Chemii Ogólnej

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Przeprowadzono badania nad syntezą fluoroapatytu wapnia w układzie $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{CaCO}_3 - \text{CaF}_2$. W układzie tym struktura apatytowa może tworzyć się w wyniku reakcji: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaF}_2$, $\text{CaCO}_3 + \text{POF}_3$, $\text{CaO} + \text{POF}_3$ oraz $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaF}_2$. Szereg procesów chemicznych jak i fizycznych, które towarzyszą powstawaniu fluoroapatytu wapnia w wymienionych układach dwuskładnikowych oraz znaczny wpływ warunków prowadzenia reakcji na ich przebieg są przyczyną występowania w literaturze różnych poglądów co do kolejności i stechiometrii reakcji pośrednich czy zakresu temperatury, w którym powstaje struktura apatytowa. Otrzymane wyniki badań wskazują, że nie można wyciągać poprawnych wniosków dotyczących przebiegu reakcji w układzie trójskładnikowym na podstawie badań układów dwuskładnikowych. Dopiero wykonanie serii doświadczeń w omawianym układzie trójskładnikowym, przy zastosowaniu mieszanin o różnych składach molowych reagentów, pozwoliło na wyjaśnienie procesów zachodzących podczas syntezy fluoroapatytu wapnia, a jednocześnie - luminoforu typu halofosforanu wapnia, jednego z najważniejszych materiałów luminescencyjnych stosowanego w technice oświetleniowej.

S-1 P-77

TLENKI ANTYMONU I TLENKI CHROMU JAKO CZYNNIKI KONDENSUJĄCE JEDNOFOSFORAN TRÓJSODOWY

Beata PISARSKA, Remigiusz RUDNICKI

Zakład Chemii Ogólnej

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska

Przedstawione wyniki badań dotyczą przebiegu reakcji w fazie stałej pomiędzy:

- Na_3PO_4 i Sb_2O_3 lub Sb_2O_4 użytymi w następujących stosunkach molowych: 2:5, 2:3, 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1;
- Na_3PO_4 i Cr_2O_3 użytymi w następujących stosunkach molowych: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:1, 3:1, 4:1;

Reakcje prowadzono w atmosferze powietrza lub azotu, zarówno w warunkach nieizotermicznych przy wykorzystaniu analizy termicznej (TG, DTG, DTA), jak i w warunkach izotermicznych.

Produkty reakcji zidentyfikowano stosując rentgenowską analizę fazową, analizę absorpcyjną w zakresie podczerwieni, chromatografię bibulową jednokierunkową wstępującą oraz klasyczną analizę jakościową.

W badanych układach kondensacja jednofosforanu trójsodowego zachodzi jedynie do $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Natomiast w zależności od stosunku molowego reagentów i warunków reakcji otrzymano w przypadku:

- odpowiednie antymoniiany, antymoniny oraz „ Sb_2O_5 ”;
- dwuchromian lub chrominy.

S-1 P-76

TERMICZNY ROZKŁAD BROMKU FOSFONITRYLU

Jacek KOŚCIELNY, Remigiusz RUDNICKI

Zakład Chemii Ogólnej

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska

Do badania termicznej dysocjacji (prowadzonej w atmosferze azotu i powietrza, przy ciągłym wzroście temperatury oraz w warunkach izotermicznych) stosowano preparat otrzymany w wyniku reakcji pomiędzy tribromkiem fosforu, bromem i bromkiem amonu, w temperaturze 145°C , zawierający około 92% wag. bromku trifosfonitrylu (NPBr_2)₃ oraz około 8% wag. bromku tetrafosfonitrylu (NPBr_2)₄.

Podczas wykonywania analizy termicznej preparatu prowadzonej w warunkach dynamicznych ubytek masy w zakresie temperatur $175-800^\circ\text{C}$ wynosił około 78% wag. i związany był z ubytkiem bromu. Pozostałość, której odpowiadał wzór $(\text{NP})_x$, w wyższej temperaturze ulegała rozkładowi, w wyniku którego wydzielaly się pary fosforu i powstawał stały amorficzny P_3N_5 .

Podczas prowadzenia analizy termicznej w warunkach izotermicznych, w atmosferze powietrza, w cienkiej warstwie, w zakresie temperatur $130-190^\circ\text{C}$, to jest poniżej temperatury topnienia bromku trifosfonitrylu wynoszącej 192°C , obserwowano przebiegającą z różną szybkością sublimację tego związku. Otrzymany sublimat, jak wykazały badania ^{31}P -NMR, stanowił spektralnie czysty (^{31}P -NMR) preparat $(\text{NPBr}_2)_3$.

S-1 P-78

WŁASNOŚCI KWASOWO-ZASADOWE POCHODNYCH FENOTIAZYN

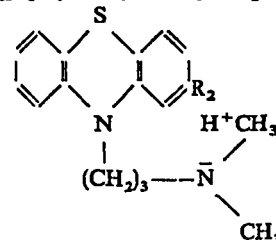
Ewa BEDNARKIEWICZ, Maria PIEKUTOWSKA

i Ewa LASKOWSKA

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

Filii Uniwersytetu Warszawskiego

Pochodne fenotiazyny (PF) wykazują różnorodną aktywność biologiczną w zależności od podstawników R_2 i R_{10} w szkieletie fenotiazynowym. Budowę kationu chloropromazy ny przedstawia następujący wzór, w którym $\text{R}_2 = \text{Cl}$:



Rozpuszczalność różnych PF w płynach ustrojowych zależy od reakcji protonowania azotu trzeciorzędowej aminy w podstawniku R_{10} , co ma niewątpliwie znaczenie farmakologiczne. Wykonano miareczkowanie alkalimetryczne z detekcją pehametryczną pięciu pochodnych różniących się podstawnikiem R_2 .

Kwasowość PF określano w równowadze z osadem wolnej aminy jako iloraz: $[\text{H}^+]/[\text{HPF}^+]$. Stwierdzono wyraźny wzrost kwasowości, związany z własnościami elektrofilowymi podstawnika R_2 . Efekt ten może być wyjaśniony powstawaniem wiązania wodorowego wewnątrzcząsteczkowego.

S-1 P-79

PARAMETRY KINETYCZNE DYSOCJACJI
[Co(NH₃)₆]₂(C₂O₄)₃·4H₂O WYZNACZANE METODAMI
ANALIZY TERMICZNEJ

Ewa INGIER-STOCKA
*Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej*

Rozkład termiczny $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ badano konwencjonalnymi metodami analizy termicznej (TA) tj. izotermiczną i nieizotermiczną oraz quasiizotermiczną, którą można zaliczyć do propagowanych obecnie metod CRTA.

Obliczono parametry kinetyczne poszczególnych stadiów dysocjacji w/w związku korzystając z rejestrowanych krzywych DTA, TG i Q-TG.

Otrzymane wyniki ilustrują wpływ stosowanej metody pomiarowej TA na wartości wyznaczanych parametrów kinetycznych i mogą być przydatne do rozważań dotyczących realności tych parametrów wyznaczanych dla rozkładu fazy stałej różnymi metodami TA.

S-1 P-81

PORÓWNANIE DWÓCH METOD BADANIA TRWAŁOŚCI BŁON OKSYETYLENOWANYCH ALKOHOLI

Maria Krystyna PAWLAK
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
Politechnika Poznańska

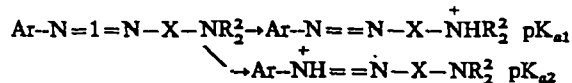
Oksyetylenowane alkohole adsorbują się nieodwracalnie na rtęci, tworząc trwałe błony na powierzchni elektrody rtęciowej. Błony otrzymywano przez zażyczenie adsorbującej się substancji z jej roztworu w siarczanieowym elektrolicie podstawowym, przy określonym potencjale i czasie. Następnie, po wymianie roztworu na czysty elektrolit podstawowy, oceniano trwałość utworzonych błon dwoma metodami. Pierwsza metoda polegała na wielokrotnym rejestrowaniu ujemnego piktu tensammetrycznego po jednym cyklu zażyczenia. W drugiej metodzie mierzono prąd zmienny w czasie, przy stałym potencjale w zakresie adsorpcji pomiędzy pikami tensammetrycznymi. Metodę rejestracji piktu tensammetrycznego oceniono jako praktyczniejszą.

S-1 P-80

OZNACZANIE PROTOTROPOWYCH STAŁYCH RÓW- NOWAGI BARWNIKÓW AZOWYCH

Krzysztof WOJCIECHOWSKI
Instytut Barwników Politechniki Łódzkiej

Na przykładzie prostych barwników azowych, pochodnych fenylazobenzenu, za pomocą metody spektrofotometrycznej, oznaczono stałe zasadowości pK_a grupy azowej oraz azotu grupy N,N -dialkiloaminowej, stałe równowag prototropowych, przesunięcia pasm absorpcji, momenty dipolowe cząsteczek oraz siłę oscylatora badanych związków 1A i 1B.



Ar = Ph(p-R) [A];
3- lub 4-amino(N-R₁)italimid [B]

X = fenyl

$$R = H, NO_2; R_1 = H, CH_3; R_2^2 = CH_3, C_2H_5$$

Stwierdzono, że wielkości stałych zasadowości pK_{a1} , pK_{a2} zależą przede wszystkim od podstawnika dialkylowego-NR₂ oraz w pochodnych ftalimidu od zawady przestrzennej grupy karbonylowej C=O w pozycji 2- w stosunku do wiązania azowego (izomer 3-). Wyniki badań potwierdzono na drodze obliczeń kwantowochemicznych metodą półempiryczną PPP-MO. Do obliczeń zastosowano skorygowane parametry wejściowe, które pozwoliły określić m_{in} , położenie maksimum absorpcji protonowanej grupy azowej. Uzyskano dobrą korelację oznaczonych i obliczonych przesunień maksimum absorpcji.

S-1 P-82

OZNACZENIE PRZENIKALNOŚCI DWUTLENKU WĘGLA PRZEZ POWŁOKI Z FARB DO OCHRONY ANTYKOROZYJNEJ BETONU

Jan IZYDORYCZK, Janusz SALWIŃSKI
*Instytut Fizykochemii i Technologii Polimerów,
Politechnika Śląska, Gliwice*

Opracowano układ pomiarowy do oznaczania współczynników przenikalności CO_2 oraz oporności dyfuzyjnej powłok z farb.

Wykorzystano detekcję przewodnościowo-ciepłą do pomiarów gęstości przepływu czynnika penetrującego. Opracowano procedury formowania membran z powłok farb.

Wykazano, że opracowana technika pomiarowa przenikalności i oporności dyfuzyjnej może być wykorzystana w rutynowej ocenie własności farb do ochrony antykorozyjnej betonów.

Uzyskane wyniki są dobrze porównywalne z wynikami autorów posługujących się innymi technikami pomiarowymi (np. wagową).

S-1 P-83

EFEKTY SOLWOFOBOWE; ODDZIAŁYWANIE
ZWIĄZKÓW HETEROAROMATYCZNYCH Z AZOTEM
W PIERŚCIENIU ZE ŚRODOWISKIEM

IURUSKA, M.KOSCHMIDDER

Katedra Chemii Fizycznej, Politechnika Gdańska

Wyznaczono izotermę rozpuszczalności dla układów S-woda -R (S=fenazyina, α, α' -bipirydyli, 1,10-fenantrolina, difenyl; R = metanol, etanol, i-propanol, aceton) oraz charakterystykę termodynamiczną procesu rozpuszczania fenazyiny w kilkunastu rozpuszczalnikach organicznych o różnym charakterze i zmiennej polarności. Ze względu na niskie stężenia roztworów nasyconych w badanych układach wyznaczone termodynamiczne funkcje przeniesienia z niepolarnego rozpuszczalnika organicznego (cykloheksan) do danego środowiska charakteryzują głównie oddziaływanie substancji rozpuszczonej z rozpuszczalnikiem, mogą być więc miarą tzw. efektu solwofobowego. Korelacja tego parametru z indeksem solwofobowości stosowanym w literaturze a opartym na wzorcach typu alkany (np. Abraham) wykazała, że skala solwofobowości z użyciem związku amfilofilowego (fenazyiny) jako wzorca jest czulszą miarą oddziaływań międzycząsteczkowych w roztworach a w szczególności struktury wewnętrznej rozpuszczalnika mieszanego.

Porównując charakterystykę termodynamiczną badanych układów z danymi dla związków modelowych bez grupy hydrofilowej przedyskutowano wpływ położenia heteroatomu na oddziaływanie ze środowiskiem.

Charakterystyka solwofobowa rozpuszczalnika ma istotne znaczenie w chromatograficznych metodach rozdzielania.

S-1 P-85

KWANTOCHEMICZNE OBLICZENIA ANIONÓW WYBRANYCH POCHODNYCH NITROMETANU

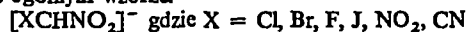
Anrzej BARAŃSKI, Maria GRZEGOŹEK

Instytut Chemii i Technologii Organicznej
Politechnika Krakowska

Prognozowanie regioselektywności reakcji chemicznych na gruncie teorii perturbacji molekularnych orbitali, w oparciu o równanie Salema-Klopmana (1), wymaga między innymi znajomości energii i postaci funkcji falowych FMO.

$$\Delta E_{AN} = \frac{-Q_A \cdot Q_N}{R_{AN} \epsilon} + \frac{2(C_A C_N)^2}{E_{HOMO}^N - E_{LUMO}^A} \quad (1)$$

Dlatego też, kontynuując studia nad reakcjami zastępczego nukleofilowego podstawienia wodoru (VNS) w szeregu związków azaaromatycznych, z zastosowaniem pochodnych nitrometanu, wykonaliśmy obliczenia stanów stacjonarnych anionów o ogólnym wzorze:



W wyniku przeprowadzonych obliczeń okazało się, że najbardziej efektywnymi czynnikami nukleofilowymi powinny być jodopochodne nitrometanu.

S-1 P-84

NOWA METODA SPORZĄDZANIA GAZOWYCH MIESZANIN WZORCOWYCH DO KALIBRACJI DETEKTORÓW, ANALIZATORÓW I MONITORÓW W ANALIZIE
ZANIECZYSZCZEŃ ATMOSFERY

Piotr KONIECZKA, Elżbieta LUBOCH,

Jacek NAMIEŚNIK, Jan F. BIERNAT

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny

Zdecydowana większość instrumentalnych pomiarów ilościowych prowadzona jest przy pomocy urządzeń działających w oparciu o zasadę pomiaru względnego. W związku z tym niezbędnym, dodatkowym etapem w analizie jest kalibracja. Do kalibracji detektorów stosowanych w oznaczeniach zanieczyszczeń atmosfery służą gazowe mieszaniny wzorcowe. Pomiar wartości śladowych zanieczyszczeń atmosfery na poziomie poniżej kilkudziesięciu ppb(v) wymagają stosowania gazowych mieszanin wzorcowych o stężeniu składnika mierzonego w tym zakresie stężeń. Problemem istotnym jest stabilność składu mieszanin gazowych o tak niskich stężeniach składnika mierzonego. Ponadto mieszaniny gazowe, w których składnikiem mierzonym są substancje zapachowe lub bardzo lotne są również niestabilne. W związku z tym poszukuje się takich metod sporządzania gazowych mieszanin wzorcowych, w których mieszanina jest generowana bezpośrednio przed jej wykorzystaniem (kalibracja). Taki sposób sporządzania mieszaniny eliminowałby wpływ niestabilności stężenia składnika mierzonego na wynik analizy.

Jedną z takich właśnie metod jest metoda wykorzystująca termiczny rozkład substancji związanej z powierzchnią żelu krzemionkowego. Metodę tą wykorzystano do sporządzania gazowych mieszanin wzorcowych tioli i izotiocyanianów, uzyskując je w wyniku pirolizy związanych z powierzchnią żelu krzemionkowego ditiokarbaminianów.

S-1 P-86

MOŻLIWOŚCI ROZDZIELENIA KOBALTU I NIKLU
W TRÓJFAZOWYM UKŁADZIE EKSTRAKCYJNYM

dr Elżbieta BEZAK-MAZUR

Instytut Chemii WSP, Kielce

Przeanalizowano ekstrakcję kobaltu i niklu w układzie trójfazowym zawierającym dwie fazy organiczne, tj. roztwór pochodnej pirydyny w acetonitrylu jako jedną fazę i roztwór kwasu 2-bromopropionowego w heksanie jako drugą fazę. Wyznaczano współczynniki podziału dla 3,5-dimetylopirydyny i 3-acetylopirydyny oraz dla kwasu 2-bromopropionowego. Stwierdzono że ekstrahują się kompleksy mieszanne $MR_n \cdot mHR \cdot xPir$ lub $MR_n \cdot m(HR)_2 \cdot xPir$ (M-kobalt lub nikiel). Wyznaczono współczynniki wewnętrzne i separacji dla obu metali. Bardzo wysoka wartość współczynnika separacji uzyskana dla układu z 3,5-dimetylopirydyną

$(D_{sep} = \frac{D_{C_{10H_8N_2}}}{D_{N_{11H_{12}}}} = 1224)$ stwarza możliwości rozdzielania rozważanych metali na drodze ekstrakcji w układzie trójfazowym.

S-1 P-87

BADANIA NAD SYNTEZĄ I SKŁADEM FAZOWYM
MIESZANYCH WĘGLANÓW WAPNIA I BARU

Irena GORZKOWSKA

Zakład Chemii Ogólnej

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Przeprowadzono syntezę mieszanych węglanów wapnia i baru w temperaturze pokojowej zmieniając stosunki objętościowe roztworów soli wapnia i baru tak aby zawartość wapnia i baru w wytrąconych węglanach zmieniała się co 5% molowych. Reakcje strącania wykonano przy użyciu przepływowego reaktora zbiornikowego typu Rusthona wyposażonego w mieszadło turbinowe.

Próbki mieszanych węglanów poddano jakościowej rentgenostrukturalnej analizie fazowej w celu identyfikacji utworzonych faz węglanowych. Otrzymane wyniki wskazują, że przy zawartości baru w zakresie 10%-70% molowych obserwuje się powstawanie stałego roztworu BaCO_3 w CaCO_3 o strukturze trygonalnej (kalcyt, benstonit- $\text{Ca}_7\text{Ba}_6(\text{CO}_3)_{13}$), natomiast w zakresie 70%-100% molowych baru - roztworu stałego CaCO_3 w BaCO_3 o ortorombowej strukturze waterytu. Nie zaobserwowano powstawania w wytrąconych próbkach fazy barytokalcytu - $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$.

Przy molowej zawartości baru od 10% do 30% molowych na dyfraktogramach obserwuje się również obecność refleksów charakterystycznych dla waterytu. Dla węglanu o wzorze $\text{Ca}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{CO}_3$ wateryt jest fazą dominującą w otrzymanej próbce. Przy zawartości baru większej od 30% molowych faza ta w wytrąconych próbkach zupełnie zanika.

S-1 P-89

ILOŚCIOWE OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WATERYTU
W PREPARATACH WĘGLANU WAPNIA

Jacek KOŚCIELNY, Remigiusz RUDNICKI

Zakład Chemii Ogólnej

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Zastosowano rentgenowską analizę fazową do określania składu ilościowego faz występujących w preparatach węglanu wapnia, wytrąconych w temperaturze pokojowej z roztworów wodnych chlorku wapnia lub azotanu wapnia, za pomocą roztworów wodnych węglanu sodu lub węglanu amonu przy użyciu odczynników o czystości analitycznej.

Wymienione preparaty zawierały w swoim składzie wateryt i kalcyt. Skład ilościowy otrzymanych preparatów określono przy użyciu trzech silnych refleksów pochodzących od płaszczyzn sieciowych 110, 112 i 114 waterytu, którym odpowiadały kolejno odległości międzypłaszczyznowe $d = 3.54\text{\AA}$, $3.27\text{\AA}$ i $2.715\text{\AA}$ oraz najsilniejsze refleksu 104 kalcytu, któremu odpowiada wartość $d = 3.035\text{\AA}$.

Zależność pomiędzy intensywnością refleksów (I) a zawartością kalcytu (k) w mieszaninie określona jest równaniem:

$$f(k) = \frac{I_{104}(k)}{I_{110(w)} + I_{112(w)} + I_{114(w)} + I_{104(k)}}$$

Zawartość kalcytu (k) i waterytu (w) wyrażona w procentach wagowych obliczono z równań:

$$\%k = f(k) \cdot 100\%; \%w = 100\% - \%k$$

S-1 P-88

WPLYW NIEKTÓRYCH CZYNNIKÓW NA WYDAJNOŚĆ
WATERYTU W PREPARATACH WĘGLANU WAPNIA
OTRZYMYWANYCH NA DRODZE STRĄCENIO-
WEJ Z ROZTWORÓW WODNYCH

Jacek KOŚCIELNY, Remigiusz RUDNICKI

Zakład Chemii Ogólnej

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Przeprowadzono badania wpływu kolejności dodawania reagentów, szybkości mieszania, szybkości dozowania oraz temperatury na wydajność waterytu w preparatach węglanu wapnia wytrąconych z roztworów wodnych CaCl_2 i Na_2CO_3 .

Skład ilościowy w otrzymanych preparatach CaCO_3 określano przy użyciu rentgenostrukturalnej analizy fazowej. Preparaty węglanu wapnia otrzymane w temperaturze 50°C zawierały kalcyt, aragonit i wateryt, natomiast otrzymane w temperaturze pokojowej: wateryt i kalcyt.

Najwyższą zawartość waterytu uzyskiwano w preparatach otrzymanych przy stosowaniu krótkiego czasu wkrapiania roztworu jednego z reagentów do roztworu drugiego, przy jednoczesnym intensywnym mieszaniu roztworu.

Zbadano również wpływ rodzaju stosowanych związków oraz ich stężenia na skład fazowy strąconych z roztworów preparatów węglanu wapnia.

Stosowano następujące pary roztworów strącających: CaCl_2 i Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i Na_2CO_3 oraz CaCl_2 i $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ w zakresie stężeń od 0.1M do 3M.

Najwyższa wydajność waterytetu rzędu 98% uzyskiwano w preparatach otrzymywanych przez strącanie z roztworów wodnych CaCl_2 i $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

SEKCJA 2
CHEMIA ŚRODOWISKA

SEKCJA 2

CHEMIA ŚRODOWISKA

Przewodniczący: Prof. dr hab. Tadeusz L. WIERZBICKI
Prof. dr hab. Krzysztof ZWIERZ

Miejsce obrad: Wydział Humanistyczny Filii UW, ul. Liniarskiego 4

Czwartek 10 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa - przewodniczący: Prof. dr hab. Jerzy KWAPULIŃSKI
sekretarz: mgr Leszek ARCIUCH

10⁰⁰ - Otwarcie obrad.

Referaty sekcyjne:

- 10⁰⁰ - 10³⁰ R- 1 JSZYCHLIŃSKI
Fotochemia tlenków azotu w atmosferze ziemskiej.
- 10³⁰ - 11⁰⁰ R- 2 ZBRZozowski, K. NONIEWICZ, T. FIRLAŁG, J. MAZUR
Zmniejszenie emisji wolnego formaldehydu z płyt wiórowych.

Komunikaty

- 11⁰⁰ - 11¹⁵ K- 1 TJODKOWSKI
Teoretyczne badania kinetyki reakcji rodników CH_3O , CH_3O_2 z NO_x .
- 11¹⁵ - 11³⁰ K- 2 BSZTUBA
Badania reakcji fotochemicznych i termicznych NO_2 z aldehydem propionowym w fazie gazowej.
- 11³⁰ - 11⁴⁵ K- 3 A. DRYŚ, E. RATAJCZAK
Obliczenia kinetycznego efektu izotopowego deuteru w niektórych reakcjach rodnikowych w fazie gazowej.
- 11⁴⁵ - 12⁰⁰ K- 4 W. CHUDZIK
Predykcja równowag adsorpcyjnych w układzie ciało stałe - mieszanina gazów.

Sesja plakatowa 12⁰⁰ - 13⁰⁰

Miejsce sesji: Sala NOT ul. M.C. Skłodowskiej - przewodniczący: Prof. dr hab. Mikołaj TARASIEWICZ
dr Maria BORAWSKA

Czwartek 10 września 1992 roku

Sesja popołudniowa - przewodniczący: Prof. dr hab. Jerzy SZYCHLIŃSKI
lek. med. Zbigniew KONIUSZ

Referaty sekcyjne:

- 15⁰⁰ - 15³⁰ R- 3 ZBRZozowski, J. KACZOROWSKI, T. FIRLAŁG
Ekologiczne modyfikatory żywic fenolowo - formaldehydowych.
- 15³⁰ - 16⁰⁰ R- 4 H. PODSIADŁO
Pierwiastki śladowe i ich rola w życiu człowieka.

Komunikaty:

- 16⁰⁰ - 16¹⁵ K- 5 **A.KORCZYŃSKI, LLUDOMIERSKA**
Ekologiczne aspekty zastosowania dolomitu w papiernictwie.
- 16¹⁵ - 16³⁰ K- 6 **J.DOWNAROWICZ, RSZŁAPKA**
Niewodne, chemiczne źródła prądu, ich znaczenie dla ochrony środowiska i medycyny.
- 16³⁰ - 16⁴⁵ K- 7 **MSZPAKOWSKA, O.BNAG**
Sprężony transport jonów miedzi w warunkach stacjonarnych przez jedno i dwuskładnikowe parafinowe membrany ciekłe.
- 16⁴⁵ - 17⁰⁰ K- 8 **J.BOGDANOWICZ, T.L.WIERZBICKI**
Badania porównawcze nad usuwaniem z wód naturalnych różnych form manganu i żelaza.
- 17⁰⁰ - 17¹⁵ K- 9 **E.H.GRYGORCZUK**
Zastosowanie koagulacji i sorbokoagulacji do oczyszczania ścieków z powierzchniowej obróbki metali.
- 17¹⁵ - 17³⁰ K-10 **E.BORTEŁ, A.KOCHANOWSKI, E.WITEK**
Usuwanie metali ciężkich z wód za pomocą polimerów rozpuszczalnych w wodzie.
- 17³⁰ - 17⁴⁵ K-11 **D.WŁASIUŁ, B.B.KŁOPOTEK**
Środki chemiczne do oczyszczania ścieków.
- 17⁴⁵ - 18⁰⁰ K-12 **J.KWAPIŃSKI, D.WIEUCHAŁA**
Migracja metali w układzie osad denny - woda przydenna.

Piątek 11 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa:

Referaty sekcyjne:

- 10⁰⁰ - 10³⁰ R- 5 **T.GRZYBEK**
Spektroskopowe i katalityczne badania układów Fe⁺³ - Węgiel aktywny.
- 10³⁰ - 11⁰⁰ R- 6 **B.ZYGMUNT, W.WARDENCKI**
Oznaczanie organicznych zanieczyszczeń środowiska metodą GC - MS.

Komunikaty:

- 11⁰⁰ - 11¹⁵ K-13 **B.JANOSZKA, W.BĄKOWSKI**
Ekstrakcyjne wydzielanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z osadów ściekowych przed ich oznaczaniem.
- 11¹⁵ - 11³⁰ K-14 **T.SZKUTA-POCHOPIEŃ, M.KORDIUK, F.STEC**
Metody oceny zdolności sorpcyjnej węgla aktywnych w odniesieniu do związków organicznych w ściekach.
- 11³⁰ - 11⁴⁵ K-15 **M.KORDIUK, M.ŚCIAŻKO, A.HABERSKI, T.SZKUTA-POCHOPIEŃ**
Kierunki rozwojowe metod sorpcyjnego usuwania związków organicznych z wód ściekowych.
- 11⁴⁵ - 12⁰⁰ K-16 **A.K.ŻYCHIEWICZ**
Proces oksydacji H₂S i CS₂ z użyciem katalizatorów redoksjonitowych.

12 ⁰⁰ - 12 ¹⁵	K-17	MŻYLA, K. KREJNER, M. WÓJCIK Budowa węgla kamiennych a chłonność sorpcyjna w odniesieniu do par wody i metanolu.
12 ¹⁵ - 12 ³⁰	K-18	S. HOŁDA Wpływ sorpcji kwasów huminowych pochodzenia torfowego na wytrzymałość węgla kamiennego.

Piątek 11 września 1992 roku

Sesja popołudniowa:

Referaty sekcyjne:

15 ⁰⁰ - 15 ³⁰	R- 7	R. TOSIK, S. WIKTORWSKI Przyszłość usprawnionego ozonowania w technologii wody i ścieków.

Komunikaty:

15 ³⁰ - 15 ⁴⁵	K-19	Ł. TANISTRA, M. BODZEK Zastosowanie membran z krajowych polimerów do ultrafiltracji odpadowych ługów pocelulozowych.
15 ⁴⁵ - 16 ⁰⁰	K-20	J. ZERBE, M. ADAMCZEWSKA Trihalometany w wodzie wodociągowej m. Poznania.
16 ⁰⁰ - 16 ¹⁵	K-21	B. PACEWSKA, A. KLEPAŃSKA Analiza obciążenia związkami organicznymi ścieków odprowadzanych z MZRiP w Płocku.
16 ⁰⁰ - 16 ¹⁵	K-22	W. KOŻŁAK, T. ŻMIJEWSKI, M. MIODUSKA Zagospodarowanie osadów pochodzących z centralnej oczyszczalni ścieków MZRiP.
16 ³⁰ - 16 ⁴⁵	K-23	M. MIODUSKA, T. ŻMIJEWSKI, W. KOŻŁAK Utylizacja osadów z saturacji ługów zużytych w MZRiP.
16 ⁴⁵ - 17 ⁰⁰	K-24	B. PTOSZEK, T. Ł. WIERZBICKI Oksydacja ozonem związków humusowych rozpuszczalnych w wodach powierzchniowych.
17 ⁰⁰ - 17 ¹⁵	K-25	B. PTOSZEK, M. JĘCZALIK Próby ustalenia dawki ozonu niezbędnej do utlenienia związków humusowych rozpuszczalnych w preparowanej wodzie.
17 ¹⁵ - 17 ³⁰	K-26	Ł. MAGREL, T. Ł. WIERZBICKI Wpływ zawartości suchej masy organicznej zawartej w gnojowicy na ilość i skład biogazu.
17 ³⁰ - 17 ⁴⁵	K-27	G. STRUTYŃSKA, K. NYTKO Określenie szerokości stref ochronnych wokół komunalnych źródeł powierzchniowych.
17 ⁴⁵ - 18 ⁰⁰	K-28	R. PEPEŁOŃSKI, J. KWIATKOWSKI, Z. LISIECKI Oczyszczanie zużytych olejów smarowych za pomocą ekstrakcji lekkimi węglowodorami.

Sesja plakatowa

- P- 1 **BSZTUBA, KBRUDNIK, ERATAJCZAK**
Kinetyka reakcji NO_2 z CH_3OH w fazie gazowej.
- P- 2 **IPOLLO, MJARZĘBSKA-KOWALCZYK**
Nadmanganian potasu jako środowisko utleniania monotlenku azotu metodą statyczną.
- P- 3 **KKREJNER, M ŻYŁA**
Rola sorbentów węglowych i mineralnych w ochronie środowiska.
- P- 4 **KKUBICA, WFEIST, TKORDAS, MCZAPLIKA**
Oznaczanie zawartości substancji organicznych w spalinach.
- P- 5 **SZIĘTEK, ZCZECHOWSKI, MKIELCZEWSKI, KBABEL, RZAKRZEWSKI**
Zastosowanie impregnowanych węgla aktywnych z surowców lignocelulozowych do oczyszczania powietrza z toksycznych substancji przemysłowych.
- P- 6 **KLUKS-BETLEJ, CDOBOSZ, DBODZEK**
Skład jakościowo-ilościowy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w pyłe atmosferycznym na stanowisku pracy w koksowni.
- P- 7 **JMACIEJEWSKI**
O możliwości oznaczania atmosferycznego dwutlenku siarki jodem w fazie stałej.
- P- 8 **ANODZEŃSKI**
Ocena własności wyrzutowych węgla kamiennych metodą desorpcji nieizotermicznej.
- P- 9 **JCZOGAŁA**
Zawartość tlenku węgla w dymie krajowych papierosów.
- P-10 **JCZOGAŁA**
Wpływ warunków palenia na zawartość tlenku węgla w głównym strumieniu dymu papierosowego.
- P-11 **KKARDACZ, RKEMPIŃSKI, EKĘDZIERSKA, MKONOPKA, LWILKANOWICZ, MDYLIK**
Problematyka oznaczania fenolu w powietrzu.
- P-12 **AKOT, AMKOŁODZIEJCZYK**
Przygotowanie próbek stałych do oznaczania organicznych zanieczyszczeń z wykorzystaniem ekstrakcyjnej destylacji z parą wodną.
- P-13 **ANALEWAJEK, JKWAPULIŃSKI, KŁOSKA, MWYDRA**
Występowanie TI w otoczeniu huty Miasteczko Śląskie.
- P-14 **KNYTKO, GSTRUTYŃSKA**
Stan zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego miasta Białystok, stan obecny, prognozyka zmian.
- P-15 **KNYTKO, THRYNASZKIEWICZ**
Badania nad uciążliwością procesów odlewniczych z użyciem spoiwa "TERTAL".
- P-16 **JKWAPULIŃSKI, JMIROSLAWSKI**
Udział Ni i Mn w zanieczyszczeniu powietrza w Zawoji.
- P-17 **KKRAWCZYK, JPETRYK, KSCHMIDT-SZAŁOWSKI**
Katalityczne utlenianie amoniaku jako źródło emisji podtlenku azotu.

- P- 18 **J.ZIENKO, M.MANTOSZCZYSZYN**
Oczyszczanie gazów odlotowych z odpadowego chlorowodoru.
- P-19 **A.JÓZWIK, S.WIKTOROWSKI**
Zastosowanie ozonu do utlenienia azotanów (III) w ściekach galwanizacyjnych.
- P-20 **A.BORKOWSKI, J.SZYCHLIŃSKI**
Foto-nitrowanie ksilenoli w rozcieńczonych roztworach wodnych.
- P-21 **K.KORZENIEWSKI, A.MOCZULSKA**
Zmiany fizyko-chemiczne wody i osadów dennych Jeziora Jasieli w latach 1960 - 1986.
- P-22 **M.POLAŃSKA**
Wstępna biodegradacja wybranych surfaktantów a ich struktura chemiczna.
- P-23 **C.TROJANOWSKI, B.ZAWARA**
Bilans azotu i fosforu w Jeziorze Gardno.
- P-24 **Z.DOMAGAŁA, F.DOMKA**
Model kinetyczny desulfurykacji jako metody oczyszczania ścieków.
- P-25 **J.TROJANOWSKI**
Związki fosforu w osadach dennych jezior przybrzeżnych.
- P-26 **W.WARDAS, J.LEBEK**
Współstrącanie się barwników włókienniczych z ligniną powanilinowaną z zakwaszonych roztworów wodnych.
- P-27 **Z.TRZASKA DURSKI, H.TRZASKA DURSKA**
Badania budowy i składu fazowego kamieni moczowych metodą rentgenostrukturalnej analizy fazowej.
- P-28 **Z.TRZASKA DURSKI, H.TRZASKA DURSKA**
Środowisko a skład fazowy kamieni moczowych.
- P-29 **W.STELMASZUK**
Kinetyka adsorpcji mieszanin związków organicznych z wód.
- P-30 **K.DUDEK, M.NIŻYŃSKA-PSTRUŚKA**
Wymywanie metali z odpadów energetycznych.
- P-31 **J.SOCHACKA, T.BOCHEŃSKA, W.WARDAS**
Oznaczanie metodą TLC wybranych fenoli i aromatycznych kwasów karboksylowych w hodowlach glonów *Chlorella* prowadzonych w obecności toluenu i benzenu.
- P-32 **R.CIUPA, T.L.WIERZBICKI**
Badania porównawcze nad utlenianiem organicznych form żelaza zawartego w wodzie za pomocą wybranych utleniaczy.
- P-33 **J.SZCZYKOWSKA, T.L.WIERZBICKI**
Badania nad obecnością różnych form azotu zawartego w wodach powierzchniowych terenów rolniczo-przemysłowych
- P-34 **J.MONIUSZKO-JAKONIUK, E.MIODUSZEWSKA, A.ŁUKASZEWICZ-HUSSAIN, J.JABŁOŃSKI**
Stężenie azotanów i azotynów w wodach studziennych Białegostoku i okolic.
- P-35 **J.MONIUSZKO-JAKONIUK, J.JABŁOŃSKI, A.ŁUKASZEWICZ-HUSSAIN**
Oznaczanie ilościowe nitrozoamin w materiale roślinnym metodą chromatografii gazowej z użyciem detektora NPD.

- P-36 J.KWAPULIŃSKI, M.CYGANEK, J.MIROSŁAWSKI
Występowanie Pb i Ni w wybranych kompleksach leśnych
Beskidu Zachodniego.
- P-37 J.KANIEWSKI, B.BYRSKI
Wpływ zawartości niektórych metali w glebie na rozpowszechnienie stwardnienia
rozsianego [MS].
- P-38 M.BORAWSKA, N.OMIELJANIUK, J.ROSTKOWSKI
Zawartość azotanów i azotynów w warzywach dostępnych w handlu województwa
białostockiego w okresie jesienno-zimowym 1991 - 92.
- P-39 M.BOROWSKA, A.MAKSYMIOUK
Zawartość azotanów i azotynów w tzw. nowalijkach dostępnych w handlu na
terenie miasta Białegostoku w 1990/91 roku.
- P-40 A.TYKARSKA, J.GOLIMOWSKI
Woltamperometryczne oznaczanie metali ciężkich w odpadach komunalnych
i w wytwarzanych z nich kompostach.
- P-41 A.SMOCZYŃSKA, L.BOJANOWSKA, D.KOWALSKA, H.GOSIEWSKA
Zastosowanie równania Langmuira do opisu sorpcji soli kadmu i cynku w glebach.
- P-42 L.BOJANOWSKA, H.BARTNICKA, A.SMOCZYŃSKA
Badanie charakteru sorpcji Zn w glebie.
- P-43 Z.DRABENT, A.SMOCZYŃSKA, A.MICHAŁOWSKA, H.BARTNICKA
Badanie charakteru sorpcji Cd^{++} w glebie.
- P-44 B.MAKUCH, M.KAMIŃSKA, K.GAZDA
Oznaczanie niektórych fenoli metodą HPLC.
- P-45 A.DUKOWICZ
Problemy korozji w przemyśle spożywczym.
- P-46 B.NOWAK, J.KWAPULIŃSKI, T.KOZIOL, G.SOLTYSIAK
Zawartość metali ciężkich we włosach.
- P-47 H.JANKOWSKA, S.SZIĘTEK, A.ŚWIĘTKOWSKI
Wpływ własności powierzchni węgli aktywnych na własności ochronne otrzyma-
nych z nich sorbentów chromowo-miedziowo-srebrowych.
- P-48 M.MARTYŃSKI, B.NARANIECKI, G.BEKIERZ
Uniwersalny, krajowy wspomagacz olejowy dla rolnictwa ATPOLAN 80 EC.
- P-49 G.BEKIERZ
Badania nad obniżeniem uciążliwości cieczy hydraulicznych dla środowiska.
- P-50 Z.ZACHWIEJA, J.CHŁOPICKA, M.SCHLEGEL-ZAWADZKA,
J.WYPCHEŁO, K.ZIĘBA
Poziom Zn we włosach dzieci mieszkających na terenach o różnym stopniu
zanieczyszczenia przemysłowego.
- P-51 T.KOWANETZ, K.DUDEK
Utylizacja odpadów farb i lakierów.
- P-52 W.STELMASZUK
Nowa interpretacja równania Dubinina-Astrachowa.
- P-53 A.SOCHA, E.KUŚMIEREK, E.CHRZEŚCIJAŃSKA
Elektrochemiczne utlenianie cyjanów na elektrodzie z włókniny węglowej.

- P-54 **P.ANIELAK, K.JANIO**
Badania sorpcji amin na sorbentach syntetycznych.
- P-55 **M.KAŻMIERCZAK, Z.GORZKA, A.MICHALSKA-JEDNORALSKA, A.ŻARCZYŃSKI**
Wydalanie metali i ich związków z unieszkodliwianych emulsji smarno-chłodzących.
- P-56 **M.KOROLCZUK**
Oznaczanie rtęci metodą woltamperometrii inwersyjnej z zastosowaniem aktywnej elektrody grafitowej.
- P-57 **T.ŻMIJEWSKI, M.MIODUSKA, W.KOŻŁAK**
Właściwości adsorpcyjne krzemionek o chemicznie zmodyfikowanej powierzchni.
- P-58 **H.GRAJEK, J.ROBAK, Z.WITKIEWICZ, K.KUBICA**
Chromatograficzna ocena właściwości sorpcyjnych węgla aktywnych.
- P-59 **A.KRZYŻANOWSKI**
Badania nad własnościami fizyko-chemicznymi smektytu modyfikowanego związkami tytanu.
- P-60 **Z.GONTARZ, W.WIŚNIEWSKI**
Rozkłady termiczne wodorosiarczynów.
- P-61 **J.ROSTKOWSKI, N.OMIELJANIUK, M.BORAWSKA**
Zawartość ołowiu w naturalnych miodach pszczelich dostępnych w handlu na terenie Białegostoku w latach 1989 - 1990.
- P-62 **W.JERZYKIEWICZ, W.MISIURNY, M.KOZUPA**
Właściwości powierzchniowo czynne oraz dermatologiczne, toksykologiczne, mutagenne tlenków amin tłuszczowych oraz ich wykorzystanie w preparatach chemii gospodarczej i kosmetycznej.
- P-63 **R.KLIMKIEWICZ, A.BAKULIŃSKA, G.SYPOSZ**
Nowa izolacja akustyczna.
- P-64 **Z.JAWORSKA-GALAS, W.MIŚTA, J.WRZYSZCZ, M.ZAWADZKI**
Katalizator hopkalitowy o podwyższonej odporności termicznej.
- P-65 **K.ZWIERZ, K.ROSTKOWSKA, J. MONIUSZKO-JAKONIUK, L.ARCIUCH**
Wpływ zatrucia ołowiem na aktywność N-acetylo- β -heksozoaminidazy.
- P-66 **K.ZWIERZ, Z.KONIUSZ, J.MONIUSZKO-JAKONIUK, A.PIKUTIN**
Wpływ zatrucia ołowiem na aktywność β -galaktozydazy.
- P-67 **M.SWARCEWICZ**
Adsorpcja atrazyny w układzie gleba-woda w obecności atpolu
- P-68 **B.MICHALSKI**
Wielkie zagrożenia

S-2 R-1

FOTOCHEMIA TLENKÓW AZOTU W ATMOSFERZE
ZIEMSKIEJ

Jerzy SZYCHLIŃSKI

Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

Zespół Naukowo-Badawczy Fotochemii i Fizykochemii
Ciała Stałego

W górnej atmosferze (100-500) km - jak wykazują m.in. badania laboratoryjne - cząsteczki NO i jony NO^+ biorą udział w emisji promieniowania podczerwonego (4-8 μm). W stratosferze pod wpływem promieniowania słonecznego o zakresie $\lambda < 200 \text{ nm}$ następuje: $\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{O}$; $\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$. Powstała ozonosfera absorbuje promieniowanie o $\lambda < 300 \text{ nm}$, co jest istotne dla organizmów żywych. Z udziałem tlenków azotu zachodzą tutaj reakcje: $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$; $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$; $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ - a więc obecność NO obniża stężenie O_3 w ozonosferze.

W troposferze ważne są reakcje NO z nadtlenkami, powstającymi z fotodysocjacji domieszek (zanieczyszczeń) atmosferycznych, w oddziaływaniu z tlenkiem. Dzięki temu około 10% atmosferycznego ozonu ułożonych jest w troposferze.

Powstający HNO_3 , a także N_2O_2 i N_2O_5 oraz NO_2 i N_2O_4 - jako bezwodniki kwasowe są wmywane z atmosfery. Udowodniliśmy, że fotoutlenianie NO_2^- może przebiegać na dwu drogach. Wzbudzenie promieniowaniem z obszaru bliskiego nadfioletu jonów azotynowych prowadzi do reakcji z cząsteczkami O_2 ; natomiast tlen singletowy ($^1\text{O}_2$) utlenia jony azotynowe pozostające w podstawowym stanie elektronowym. Dostępnymi w środowisku reduktorami są przede wszystkim zanieczyszczenia - związki organiczne. Stwierdzono, iż tlen ulega konsumpcji, co prowadzi do foto-utleniania obecnych w roztworze związków organicznych. Procesy fotonitrowania fenoli zostały udowodnione. W przypadku $\text{pH} \gg 7$ pojawiają się odmienne produkty - pochodzące prawdopodobnie z reakcji fotoutleniania (chinony).

S-2 R-3

EKOLOGICZNE MODYFIKATORY ŻYWC
FENOLOWO-FORMALDEHYDOWYCHZbigniew BRZOZOWSKI, Janusz KACZOROWSKI,
Tadeusz FIRLAĞWydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej,
ul. Koszykowa 75, 00-662 WARSZAWA

Przebadano parametry prowadzenia procesu modyfikacji skrobi przy użyciu alkoksylujących zwłaszcza dihydroksypropylujących, ze związkami winylowymi oraz kombinacji obu metod.

W aspekcie optymalizacji tej struktury, własności i w efekcie finalnym zastosowania. Opracowano optymalne warunki otrzymywania spoiwa opartego całkowicie o surowce krajowe, na bazie zmodyfikowanej skrobi w dwóch wariantach:

-skrobia modyfikowana 1-chloropropandiolem-2,3 wobec ługu sodowego

-skrobia modyfikowana podwójna: akryloamidem 1-chloropropandiolem-2,3 wobec ługu sodowego.

Obydwa opracowane warianty zmodyfikowanego lepiszcza skrobiowego charakteryzowały się korzystnymi parametrami fizykochemicznymi, a w kompozycjach z żywicą fenolo-formaldehydową 4R-AS wykazywały całkowitą odporność na wodę po utwardzeniu w podwyższonej temperaturze. Uzyskane produkty modyfikacji skrobi spełniają rolę lepiszcza o charakterze ekologicznym w przemyśle materiałów izolacyjnych w wyrobach z wełny mineralnej oraz w przemyśle meblarskim, gdzie eliminują całkowicie wydzielanie się toksycznego formaldehydu zarówno w procesie produkcji, jak i użytkowanych wyrobach.

S-2 R-2

ZMNIEJSZENIE EMISJI WOLNEGO
FORMALDEHYDU Z PŁYT WIÓROWYCHZbigniew BRZOZOWSKI, Konrad NONIEWICZ,
Tadeusz FIRLAĞ, Jacek MAZUR
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Koszykowa 75, 00-662 WARSZAWA

Do klejenia płyt wiórowych stosowane są głównie żywice mocznikowo-formaldehdowe jako związek wiążący. Oprócz wielu zalet takich jak korzystna cena, wysoka szybkość utwardzania, obojętność wobec wielu rodzajów drewna, żywice mocznikowo-formaldehdowe wykazują także wady - przede wszystkim emisję formaldehydu.

Wydzielaniu się formaldehydu z płyt wiórowych przypisuje się duże znaczenie mając na uwadze stosowanie tego wyrobu w budownictwie.

Sama chemia żywicy nie wystarcza jednak do osiągnięcia płyt wiórowych o małej zawartości formaldehydu mających jednocześnie zadowalające własności fizyko-mechaniczne.

Celem naszych badań jest przedstawienie związków pomocniczych do żywicy mocznikowo-formaldehdowych mających za zadanie zmniejszenie emisji wolnego formaldehydu.

Proponowane związki otrzymywane są na bazie polimerów naturalnych w reakcjach szczypania z monomerami winylowymi posiadającymi reaktywne grupy mogące reagować z formaldehydem.

Wykonane zostały zarówno laboratoryjne, jak i przemysłowe próby wytwarzania płyt wiórowych z proponowanymi związkami z wynikiem pozytywnym.

Własności mechaniczne płyt nie ulegały pogorszeniu, przy znacznym spadku zawartości wolnego formaldehydu. Dotychczasowe wyniki przedstawione w referacie pozwalają mieć nadzieję na rozwiązanie tego problemu w skali przemysłowej i osiągnięcie płyty klasy E1.

S-2 R-4

PIERWIASTKI ŚLADOWE I ICH ROLA
W ŻYCIU CZŁOWIEKAHalina PODSIADŁO
Instytut Poligrafii Politechniki Warszawskiej,
Konwiktorska 2, 00-217 Warszawa

W oparciu o obszerny przegląd literatury z wielu różnych dziedzin nauki (chemii, biologii, geologii, medycyny i in.), którego dokonano pod kątem współzależności pomiędzy rozprzestrzenianiem się niektórych pierwiastków chemicznych w środowisku a ich poziomem w organizmie współczesnego człowieka i wpływem na zdrowie ludzi, przeprowadzono analizę wyników uzyskanych badań.

Na ich podstawie w niniejszym opracowaniu przedstawiono klasyfikację tych pierwiastków, ze szczególną uwagą traktując tzw. pierwiastki śladowe. Większość pierwiastków śladowych to metale ciężkie. Część z nich, jak np. Cu czy Zn - zwana mikroelementami - jest niezbędna do prawidłowego funkcjonowania organizmu ludzkiego. Jednocześnie zaś zarówno ich nadmiar jak i niedomiar wywołuje niekorzystne skutki. Z kolei inne metale ciężkie, takie jak Hg czy Pb, są uznane za najgroźniejsze z truciź występujących w biosferze, gdyż z całą pewnością atakują centralny układ nerwowy i wywołują wiele innych szkód.

Z zawartych w przeanalizowanych pracach wyników wylania się tragiczny obraz skutków bezrozstępnej działalności człowieka. A oto kilka wybranych, dość istotnych informacji:

- 1/ poziom większości metali ciężkich, a zwłaszcza Hg i Pb, w organizmie współcześnie żyjących ludzi jest nienaturalnie wysoki, co jest przyczyną rozmaitych schorzeń;
- 2/ Hg i Pb wykazują toksyczne działanie w stosunku do wszystkich żywych organizmów (począwszy od makroorganizmów, kończąc na organizmie ludzkim), w których kumulując się powodują różnorodne nieodwracalne zmiany, z obciążeniem Hg i Pb w przyrodzie wynika, że metale te oddziałują aktywnie na wszystkie elementy łańcucha: powietrze-woda-gleba-rośliny-zwierzęta-ludzie, czyniąc w nich niekorzystne przemiany (podobnie niekorzystne, choć w nieco mniejszym stopniu, działają w nadmiarze tzw. „dobre” metale ciężkie);
- 3/ stężenie metali toksycznych rośnie gwałtownie nawet w bardzo odległych, nie objętych działalnością cywilizacji, miejscach.

Te fakty rodzą wiele pytań. Przykładowo:

- jak można obronić się przed niekorzystnym działaniem metali ciężkich, a zwłaszcza tych toksycznych?
- jak przeciwstawić się dalszemu rozprzestrzenianiu się tych pierwiastków w biosferze?
- czy można uniknąć groźby, jaką ze sobą niesie ich obecność w środowisku człowieka?, etc., etc...

Najnowsze osiągnięcia nauki i techniki usiłują przeciwdziałać zagrożeniom, które wywołuje nadmiar metali ciężkich (w tym Hg i Pb) w otoczeniu człowieka. Podejmowane są liczne próby zmian w tym zakresie. Jednym z takich wynalazków jest opracowany w Polsce sposób usuwania metali ciężkich z gleby i ściągów.

S-2 R-5

SPEKTROSKOPOWE I KATALITYCZNE BADANIA UKŁADÓW Fe^{+3} -WĘGIEL AKTYWNY

Teresa GRZYBEK

Wydział Energochemii Węgla i Fizykochemii Sorbentów,
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

Węgle aktywne posiadają wysoką powierzchnię właściwą i dlatego są atrakcyjnymi nośnikami katalizatorów. Naniesienie związków żelaza na węgiel aktywny może następować przez nasywanie nośnika wodnymi roztworami soli żelazowej, a rozkład materiału aktywnego jest determinowany przez zawartość

tlenowych grup powierzchniowych typu $\text{C}-\text{O}^-$, $\text{C}=\text{O}$

oraz $-\text{COO}^-$ (T.Grzybek, Fuel, 69, 604 (1990). Nasywanie prekursora węgla aktywnego (węgla karbowanego) prowadzi natomiast do mniej korzystnego rozkładu Fe^{+3} (T.Grzybek, Pol.J.Chem., w druku). Dystrybucja materiału aktywnego z kolei powiązana jest z aktywnością katalizatora w reakcji selektywnej redukcji katalitycznej NO amoniakiem (T.Grzybek, H.Papp, Appl. Catal. w druku).

Tematem pracy było badanie właściwości katalitycznych układu 1% Fe^{+3} -węgiel aktywny (przygotowanego przez nasywanie węgla aktywnego wstępnie utlenianego stężonym kwasem azotowym w temp. 104°C) w reakcji usuwania NO z mieszaniny ok. 900 ppm NO i ok. 1050 ppm NH_3 w helu w temperaturze 180-220°C. Stopień konwersji NO mierzono w reaktorze ze złożem stałym dla mieszaniny zawierającej tlen lub jego pozbawionej. W przypadku obecności tlenu w mieszaninie reakcyjnej, stopień konwersji NO znacznie wzrastał w porównaniu z mieszaniną pozbawioną tlenu. Od zawartości tlenu ok. 0,5% nie obserwowano dalszych zmian w aktywności katalizatora, podobnie, jak to zostało potwierdzone doświadczalnie dla wielu katalizatorów tlenkowych np. WO_3/SiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (F.Janssen i in., Kema Tech.Rep. 3, 71 (1985) i inne). W przeci-

S-2 R-6

OZNACZANIE ORGANICZNYCH ZANIECZYSZCZEŃ ŚRODOWISKA METODĄ GC-MS

Bogdan ZYGMUNT, Waldemar WARDENCKI

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska

Analiza śladowych ilości (ppt) związków organicznych w próbkach środowiskowych stawia przed analitykiem szczególne wymagania. Typowe cechy próbek środowiskowych to: (1) niskie stężenia, a więc i niewielkie ilości substancji przy standardowej wielkości próbki, (2) skomplikowana matryca, (3) konieczność jednoczesnego oznaczania wielu związków, (4) możliwość występowania związków o nieznanych strukturach (przemiany w środowisku, metabolizm).

Metody i odpowiednie instrumenty analityczne do skutecznej analizy takich próbek winny charakteryzować się zatem: (a) wysoką zdolnością rozdzielczą, (b) wysoką czułością a zatem niską granicą oznaczalności, (c) dużym potencjałem identyfikacyjnym. Z obecnych metod wymogi takie dla wielu próbek środowiskowych najlepiej spełnia połączenie chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS). Jako przykłady związków, w oznaczaniu których technika ta wydaje się, jak na razie, nie do zastąpienia, wymienić można: polichlorowane bifenylole (PCBs), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorodibenzofurany (PCDFs) i polichlorodibenzofurany (PCDFs). Związki te muszą być oznaczane na bardzo niskim poziomie stężeń (nawet ppq), gdyż są silnie toksyczne, rakotwórcze, teratogenne lub mutagenne. Ponadto, zwykle występują one w otoczeniu dużej ilości innych związków, stanowiących główne składniki próbki.

Obserwowany ostatnio szczególny wzrost zakresu i ilości zastosowań tej łączonej techniki wynika zarówno z postępu w zakresie technik składowych (GC, MS) jak i komputeryzacji GC-MS.

Przykładem mogą tu być udoskonalone układy wprowadzania próbek (dozowniki „on-column” dla próbek ciekłych i desorbery termiczne z „ogniskowaniem” dla próbek gazowych) oraz kolumny kapilarnie typu „fused silica”, szczególnie z fazami uszczelnionymi, charakteryzujące się dla nowoczesnej GC, które znacznie rozszerzyły możliwości GC-MS również w zakresie analiz środowiskowych.

Innym przykładem mogą być niektóre rozwiązania i udoskonalenia dotyczące łączenia GC z MS. Oprócz tradycyjnych rozwiązań najczęściej stosowanych w analizie zanieczyszczeń (separator dyszowy, interfejs bezpośredni ze splitem, interfejs z otwartym splitem i połączenie bezpośrednie), niektóre instrumenty posiadają mogą kilka równoległych połączeń, co umożliwia naprzemienną analizę tego samego piksu przy różnych warunkach pracy spektrometru. Umożliwia to np. naprzemiennie stosowanie jonizacji elektronowej i chemicznej. Z różnych sposobów jonizacji, w omawianej dziedzinie stosuje się głównie wysokociepnotę jonizację elektro-nową (EI) tworzącą bogate, powtarzalne widma masowe i łagodną chemiczną (CI), dającą wyraźny jon cząsteczkowy. W przypadku tej ostatniej, związki zawierające halogeny i inne heteroatomy tworzą wiele jonów ujemnych, co umożliwia prowadzenie spektrometrii tych jonów. Sposób ten jest bardzo selektywny i znalazł za-

S-2 R-5

wieństwo do wymienionych układów, stopień konwersji NO dla mieszaniny pozbawionej tlenu był jednak niezerowy (ok. 25%), co, być może, jest związane z przenoszeniem tlenu pomiędzy silnie utlenionym nośnikiem a materiałem aktywnym. Zachowanie takie jest zasadniczo różne od katalitycznych właściwości węgla aktywnego, dla którego stopień konwersji NO zwiększa się ze wzrostem zawartości tlenu do 3%. Brak zmian w aktywności katalizatora Fe^{+3} -węgiel aktywny dla mieszanin zawierających powyżej 0,5% tlenu jest bardzo korzystny w przypadku usuwania tlenu azotu z gazów odlotowych, w których zawartość tlenu waha się w granicach kilku %.

W celu określenia etapów pośrednich reakcji badano oddziaływanie amoniaku oraz tlenku azotu z Fe_2O_3 bez nośnika lub naniesionego na węgiel aktywny metodami rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej i spektroskopu w podczerwieni (DRS). Na podstawie tych badań nie stwierdzono utleniania NO do NO_2 na nośniku. Pomiar widm spektroskopii w podczerwieni pozwalają również na wykluczenie, w temperaturach pomiaru, słabej chemisorpcji NO lub znaczniejszej sorpcji fizycznej NO na tlenku żelazowym bez nośnika lub naniesionym na węgiel aktywny.

S-2 R-6

stosowanie w analizie wielu zanieczyszczeń (np. pestycydów). Spośród analizatorów stosuje się prawie wyłącznie trzy typy: (a) kwadropolowy, (b) z sektorem magnetycznym (wysoka rozdzielczość) i (c) stosunkowo niedawno wprowadzony tzw. detektor wychwyty jonów (ITD). O przewadze wybranego analizatora można mówić dopiero po sprzecywowaniu problemu analitycznego. Analizatory: kwadropolowy i ITD wykazują mniejszą rozdzielczość, ale z powodu szeregu innych zalet, np. większej szybkości przetwarzania, są faktycznie najczęściej stosowane.

Identyfikacja wybranych analitów w akomplikowanej próbce może często wymagać wysokorozdzielczej MS. Przy bardzo niskich stężeniach (ppt, ppq) korzystniejsza jest jednak spektrometria niskorozdzielcza zapewniająca wyższą czułość (szczególnie w przypadku ITD). Aby jednocześnie nie tracić informacji jakościowej, wprowadzono odpowiednie sposoby obróbki danych (np. metoda profili mas). Istnieje również możliwość zastąpienia przetwarzania całego widma monitorowaniem tylko jednego jonu (SIM). W technice tej można prowadzić rejestrację jednego lub więcej (do 20) wybranych jonów, co pozwala na obniżenie granicy oznaczalności (100-1000 razy) oraz znaczne polepszenie selektywności.

W analizie środowiskowej prowadzonej metodą GC-MS uzyskuje się tak dużą ilość informacji, że jej obróbka wymaga wysoko zaawansowanej technologii komputerowej. Obecnie handlowo dostępna aparatura GC-MS jest standardowo wyposażona w odpowiedni komputer wraz z oprogramowaniem do zbierania i obróbki danych oraz przetwarzania i tworzenia bibliotek (baz danych), obliczania i prezentacji wyników analiz.

Wzrastające wymagania dotyczące czułości, coraz większa złożoność próbek, konieczność analizy obok zanieczyszczeń pierwotnych również wielu metabolitów oraz pojawienie się coraz innych zanieczyszczeń powodują, że prowadzi się nie tylko udoskonalenia istniejących systemów, ale również poszukuje nowych rozwiązań. Tandem MS-MS pozwala analizować złożone mieszaniny na zawartość specyficznych substancji bez uprzedniego rozdzielania chromatograficznego. Dalsze zwiększenie możliwości to ostatnie rozwiązania takie jak GC-MS-MS, LC-GC-MS, SFC-MS i połączenia MS z innymi technikami.

S-2 R-7

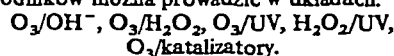
PRZYSZŁOŚĆ USPRAWNIONEGO OZONOWANIA
W TECHNOLOGII WODY I ŚCIEKÓW

Ryszard TOSIK, Stanisław WIKTOROWSKI
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Politechniki Łódzkiej

Znaczenie chloru jako podstawowego utleniacza w technologii wody i ścieków zmniejszyło się znacznie w ostatnich latach z powodu odkrycia właściwości rakotwórczych niektórych produktów chlorowania, takich jak tetrachlorek węgla, chloroform, trichloroetan i inne.

Chlorowanie jest coraz częściej zastępowane przez ozonowanie.

W wyniku dużego zainteresowania ozonem obniżono koszty jego wytwarzania i zwiększono wydajność ozonatorów, a także poznano lepiej mechanizmy utleniania rodnikami $\text{HO}^\cdot$ powstającymi w wyniku rozkładu ozonu w środowisku wodnym. Sam ozon pomimo wysokiego potencjału redoks jest selektywnym utleniaczem reagującym szybko głównie z układami nienasyconymi $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ natomiast rodniki $\text{HO}^\cdot$ reagują bardzo szybko z dużo większą liczbą organicznych i nieorganicznych substratów. To udoskonalone utlenianie za pomocą rodników można prowadzić w układach:



Zbadano przydatność Procesu Udoskonalonego Utleniania ozonem z dodatkiem H_2O_2 i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do unieszkodliwiania toksycznych składników ścieków farmaceutycznych: tiofenolu i 5-chloro,2-nitro aniliny. Stwierdzono, że dzięki wysokoreaktywnym produktom rozkładu cząsteczek ozonu, w takich warunkach uzyskać można całkowitą detoksykację ścieków, co umożliwia ich dalsze oczyszczanie metodami biologicznymi.

Zastosowano katalityczne ozonowanie z udziałem heterogenicznego katalizatora do oczyszczania ścieków włókienniczych.

S-2 K-1

TEORETYCZNE BADANIA KINETYKI REAKCJI
RODNIKÓW $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ I $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ Z NO_2

Jerzy T. JODKOWSKI
Katedra i Zakład Chemii Fizycznej
Akademii Medycznej we Wrocławiu

Przeprowadzono obliczenia stałych szybkości, k_{ad} reakcji addycji NO i NO_2 z rodnikami metoksyłowymi i peroksymetyłowymi. Wartości funkcji termodynamicznych reagentów oszacowano na podstawie wyznaczonych, w przybliżeniu walencyjnego pola sił (VFF), poziomów wibracyjnych.

Stosując metodę adiabatywnych kanałów reakcji (ACM) wyznaczono wartości granicznych: wysokociśnieniowych, $k_{ad,\infty}$ i niskociśnieniowych, $k_{ad,0}$ stałych szybkości badanych reakcji. Podano równania określające temperaturową zależność granicznych stałych szybkości $k_{ad,\infty}$ i $k_{ad,0}$ w zakresie temperatur $200 \div 400$ K oraz wyznaczono ciśnieniową zależność stałych szybkości k_{ad} w obszarze przejściowym (fall-off).

Uzyskano dobrą zgodność wyników obliczeń z danymi eksperymentalnymi. Wyznaczone teoretycznie wartości stałych szybkości pozwalają na poprawny opis kinetyki badanych reakcji w szerokim zakresie temperatur i ciśnień.

S-2 R-7

Otrzymane wyniki były bardzo korzystne w zakresie obniżenia wskaźników zanieczyszczeń ścieków: barwy i ChZT a także zmniejszenia zużycia ozonu.

Zbadano przydatność procesu ozonowania do oczyszczania ścieków galwanizerskich zawierających cyjanki uzyskując całkowite ich unieszkodliwienie, a także określono warunki technologiczne odzyskiwania z nich wody oraz metali, które mogą być zawrócone do ponownego wykorzystania w procesach galwanizerskich.

Usprawnienia ozonowania poprzez zastosowanie czynników zwiększających reaktywność ozonu względem substancji opornych na utlenianie powoduje lepsze jego wykorzystanie i poprawia wskaźniki ekonomiczne procesu. Stwarza to szansę rozszerzenia zakresu praktycznego zastosowania metod usprawnionego ozonowania.

Rokowania dla szerszego zastosowania usprawnionego procesu ozonowania są korzystne szczególnie w celu eliminowania toksyczności ścieków przemysłowych lub odzyskiwania z nich cennych składników, w tym również wody.

S-2 K-2

BADANIA REAKCJI FOTOCHEMICZNYCH
I TERMICZNYCH NO_2 Z ALDEHYDEM
PROPIONOWYM W FAZIE GAZOWEJ

Barbara SZTUBA
Katedra i Zakład Chemii Fizycznej, Akademia Medyczna
pl. Nankiera 1, 50-140 Wrocław

Reakcje NO_2 z aldehydami, występującymi w atmosferze jako zanieczyszczenia pierwotne lub wtórne, należą do grupy ważniejszych reakcji w chemii atmosfery. Przeprowadzono badania nad kofotolizą NO_2 i $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ w fazie gazowej w układzie statycznym. Wyizolowanie i zidentyfikowanie trwałych produktów końcowych było główną przesłanką do zaproponowania schematu procesów zachodzących w badanym układzie.

Celem wyjaśnienia udziału drogi fotolitycznej i termicznej w procesach zaniku aldehydu przeprowadzono badania reakcji „ciemnych” w zakresie temperatur $293\text{--}370$ K.

S-2 K-3

OBLICZENIA KINETYCZNEGO EFEKTU IZOTOPOWEGO DEUTERU W NIEKTÓRYCH REAKCJACH RODNIKOWYCH W FAZIE GAZOWEJ

Andrzej DRYŚ, Emil RATAJCZAK
Katedra i Zakład Chemii Fizycznej, Akademia Medyczna,
pl. Nankiera 1, 50-140 Wrocław

Zaproponowano metodę obliczania kinetycznego efektu izotopowego (KIE) w rodnikowych reakcjach odszczepienia atomów wodoru w fazie gazowej. KIE przedstawiono jako funkcję wkładów translacyjnego, rotacyjnego i oscylacyjnego do entalpii i entropii reagentów i kompleksu aktywnego porównywanych reakcji. Optymalne geometrie reagentów i kompleksów aktywnych oraz macierze stałych siłowych, potrzebne do obliczania częstości drgań własnych reagentów i stanu przejściowego, wyznaczono metodą MNDO. Wkłady translacyjne, rotacyjne i oscylacyjne do entalpii i entropii obliczano metodami termodynamiki statystycznej.

Przedmiotem zainteresowania były reakcje zachodzące w stratosferze ($\text{Cl} + \text{CH}_4$, $\text{CH}_3 + \text{HCl}$) lub podczas spalania węglowodorów ($\text{CH}_3 + \text{H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$). Najlepszą zgodność z literaturowymi danymi doświadczalnymi osiągnięto w przypadku obliczeń KIE z różnicy w energii Gibbsa aktywacji z uwzględnieniem efektu tunelowego. Obliczone parametry strukturalne i częstości drgań własnych kompleksu aktywnego porównano z literaturowymi wynikami obliczeń ab initio. Zaobserwowano dobrą zgodność wyników obliczeń.

S-2 K-5

EKOLOGICZNE ASPEKTY ZASTOSOWANIA DOLOMITU W PAPIERNICTWIE

Andrzej KORCZYŃSKI, Iwona LUDOMIRSKA
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Politechniki Łódzkiej, Łódź, ul. Żwirki 36

Krajowy przemysł papierniczy zużywa rocznie ponad 80.000 ton wypełniaczy mineralnych, dodawanych w procesie fabrykacji, do masy papierów piśmiennych i drukowych. Wypełniacze dotąd najczęściej stosowane to pochodzące z importu: kaolin o składzie $2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ oraz talk $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, które są nie rozpuszczalne w słabych kwasach i stanowią produkty obciążające środowisko po rozkładzie biologicznym papieru usuniętego z obiegu.

Zaproponowano zastosowanie jako wypełniacza pochodzącego ze złóż krajowych i dostatecznie białego węglanu wapniowo-magnezowego - dolomitu $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, którego dodatek nadaje papierom znaczną podatność na oddziaływanie słabych kwasów mineralnych i kwasów organicznych występujących w glebach. Papier zawierający wypełniacz dolomitowy rozkłada się w środowisku naturalnym łatwiej niż papier wypełniany glinokrzemianami i wzbogaca po swoim rozpadzie glebę w jony Ca^{2+} i „deficytowe” Mg^{2+} .

Aby wykazać możliwość zastosowania dolomitu ze złoża „Rędziny” w Karkonoszach, w przemyśle papierniczym, zbadaliśmy reaktywność dolomitu w środowisku siarczanu glinowego, który jest stosowany w procesie konsolidacji wstęgi papieru na maszynie papierniczej.

Wykazano, że reakcja dolomitu z $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ jest reakcją pierwszego rzędu z samohamowaniem dyfuzyjnym, którą można opisać z dobrym przybliżeniem zmodyfikowanym równaniem kinetycznym I-go rzędu wg Drozdova. Metodą rentgenograficznej analizy fazowej wykazano, że w produktach reakcji dolomitu z siarczanem glinowym znajduje się gips oraz

S-2 K-4

PREDYKCJA RÓWNOWAG ADSORPCYJNYCH W UKŁADZIE CIAŁO STAŁE-MIESZANINA GAZÓW

Wiesław CHUDZIK
Wydział Energochemii Węgla i Fizykochemii
Sorbertów Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

Przy projektowaniu wielu instalacji przemysłowych, w których wykorzystuje się zjawisko adsorpcji fizycznej konieczna jest znajomość równań opisujących adsorpcję mieszanin gazowych na stosowanym adsorbencie. Doświadczalne badanie adsorpcji mieszanin gazowych jest skomplikowane, dlatego bada się adsorpcję pojedynczych gazów i prognozuje adsorpcję ich mieszaniny. Stosuje się uogólnione na mieszaniny równania adsorpcji pojedynczych gazów, równania wynikające z teorii potencjałowych oraz z teorii termodynamicznych.

W pracy porównano wyniki predykcji adsorpcji dwu- i trójskładnikowych mieszanin gazowych na modelowym adsorbencie z wynikami doświadczalnymi. Stwierdzono brak uniwersalnej metody prognozującej adekwatnie równowagi adsorpcyjne układów ciało stałe - mieszanina gazowa.

S-2 K-5

alfa - wodorotlenek glinowy. Wskazano, że odpowiedni dodatek kleju papierniczego dyspersyjnego typu „H-Leim” ogranicza prędkość reakcji i zmniejsza technologiczne zużycie siarczanu glinowego.

Zastosowanie dolomitu zmniejsza także korzystnie ładunek zanieczyszczeń ściekowych zrzucanych przez papiernię, na skutek zmniejszenia ilości siarczanu glinowego odprowadzane go do ścieków.

Papiery wypełniane dolomitami wykazują większą od innych stabilność w trakcie przechowywania, nie żółkną i nie kruszeją, są natomiast łatwiej podatne na działanie kwasów organicznych i kwasów mineralnych występujących w glebach, oraz ulegają łatwiejszemu rozwiłknieniu w hydropulperze, jeżeli są zawrócone do obiegu w procesie przeróbki makulatury.

Zastosowanie dolomitu (po uruchomieniu wydobywania i uszlachetniania na skalę przemysłową) miałoby także aspekt ekonomiczny, z uwagi na szansę wyeliminowania kosztownego importu wielkich mas kaolinu, talku i kredy.

S-2 K-6

NIEWODNE, CHEMICZNE ŹRÓDŁA PRĄDU, ICH ZNACZENIE DLA OCHRONY ŚRODOWISKA I MEDYCYNY

Janusz DOWNAROWICZ, Ryszard SZŁAPKA
Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw w Poznaniu

W ostatnim 20-leciu odkrycia naukowe w dziedzinie elektrochemii roztworów niewodnych oraz postęp techniczny w miniaturyzacji urządzeń elektronicznych, spowodowały opracowanie niewodnych, chemicznych źródeł prądu różnych systemów, przede wszystkim z anodą litową.

Ogniwa niewodne cechują się bezkonkurencyjnie wysokimi wskaźnikami gęstości energii i trwałości. Nie zawierają one wysoce szkodliwych, trudnousewalnych składników, takich jak rtęć lub kadm, stosowanych powszechnie w tradycyjnych źródłach energii.

Zużyte lub wadliwe wyroby można unieszkodliwiać prostymi sposobami, bez zanieczyszczania środowiska, nawet w przypadku wysokoenergetycznych ogniw, w skład których wchodzi substancje toksyczne (np. lit-chlorek tionylu).

Ogniwa niewodne spowodowały decydujący postęp w konstrukcji i zastosowaniach elektronicznej aparatury medycznej, zwłaszcza bezprzewodowej (kardiosymulatory). Umożliwiły daleko posuniętą miniaturyzację (implanty) tych urządzeń i poszerzyły zakresy zastosowań.

Ich trwałość i niezawodność przyniosły komfort psychiczny pacjentom.

Badania nad ulepszeniem ogniw systemu lit-chlorek tionylu stanowią obecnie przedmiot „grantu” badawczego, opracowywanego w CLAiO.

S-2 K-8

BADANIA PORÓWNAWCZE NAD USUWANIEM Z WÓD NATURALNYCH RÓŻNYCH FORM MANGANU I ŻELAZA

Joanna BOGDANOWICZ, Tadeusz L. WIERZBICKI
*Katedra Technologii Wody i Ścieków
Politechnika Białostocka*

Wzrastające w szybkim tempie zapotrzebowanie na wysokiej jakości wodę do picia i na potrzeby gospodarcze stawia technikę uzdatniania wody przed koniecznością doboru i stosowania optymalnych technologii i parametrów uzdatniania, tudzież odmanganiania wody. Największe problemy pojawiają się w przypadku małych stacji wodociągowych, a zwłaszcza wodociągów wiejskich. Niemal wszystkie źródła poboru wody do uzdatniania charakteryzują się podwyższoną zawartością manganu i żelaza.

W procesie uzdatniania szczególnie mangan stwarza poważne trudności. Tradycyjne technologie odmanganiania wody i urządzenia często nie przynoszą wymaganych rezultatów. Stosowane w Polsce filtry odmanganiające są z zasady filtrami wypełnionymi piaskiem kwarcowym uaktywnionym tlenkami manganu. Jak pokazuje praktyka eksploatacyjna często nie spełniają one swojego zadania. Istnieje światowa tendencja do badań nad wykorzystaniem nowych złóż do usuwania manganu z wody.

Prowadzone badania miały określić możliwości stosowania wybranych złóż oksydacyjnych do usuwania różnych postaci manganu z wody. W eksperymencie zastosowano różnicowane stężenia manganu w wodzie i prędkości filtracji. Określono również wpływ żelaza na usuwanie manganu z wody. Opierając się o uzyskane wyniki badań wykazano możliwości minimalizacji zastosowanych złóż odmanganiających.

S-2 K-7

SPRZĘŻONY TRANSPORT JONÓW MIEDZI W WARUNKACH STACJONARNYCH PRZEZ JEDNO I DWUSKŁADNIKOWE PARAFINOWE MEMBRANY CIEKŁE

Maria SZPAKOWSKA
Politechnika Gdańska, Katedra Chemii Fizycznej
Otto B. NAGY
*Université Catholique de Louvain, Laboratoire de Chimie
Organique Physique, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgium*

Zbadano kinetykę transportu jonów miedzi w warunkach stacjonarnych i niestacjonarnych przez dwuskładnikowe membrany ciekłe zbudowane z rozpuszczalników alifatycznych o długości łańcucha od C_2 do C_{14} . Wyznaczono stałe szybkości permeacji i wyjścia (k_1 , k_2), strumienie przepływu J_m , J_d (dla transportu jonów w warunkach stacjonarnych) oraz inne parametry kinetyczne, co pozwoliło na uszeregowanie rozpuszczalników alifatycznych pod względem wydajności procesu. W obu przeprowadzonych niezależnie eksperymentach (transport jonów miedzi w warunkach stacjonarnych i niestacjonarnych) otrzymano jednakowe szeregi wydajności tych rozpuszczalników. Najkorzystniejszym materiałem membrany okazał się n-oktan. Zastosowanie rozpuszczalników dwuskładnikowych jako materiał membrany nie przyczyniło się do wzrostu wydajności procesu.

S-2 K-9

ZASTOSOWANIE KOAGULACJI I SORBOKOAGULACJI DO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW Z POWIERZCHNIOWEJ OBRÓBK METALI

Elżbieta Halina GRYGORCZUK
*Katedra Technologii Wody i Ścieków
Politechnika Białostocka*

W procesach produkcyjnych zakładów powierzchniowej obróbki metali powstaje około 50 mln m^3 rocznie ścieków. Mimo iż ilościowo jest to niewielka część ogółu ścieków przemysłowych w Polsce, to ze względu na ich toksyczność należy je zaliczyć do jednych z bardziej uciążliwych i niebezpiecznych dla środowiska.

W procesach przygotowawczych głównym źródłem ścieków są urządzenia zwane myjkami, z których wypracowane kąpiele lub kąpiele i wody płuczące odprowadzane są okresowo. Do ścieków tego typu przedostają się zarówno składniki kąpeli odtuszczaających - rozpuszczalniki organiczne lub emulgatory i środki powierzchniowo-czynne, jak i zanieczyszczenia usuwane z mytych i odtuszczanych powierzchni metalowych tj.: oleje, tłuszcze, smary itp.

Do rozszczepienia emulsji olejowo-wodnych stosuje się wiele technologii, jednak najczęściej ma zastosowanie metoda koagulacji przy użyciu popularnych koagulantów.

Przeprowadzone badania i próby technologiczne miały na celu opracowanie skutecznej metody zmniejszenia ładunku zanieczyszczeń oraz toksyczności wypracowanych kąpeli pochodzących z myjni części metalowych.

Najlepsze efekty unieszkodliwiania tego rodzaju ścieków uzyskano stosując układ kombinowany oczyszczania obejmujący koagulację siarczanem glinu oraz sorbcję na węglu aktywnym.

Zastosowanie sorbcji łącznie z koagulacją nie tylko spowodowało polepszenie efektów usuwania zanieczyszczeń, lecz również prawie 2-krotne obniżenie toksyczności ścieków.

S-2 K-10

USUWANIE METALI CIĘŻKICH Z WÓD ZA POMOCĄ POLIMERÓW ROZPUSTCZALNYCH W WODZIE

Edgar BORTEL, Andrzej KOCHANOWSKI,
Ewa WITEK
Wydział Chemii UJ

Badania przeprowadzone przy użyciu syntezowanych we własnym zakresie polimerów rozpuszczalnych w wodzie wykazały możliwość usuwania śladowych - lecz ponadnormatywnych - ilości kationów metali ciężkich z wód kopalni ołowiu i cynku. Rozwiązanie problemu polega na stosowaniu:

- 1) kompleksów interpolimerowych ksantogenian skrobi/poli-elektrolit kationowy;
- 2) układu ksantogenian skrobi/wapno hydratyzowane.

Tymi sposobami udaje się np. usunąć ponad 95% ołowiu i ok. 99% cynku.

Drugi z ww. wariantów ma dodatkową zaletę polegającą na redukcji anionów siarczanowych rzędu 30%.

S-2 K-12

MIGRACJA WYBRANYCH METALI W UKŁADZIE OSAD DENNY - WODA PRZYDENNA

J. KWAP'UŁAŃSKI, D. WIECHUŁA
Katedra i Zakład Toksykologii Śl. A. M.

Metale wchodzące do środowiska wodnego na ogół nie utrzymują się w wodzie w postaci rozpuszczonej. Są adsorbowane na powierzchni zawiesin i dzięki temu w stosunkowo krótkim czasie trafiają na dno zbiorników i ulegają kumulacji w osadach dennych. Metale z osadów mogą być uwalniane pod wpływem różnych czynników.

Przemieszczanie wybranych metali badano w limnicznym zbiorniku Goczałkowice w latach 1986-1989. Na podstawie średnich zawartości ołowiu i kadmu w wodzie przydennej, wodzie międzycząsteczkowej i osadzie dennym ustalono współczynniki migracji α dla poszczególnych elementów zbiornika oraz szybkość deponowania metali w osadzie dennym.

Otrzymano dodatnie wartości współczynników migracji (usuwania) metali z wody przydennej do osadu dennego, świadczące o takim kierunku przemieszczania się metali. Czas przechodzenia ołowiu z wody przydennej do osadu dennego wynosił od 0,03 do 0,37 dnia, w przypadku kadmu wartość ta wynosiła od 0,01 do 0,05 dnia. Ujemne wartości współczynników migracji z osadu dennego do wody międzycząsteczkowej świadczyły o znacznym nasileniu odwrotnego kierunku przechodzenia metali i wskazywały, że woda międzycząsteczkowa może stanowić magazyn zanieczyszczeń. Podobny wniosek pozwoliły wyciągnąć ujemne współczynniki migracji z wody przydennej do wody międzycząsteczkowej.

Średnia szybkość deponowania ołowiu w zbiorniku wynosiła $54 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$, kadmu - $3,77 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$. Wykazano wyraźne zróżnicowanie szybkości deponowania metali w poszczególnych strefach zbiornika, związane z depozycją cząstek o różnej wielkości.

S-2 K-11

ŚRODKI CHEMICZNE DO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

Danuta WŁASIUK, Beata B. KŁOPOTEK
Instytut Chemii Przemysłowej,
im. Prof. I. Mościckiego, Warszawa

Obecnie w procesie oczyszczania ścieków stosuje się trzy rodzaje metod: mechaniczne, fizykochemiczne i biologiczne, które obejmują m.in. takie operacje i procesy jednostkowe, jak: aeracja, utlenianie biochemiczne, cedzenie, flotacja, neutralizacja, sedymentacja, suszenie, wirowanie i zagęszczanie. Środki chemiczne stosuje się głównie na etapie wstępnej sedymentacji, wtórnej sedymentacji, zagęszczania osadów i odwadniania osadów na: obrotowych filtrach próżniowych, poletkach filtracyjnych, prasach filtracyjnych, wirówkach sedymentacyjnych, filtrach ciśnieniowo-pasmowych itd. Można je podzielić na dwie grupy: środki koagulująco-klarujące w stosunku do ścieków oraz środki flokulująco-odwadniające osady przefermentowane. Stosuje się flokulanty i koagulanty naturalne i syntetyczne o charakterze anionowym, kationowym lub niejonowym. W ICHP przetestowano należące do pierwszej grupy siarczany glinowy, siarczan żelazowy, sole chitozanowe kwasu maleinowego, octowego i solnego oraz ich mieszaniny oraz zaliczone do drugiej grupy sole chitozanowe kwasu maleinowego, octowego i solnego oraz pochodne poliglicydolowe chitozanu.

S-2 K-13

EKSTRAKCYJNE WYDZIELANIE WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH Z OSADÓW ŚCIEKOWYCH PRZED ICH OZNACZANIEM

Beata JANOSZKA, Wojciech BĄKOWSKI
Zakład Chemii Ogólnej, Wydział Lekarski w Zabrze
Śląskiej Akademii Medycznej

Narastającym problemem w oczyszczalniach ścieków jest zagospodarowanie osadów ściekowych. Z dużą ilością tych osadów wiąże się problem ich składowania. Dlatego czynione są próby ich utylizacji jako nawozów, karmy dla zwierząt, w produkcji biogazu itp. Jednakże osady ściekowe z ośrodków przemysłowych mogą zawierać zanieczyszczenia, w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), których poziom powinien być kontrolowany jeśli utylizacja ma być bezpieczna.

Pierwszym etapem analizy WWA w osadach ściekowych jest ich wydzielanie. Wiąże się to z trudnościami wynikającymi ze skomplikowanej, biologicznej matrycy osadów oraz z tym, że w procesie technologicznym oczyszczalni WWA mogą podlegać metabolizmowi.

W literaturze opisano głównie ekstrakcyjne metody wydzielania WWA z osadów, przy czym stosowano ekstrakcję typu ciał stałe-ciecz. W oparciu o wyznaczone tą metodą współczynniki podziału dobrano optymalne warunki ekstrakcji WWA z osadów, to jest optymalne rozpuszczalniki i metodę ekstrakcji oraz wyznaczono krzywe zależności procentu ekstrakcji od czasu jej trwania. Opracowana metoda ekstrakcji posłuży do wydzielania WWA z osadów ściekowych do oznaczeń w osadach z górnośląskich oczyszczalni ścieków.

S-2 K-14

METODY OCENY ZDOLNOŚCI SORPCYJNEJ WĘGLI AKTYWNYCH W ODNIESIENIU DO ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH W ŚCIEKACH

Teresa SZKUTA-POCHOPIEŃ
Mieczysław KORDIUK, Felicia STEC
Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

Istnieje szereg standardowych i niestandardowych metod oceny własności fizykochemicznych węgla aktywnych, znajdujących w praktyce różnorodne zastosowanie. Do szczególnie istotnych należą te metody badawcze, które w pewnym przybliżeniu odwzorowują przewidywane warunki pracy danego węgla aktywnego. Ważącą metodą oceny jakości węgla aktywnych w aspekcie ich przydatności do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód ściekowych, jest oznaczenie pojemności sorpcyjnej w stosunku do związków organicznych występujących w konkretnych wodach ściekowych.

W Instytucie Chemicznej Przeróbki węgla w Zabrzu opracowano metody badania pojemności sorpcyjnej sposobem dynamicznym w odniesieniu do zanieczyszczeń organicznych różnych wód ściekowych, w tym zwłaszcza wód pochodzenia karbo- i petrochemicznego, zawierających złożone mieszaniny zanieczyszczeń organicznych. Opracowano także metody badania zdolności sorpcyjnej węgla aktywnych z wykorzystaniem jako adsorbentu modelowych roztworów związków organicznych, o zdefiniowanym składzie jakościowo-ilościowym, w zależności od przewidywanego zastosowania węgla aktywnego. Ten rodzaj badań jest szczególnie przydatny, jako poprzedzający fazę aplikacji węgla aktywnych w opracowywanych technologiach sorpcyjnego oczyszczania wód ściekowych.

S-2 K-16

PROCES OKSYDACJI H_2S I CS_2 Z UŻYCIEM KATALIZATORÓW REDOKSJONITOWYCH

Andrzej Karol ŻYCHIEWICZ
Pracownia Towaroznawstwa
Akademia Ekonomiczna im. Oskara Langego we Wrocławiu

Opracowano wysokoaktywne katalizatory mokrych procesów utleniania tiolowych związków siarki, takich jak: H_2S , roztwory siarczków, CS_2 i COS , tiowęglany i ksantogeniany, merkaptany i merkaptidy, siarczki i wielosiarczki organiczne, a także roztwory tiosiarkowych i tionowych związków siarki. Katalizatory redoksjonitowe są przeznaczane do zastosowań w procesach odsiarczania węglowych i petrochemicznych gazów syntezowych, gazów energetycznych, paliw i węglowodórów, wód i odgazów w kopalnictwie siarki, ścieków i gazów odlotowych; np. z przemysłów przetwórstwa celulozy, garbarskiego i innych operujących związkami siarki.

Katalizatory złożone są z nośników syntetycznych wymienników jonowych z sorbowanymi hydroksykwatlenkami metali przejściowych - Fe, Cu, Ni, Co, lub kompleksami anionów; żelazocyjanowego, molibdenianowego i EDTA. Otrzymywane w nieskomplikowanych procesach sorpcji na jonity, są względnie tanie, trwałe i dogodne w użyciu - osiąga się wyraźny wzrost separacji katalizatora od produktów.

Relacje stopnia konwersji i objętościowej szybkości procesu są złożoną funkcją początkowych stężeń usuwanych składników, zawartości katalizatorów w przestrzeni procesowej, ilości i rodzaju sorbowanych składników katalitycznych na określone nośniki katalizatorów, a także hydrauliki procesu.

Otrzymuje się bardzo niskie końcowe zawartości siarczków (oznaczone ekstrapolacyjnie na poziomie 10^{-3} - 10^{-9} $M \cdot m^{-3}$), obniżenie pH roztworów o 3-5 jednostek oraz wyraźny wzrost potencjału redoks, nawet do zakresu dodatnich wartości.

S-2 K-15

KIERUNKI ROZWOJOWE METOD SORPCYJNEGO USUWANIA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z WÓD ŚCIEKOWYCH

Mieczysław KORDIUK, Marek ŚCIAŻKO,
Aleksander HABERSKI,
Teresa SZKUTA-POCHOPIEŃ
Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

Usuwanie substancji organicznych z wód ściekowych za pomocą węgla aktywnych jest postępowaniem znanym. W zależności od charakteru i stężeń zanieczyszczeń zawartych w ściekach ich adsorpcyjne oczyszczanie prowadzone jest jako samodzielny proces jednostadiony lub częściej jako końcowe ogniwo doczyszczania ścieków w procesach wielostadionowych, składających się przykładowo z oczyszczania mechanicznego, ekstrakcyjnego i biologicznego. Sorpcyjne oczyszczanie ścieków realizowane jest dotychczas albo na materiale sorpcyjnym pyłowym - na ogół o uziarnieniu poniżej 0,2 mm, albo na ziarnowym o uziarnieniu w przedziale od 0,5-0,7 mm do 2,0-4,0 mm. Ponieważ we wszystkich metodach wytwarzania łamanych sorbentów ziarnowych otrzymuje się produkt polidispersyjny, więc uzyskiwanie określonych frakcji węgla aktywnych powoduje wzrost kosztów ich wytwarzania ze względu na konieczność specjalnego przygotowania. Dla uniknięcia tej niedogodności opracowano technologię ciągłego oczyszczania sorpcyjnego ścieków w kontaktorze przepływowym za pomocą polidispersyjnych węgla aktywnych otrzymanych m.in. według technologii IChPW z węgla kamiennego metodą fluidalną. Proces sorpcji przebiega w kontaktorze z dwoma układami cyrkulacji sorbentu: wewnętrznym z układem iniekcji i zewnętrznym z obiegiem wymuszonym pompą cyrkulacyjną.

Badania na instalacji demonstracyjnej o przepływie ścieków do 5 m^3/h wykazały zasadność użycia polidispersyjnego węgla aktywnego do sorpcji zanieczyszczeń organicznych w procesie ciągłym, a także pozwoliły na poznanie jego kinetyki.

S-2 K-17

BUDOWA WĘGLI KAMIENNYCH A CHŁONNOŚĆ SORPCYJNA W ODNIESIENIU DO PAR WODY I METANOLU

Mieczysław ŻYŁA, Krystyna KREINER,
Marta WÓJCIK
Wydział Energochemii Węgla i Fizykochemii Sorbentów,
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

Wykonano pomiary izoterm adsorpcji par wody i metanolu na próbkach węgla kamiennych o zróżnicowanej zawartości pierwiastka C w temperaturze 25°C przy pomocy aparatury mikrobiuretek cieczowych.

Izoterm sorpcji wody w b. mało wyraźny sposób różnicują chemiczny charakter powierzchni węgla.

Z danych dotyczących sorpcji par wody i metanolu na węglach kamiennych można wnioskować, że adsorpcja małych, polarnych cząsteczek adsorbatów wskazuje na zmianę stężenia grup polarnych obecnych na powierzchni węgla zachodzącą w procesie jego metamorfizmu.

Badania w tym zakresie mają duże znaczenie, ponieważ wiele zjawisk natury uzależnionych jest od obecności tlenowych grup funkcyjnych np. skłonność do samozapalenia, flotowalność itp.

S-2 K-18

WPLYW SORPCJI KWASÓW HUMINOWYCH POCHODZENIA TORFOWEGO NA WYTRZYMAŁOŚĆ WĘGLA KAMIENNEGO

Stanisław HOŁDA

Wydział Energochemii Węgla i Fizykochemii Sorbentów
Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie

Fizykochemiczne oddziaływanie roztworów substancji powierzchniowo czynnych na węgiel kamienny wykorzystywane jest przy jego wydobywaniu w celu obniżenia pylenia, przy zwalczaniu nagłych wyrzutów skał i gazów, do hydraulicznego rozdrabniania pokładów do dyspergowania węgla. Przy wzajemnym oddziaływaniu roztworów adsorpcyjnie czynnych z węglem następuje liofilizacja jego powierzchni i w rezultacie zmniejszenie energii powierzchniowej powodujące zmiany własności wytrzymałościowych.

Przebadano zmiany wytrzymałości węgla kamiennego nasyczonego roztworem kwasów huminowych pochodzenia torfowego. Stosowany reagent o budowie i składzie bliskim węglowi jest prosty w przygotowaniu, tani i nie działa szkodliwie na środowisko.

Przyjmując wytrzymałość węgla odgazowanego jako podstawę określono w procentach obniżenie wytrzymałości węgla przy jednoosiowym ściskaniu w przypadku nasycenia go czystą wodą i w przypadku nasycenia wodą zawierającą kwasy huminowe pochodzenia torfowego.

S-2 K-19

ZASTOSOWANIE MEMBRAN Z KRAJOWYCH POLIMERÓW DO ULTRAFILTRACJI ODPADOWYCH ŁUGÓW POCELULOZOWYCH

Ignacy TANISTRA, Michał BODZEK

Instytut Inżynierii i Technologii Wody,
Ścieków i Odpadów
Politechnika Śląska w Gliwicach

Powarzelne ługi pocelulozowe są produktem odpadowym powstającym podczas roztwarzania drewna przy produkcji celulozy. W zależności od metody wytwarzania (proces siarczynowy lub siarczanowy) powstają dwa rodzaje ługów: posiarczynowe i posiarczanowe (czarne). Regeneracja ługu posiarzynowego jest nieopłacalna; zostaje on poddany przerobowi biochemicznemu w celu uzyskania alkoholu ctylowego i drożdży paszowych, a pozostały wywar zatężany jest metodą termiczną, dzięki czemu uzyskuje się koncentrat stosowany m.in. w przemyśle miedziowym. Ługi czarne poddaje się procesowi regeneracji; po zatężeniu termicznym i spalaniu w kotłach sodowych odzyskuje się chemikalia warzelne. Ze względu na zawartość wielu cennych składników organicznych, z których najważniejszym jest lignina, ługi stanowią cenny surowiec chemiczny. Można je przerabiać różnymi metodami, a otrzymane substancje znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach gospodarki narodowej. W Instytucie Inżynierii i Technologii Wody, Ścieków i Odpadów Politechniki Śląskiej prowadzone są badania nad przeróbką ługów pocelulozowych metodami membranowymi (ultrafiltracja i odwrócona osmoza), na bazie membran własnej produkcji, otrzymanych z różnych polimerów krajowych.

S-2 K-20

TRİHALOMETANY W WODZIE WODOCIĄGOWEJ m. POZNANIA

Jerzy ZERBE i Mirosława ADAMCZEWSKA

Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu
Zakład Analizy Wody i Gruntów

W latach 1985-1991 przeprowadzono badania zawartości trihalometanów w wodzie do picia w Poznaniu, pochodzącej z dwóch źródeł: wody powierzchniowej z rz. Warty oraz wody podziemnej z ujęcia w Mosinie. Uzdatanianie wody powierzchniowej obejmuje sztuczną infiltrację, usuwanie żelaza i manganu oraz dezynfekcję chlorem. Oczyszczanie wody podziemnej polega na odżelazianiu i odmanganianiu oraz końcowym chlorowaniu.

Trihalometany (chloroform CHCl_3 , chlorodibromometan CHClBr_2 , bromodichlorometan CHCl_2Br i bromoform CHBr_3) wydzielono z próbek przez ekstrakcję n-pentanem. Ekstrakty analizowano metodą chromatografii gazowej (kolumna z Tenaxem GC, temperatura 110°C , detektor ECD).

W wodzie pochodzącej z rz. Warty maksymalne średnioroczne stężenia CHCl_3 , CHCl_2Br i CHBr_3 wyniosły odpowiednio $26,22 \mu\text{g/l}$ (1991 r.), $3,8 \mu\text{g/l}$ (1985 r.) oraz $2,75 \mu\text{g/l}$ (1989 r.). W wodzie z wodociągu w Mosinie analogiczne maksymalne stężenia osiągały wartości: $21,8 \mu\text{g/l}$ (1991 r.), $2,9 \mu\text{g/l}$ (1988, 1989 r.) oraz $3,19 \mu\text{g/l}$ (1989 r.). W próbkach nie stwierdzono obecności chlorodibromometanu. Stężenia kancerogennego chloroformu z reguły nie przekraczały wartości dopuszczalnej ($30 \mu\text{g/l}$). Wyjątek odnotowano jesienią 1991 r. w wodzie pochodzącej z Warty (średnie stężenie dla tego okresu $32,9 \mu\text{g/l}$).

S-2 K-21

ANALIZA OBCIĄŻENIA ZWIĄZKAMI ORGANICZNYMI ŚCIEKÓW ODPROWADZANYCH Z MZRiP W PŁOCKU

Barbara PACEWSKA, Anna KLEPAŃSKA

Instytut Chemii, Wydział Budownictwa
i Maszyn Rolniczych, Politechnika Warszawska, Płock

Oznaczenie ChZT ma duże znaczenie dla szybkiej kontroli pracy oczyszczalni i określenia zawartości związków organicznych odprowadzanych w ściekach. W MZRiP oznaczenie to prowadzi się metodą dwuchromianową.

W pracy przeprowadzono badania wpływu następujących czynników na uzyskany wynik oznaczenia ChZT : sposobu poboru próbki, czasu i sposobu przechowywania próbki, czasu i temperatury prowadzenia reakcji, rodzaju i stężenia odczynników.

W przypadku badanego ścieku największy wpływ na wynik oznaczenia ChZT mają: czas prowadzenia reakcji oraz czystość stosowanych odczynników. Nieprzestrzeganie czasu prowadzenia reakcji określonego normą może być jednym z głównych powodów błędów przypadkowych, powodujących zaniżenie lub zawyżenie wyniku oznaczenia ChZT . Obecność zanieczyszczeń organicznych w stosowanej wodzie destylowanej powoduje zaniżenie wyniku oznaczenia ChZT i jest jedną z przyczyn systematycznego błędu analizy.

Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu jest wielkością umowną, trudnoodtwarzalną w różnych laboratoriach. Bardziej obiektywną metodą analityczną wydaje się być oznaczenie wartości Całkowitego Węgla Organicznego (TOC) jako wskaźnika zanieczyszczenia ścieku.

S-2 K-22

ZAGOSPODAROWANIE OSADÓW POCHODZĄCYCH
Z CENTRALNEJ OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW MZRiP

WKOŹLAK, T.ŻMIJEWSKI, M.MIODUSKA
Instytut Chemii, Wydział Budownictwa
i Maszyn Rolniczych,
Politechnika Warszawska w Płocku

Oznaczono zawartość substancji organicznych, skład elementów oraz zawartość i skład popiołu w osadzie pochodzącym z Centralnej Oczyszczalni Ścieków (tzw. kożucha) z Mazowieckich Zakładów Rafineryjnych i Petrochemicznych w Płocku.

W składzie frakcyjnym osadu ściekowego stwierdzono obecność nafty, oleju napędowego i lekkiego destylatu próżniowego. Część cząsteczka „kożucha” zawiera średnio 5,85 pierścieni, z czego 4,85 to pierścienie aromatyczne. Wartość liczby bromowej wynosi 2,45, zawartość siarki 4,34% wag. Ilościowa analiza popiołów wskazuje na obecność Si, Fe, Mg, Al, Ti, Ca, oraz Ni, Mn, Zn, Pb, Cu, Sn, Cr.

Uzyskane rezultaty badań upoważniają do przeznaczenia osadu ściekowego do procesów spalania oprócz lub zamiast stosowanych dotychczas węgla energetycznego i gudronu. Główne zalety to niska temperatura zapłonu, mała zawartość popiołu i nieznaczna zawartość siarki. Powyższe wnioski wynikają z obszerniejszych porównawczych badań wybranych właściwości osadu ściekowego, gudronu i węgla energetycznego.

S-2 K-23

UTYLIZACJA OSADÓW Z SATURACJI ŁUGÓW
ZUŻYTYCH W MZRiP

M.MIODUSKA, T.ŻMIJEWSKI, W.KOŹLAK
Instytut Chemii, Wydział Budownictwa
i Maszyn Rolniczych, Politechnika Warszawska, Płock

W MZRiP w wyniku odsiarczania paliw i produktów petrochemicznych powstają ługi zużyte zawierające znaczne ilości związków siarki. Wykorzystaniu ługów zużytych w przemyśle celulozowo-papierniczym przeszkadza między innymi trudny do oddfiltrowania osad. Skutecznym złożem filtracyjnym okazała się warstwa trocin. Określono właściwości fizykochemiczne osadu. Ilość substancji organicznych zawierała się w granicach 30-68%, siarki natomiast w granicach 8-20% wag.

Ze względu na niewielką ilość osadu, wynoszącą 35-40 ton na rok oraz jego właściwości i skład chemiczny niecelowe było opracowanie technologii jego uzdatniania i zagospodarowania.

Zaproponowano spalanie osadu w mieszaninie z wapnem podekarbonizacyjnym, co pozwalało zapobiec jego spiekaniu i emisji związków siarki.

S-2 K-24

OKSYDACJA OZONEM ZWIĄZKÓW HUMUSOWYCH
ROZPUSZCZONYCH W WODACH
POWIERZCHNIOWYCH

Bohdan PTOSZEK, Tadeusz L. WIERZBICKI
Katedra Technologii Wody i Ścieków,
Politechnika Białostocka

Woda jest jednym z głównych elementów środowiska, któremu życie na ziemi zawdzięcza swe istnienie. Jednym ze źródeł zaopatrzenia w wodę użytkową są wody powierzchniowe często zasilane ciekami wodnymi przepływającymi przez tereny leśne lub torfowiska. Cieki te dostarczają wodę o podwyższonej barwie, którą wywołują między innymi substancje humusowe. Związki humusowe tworzą kompleksy oraz dobrze absorbują pestycydy i inne toksyczne substancje organiczne. Zainteresowanie humusami wzrosło po doniesieniach wskazujących związek między występowaniem tych substancji a tworzeniem się chloroformu. Ogromne znaczenia nabiera więc kontrola stężenia substancji humusowych w ujmowanej wodzie i sposób ich usuwania (zastąpienie procesu chlorowania ozonowaniem, który to proces jest bardziej uniwersalnym środkiem w uzdatnianiu i skuteczniejszym do dezynfekcji wody).

Badania analityczne pobieranych prób wody powierzchniowej obejmowały wybrane wskaźniki zalecane przez Polskie Normy takie jak: barwa, utlenialność, ChZT, zapach, ilość związków humusowych oraz dodatkowo wykonano analizę MNR zawartości substancji huminowych przy pomocy spektrometru NMR Bruker AC 200F (200 MHz). Po wykonaniu tych analiz te same próby poddawano ozonowaniu i powtórnie dokonano analiz. Z porównania uzyskanych wyników stwierdzono, że zawartość substancji huminowych w wodzie po ozonowaniu zmalała średnio 10-krotnie (od 4 do 19 razy).

S-2 K-25

PRÓBY USTALENIA DAWKI OZONU NIEZBĘDNEJ DO
UTLENIANIA ZWIĄZKÓW HUMUSOWYCH
ROZPUSZCZONYCH W PREPAROWANEJ WODZIE

Bohdan PTOSZEK, Maciej JĘCZALIK
Katedra Technologii Wody i Ścieków
Politechnika Białostocka

Stale pogarszająca się jakość ujmowanych wód a jednocześnie wzrastające zapotrzebowanie na nią, powoduje konieczność stosowania coraz bardziej skomplikowanych technologii uzdatniania. Wody powierzchniowe zasilane z zlewni o charakterze leśnym lub torfowo - bagiennym posiadają zazwyczaj większą barwę spowodowaną między innymi związkami humusowymi. Substancje te mogą tworzyć kompleksy, dobrze absorbują produkty chemizacji rolnictwa i są prekursorem powstawania toksycznych związków organicznych bardzo szkodliwych dla ludzi i zwierząt. Prowadzone badania miały na celu określenie optymalnej dawki ozonu jako silnego utleniacza dla różnych stężeń związków humusowych zawartych w preparowanych wodach. Próby prowadzono na trzech roztworach roboczych o wyraźnym zróżnicowaniu zawartości związków humusowych. W przygotowanych wodach wykonano badania analityczne wybranych wskaźników, a następnie poddano procesowi ozonowania czasami kontaktu 1,5,10,15,20,30,50 minut. Po procesie ozonowania badania analityczne zostały powtórzone. Zebrane i zestawione wyniki badań pozwalają wnioskować że:

Utlenianie związków humusowych zawartych w badanej wodzie zachodzi szybko i efektywnie, ale tylko w pierwszej fazie kontaktu, a więc niskie stężenia są usuwane całkowicie.

Przy dużych stężeniach substancji humusowych czas kontaktu jest znaczny - 50 minut i usuwane są one dodatkowo w postaci osadów.

S-2 K-26

WPLYW ZAWARTOŚCI SUCHEJ MASY ORGANICZNEJ ZAWARTEJ W GNOJOWICY NA ILOŚĆ I SKŁAD BIOGAZU

Lech MAGREL, Tadeusz L. WIERZBICKI
Katedra Technologii Wody i Ścieków,
Politechnika Białostocka

Odchody pochodzące z ferm tuczu trzody chlewnej są bardzo uciążliwe i niebezpieczne dla środowiska, mają niekiedy 20-80 krotnie większy ładunek zanieczyszczeń niż ścieki komunalne, dlatego też są wyjątkowo trudne do oczyszczenia.

W pracy nad fermentacją gnojowicy świniejszej badano wpływ jaki ma s.m.o. która ulega zmianom w czasie przechowywania i magazynowania na ilość i skład wydzielającego się biogazu. W czasie fermentacji prowadzonej w warunkach statycznych i dynamicznych zaobserwowano, że ilość wydzielającego się biogazu wynosiła 600-900 Ndm³/kg usuniętego ładunku s.m.o.. W czasie fermentacji ciągłej uzyskano w czasie 34-o dniowego trwania procesu obniżenie się s.m.o. z 28.5-83.4 g/m³ do 4.0-17.0 g/m³, a w czasie fermentacji periodycznej z 53.0-120.0 g/m³ do 22.0-40.2 g/m³. Zawartość metanu w gazie była większa przy wyższym ładunku substancji organicznej. W czasie fermentacji ciągłej ilość metanu wahała się w granicach 80-90%, a w czasie fermentacji periodycznej w gazie było 60-70% metanu.

Duże różnice w ilości wydzielającego się gazu szczególnie w przypadku fermentacji prowadzonej w warunkach statycznych można tłumaczyć zróżnicowaniem składu gnojowicy i gdy zawierała ona dużą zawartość substancji organicznych trudno ulegających biodegradacji beztlenowej ilość wydzielonego gazu była mniejsza.

S-2 K-28

OCZASZCZANIE ZUŻYTYCH OLEJÓW SMAROWYCH ZA POMOCĄ EKSTRAKCYJ NADKRYTYCZNEJ LEKKIMI WĘGLOWODORAMI

Ryszard PEPLŃSKI, Jacek KWIATKOWSKI,
Zygmunt LISICKI
Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa, ul. Rydygiera 8

Zużyte oleje smarowe poddano jednostopniowej ekstrakcji nadkrytycznej lekkimi węglowodorami. Jako rozpuszczalniki stosowano: propylen, frakcję butenowo-butanową i pentan. Ekstrakcję prowadzono w zakresie temperatur od 80 do 210°C i pod ciśnieniem od 60 do 200 bar. W ekstraktach oznaczano zawartość zanieczyszczeń takich jak: popiół, żelazo, miedź, cynk, ołów, bar, wapń, fosfor i chlor. Badano wpływ rozpuszczalnika, ciśnienia i temperatury na wydajność ekstrakcji i zawartość zanieczyszczeń w ekstraktach.

Najwyższe wydajności uzyskano stosując jako rozpuszczalnik pentan. Najmniej zanieczyszczeń zawierały ekstrakty propylenowe.

S-2 K-27

OKREŚLENIE SZEROKOŚCI STREF OCHRONNYCH WOKÓŁ KOMUNALNYCH ŹRÓDEŁ POWIERZCHNIOWYCH

Grażyna STRUTYŃSKA, Krzysztof NYTKO
Politechnika Białostocka

Określono rzeczywiste szerokości stref ochronnych wokół komunalnych źródeł powierzchniowych. Jako kryterium uciążliwości przyjęto: wartość progu zapachowego S_w , stężenia średnioroczne S_a oraz stężenia bioareozolu powyżej tła.

Wykonano pomiary stężeń merkaptanu etylu, siarkowodoru i aldehydu octowego emitowanego z nad powierzchni poszczególnych obiektów mechaniczno-biologicznych oczyszczalni ścieków. Analizy dokonano metodą różnicowej polarografii pulsowej.

Zasięg oddziaływania bioareozolu wyznaczono przy użyciu podłoży: Chapmana, Pochona, Saboraau, oraz agarowego z krwią i MPA.

Metodą "punktu oddalonego" obliczono zasięg rozprzestrzeniania się substancji gazowych wokół oczyszczalni ścieków i wysypisk komunalnych.

Zasięgi stref ochronnych z uwagi na „uciążliwość zapachową” wyznaczono posługując się prawem Webera-Fechnera oraz kryteriami zaproponowanymi przez S.Hławickę tj. ilorazem NDS/SPW.

Na drodze symulacji komputerowej dokonano analizy i oceny wpływu szorstkości terenu oraz stanów równowagi atmosfery na szerokość strefy ochronnej.

Określono wpływ poszczególnych obiektów oczyszczalni oraz ich technologii na zasięg rozprzestrzeniania się substancji szkodliwych i uciążliwych zapachowo.

S-2 P-1

KINETYKA REAKCJI NO₂ Z CH₃OH W FAZIE GAZOWEJ

Barbara SZTUBA, Katarzyna BRUDNIK,
Emil RATAJCZAK
Katedra i Zakład Chemii Fizycznej, Akademia Medyczna,
pl. Nankiera 1, 50-140 Wrocław

Interakcje NO₂ z substancjami zanieczyszczającymi atmosferę, w tym również z alkoholami, są przedmiotem szerokich badań nad chemią atmosfery. Należą do nich przeprowadzone badania kinetyki reakcji zachodzącej w układzie NO₂-CH₃OH.

Reakcję NO₂ z alkoholem metylowym w fazie gazowej badano w układzie statycznym w przedziale temperatur 250-293 K. Przebieg reakcji, prowadzonej w warunkach pseudopierwszorzędowych, monitorowano metodą chromatografii gazowej lub metodą spektrokinezy z rejestracją widm IR w rzeczywistym czasie reakcji. Półokres zaniku CH₃OH w temperaturze pokojowej wynosi ok. 12 minut.

W oparciu o uzyskane dane kinetyczne oraz dane literaturowe przedstawiono mechanizm badanej reakcji.

S-2 P-2

**NADMANGANIAN POTASU JAKO ŚRODOWISKO
UTLENIANIA MONOTLENKU AZOTU METODĄ
STATYCZNĄ**

Iwo POLLO, Maria JARZĘBSKA-KOWALCZYK
Katedra Technologii Chemicznej Politechniki Lubelskiej

Przebadano warunki absorpcji monotlenku azotu przez stałą i statyczną powierzchnię wodnych roztworów nadmanganianu potasowego przy ustalonym nadciśnieniu gazu modelowego, w temperaturze 25°C.

Zmiernymi były: stężenie i pH roztworów nadmanganianu potasowego oraz stężenie monotlenku azotu w mieszaninach z azotem. Mierzono ubytki objętości absorbowanego gazu odczytywane przy ciśnieniu atmosferycznym przez sześć godzin trwania eksperymentów.

Na podstawie krzywych jednostkowych objętościowych, molowych i masowych szybkości absorpcji określono wpływ doświadczalnych zmiennych na chłonność sorpcyjną roztworów utleniających w funkcji czasu. Wartości obliczonych współczynników wymiany masy pozwalają na szacunkową ocenę procesu prowadzonego w warunkach statycznych.

S-2 P-4

**OZNACZENIE ZAWARTOŚCI SUBSTANCJI
ORGANICZNYCH W SPALINACH**

Krystyna KUBICA, Władysław FEIST,
Teresa KORDAS, Marianna CZAPLIKA
Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

Związki organiczne, a zwłaszcza WWA emitowane w procesie spalania paliw stanowią zagrożenie zdrowia ludzkiego. Częsteczki substancji organicznych w tym przypadku występują w fazie parowej oraz w postaci zaasocjowanej powierzchniowo z cząsteczkami pyłowymi. Pobieranie związków organicznych z gazów tylko w formie osadzonej na pyłach powoduje stratę zbieranego materiału.

W pracy przedstawiono wyniki poboru substancji organicznej ze spalin z zastosowaniem metodyki uwzględniającej pobór pyłu na filtrze oraz równoczesną adsorpcję na żywicach polimerowych Tenax GC i XAD-2 i odpowiednio przygotowanym węglu aktywnym.

Prezentowano także dane ilościowe oznaczenia WWA metodą wysokorozdzielczej chromatografii gazowej.

S-2 P-3

**ROLA SORBENTÓW WĘGLOWYCH I MINERALNYCH
W OCHRONIE ŚRODOWISKA**

Krystyna KREINER, Mieczysław ŻYŁA
*Wydział Energochemii Węgla i Fizykochemii Sorbentów,
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków*

Właściwości zarówno sorbentów węglowych, jak i mineralnych w aspekcie ochrony środowiska zilustrowano wynikami badań uzyskanymi w laboratoriach Wydziału Energochemii Węgla i Fizykochemii Sorbentów Akademii Górniczo-Hutniczej.

Uwzględniono badania dotyczące możliwości wykorzystania węgla aktywnych z katalizatorem i bez katalizatora w redukcji NO_x do wolnego azotu przy pomocy NH_3 .

Zwrócono też uwagę na problem zastosowania węgla aktywnych w zbiornikach gazów do zwiększania ich pojemności magazynowej (np. do magazynowania metanu).

Istotna jest również możliwość stosowania adsorbentów jako sit molekularnych w procesie rozdzielania tlenu od azotu metodą PSA.

Duże osiągnięcie stanowi wykorzystanie odpadowych pyłów koksowych do oczyszczania (na skalę przemysłową) wód ściekowych z koksowni.

Ponadto prowadzono badania nad zagadnieniem akumulacji gazów (CO_2 i CH_4) i ich wyrzutowości rozważając ich strukturę porowatą i chemię powierzchni.

Zwrócono również uwagę na możliwość stosowania w ochronie środowiska sorbentów mineralnych typu smektyt lub diatomit do oczyszczania wód, szczególnie ze związków organicznych.

S-2 P-5

**ZASTOSOWANIE IMPREGNOWANYCH WĘGLI
AKTYWNYCH Z SUROWCÓW
LIGNOCELULOZOWYCH DO OCZYSZCZANIA
POWIETRZA Z TOKSYCZNYCH SUBSTANCJI
PRZEMYSŁOWYCH**

Stefan ZIĘTEK
Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii
Zdzisław CZECHOWSKI, Marek KIELCZEWSKI,
Krzysztof BABEL, Roman ZAKRZEWSKI
*Instytut Chemicznej Technologii Drewna,
Akademia Rolnicza, Poznań*

Większość toksycznych substancji przemysłowych znajdujących się w powietrzu jest pochłaniana przez węgle aktywne na zasadzie wykorzystania zjawiska adsorpcji fizycznej. Niektóre jednak, słabo adsorbujące się, jak: chlorocyjan, cyjanowodór, fosgen, tlenek węgla, amoniak, tlenki azotu, w celu zintensyfikowania pochłaniania, wymagają wykorzystania zjawiska chemisorpcji i katalizy. Szczególne znaczenie w technice ochrony dróg oddechowych uzyskał węgiel aktywny impregnowany solami chromu, miedzi i srebra (sorbent Cr-Cu-Ag). Właściwości adsorpcyjne węgla aktywnych zależą od ich struktury kapilarnej: im większa objętość mikro i mezoporów, tym te właściwości są lepsze. Nanoszenie katalizatorów na powierzchnię węgla aktywnych zwiększa ich zdolności chemisorpcyjne i katalityczne, lecz powoduje jednocześnie blokowanie mikro i mezoporów, zmniejszając ich zdolności adsorpcyjne.

W niniejszej pracy zastosowano, jako nośniki katalizatora Cr-Cu-Ag, węgle aktywne otrzymane z surowców lignocelulozowych (pestki owoców, skorupy orzechów), które charakteryzują się dobrze rozwiniętą strukturą kapilarną. Stwierdzono, że otrzymane sorbenty wykazują bardzo dobre właściwości ochronne względem większości badanych substancji toksycznych.

S-2 P-6

SKŁAD JAKOŚCIOWO-IŁOŚCIOWY WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW W PYLE ATMOSFERYCZNYM NA STANOWISKU PRACY W KOKSOWNI

Krystyna LUKS-BETLEJ, Cezary DOBOSZ,
Danuta BODZEK
Zakład Chemii Ogólnej, Wydział Lekarski w Zabrze
Śląskiej Akademii Medycznej

Bateria koksownicza jest miejscem pracy szczególnie narażonym na ekspozycję szkodliwymi związkami chemicznymi, w tym wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA). Aby określić stopień narażenia organizmu na działanie kancerogennych i mutagennych WWA konieczne jest określenie stopnia skażenia środowiska pracy nie tylko benzo(a)pirenem B(a)P, ale i innymi WWA.

W pracy przedstawiono metodykę wydobycia WWA z pyłowych zanieczyszczeń powietrza. Materiał organiczny ekstrahowano cykloheksanem w aparacie Soxhleta. Uzyskany ekstrakt oczyszczano dwuetapowo. W pierwszym etapie zastosowano kolumnową cieczową chromatografię podziałową a w drugim - chromatografię adsorpcyjną, uzyskującą drogą frakcję węglowodorów zawierających powyżej trzech skondensowanych pierścieni aromatycznych w cząsteczce. Technika kapilarnej chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas (GC-MS) oznaczono skład jakościowy frakcji WWA. Analizę przeprowadzono na kolumnie chromatograficznej typu CPB-5 o wymiarach: dł. 25 m, śred. 0,20 mm, gr. filmu 0,25 μm . Za pomocą kapilarnej chromatografii gazowej (GC) na kolumnie SE-54 o wymiarach: dł. 30 m, śred. 0,25 mm, gr. filmu 0,25 μm oraz z systemem wstrzykiwania próbki bez dzielnika strumienia, określono zawartość dziewięciu węglowodorów poliaromatycznych. W analizie ilościowej zastosowano metodę wzorca wewnętrznego a dodatkowo identyfikację oznaczanych ilościowo WWA przeprowadzono poprzez porównanie indeksów retencji składników próbki z indeksami retencji wzorców.

Badania zrealizowano w ramach projektu nr 6028891.01 finansowanego przez KBN.

S-2 P-8

OCENA WŁASNOŚCI WYRZUTOWYCH WĘGLI KAMIENNYCH METODĄ DESORPCJI NIEIZOTERMICZNEJ

Adam NODZEŃSKI
Wydział Energochemii Węgla i Fizykochemii Sorbentów
Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

Desorpcja dwutlenku węgla jest jednym z zasadniczych czynników wywołujących wyrzuty gazów i skał w kopalniach. Zjawiska te stanowią zagrożenie dla górników oraz dla środowiska ze względu na ogromne ilości wydzielającego się gazu, który przez otwory wentylacyjne wydobywa się na powierzchnię.

Istotne znaczenie mają więc metody oceny skłonności węgla do wyrzutów. Jedną z nich jest opracowana na WEWiFS AGH metoda desorpcji nieizotermicznej, polegająca na badaniu obniżenia temperatury węgla w zależności od ilości desorbującego, z określoną szybkością, gazu.

Zależność obniżenia temperatury węgla od ilości desorbującego gazu ma charakter liniowy, niezależnie od wielkości ziarna i szybkości wypływu gazu. Nachylenie prostych, przedstawionych w układzie współrzędnych względnych, dla różnych węgli i jednakowej szybkości wypływu gazu, różnicuje badane węgle. Inne nachylenie ma grupa prostych opisująca dane otrzymane dla węgli pochodzących z pokładów wyrzutowych, a inne dla węgli pochodzących z pokładów niewyrzutowych.

Ponadto badania te umożliwiają oszacowanie ilości gazu, który zostaje zatrzymany w węglu po szybkiej desorpcji do ciśnienia atmosferycznego. Stwierdzono, że po szybkim obniżeniu ciśnienia zewnętrznego, wewnątrz porów węgla panuje ciśnienie wyższe, przy czym jego wartość zależy od struktury kapilarnej węgla.

S-2 P-7

O MOŻLIWOŚCI OZNACZANIA ATMOSFERYCZNEGO DWUTLENKU SIARKI JODEM W FAZIE STAŁEJ

Janusz MACIEJEWSKI
Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny,
Politechnika Warszawska,
00-664 Warszawa, ul. Noakowskiego 3

Opracowane w kraju automatyczne analizatory atmosferycznego dwutlenku siarki posiadają czujniki wykorzystujące pólgniwo $\text{J}_2/2\text{J}^{1-}$ ($\text{Br}_2/2\text{Br}^{1-}$). Charakteryzują się one dobrą czułością, jednakże są zawodne - awarie najczęściej związane z układem czujnika.

Aby wykorzystać tę umożliwiającą osiągnięcie dużej czułości analizatorów reakcję pewną alternatywą wydaje się przeniesienie jej do specjalnie preparowanej, taniej folii polimerowej, i na jej bazie sporządzenie urządzenia dozymetrycznego.

S-2 P-9

ZAWARTOŚĆ TLENKU WĘGLA W DYMIE KRAJOWYCH PAPIEROSÓW

Jan CZOGAŁA
Katedra i Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej,
Wydział Farmaceutyczny Śląskiej Akademii Medycznej,
ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec

Oznaczano zawartość tlenku węgla w głównym strumieniu dymu (GSD) ośmiu krajowych gatunków papierosów.

Papierosy kondycjonowane w warunkach stałej wilgotności wypalano w zestawie do symulowanego palenia, z zachowaniem ogólnie przyjętych standardowych warunków spalania, tj. czasu zaciągania 2s, czasu przerw między zaciągami 60s i szybkości zaciągania 17,5 cm^3/s . Oznaczenie tlenku węgla w dymie po usunięciu fazy cząsteczkowej i odpowiednim rozcieńczeniu przeprowadzano metodą spektrofotometryczną, wykorzystując ilościową reakcję redukcji przez CO soli sodowo-srebrowej kwasu p-sulfonoamidobenzoesowego do barwnego zolu srebra.

Stwierdzono, że zawartość CO w GSD krajowych papierosów wahała się od 9,1 mg/papieros dla papierosów „Mocne” do 15,9 mg/papieros dla papierosów „Neptun”; średnia zawartość CO w GSD wynosiła 12,5 mg/papieros. Obliczone (z uwzględnieniem szybkości i czasu zaciągania) stężenie CO w GSD wahało się od 1,9% dla papierosów „Mocne” do 3,0% dla papierosów „Neptun”; średnio wynosiło 2,19%.

S-2 P-10

WPLYW WARUNKÓW PALENIA NA ZAWARTOŚĆ
TLENKU WĘGLA W GŁÓWNYM STRUMIENIU DYMU
PAPIEROSOWEGO

Jan CZOGAŁA

*Katedra i Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej,
Wydział Farmaceutyczny Śląskiej Akademii Medycznej,
ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec*

Tlenek węgla uważany za jeden z głównych składników toksycznych fazy gazowej dymu tytoniowego, tworzy się w wyniku niepełnego spalania i pirolizy składników organicznych tytoniu. W niniejszej pracy podjęto próbę zbadania stopnia narażenia palaczy na tlenek węgla w zależności od sposobu palenia papierosów. Tlenek węgla w dymie papierosowym oznaczano metodą adsorpcyjnej chromatografii gazowej z zastosowaniem węgla aktywnego firmy Merck o uziarnieniu 0,35-0,5 mm, jako wypełniacza kolumny. Papierosy wypalano w symulatorze palenia przyjmując następujące warunki: czas zaciągania $t=1, 2$ i 3 s; czas przerw między zaciąganiem $T=60$ i 30 s; szybkość zaciągania $12, 17$ i $23 \text{ cm}^3/\text{s}$. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że warunki palenia wywierają znaczny wpływ na zawartość i stężenie CO w głównym strumieniu dymu (GSD). W skrajnych przypadkach zawartość CO w GSD zmienia się 15-krotnie (od $2,71 \text{ mg}$ dla $t=1$ s, $T=30$ s i $v=17 \text{ cm}^3/\text{s}$ do $40,8 \text{ mg}$ dla $t=1$ s, $T=30$ s i $v=23 \text{ cm}^3/\text{s}$), a stężenie CO w GSD 8-krotnie (od $1,2\%$ dla $t=1$ s, $T=30$ s i $v=23 \text{ cm}^3/\text{s}$ do $9,6\%$ dla $t=3$ s, $T=30$ s i $v=23 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Zdecydowany wzrost zawartości CO w dymie występuje przy wydłużeniu czasu zaciągania się i przy wzroście szybkości zaciągania. Czas przerw ma mniejszy wpływ na zawartość CO w GSD.

S-2 P-12

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK STAŁYCH DO OZNA-
CZANIA ORGANICZNYCH ZANIECZYSZCZEŃ
Z WYKORZYSTANIEM EKSTRAKCYJNEJ
DESTYLACJI Z PARĄ WODNĄAgata KOT, Aleksander M. KOŁODZIEJCZYK
Katedra Chemii Organicznej, Politechnika Gdańska

Środowisko, w którym żyje człowiek ulega w coraz większym stopniu zanieczyszczeniu związkami chemicznymi często wykazującymi właściwości mutagenne i rakotwórcze. Do nich należą między innymi policykliczne węglowodory aromatyczne PAH i pestycydy. PAH, będące produktami pirolizy i niecałkowitego spalania węgla, torfu, drewna, paliw, tytoniu itp. przez pewien czas pozostają w atmosferze, a następnie zaadsorbowane na cząstkach pyłu opadają zanieczyszczając wodę i glebę. Pestycydy natomiast są powszechnie stosowane jako środki ochrony roślin.

Przedstawiamy możliwość wykorzystania ekstrakcyjnej destylacji z parą wodną (steam distillation - extraction) do wyodrębniania organicznych zanieczyszczeń z próbek stałych (gleby).

Zbadano współczynniki odzysku dla różnego typu związków (PAH, pestycydy) stosując do ekstrakcji różne rozpuszczalniki (np. pentan, heksan, chlorek metylenu). Niewielka ilość zużytych rozpuszczalników (rzędu 1-2 ml) oraz krótki czas procesu wyodrębniania związków z matrycy (rzędu 30 minut) potwierdzają przydatność tej techniki do oznaczania niektórych organicznych zanieczyszczeń gleby. Wszystkie uzyskane ekstrakty analizowano za pomocą HPLC z detekcją fluorescencyjną w przypadku PAH i DAD w przypadku pestycydów.

S-2 P-11

PROBLEMATYKA OZNACZANIA FENOLU
W POWIETRZUKrystyna KARDASZ, Roman KEMPIŃSKI,
Ewa KĘDZIERSKA, Maria KONOPKA,
Lech WILKANOWICZ, Maria DYLIK
*Instytut Chemii Wydziału Budownictwa
i Maszyn Rolniczych Politechniki Warszawskiej w Płocku*

Pomiary imisji fenolu w powietrzu na terenie Płocka i sąsiadujących z miastem obszarach szczególnie chronionych wykonywane są, zgodnie z zaleceniami Instytutu Kształtowania Środowiska, metodą kolorymetryczną z p-nitroaniliną. Metoda jest nieselektywna i zbyt mało czuła w stosunku do obowiązującego NDS fenolu w powietrzu (10 i $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Opracowano metodykę absorpcji fenolu z powietrza oraz warunki analizy chromatograficznej pozwalające na dokładne i jednoznaczne oznaczenie.

Stwierdzono, że najistotniejszym elementem analizy jest sposób sorpcji pozwalający na wyizolowanie fenolu spośród innych zanieczyszczeń i zapewniający odpowiednie jego stężenie w badanej próbce.

S-2 P-13

WYSTĘPOWANIE TI W OTOCZENIU HUTY
MIASTECZKO ŚLĄSKIEA.NALEWAJEK, J.KWAPULIŃSKI,
K.ŁOSKA, M.WYDRA
Śląska Akademia Medyczna, Katedra i Zakład Toksykologii

Szczególnie niebezpieczeństwo zatrucia talem występuje na stosunkowo niewielkich, a gęsto zaludnionych obszarach Górnego Śląska, gdzie zlokalizowany jest przemysł przetwórczy metali nieżelaznych np. Huta Cynku i Ołowiu „Miasteczko Śl.”.

TI oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w pyle zdeponowanym na liściach oraz w pyle zawieszonym w powietrzu. Próby pobierano w różnych odległościach od huty.

Zawartość TI w poszczególnych próbach środowiskowych wahała się w granicach: $500\text{m}-0,51$ do $2,12 \mu\text{g}/\text{g}$; $1000\text{m}-0,36$ do $1,36 \mu\text{g}/\text{g}$; $3000-0,03$ do $0,80 \mu\text{g}/\text{g}$ w pyle zawieszonym oraz w pyle zdeponowanym na liściach zawartość TI wynosiła: $500\text{m}-0,06$ do $0,3 \mu\text{g}/\text{g}$; $1500\text{m}-0,13$ do $0,26 \mu\text{g}/\text{g}$; $2500\text{m}-0,07$ do $0,11 \mu\text{g}/\text{g}$ w kierunku wschodnim. Współczynnik korelacji zawartości talu z zawartością innych metali ciężkich jest zróżnicowany. Największy związek w współwystępowaniu TI z innymi metalami obserwowano z Cd, Ni, Zn, Pb. W przypadku Fe, Cu, Mn zależność TI z tymi metalami jest mniejsza. Najwyższe współwystępowanie TI występuje w odległości 1000m od huty po stronie wschodniej. W miarę oddalania się od huty współczynnik ten maleje.

Obecność TI bardzo silnie zależy od stopnia zapylenia powietrza - $N=0,69$ do $0,76$. Źródłem obecności talu w powietrzu jest niekontrolowana emisja pyłów z Huty Cynku i Ołowiu w Miasteczku Śl.

S-2 P-14

STAN ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA ATMOSFERYCZNEGO MIASTA BIAŁYSTOK, STAN OBECNY, PROGNOSTYKA ZMIAN

Krzysztof NYTKO, Grażyna STRUTYŃSKA
Politechnika Białostocka

Dokonano inwentaryzacji parametrów technicznych źródeł emisji energetycznego spalania paliw na terenie miasta Białystok. Pod uwagę wzięto źródła o zużyciu rocznym paliwa powyżej 100 Mg. Obliczono emisję pyłu, dwutlenku siarki, dwutlenku azotu i tlenku węgla w poszczególnych sezonach pracy rozpatrywanych kotłowni.

W oparciu o model Pasquill'a dokonano obliczeń zasięgu rozprzestrzeniania się emitowanych substancji z uwzględnieniem sezonów pracy, zmiennej szorstkości poszczególnych dzielnic oraz stanów równowagi atmosfery.

Wyniki obliczeń w postaci izolinii stężeń pozwoliły na wskazanie obszarów miasta o największych przekroczeniach stężeń dopuszczalnych.

Określono wpływ poprawy jakości paliwa oraz planowanych urządzeń redukujących na zmniejszenie się obszarów zagrożeń.

Przedyskutowano wpływ miejskich „wysp ciepła” na rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń powietrza ze spalania paliw. Stwierdzono, że udział niskoemisyjnych źródeł pochodzących z palenisk domowych w niektórych zanieczyszczeniach dorównuje źródłom przemysłowym.

Wyniki komputerowych obliczeń stężeń zanieczyszczeń porównano z wartościami uzyskanymi na drodze pomiarowej.

Wyniki badań wskazują, że wprowadzenie monitoringu powinno być poprzedzone „dopasowaniem” klasycznego modelu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń do specyfiki miasta poprzez pomiary i uwzględnienie w modelu lokalnych warunków meteorologicznych.

S-2 P-16

UDZIAŁ NI I MN W ZANIECZYSZCZENIU POWIETRZA W ZAWOJI

Jerzy KWAPULIŃSKI, Janusz MIROSLAWSKI
Śląska Akademia Medyczna, Katedra i Zakład Toksykologii

Silnie zanieczyszczone powietrze wieloma substancjami toksycznymi pochodzącymi ze źródeł antropogennych, niejednokrotnie ponad obowiązujące wartości normatywne, jest dodatkowo zanieczyszczane poprzez wtórną emisję opadłych wcześniej pyłów. Ruchy turbulentne powietrza wywołane wiatrem bądź ruchem pojazdów powodują znaczny wzrost koncentracji pyłów i metali m.in. Ni i Mn w powietrzu w sąsiedztwie ulicy czy też ściany zanieczyszczonego lasu.

Badania prowadzono w Zawoju w latach 1991-1992.

Dokonano poboru prób pyłu zdeponowanego na powierzchni liści i opadu całkowitego na powierzchni gruntu oraz pyłu zawieszonego w pobliżu drogi i ściany lasu.

Wyznaczono zawartość Ni i Mn w pyłe zdeponowanym na powierzchni liści oraz w pyłe zawieszonym. Ponadto wyznaczono wartości tła lokalnego dla zawartości tych metali w powietrzu.

Zawartość Ni i Mn w badanych próbach określono metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

Na podstawie uzyskanych wyników dokonano określenia zmiany ilości Ni i Mn w przyziemnych warstwach powietrza w ciągu roku. Ustalono udział wtórnego pylenia w zanieczyszczeniu tych warstw w sąsiedztwie ulicy i ściany lasu. Wyznaczono kierunki napływu tych metali na teren Zawoju.

S-2 P-15

BADANIA NAD UCIAŻLIWOŚCIĄ PROCESÓW ODLEWNICZYCH Z UŻYCIEM SPOIWA „TERTAL”

Krzysztof NYTKO, Tomasz HRYNASZKIEWICZ
Politechnika Białostocka

W oparciu o model Pasquill'a obliczono zasięg rozprzestrzeniania się akroleiny i aldehydu octowego pochodzącego ze źródła emisji zorganizowanej (wypalanie rdzeni odlewniczych).

Określono stopień zagrożenia obszarów przyległych do źródła powodowany emisją tych zanieczyszczeń. W oparciu o wartość Sw (progę zapachowego) określono zasięg przewidywanej strefy uciążliwości zapachowej ze względu na emisję akroleiny i aldehydu octowego.

Metodą symulacji komputerowej dokonano analizy wpływu inwersji, temperatury i szorstkości terenu na zmniejszenie zagrożeń.

Obliczone wyniki stężeń badanych zanieczyszczeń w wybranych punktach receptorowych porównano z pomiarami imisji w terenie.

Z uwagi na niskie stężenie oznaczanych substancji, pomiarów imisji dokonano opracowaną metodyką z zastosowaniem techniki polarografii FSDPP.

Stwierdzono, że do obliczeń imisji bliskiego zasięgu model Pasquill'a ma ograniczone zastosowanie. Dokonano pomiarów emisji badanych składników oraz czynników inertnych w czasie różnych faz procesu wypalania rdzeni. Zaproponowano absorber umożliwiający unieszkodliwienie tych związków.

S-2 P-17

KATALITYCZNE UTLENIANIE AMONIAKU JAKO ŹRÓDŁO EMISJI PODTLENKU AZOTU

Krzysztof KRAWCZYK, Jan PETRYK,
Krzysztof SCHMIDT-SZAŁOWSKI
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Podtlenek azotu należy do gazów, które działają niszcząco na warstwę ozonu w stratosferze, przy czym stężenie N_2O stale wzrasta. Jednym ze źródeł emisji podtlenku azotu są fabryki kwasu azotowego, w których powstaje on jako produkt uboczny w procesie utleniania amoniaku do NO na katalizatorach ze stopów platyny. W skrajnych przypadkach nawet 5% amoniaku utlenia się do N_2O .

Oznacza to, że emisja N_2O znacznie przekracza emisję innych tlenków azotu w gazach kominowych po absorpcji.

Podtlenek azotu powstaje również podczas utleniania NH_3 na katalizatorach tlenkowych. W toku prac nad katalizatorem z tlenku kobaltu podjęto badania zmierzające do zmniejszenia ilości powstającego N_2O . Stwierdzono, że domieszki sodu, potasu, wapnia i wanadu wpływają na wzrost stopnia przemiany amoniaku w N_2O . Podtlenek azotu powstaje również na katalizatorach z czystego tlenku kobaltu. Stwierdzono, że na selektywność reakcji utleniania NH_3 do NO wpływa sposób preparatyki katalizatora, a w szczególności końcowa obróbka termiczna.

S-2 P-18

OCZYSZCZANIE GAZÓW ODLOTOWYCH
Z ODPADOWEGO CHLOROWODORU

Jarosław ZIENKO, M. ANTOSZCZYSZYN
Katedra Technologii Organicznej Politechniki Szczecińskiej

Jednym ze sposobów masowego zużytkowania odpadów chloroorganicznych jest ich spalanie. W wyniku spalania otrzymuje się HCl. Masa organiczna jest tracona. HCl postępuje także w wielu procesach przemysłowych jako produkt uboczny lub wtórny i jest on często zanieczyszczony związkami organicznymi w stopniu uniemożliwiającym otrzymanie czystego kwasu solnego, co znacznie obniża jego wartość handlową i przydatność. W celu wyeliminowania tego problemu powstaje konieczność odzyskania czystego kwasu solnego trudnego do zagospodarowania.

Opracowano metodę adiabatycznej adsorpcji HCl w wodzie, która pozwala otrzymać kwas solny wolny od zanieczyszczeń chloroorganicznych. Zanieczyszczenia HCl opuszczają adsorber adiabatyczny z parą wodną i gazami inertnymi. Proces prowadzenia adsorpcji adiabatycznej polega na odpowiednim doborze temperatury wody zasilającej ($-10 \div 100^\circ\text{C}$), stężenia HCl w gazie wprowadzanym do adsorbera ($50 \div 100\%$) i stężenia i rodzaju zanieczyszczeń HCl. Opracowana metoda pozwala usunąć takie zanieczyszczenia jak chloropochodne węglowodory C_{1-3} , SO_2 , benzen, toluen, ksylene i inne.

S-2 P-19

ZASTOSOWANIE OZONU DO UTLENIANIA
AZOTANÓW(III) W ŚCIEKACH GALWANIZERSKICH

Anna JÓŹWIĄK, Stanisław WIKTOROWSKI
*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Politechniki Łódzkiej*

Oczyszczanie ścieków galwanizerskich zawierających azotany(III) polega zazwyczaj na ich utlenianiu chloranem(I) w środowisku kwaśnym (pH ok. 3). Ścieki te, oprócz azotanów(III) mogą zawierać cyjanki, które należy utlenić najpierw przy pH 11. Utlenianie azotanów(III) ozonem wydaje się korzystniejsze, pomimo znacznych kosztów jego wytwarzania. Zbadano utlenianie azotanów(III) ozonem w środowisku obojętnym i alkalizującym w zakresie wartości pH od 6,9 do 11,0. Stwierdzono, że część ozonu ulega rozkładowi w środowisku wodnym. W zakresie pH od 7,0 do 13,0 stopień rozkładu ozonu zwiększał się w sposób liniowy od 0,12 do 0,18. W obecności azotanów(III) rozpad ozonu był przypuszczalnie większy, gdyż zużycie ozonu było wyraźnie większe od stechiometrycznego. Wynosiło ono ok. 1,7 mola na mol utlenianych azotanów(III) i nie zależało od stężenia początkowego roztworu i wartości pH. Czas ozonowania do praktycznie całkowitego utlenienia azotanów(III) zwiększał się liniowo wraz ze wzrostem stężenia początkowego roztworu. Wskazuje to na bardzo dużą szybkość reakcji chemicznej, której przebieg był limitowany przez dyfuzję ozonu z fazy gazowej do cieklej.

Wykonane badania wykazały, że utlenianie azotanów(III) ozonem w ściekach galwanizerskich może być przeprowadzone w środowisku alkalicznym łącznie z cyjankami.

S-2 P-20

FOTO-NITROWANIE KSYLENOLI
W ROZCIEŃCZONYCH ROZTWORACH WODNYCH

Andrzej BORKOWSKI i Jerzy SZYCHLIŃSKI
*Zespół Naukowy Fotochemii i Fizykochemii Ciała Stałego
Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego*

Jak już donosiliśmy (patrz materiały zjazdów naukowych PTCh w 1988 i 1991 r.) w obojętnych, rozcieńczonych roztworach wodnych ($6 \leq \text{pH} \leq 8$) ksylenele ulegają fotochemicznemu nitrowaniu, podczas gdy odp. reakcja termiczna praktycznie nie biegnie; fotonitrozowanie natomiast jest mało wydajne. Może to mieć znaczenie w powstawaniu „smogu fotochemicznego”.

Zależność wydajności kwantowej reakcji fotonitrowania ($\lambda = 350 \text{ nm}$) od pH roztworu jest wyraźnie liniowa i analogicznie skierowana jak dla procesu termicznego. Interesujący jest całkowity praktycznie brak wpływu siły jonowej roztworu i podobnie - jego temperatury na tą wydajność. Natomiast ze wzrostem stężenia ksyleneolu Φ rośnie i w przybliżeniu $\Phi \sim \sqrt{c}$. Przeprowadzono również badania wpływu $\text{C}_{\text{NO}_3^-}$, a także próby rozdzielenia produktów metodą HPLC, dla różnych wartości pH roztworu naświetlanego. W przypadku wysokich wartości tego parametru pojawiają się odmienne produkty - nie będące nitroksylenolami.

Powyżej przytoczone lub wspomniane dane pozwalają się interpretować w modelu wolnorodnikowego przebiegu procesu fotonitrowania, bądź też fotoutleniania ksyleneoli wzbudzonymi jonami (NO_3^-)^{*} w rozcieńczonych roztworach wodnych. Prowadzi to również do pewnych sugestii co do „synergicznej szkodliwości” niektórych zanieczyszczeń atmosfery.

S-2 P-21

ZMIANY FIZYKO-CHEMICZNE WODY I OSADÓW
DENNYCH JEZIORA JASIEŃ W LATACH 1960-1986

Krzysztof KORZENIEWSKI i Antonina MOCZULSKA
Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Słupsku

W latach 1985-86 zbadano wody i osady dennie jeziora Jasień i porównano z danymi z lat 1960-61. Określono profile termiczno-tlenowe, mętność, widzialność, barwę, pH, twardość, zasadowość, suchą pozostałość, BZT₅, utlenialność, zawartość ważniejszych jonów, związki azotowe i fosforowe. W osadach dennych oznaczono zawartość węglanów, materii organicznej, węgla organicznego, pojemność sorpcyjną oraz ilość jonów zaadsorbowanych na powierzchni osadów i związanych w kompleksie sorpcyjnym.

Właściwości morfometryczne, hydrograficzne i zlewniowe wykazały znaczną podatność jeziora na degradację, zaś wskaźniki chemiczne wody na III klasę czystości wód. Stwierdzono niekorzystne zmiany składu chemicznego wody i szybki postęp eutrofizacji w okresie badanym. Objawiło się to m.in. wzrostem gradientu termicznego w metalimnionie, zmniejszeniem stężenia tlenu we wszystkich warstwach wody, pojawieniem się strefy beztlenowej latem i siarkowodoru w warstwie naddennej, zwiększeniem ilości krążącej materii organicznej w wodach jeziora, a zmniejszeniem stężenia jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , HCO_3^- oraz dużym zwiększeniem stężenia biogenów. Osady dennie posiadały dużą pojemność sorpcyjną, jednak podstawowe jony adsorbowane były na powierzchni osadu i nie ulegały związaniu w kompleksie sorpcyjnym.

S-2 P-22

WSTĘPNA BIODEGRADACJA WYBRANYCH SURFAKTANTÓW A ICH STRUKTURA CHEMICZNA

Maria POLAŃSKA

Instytut Towaroznawstwa, Akademia Ekonomiczna, Kraków

Przedmiotem badań były Deterlony (alkilobenzenosulfoniany sodu) o łańcuchu normalnym i rozgałęzionym, posiadające w łańcuchu alifatycznym 10, 14 i 18 atomów węgla. Do pomiarów biodegradacji stosowano metodę testu wody rzeki „Wisły”. Oznaczenie stopnia zanikania surfaktanta wykonano metodą surfaktacyjną.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w przypadku Deterlonów o normalnym łańcuchu najszybciej ulega całkowitej biodegradacji Deterlon o 14 węglach w łańcuchu alifatycznym. Zwiększenie ilości węgla do 18 powoduje wydłużenie czasu biodegradacji z 9 do 13 dni. Czas rozkładu Deterlonu o 10 węglach w łańcuchu trwa 10 dni.

W przypadku Deterlonów o łańcuchu alifatycznym rozgałęzionym również najszybciej ulega biodegradacji Deterlon o 14 węglach. Czas jego rozkładu 10 dni. Deterlony o łańcuchu rozgałęzionym w stosunku do normalnego, rozkładają się wolniej przy tej samej ilości atomów węgla. W przypadku Deterlonu o 18 węglach, czas ten wydłuża się do 20 dni.

Istotną sprawą będzie zbadanie stopnia toksyczności surfaktantów i produktów ich rozkładu.

S-2 P-23

BILANS AZOTU I FOSFORU W JEZIORZE GARDNO

Czesława TROJANOWSKA, Bożena ZAWARA
Zakład Chemii Środowiskowej, WSP, Stupsk

Źródłem nutrientów w przymorskim jeziorze Gardno są wody spływające z łądu, woda morska i opady atmosferyczne. Wymianę wody w badanym jeziorze oszacowano na podstawie wieloletnich badań. Przez jezioro to przepływa rzeka Łupawa, która wnosi 91% wody w stosunku do wód wprowadzanych z łądu. Ilość substancji biogennych dostających się do jeziora i ilość wydostających się z niego, obliczono na podstawie bilansu hydrologicznego tego jeziora oraz stężenia związków azotowych i fosforowych w analizowanych wodach. Nutrienty dostawały się do jeziora głównie w wodzie spływającej z łądu. W ten sposób do jeziora wpływało 97,4% całego azotu i 98,8% całego fosforu. Tylko sama Łupawa wносиła około 59% N i 54% P. Około 53% N i 40% P dostającego się do jeziora, wypływa z niego do morza. Zatem około 47% związków azotowych i 60% związków fosforowych pozostaje w jeziorze, gdzie prawdopodobnie zostają akumulowane w osadach dennych.

S-2 P-24

MODEL KINETYCZNY DESULFURYKACJI JAKO METODY OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

Zofia DOMAGAŁA, Florian DOMKA

Zakład Kinetiki i Katalizy, Wydział Chemii UAM, 60-780 Poznań, ul. Grunwaldzka 6

W pracy przedstawiono wyniki badań nad opracowaniem modelu kinetycznego procesu dysymilacyjnej redukcji siarczanów zachodzącej z udziałem bakterii *Desulfotomaculum* ruminis.

Ustalono, że proces ten przebiega w dwóch etapach, a mianowicie pierwszy etap związany jest z redukcją siarczanów do siarczynów, a drugi etap z redukcją siarczynów do siarczków. Z badań wynika, że proces dysymilacyjnej redukcji siarczanów zachodzi według modelu kinetycznego składającego się z dwóch następujących, nieodwracalnych reakcji autokatalitycznych drugiego rzędu. Wysokie współczynniki korelacji danych doświadczalnych z danymi teoretycznymi pozwalają na stwierdzenie, że założony model jest poprawny w przebadanym zakresie stężeń początkowych siarczanów oraz w przebadanej temperaturze i pH środowiska. Opierając się na wyznaczonym modelu kinetycznym zbadano wpływ parametrów fizykochemicznych na kinetykę tego procesu. Wyniki tych badań mogą być przydatne przy wykorzystaniu dysymilacyjnej redukcji siarczanów w biotechnologii i ochronie środowiska itp.

S-2 P-25

ZWIĄZKI FOSFORU W OSADACH DENNYCH JEZIOR PRZYBRZEŻNYCH

Jan TROJANOWSKI

Spółeczne Liceum Ogólnokształcące

Badając osady dennie przymorskich jezior: Łebsko, Gardno i Jamno, określono w nich zawartość różnych form fosforu organicznego i nieorganicznego. Osady dennie tych trzech jezior różniły się między sobą składem chemicznym. Osady jeziora Jamno wykazywały najwyższą zawartość materii organicznej, związków żelaza, glinu i fosforu, z przewagą fosforu organicznego nad nieorganicznym. Ze względu na stosunek węgla organicznego do fosforu organicznego osady te zaliczono do bogatych w fosfor. Osady jeziora Łebsko były najuboższe w materię organiczną, chociaż zawartość węglanów wykazywały dość wysoką. Wśród związków fosforu w osadach jezior Gardno i Łebsko dominowały formy nieorganiczne nad organicznymi. Osady z najgłębszych miejsc tych jezior można zaliczyć do osadów o średniej zawartości fosforu organicznego a z pozostałych stanowisk - o ubogiej zawartości Org.-P. Osady dennie w miejscu, które było narażone na największy wpływ wody morskiej, zawierały najmniejsze ilości materii organicznej, żelaza, glinu i fosforu, a największe węglanów. Spośród różnych form fosforu organicznego, w osadach dennych tych trzech jezior, dominował fosfor proteinowy. Jako związki nieorganiczne fosforu największą część jonów fosforanowych związana była z wapniem i żelazem. W stosunku do zawartości metali w badanych osadach, żelazo najbardziej było zaangażowane w sorpcji jonów fosforanowych.

S-2 P-26

WSPÓŁSTRĄCANIE SIĘ BARWNIKÓW WŁÓKIENNICZYCH Z LIGNINĄ POWANILINOWĄ Z ZAKWASZONYCH ROZTWORÓW WODNYCH

Władysław WARDAS, Jerzy ŁEBEK

Katedra i Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej

Śląskiej Akademii Medycznej, Wydział Farmaceutyczny
ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec

Upřednio badano zdolności sorpcyjne ligniny powanilinowej w środowisku kwaśnym w odniesieniu do wybranych barwników włókienniczych (anilanowych i helaktynowych). Barwniki helaktynowe nie ulegały adsorpcji, natomiast anilanowe adsorbowały się (lepiej niż na węglu aktywnym) i osiągały stan równowagi adsorpcyjnej, nawet w bardzo krótkim czasie, pod warunkiem poddania próbek wirowaniu.

Obecnie posługiwano się zasadowymi roztworami ligniny z barwnikiem, w których przeprowadzano jej wytrącanie i adsorpcję barwników po zakwaszeniu roztworu do pH poniżej 2. Stwierdzono około dziesięciokrotny wzrost adsorpcji barwników podczas strącania ligniny, w porównaniu do upřednio stosowanych warunków. Ponadto, adsorpcji ulegały również barwniki helaktynowe.

Prawdopodobnie barwniki adsorbują się na bardzo rozwinętej - podczas strącania - powierzchni ligniny, natomiast mechanizm adsorpcji jest taki sam jak poprzednio, o czym świadczy kształt wyznaczonych izoterm adsorpcji.

Uzyskane dane wskazują na pewne możliwości wykorzystania ligniny powanilinowej do usuwania ze ścieków włókienniczych niektórych barwników.

S-2 P-28

ŚRODOWISKO A SKŁAD FAZOWY KAMIENI MOCZOWYCH

Zygmunt TRZASKA DURSKEI,

Hanna TRZASKA DURSKEI

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny

Porównanie składu fazowego kamieni moczowych pochodzących od pacjentów z dwóch regionów: wielkomięskiego (Warszawa) i rolniczego (Suwałki) wykazuje zdecydowaną zależność tego składu od środowiska.

W kamieniach z Suwałk stwierdziliśmy występowanie 6 krystalicznych substancji (w różnych konfiguracjach): szczawiany - WEWELIT i WEDELIT, fosforany - APATYT WĘGLANOWY I HYDROKSYLOWY, STRUWIT, KWAS MOCZOWY. W kamieniach „warszawskich” występowało 13 składników: szczawiany - WEWELIT i WEDELIT, fosforany - APATYT WĘGLANOWY I HYDROKSYLOWY, STRUWIT, BRUSZYT, FOSFORAN OŚMIOWAPNIOWY, WITLOKIT, związki organiczne: KWAS MOCZOWY bezwodny i dwuwodny, MOCZANY amonowy i sodowy, CYSTYNA.

W regionie rolniczym zwraca uwagę: bardzo duża ilość kamieni zawierających szczawiany wapniowe, brak kamieni moczowych, zaledwie 2% obecność kamieni z kwasem moczowym, duża liczba kamieni jednoskładnikowych (Suwałki - 24%, Warszawa - 11%).

W kamieniach z Suwałk szczawiany wapniowe jako główny składnik występują w 76,1% kamieni, a jako domieszki - w 17,4% kamieni. W Warszawie kamienie ze szczawianami jako głównym składnikiem występowały w 47,7% kamieni, a jako domieszka - w 23,4%.

Łącznic - jako główny składnik i domieszka - w Suwałkach szczawiany występowały w 93,5% kamieni, a w Warszawie - w 75,7%; fosforany w 41,3% (Suwałki) i 63,5% (Warszawa), a kwas moczowy i moczany - w 6,5% (Suwałki) i 28% (Warszawa).

S-2 P-27

BADANIA BUDOWY KRystalicznej I SKŁADU FAZOWEGO KAMIENI MOCZOWYCH METODĄ RENTGENOSTRUKTURALNEJ ANALIZY FAZOWEJ

Zygmunt TRZASKA DURSKEI,

Hanna TRZASKA DURSKEI

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny

Badane kamienie moczowe pochodziły od pacjentów Oddziału Urologicznego Wojewódzkiego Szpitala Zespolonego w Suwałkach. Badania wykonywaliśmy przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego typu DRON-2.0 i rentgenograficznych wzorców liczbowych JCPDS. Do badań kamienie były dzielone na części (warstwy), różniące się budową, barwą, twardością.

Jako główne składniki kamieni występują: jednowodny szczawian wapniowy (wewelit, WEW) - w 63,0% kamieni, dwuwodny szczawian wapniowy (wedelit, WED) - 13,0%, sześciowodny fosforan amonowo-magnezowy (struwit, STR) - 13,0%, bezwodny kwas moczowy (KwM) - 2,2%, apatyt hydroksylowy (HAP) - 2,2%, apatyt węglanowy (CAP) - 3,0%. W dużej liczbie (24%) występują dość rzadko spotykane kamienie jednoskładnikowe, składające się z WEW (17,4%), ze STR 4,3%, z HAP (2,2%). Najczęściej spotykaną w tych kamieniach kombinacją składników jest kombinacja WEW i WED, występująca samodzielnie (w 34,8% kamieni), lub z domieszkami innych substancji (CAP, HAP, STR) (26,1%).

Większość kamieni ma budowę warstwową. Często warstwy różnią się składem fazowym. Np.: w jednym z kamieni warstwy miały skład: 1) STR + WEW, 2) WED + STR + CAP, 3) STR, a w innym - 1) STR + CAP + WEW + WED, 2) CAP + STR, 3) STR + CAP, 4) STR + CAP + WEW. (Na pierwszym miejscu w każdej warstwie podano główny składnik).

S-2 P-29

KINETYKA ADSORPCJI MIESZANIN ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z WÓD

Wiesław STELMASZUK

Politechnika Białostocka

Przy rozwiązywaniu zadań inżynierskich ważne jest określenie stadium ograniczającego kinetykę adsorpcji i jej ocena ilościowa. Mechanizm kinetyki zależy od wielu czynników: stężenia adsorbentu, ilości związków, wielkości sorbatu, prędkości fazy ciekłej itp. W przypadku adsorpcji z roztworów wodnych najczęściej stadium ograniczającym jest wewnętrzne przeniesienie masy.

Przy modelowaniu procesów dyfuzji wewnętrznej ważne jest uwzględnienie struktury porowatej sorbentu. W modelowaniu uwzględniono równoległe przeniesienie adsorbowanych i nieadsorbowanych molekuł.

Równanie kinetyki dyfuzji wewnętrznej adsorpcji uwzględnia fakt, że ilość związku zaadsorbowana przez jednostkę objętości ziarna w jednostce czasu jest równa ilości związku, dyfundującej w jednostce czasu przez zewnętrzną powierzchnię ziarna.

Przy adsorpcji mieszanin mają miejsce skrzyżowane efekty kinetyczne. Stadium ograniczającym kinetykę adsorpcji mieszanin, jest wewnętrzne przeniesienie masy, o ile wzajemny wpływ komponentów wewnątrz fazy stałej w stanie adsorpcji istotnie zwiększa wewnętrzny opór wymiany masy.

Przy modelowaniu kinetyki adsorpcji mieszanin zastosowano macierze kinetyczne współczynników wewnętrznego przeniesienia masy. Dla przypadku adsorpcji mieszanin binarnych przedstawiono w pracy macierze oraz związki między tymi macierzami.

S-2 P-30

WYMYWANIE METALI Z ODPADÓW
ENERGETYCZNYCH

Krystyna DUDEK, Maria NIZIŃSKA-PSTRUSIŃSKA
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechniki Krakowskiej

Powstałe w dużych ilościach odpady energetyczne stanowią poważny problem ekologiczny. Utylizacja tych odpadów polega na ich przerobieniu na materiały budowlane, w których toksyczne metale ciężkie są mocniej związane niż w popiołach. Przede wszystkim jednak odpady energetyczne lokuje się w wyrobiskach naziemnych lub podziemnych w postaci lotnych popiołów lub emulgatów popiołowowodnych. Ten sposób zabezpieczenia stwarza jednak niebezpieczeństwo zanieczyszczenia metalami ciężkimi tak wód powierzchniowych jak podziemnych.

Dla oceny stopnia zagrożenia spowodowanego przechodzeniem metali ciężkich do wód oznaczano wymywalność wybranych metali (Cu, Pb, Cd i Cr) z lotnych popiołów z elektrowni Łagisza i elektrociepłowni Łęg oraz z emulgatów popiołowowodnych stosowanych do wypełniania wyrobisk podziemnych kopalni węgla kamiennego Paryż. W tym przypadku sprawdzono zależność wymywalności metali od czasu składowania odpadów. W aspekcie wymywalności metali badano również popioły uzyskane z palenisk fluidalnych, w tym utylizacji farb i lakierów.

Miedź, ołów i kadm oznaczano metodą woltamperometrii strippingowej, a chrom spektrofotometrycznie.

S-2 P-32

BADANIA PORÓWNAWCZE NAD UTLENIANIEM
ORGANICZNYCH FORM ŻELAZA ZAWARTEGO
W WODZIE ZA POMOCĄ WYBRANYCH UTLENIACZY

Robert CIUPA, Tadeusz L. WIERZBICKI
Katedra Technologii Wody i Ścieków
Politechnika Białostocka

Zagadnienie usuwania związków żelaza i często z nim występującego manganu jest dość szeroko opisywane w literaturze fachowej, jednak w dalszym ciągu poświęca się mało uwagi metodom usuwania organicznych form żelaza, które występują zarówno w wodach głębinowych i powierzchniowych. Wody te mogą zawierać znaczne ilości kwasów humusowych, huminowych, hymatomelanowych, które mają zdolność do tworzenia bardzo trwałych kompleksów z żelazem i powodują one znaczne opóźnienie utleniania żelaza pod wpływem tlenu.

Jednym z podstawowych kryteriów stosowania wybranych utleniaczy obok efektywności procesu jest ich wpływ oraz produktów powstałych w procesie wstępnego utleniania na organizm ludzki. Przykładowo użycie chloru stwarza znaczne zagrożenie powstawania toksycznych THM. Przeprowadzone badania i próby technologiczne miały na celu określenie możliwości, a przede wszystkim skuteczności usuwania organicznych połączeń żelaza z wód zanieczyszczonych związkami humusowymi za pomocą wybranych utleniaczy tj.: ozon, dwutlenek chloru, nadtlenek wodoru. Analiza uzyskanych wyników w skali laboratoryjnej na wodzie preparowanej wskazała na możliwość skutecznego usuwania żelaza związanego organicznie w procesie wstępnej oksydacji, za pomocą powyższych utleniaczy, przy jednoczesnym usuwaniu ligandów organicznych określanych w sposób pośredni na podstawie barwy, utlenialności i CWO.

S-2 P-31

OZNACZANIE METODĄ TLC WYBRANYCH FENOLI
I AROMATYCZNYCH KWASÓW KARBOKSYLOWYCH
W HODOWLACH GLONÓW *CHLORELLA*
PROWADZONYCH W OBECNOŚCI TOLUENU
I BENZENU

Jolanta SOCHACKA, Teresa BOCHENSKA,
Władysław WARDAS
Katedra i Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej
Śląskiej Akademii Medycznej, Wydział Farmaceutyczny,
41-200 Sosnowiec, ul. Jagiellońska 4

Badając metabolizm wybranych węglowodorów w hodowlach glonów *Chlorella*, poszukiwano prostych sposobów oznaczania metabolitów powstających w trakcie hodowli, z dodawanego do pożywek benzenu lub toluenu.

Badane fenole (jako substancje wzorcowe) i fenole występujące w pożywkach hodowli z benzenem, rozdzielano na Kieselgel 60 i wykrywano w świetle UV lub wywoływano fluoroboranem p-nitro-benzeno-diazoniowym.

Badane kwasy oraz kwasy występujące w hodowlach z toluenem ekstrahowano metodą SPE-Baker na kolumnie Quaternary Amine i po elucji frakcjonowano na Kieselgel 60, a następnie na Cellulose (Merck). Wszystkie oznaczenia ilościowe w eluatach z chromatogramów prowadzono spektrofotometrycznie.

Opracowane metody pozwalają na rozdzielanie i oznaczanie: fenolu, pirokatechiny, hydrochinonu, rezorcyny, floroglucyny i pirogallolu oraz kwasów: benzoowego, m-metylobenzoowego i p-hydroksybenzoowego, 2,3-, 2,5-, 3,4-dihydroksybenzoowego, a także kwasów: hipurowego i m-metylohipurowego.

S-2 P-33

BADANIA NAD OBECNOŚCIĄ RÓŻNYCH FORM
AZOTU ZAWARTYCH W WODACH
POWIERZCHNIOWYCH TERENÓW
ROLNICZO-PRZEMYSŁOWYCH

Joanna SZCZYKOWSKA, Tadeusz L. WIERZBICKI
Katedra Technologii Wody i Ścieków
Politechnika Białostocka

Cechą obecnej epoki są coraz większe trudności ze zdobyciem odpowiedniej jakości wody nadającej się do zaspokojenia potrzeb człowieka. Głównym źródłem zanieczyszczeń środowiska nieorganicznymi związkami azotu są przede wszystkim ścieki miejskie i przemysłowe oraz wody z odwadnianych terenów rolniczych, zawierające wypłukiwane nawozy azotowe. Przyjmuje się, że stężenie nieorganicznych związków azotu w wodach powierzchniowych jest niewielkie. Z przeprowadzonych badań, wód z kilkudziesięciu studni na terenie woj. białostockiego, wynika iż zawartość azotu azotanowego, azotynowego i amonowego znacznie przekracza dopuszczalne normy. Wysoka zawartość nieorganicznych związków azotu, a szczególnie jonów amonowych, azotanowych i azotynowych w wodzie pitnej powoduje chorobę zwaną sinicą lub methemoglobinemią. Ponadto mogą one tworzyć z aminami i amidami silnie rakotwórcze nitrozoaminy. Zagrożenie dla zdrowia stanowi nie tylko spożywanie wody zawierającej nieorganiczne związki azotu, ale także roślin z terenów skażonych tymi substancjami. W wodach powierzchniowych, głównie w jeziorach, azotany wraz z fosforanami przyczyniają się do przyspieszenia eutrofizacji. Z tych też względów zawartość nieorganicznych związków azotowych jest ważnym parametrem w klasyfikacji czystości wód powierzchniowych.

S-2 P-34

STĘŻENIA AZOTANÓW I AZOTYNÓW W WODACH
STUDZIENNYCH BIAŁEGOSTOKU I OKOLIC

Janina MONIUSZKO-JAKONIUK,
Elżbieta MIODUSZEWSKA
Anna ŁUKASZEWICZ-HUSSAIN,
Jakub JABŁOŃSKI
Międzywydziałowa Katedra Toksykologii Akademii
Medycznej w Białymstoku ul. Mickiewicza 2c

Celem pracy było zbadanie stężeń azotanów i azotynów w wodach studziennych Białegostoku i okolicznych miejscowości.

Badania wykonano w 39 studniach znajdujących się w ogródkach działkowych przy ulicy Płazowej w Białymstoku, w Wasilkowie, Grabówce, Grabówce-Kolonii i Krynkach.

Azotany oznaczono używając jako reagenta 0,5% roztworu kwasu salicylowego w kwasie siarkowym a azotyny metodą Lemieszek-Chodorowskiej z użyciem odczynnika Griessa jako reagenta.

W 32,5% przebadanych studni stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej zawartości azotynów (0,4 mg/l), natomiast dopuszczalne stężenie azotanów (10 mg/l) było przekroczone w 73% badanych wód studziennych. Nie stwierdzono korelacji pomiędzy stężeniami azotanów i azotynów w badanych wodach. Najwyższe oznaczone stężenia azotanów i azotynów zanotowano w wodach studziennych pobranych w Grabówce, Grabówce-Kolonii i ogródkach działkowych. Najniższe stężenia uzyskano w wodach studziennych w Wasilkowie i Krynkach.

Wysokie stężenia azotanów i azotynów zanotowane w wodach studziennych świadczy o złym stanie sanitarno-higienicznym obszarów gospodarczych i niewłaściwym użytkowaniu studni.

S-2 P-36

WYSTĘPOWANIE Pb I Ni W WYBRANYCH
KOMPLEKSACH LEŚNYCH BESKIDU ZACHODNIEGO

J.KWAPULIŃSKI, M.CYGANEK, J.MIROSLAWSKI
Śląska Akademia Medyczna
Katedra i Zakład Toksykologii

Przedmiotem badań była ocena stopnia zanieczyszczenia lasów Beskidu Małego i Średniego, Żywieckiego oraz Śląskiego przez wybrane toksyczne metale ciężkie: Pb i Cd pochodzące z dalekozasiegowej emisji przemysłowej oraz porównanie z terenami leśnymi na Śląsku.

Potencjalnie dostępne ilości tych metali w pyłe zawieszonym, w pyłe zdeponowanym na powierzchni liści (igieł) różnych gatunków drzew oraz w glebie z uwzględnieniem form ich występowania tj. formy rozpuszczalnej i formy nierozpuszczalnej określono metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej.

Przewaga form rozpuszczalnych Pb i Cd w depozycie pyłu na liściach nad formami nierozpuszczalnymi przykładowo w Beskidzie Małym i Średnim jest dla Pb 25 krotna, dla Cd 377 krotna. Wynikająca z powyższego większa ich dostępność biologiczna wpływa niekorzystnie na środowisko przyrodnicze lasów Beskidu Zachodniego.

Ekotoksikologiczne znaczenie w zakresie współwystępowania tych metali polega na tym, że wzrost stężenia Pb powoduje wzrost zawartości Cd, co manifestuje się wieloma ujemnymi skutkami.

W celu określenia stopnia obciążenia środowisk leśnych Pb i Cd wyznaczono współczynniki kontaminacji (E) i współczynniki wzbogacenia (EF) powietrza i gleby, które wynoszą kolejno:

	$E_{Pb} = 3,2$	$E_{Cd} = 1,1$
	$EF_{Pb} = 2,9$	$EF_{Cd} = 0,5$
- gleba	$E_{Pb} = 3,9$	$E_{Cd} = 16,1$
	$EF_{Pb} = 0,18$	$EF_{Cd} = 0,03$

S-2 P-35

OZNACZANIE ILOŚCIOWE NITROZOAMIN
W MATERIALE ROŚLINNYM METODĄ
CHROMATOGRAPHII GAZOWEJ Z UŻYCIEM
DETEKTORA NPD

Janina MONIUSZKO-JAKONIUK
Jakub JABŁOŃSKI, Anna ŁUKASZEWICZ-HUSSAIN
Międzywydziałowa Katedra Toksykologii,
Akademia Medyczna w Białymstoku, ul. Mickiewicza 2c

Oznaczanie ilościowe N-nitrozoamin jest uznawane za jedno z trudniejszych zagadnień analitycznych. Wynika to z niskich stężeń tych związków występujących w pożywieniu i używanej kosztownej, skomplikowanej aparatury. Referencyjną metodą jest specyficzna i wybiórcza analiza grup N-nitrozowych.

W niniejszej pracy zastosowano uproszczoną metodę z użyciem detektora NPD. Przygotowanie próbki oparto na metodzie opracowanej przez K.Karłowskiego i K.Szumilak. 100 g próbkę (marchew) homogenizowano z 50 g NaCl i 100 g wody destylowanej. Następnie dodano 10 ml 0,1 N NaOH i całość umieszczono w zestawie do destylacji próżniowej w układzie zamkniętym. Destylację prowadzono do momentu uzyskania suchej pozostałości. Destylat zakwaszono 0,1 N HCl i ekstrahowano chlorkiem metylenu w ilości 50 ml. Ekstrakt suszono bezwodnym Na_2SO_4 i zagęszczano do objętości 0,5 ml.

Analizę przeprowadzono na chromatografii Hewlett-Packard 5890 z kolumną kapilarną HP-1, 10m. Temperatura pieca 180°C, przepływ gazu nośnego 10 ml/min. Na kolumnę chromatografu nanoszono 1 µl próbki.

S-2 P-37

WPŁYW ZAWARTOŚCI NIEKTÓRYCH METALI
W GLEBIE NA ROZPOWSZECZENIE
STWARDNIENIA ROZSIANEGO (MS)

Jacek KANIEWSKI, Bogusław BYRSKI
Instytut Towaroznawstwa AE w Krakowie

Na podstawie danych literaturowych Hässänen, Kinnunen i Alhonen o zachorowalności na stwardnienie rozsiane w 12 okręgach w Finlandii oraz zawartość niektórych pierwiastków w glebie w tych okręgach policzono współczynniki korelacji między zachorowalnością na 100 000 ludności (R) i stężeniem molowym poszczególnych pierwiastków w glebie. Stwierdzono, że w przypadku cynku ($r=0,637$, $t_d=2,61$), glinu ($r=0,578$, $t_d=2,24$) i potasu ($r=-0,506$, $t_d=1,85$) wartość doświadczalna t_d jest większa od wartości tabelarycznej t_d przy 10 stopniach swobody, na poziomie istotności $\alpha=0,1$, zaś dla cynku i glinu także przy $\alpha=0,05$. Lepszą korelację uzyskano dla zależności $R=a+bk$, gdzie: a, b - stałe, $k=[Zn]/[Al]/[K]$ ($r=0,730$, $t_d=3,38$), co może sugerować, że zachorowalność wzrasta z wymianą potasu na cynk i glin. Dane eksperymentalne różnią się istotnie (ponad 40%) od policzonych z podanego wzoru w dwu okręgach, bez których $R=46+55k$ ($r=0,856$, $t_d=4,68$). W okręgu o zmniejszonej zachorowalności stężenie boru, kobaltu, miedzi, niklu i strontu jest blisko o połowę niższe niż w okręgu, w którym zachorowalność jest znacznie większa od policzonej z równania.

S-2 P-38

ZAWARTOŚĆ AZOTANÓW I AZOTYNÓW W WARZYWACH DOSTĘPNYCH W HANDLU WOJEWÓDZTWA BIAŁOSTOCKIEGO W OKRESIE JESIENNO-ZIMOWYM 1991/92

Maria BORAWSKA, Nina OMIELJANIUK
Juliusz ROSTKOWSKI
*Samodzielna Pracownia Bromatologii
Akademii Medycznej w Białymstoku*

Celem pracy było oznaczenie zawartości azotanów i azotynów w warzywach dostępnych w handlu województwa białostockiego w okresie od października 1991 do lutego 1992 roku.

Badania wykonano na 199 próbkach następujących warzyw: burak, pietruszka, kapusta, marchew, seler, cebula i ziemniak pochodzących ze sprzedaży w 10 punktach miasta Białegostoku.

Oznaczanie zawartości azotanów i azotynów wykonano zmodyfikowaną metodą kolorymetryczną wg Griessa.

Wykazano, że zawartość azotanów w burakach wahała się w zakresie od 15,00-1962,20 mg KNO_3/kg (przekroczenie w 17,9% prób), w pietruszce 19,60-1579,00 mg KNO_3/kg (przekroczenie w 25,0% prób), w kapuście 8,70-1134,50 mg KNO_3/kg (przekroczenie w 27,6% prób), w marchwi 17,40-436,38 mg KNO_3/kg (przekroczenia w 25,0% prób), w selerze 13,00-1579,00 mg KNO_3/kg (przekroczenia w 39,3% prób), w cebuli 1,70-144,00 mg KNO_3/kg (przekroczeń nie stwierdzono), w ziemniakach 19,60-253,10 mg KNO_3/kg (przekroczenia w 6,9% prób).

W badanych warzywach i ziemniakach stwierdzono obecność azotynów w granicach od 0,00 do 4,17 mg/kg.

S-2 P-39

ZAWARTOŚĆ AZOTANÓW I AZOTYNÓW W TZW. „NOWALIKACH” DOSTĘPNYCH W HANDLU NA TERENIE MIASTA BIAŁEGOSTOKU W 1990/91 ROKU

Maria BORAWSKA, Alicja MAKSYM CZUK
*Samodzielna Pracownia Bromatologii
Akademii Medycznej w Białymstoku*

Celem badań była ocena zawartości azotanów i azotynów w warzywach świeżych: ogórku, rzodkiewce i botwinie w okresie od kwietnia do sierpnia 1990 roku oraz w sałacie i pomidorach od kwietnia 1990 r. do kwietnia 1991 roku, dostępnych na terenie Białegostoku.

Azotany i azotyny oznaczono kolorymetrycznie wg polskiej normy PN-60-A-8214.

Stwierdzone zawartości azotanów w poszczególnych warzywach wynosiły: rzodkiewce od 520 do 4650 mg/kg, botwinie od 675 do 3050 mg/kg i ogórku od 65 do 505 mg/kg. Natomiast zawartość azotanów w sałacie, w ciągu roku, wynosiła od 755 do 4400 mg/kg i osiągała największe wartości w okresie zimowym 1991 roku. Najniższe poziomy azotanów stwierdzono w pomidorach, w ciągu roku od 75 do 325 mg/kg.

Zawartości azotynów w badanych warzywach były zróżnicowane i wahały się od 0,00 do 46,0 mg/kg. Najmniejsze ilości tych związków stwierdzono w ogórkach i pomidorach, a największe w botwinie.

S-2 P-40

PL 95 00 352

WOLTAMPEROMETRYCZNE OZNACZANIE METALI CIĘŻKICH W ODPADACH KOMUNALNYCH I W WYTWARZANYCH Z NICH KOMPOSTACH

Agnieszka TYKARSKA
*Ośrodek Badawczo-Doświadczalny Utylizacji
i Unieszkodliwiania Odpadów, MZO
Jerzy GOLIMOWSKI
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii*

Kompostowanie jest jedną z metod utylizacji odpadów bytowo-gospodarczych. Kompost stosowany jest jako nawóz organiczny. Jednym z najważniejszych kryteriów jakości kompostu jest zawartość metali ciężkich (BN-89/9103-09). Kompost produkowany z niesegregowanych odpadów komunalnych zawiera metale ciężkie, pochodzące z popiołów, zadrutowanego papieru, przedmiotów metalowych oraz baterii. Ze względu na możliwość kontaminacji próbek istotny jest wybór narzędzi do ich rozdrabniania, a także dobór metody mineralizacji. Zaproponowano metodę mineralizacji na mokro w systemie otwartym. Prowadzono także badania zawartości metali w ekstraktach kompostów (0,03 M CH_3COOH). Otrzymany roztwór po odwirowaniu mineralizowano lampą UV. Do oznaczania metali zastosowano technikę woltamperometryczną, z użyciem wiszącej elektrody rtęciowej (Cd, Pb, Cu, Zn, Ni i Co). Omawiana metoda nadaje się dobrze do analizy metali w poszczególnych partiach kompostu z dużej przemysłowej kompostowni. Przedstawione wyniki oznaczeń w próbkach kompostów i odpadków miejskich z Warszawy wskazują na to, iż zawartości metali mieszczą się w dopuszczalnych normami granicach.

S-2 P-41

PL 95 00 353

ZASTOSOWANIE RÓWNANIA LANGMUIRA DO OPISU SORPCJI SOLI KADMU I CYNKU W GLEBACH

A. SMOCZYŃSKA, L. BOJANOWSKA,
D. KOWALSKA, H. GOSIEWSKA
Katedra Chemii ART Olsztyn, Wydział Chemii UG, Gdańsk

W glebach wytworzonych z piasku gliniastego mocnego, gliny lekkiej pylastej oraz gliny średniej, prowadzono badania sorpcji soli kadmu (II) i cynku (II) w warunkach statycznych. W celu ilościowego scharakteryzowania sorpcji wykorzystano równanie izotermi Langmuira przekształcając je w postać liniową. W badaniach zachowano stosunek gleby do roztworu jak 1:50 w przypadku soli Cd oraz 1:25 w przypadku soli Zn. Doświadczalnie określono czas ustalania się równowagi sorpcji soli cynku na 6 godzin wytrząsania i 20 godzin równoważenia, a soli kadmu na 20 godzin wytrząsania. Badania prowadzono w szerokim zakresie stężeń: 8-350 $\mu\text{g Zn}^{2+}/\text{cm}^3$ i 5-200 $\mu\text{g Cd}^{2+}/\text{cm}^3$ roztworu. Równanie izotermi Langmuira dobrze opisywało sorpcję jonów Zn^{2+} w całym zakresie stężeń, natomiast w przypadku jonów Cd^{2+} tylko w zakresie wyższych stężeń, powyżej 60 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Największe zdolności sorpcyjne zarówno w stosunku do soli Cd^{2+} jak i do Zn^{2+} posiadała gleba wytworzona z gliny średniej, zaś najmniejsze gleba wytworzona z gliny lekkiej pylastej.

S-2 P-42

BADANIE CHARAKTERU SORPCJI Zn W GLEBIE

I. BOJANOWSKA, H. BARTNICKA, A. SMOCZYŃSKA
Wydział Chemii UG, Gdańsk, Katedra Chemii ART, Olsztyn

Z punktu widzenia ważności cynku jako mikroelementu niezbędnego dla roślin, największe znaczenie ma cynk wymienny, związany jonowo w kompleksie sorpcyjnym. W doświadczeniu modelowym, w warunkach statycznych, określono wielkość sorpcji całkowitej i specyficznej w glebach piaszczystych i gliniastych. Do opisu sorpcji wykorzystano równanie izotermi Langmuira, dzięki czemu można było określić maksimum sorpcji Q oraz różnicę sorpcji całkowitej i specyficznej Q , która to wartość, w pewnym przybliżeniu może charakteryzować sorpcję wymienną. Badania wykazały, że udział sorpcji jonowymiennej cynku w badanych glebach był różny w zależności od rodzaju gleby. Najmniejszą wartość sorpcji wymiennej zanotowano w przypadku gleby, która charakteryzowała się najwyższą sorpcją całkowitą, najwyższą zaś przy najniższej sorpcji całkowitej. Przyczyną tego było przede wszystkim różne pH gleby: pH = 7, w przypadku gleby z najniższą sorpcją wymienną i pH = 5,4 dla gleby z najwyższą sorpcją wymienną. Zaobserwowano również zjawisko sorbowania jonów Zn^{2+} w ilościach przekraczających pojemność wymienną badanej gleby.

S-2 P-44

OZNACZANIE NIEKTÓRYCH FENOLI METODĄ HPLC

Bogumiła MAKUCH, Marian KAMIŃSKI,
Krystyna GAZDA
Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej
80-952 Gdańsk, ul. Majakowskiego 11/12

Szerokie stosowanie fenolu i jego pochodnych w różnych dziedzinach przemysłu jest źródłem zanieczyszczeń wód gruntowych i ścieków. Ponadto wiele fenoli powstaje w środowisku w wyniku fotodegradacji pestycydów bądź jest produktem przemiany materii. Związki te są szkodliwe dla organizmów żywych stąd jest potrzeba stosowania metod analitycznych pozwalających określić niskie stężenia.

W prezentowanej pracy oznaczono fenol, o,m,p-chlorofenole i o,m,p-nitrofenole po wyodrębnieniu ich z próbki metodą ekstrakcji ciecz-ciecz oraz zagęszczania na sorbentach stałych. Oznaczenia końcowe przeprowadzono stosując HPLC w układzie faz odwróconych z fazą ruchomą metanol + woda + H_3PO_4 .

S-2 P-43

BADANIE CHARAKTERU SORPCJI Cd⁺⁺ W GLEBIE

Z. DRABENT, A. SMOCZYŃSKA,
A. MICHAŁOWSKA, H. BARTNICKA
Katedra Chemii ART, Olsztyn, Wydział Chemii UG, Gdańsk

Dzięki sorpcji gleby są zdolne gromadzić nie tylko składniki pokarmowe dla roślin, ale również pierwiastki szkodliwe. Szczególnie szkodliwe są zanieczyszczenia metalami ciężkimi, które w ogromnym stopniu kumulują się w glebie i w niekontrolowany sposób przedostają się do roślin, a w konsekwencji do łańcucha pokarmowego. W doświadczeniu modelowym, w warunkach statycznych, określono wielkość sorpcji całkowitej i specyficznej w glebach różniących się odczynem (pH) i składem mechanicznym. Do opisu obu sorpcji wykorzystano równanie izotermi Langmuira, na podstawie którego obliczono maksimum sorpcji całkowitej Q_c i specyficznej Q_s oraz różnicę ΔQ . Badania wykazały, że udział sorpcji jonowymiennej był znaczny, przy czym procentowo mniejszy w przypadku gleby wytworzonej z gliny średniej w porównaniu do gleby piaszczystej. Równanie izotermi Langmuira dobrze opisywało sorpcję kadmu w wysokim zakresie stężeń, powyżej $40 \mu g/cm^3$. Sorpcja kadmu w niskim zakresie stężeń była bardzo wysoka (98-99,5%) i wprost proporcjonalna do stężenia wyjściowego.

S-2 P-45

PROBLEMY KOROZJI W PRZEMYSŁE SPOŻYWCZYM

Alina DUDKIEWICZ
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechnika Śląska

Zbadano przyczyny i określono stan zniszczeń korozyjnych różnych obiektów w zakładach produkcyjnych przemysłu spożywczego oraz przedstawiono propozycję dotyczącą skutecznych ich zabezpieczeń przed agresją chemiczną.

Przedmiotem zainteresowania był przede wszystkim stan budynków i pomieszczeń produkcyjnych oraz magazynowych z wyłączeniem samej aparatury. Z elementów budowlanych zniszczeniom korozyjnym ulegają przede wszystkim posadzki i dolne partie ścian. Jak wynika z zebranych danych, na podstawie lustracji trzydziestu kilku zakładów branży spożywczej, trwałość stosowanych zabezpieczeń ścian i posadzek z reguły jest niezadowalająca. Przyczyny tego stanu rzeczy należy się dopatrywać w ciężkich warunkach ich użytkowania, stosowaniu nieraz z konieczności nieodpowiednich do tego celu materiałów, niefachowym wykonawstwie robót antykorozyjnych, a także w niezbyt wysokiej kulturze ich eksploatacji. Wykładziny podłogowe z chemoodpornych nawet cegieł czy płyt układane są z reguły z pominięciem cieczoszczelnej przepony bezpośrednio na podłożu betonowym, na zaprawie cementowej, która szybko ulega zniszczeniu pod wpływem występujących w przemyśle spożywczym kwaśnych środowisk agresywnych. To samo dotyczy wykładzin ściennych.

Czynnikami korozyjnymi związanymi bezpośrednio z rodzajem przerabianego surowca są mieszaniny kwasów organicznych o różnym stężeniu, produkty ich rozkładu, produkty fermentacji, substancje białkowe i węglowodanowe, a także bogata mikroflora. Jako medium korozyjne należy wziąć także pod uwagę stosowane w dużych ilościach roztwory środków myjących i dezynfekcyjnych.

S-2 P-46

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH WE WŁOSACH

B. NOWAK, J. KWAPULIŃSKI,
T. KOZIOL, G. SOŁTYSIAK

Śląska Akademia Medyczna, Wydział Farmaceutyczny,
Katedra i Zakład Toksykologii,
41-200 Sosnowiec, ul. Jagiellońska 4

Coraz częściej zwraca się uwagę na konieczność lepszego poznania toksykologicznego oddziaływania metali ciężkich, które mogą powodować odległe efekty chorobowe (wadę wrodzoną, zaburzenia w reakcjach odpornościowych organizmu, mutacje itd.).

Monitorig biologiczny jest dobrym sprawdzianem wpływu metali na organizm ludzki. Celem pracy była analiza włosów mieszkańców Wisły i Szczyrku. Na tle badań środowiskowych (gleba, powietrze, opad atmosferyczny) zbadano zawartość Pb, Zn, Cu, Cd, Mn, Ni, Fe w próbach włosów mieszkańców Wisły i Szczyrku. Badania prowadzono w 1990 r., które uwzględniły następujące parametry: wiek, płeć, liczbę lat zamieszkałych na danym terenie oraz kolor włosów. Próby włosów pobierano 2-4 cm od skóry części karkowej, spopieleno i mineralizowano za pomocą kwasu azotowego i nadchlorowego.

Przeprowadzona analiza statystyczna współwystępowania metali we włosach wykazała wysokie istotne współczynniki korelacji pomiędzy: Mn i Fe, Mn i Pb, Zn i Pb oraz spadek stężeń Cd, Cu, Mn, Fe w funkcji wieku, natomiast wzrost dla Ni, Pb. Badania prób włosów mieszkańców Wisły i Szczyrku wskazują na bioakumulację metali ciężkich i stanowią informację o wpływie zanieczyszczeń środowiska na organizm ludzki. Wykazano wyższe stężenia we włosach od średnich światowych dla metali: Ni, Cd, Pb i Zn.

S-2 P-48

UNIWERSALNY, KRAJOWY WSPOMAGACZ
OLEJOWY DLA ROLNICTWA A T P O L A N 80 EC

Marck MARCIŃSKI, Bronisław NARANIECKI,
Gerard BEKIERZ

Institut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn - Koźle, Polska

W pracy przedstawiono wyniki badań nad technologią pierwszego, krajowego adjuwantu olejowego, nie ustępującego charakterystyką fizykochemiczną i użytkową uznanym preparatom importowanym (np. Atplus 411F firmy ICI Begia).

W opracowanym preparacie wykorzystano krajowe, akceptowane środowiskowo surowce, m.in. parafinowy olej mineralny o obniżonej zawartości PAH oraz benzo-a-pirenu oraz selektywnie dobraną bazę emulgatorową, opartą na niejonowych i słabokationowych surfaktantach.

Prace aplikacyjne nad stosowaniem adjuwantu wraz z wybranymi środkami aktywnymi (atrazyna, bentazol, rimsulfuron, cykloxydim i in.), wykonane przez IUNG Wrocław, IOR Poznań oraz IW Skierniewice, potwierdziły wysoką efektywność niszczenia chwastów w podstawowych uprawach (zboża, buraki cukrowe, kukurydza, rzepak i inne). Wyraża się ona między innymi możliwością obniżenia dawki herbicydu o 20-30% przy tej samej wydajności odchwasczenia.

Po dwóch latach badań poletkowych i polowych produkcja doświadczalna preparatu ATPOLAN EC 80 została uroczona w Śląskich Zakładach Rafineryjnych w Czecho-wicach-Dziedzicach.

S-2 P-47

WPLYW WŁASNOŚCI POWIERZCHNI WĘGLI
AKTYWNYCH NA WŁASNOŚCI OCHRONNE
OTRZYMANÝCH Z NICH SORBENTÓW
CHROMOWO - MIEDZIOWO - - SREBRNYCH

Helena JANKOWSKA, Stefan ZIĘTEK*,
Andrzej ŚWIĄTKOWSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, 00-908 Warszawa

* Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii, 00-910 Warszawa

Węgle aktywne impregnowane solami chromu, miedzi i srebra (dalej nazywane sorbentami Cr-Cu-Ag) są szeroko wykorzystywane w ochronie dróg oddechowych do usuwania z powietrza nawet trudno sorbujących się substancji toksycznych. Wieloletniemu już i powszechnemu stosowaniu sorbentów Cr-Cu-Ag towarzyszą ciągle intensywne prace badawcze mające na celu pełne wyjaśnienie mechanizmu ich działania. Ukierunkowane są one na polepszenie własności ochronnych tych sorbentów oraz przeciwdziałanie utracie tych własności występującej w czasie przechowywania sorbentów.

W naszych badaniach skupiliśmy się nad problemem wpływu na własności ochronne sorbentów Cr-Cu-Ag struktury porowatej nośnika węglowego (udział mikro- i mezoporów) oraz chemicznej budowy powierzchni (rodzaj i ilość tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych). Jako toksyczne substancje testowe zastosowaliśmy do badań chlorocyjan (charakteryzujący własności katalityczne sorbentu) oraz chloropikrynę (charakteryzującą własności adsorpcyjne). Stwierdziliśmy, że na własności ochronne, a także na odporność na starzenie sorbentu Cr-Cu-Ag mają istotny wpływ zarówno struktura kapilarna, jak i budowa chemiczna powierzchni nośnika węglowego.

S-2 P-49

BADANIA NAD OBNIŻENIEM UCIAŻLIWOŚCI
CIECZY HYDRAULICZNYCH DLA ŚRODOWISKA

Gerard BEKIERZ

Institut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn-Koźle, Polska

Współczesna technika górnicza wymaga stosowania znacznych ilości produktów naftowych jako materiałów smarowych oraz mediów hydraulicznych. Tak znaczne nagromadzenie w podziemiach kopalń produktów palnych stanowi duże zagrożenie pożarowe, dlatego w większości krajów wprowadzono zakaz stosowania pod ziemią kopalń palnych olejów mineralnych. Doceniając rangę tego zagadnienia decydującego o możliwości pracy w podziemiach kopalń Komitet Bezpieczeństwa Europejskiej Wspólnoty Węgla i Stali w 1959 roku wydał opracowanie zwane Raportem Luxemburskim, w którym regulowane są zagadnienia dopuszczania do eksploatacji trudnopalnych cieczy hydraulicznych w krajach EWG. W ten sposób rozwiązano problem bezpieczeństwa pożarowego, ale w konsekwencji ok. 1,5 mln ton/r przepracowanych emulsji olejowo-wodnych emitowanych jest do środowiska naszego kraju.

W pracy przedstawiono wyniki badań, które umożliwiły znaczne obniżenie uciążliwości dla środowiska tych odprowadzanych do infrastruktury cieczy hydraulicznych. Przeprowadzono dwa kierunki badań:

- obniżenie stężenia substancji organicznych w trudnopalnych cieczach hydraulicznych bez obniżania jakości tych cieczy,
- wprowadzanie w miejsce twardych detergentów oraz toksycznych inhibitorów korozji, substancji chemicznych, które ulegają łatwiej biodegradacji oraz zmniejszają toksyczne zanieczyszczenie środowiska.

S-2 P-50

POZIOM ZŁOŻENIA WŁOSACH DZIECI MIESZKAJĄCYCH
NA TERENACH O RÓŻNYM STOPNIU
ZANIECZYSZCZENIA PRZEMYSŁOWEGOZZACHWIEJA, J. CHŁOPICKA,
M. SCHLEGEL-ZAWADZKA, J. WYPCHŁO I K. ZIĘBA

Cynk jest pierwiastkiem niezbędnie potrzebnym dla prawidłowego funkcjonowania organizmu, bierze udział w ok. 300 reakcjach enzymatycznych.

Badaniami objęto 742 dzieci (380 chłopców i 362 dziewcząt) w wieku 10-11 lat, w latach 1989-1991. Mieszkały one na terenach rolniczych (Rabka, Modlnica), jak i na obszarach o znacznie rozwiniętym przemyśle (Skawina, Kraków, Czerwionka-Dzierżce, Tarnów, Bolesław, Ruda Śląska, Piekary Śląskie i Miasteczko Śląskie).

Do badań wykorzystano próbki (0,5-1,0 g włosów) stanowiące ok. 3 cm odcinki włosów (licząc od skóry głowy). Próbkę tę myto acetonem. Następnie mineralizowano je w piecu mufowym w programowanej temperaturze 450°C. Pozostałość rozpuszczano w 1 M HCl. Zawartość cynku w mineralizatach oznaczano metodą AAS przy użyciu spektrometru firmy Perkin-Elmer typ 1100 B.

Najwyższy średni poziom cynku (365,0 µg/g włosów), znacznie odbiegający od innych, stwierdzono we włosach dzieci mieszkających na terenie najbardziej skażonym tym metalem tj. w Miasteczku Śląskim, gdzie znajduje się największa w Polsce huta cynku.

Podwyższone średnie stężenie cynku we włosach dzieci stwierdzono również w próbkach pochodzących z terenów rolniczych (233,8-246,6 µg/g włosów).

W Krakowie, gdzie badano dzieci z trzech szkół usytuowanych w różnych dzielnicach zawartość cynku była bardzo zbliżona (172,2-174,1 µg/g włosów).

S-2 P-52

NOWA INTERPRETACJA RÓWNIANIA
DUBININA-ASTACHOWAWiesław STELMASZUK
Politechnika Białostocka

Posługując się rozkładem Weibulla Dubinin i Astachow otrzymali termiczne równanie adsorpcji w formie analitycznej:

$$O = \exp[-(A/E)^n]$$

Dubinin przyjął w oparciu o analizę teoretyczną, że wykładnik potęgowy n w termicznym równaniu adsorpcji jest niewielką liczbą całkowitą. W oparciu o badania eksperymentalne adsorpcji par różnych substancji na węglach aktywnych o różnych parametrach struktury mikroporowatej Dubinin przyjął, że $n = 2$ lub 3 :

$$a = a_0 \exp[-(A/E)^3] = V_0/V^* \exp[-(A/E)^3]$$

W celu zbadania zależności równowagowych adsorpcji związków organicznych niezbędnym jest posiadać parametry powyższego równania, tj. V_0 , E , n . Wartość V^* jest znana.

Przyjmując M jako wektor (V_0 , E , n), zaś q jako ilość eksperymentalnych wielkości adsorpcji $a_{i,exp}$ oraz równowagowych stężeń $c_{i,exp}$, można zapisać funkcję:

$$\Psi(M) = \sum [a_{i,exp} - f(c_{i,exp}, M)]^2$$

Wyznaczając parametry V_0 , E , n przy pomocy minimalizacji funkcjonalu Ψ autor wykazał, że wartość n nie jest na ogół liczbą całkowitą, i nie jest na ogół równa wartości 2 lub 3.

S-2 P-51

UTYLIZACJA ODPADÓW FARB I LAKIERÓW

Tomasz KOWANETZ, Krystyna DUDEK
Politechnika Krakowska

Spalanie farb i lakierów grozi rozproszaniem metali w środowisku. Badano zachowanie się wybranych pigmentów:

- oranżu chromowego $PbCrO_4 \times Pb(OH)_2$
- żółceni cynkowej $ZnCrO_4 \times Zn(OH)_2$
- litoponu $ZnS + BaSO_4$
- błękitu żelazowego $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

w temperaturach 600-1200°C, w warunkach utleniających i redukujących. Stwierdzono, że z połączeń cynku w temp. powyżej 900°C oddestylowuje metal. Spalanie w złożu fluidalnym zachodzi w niższych temperaturach.

Przeprowadzono eksperymentalne spalanie odpadów produkcyjnych farb i lakierów, opakowań po pigmentach itp. w złożu fluidalnym. Wstępnie oceniono koncentrację metali w popiele pochodzącym z cyklonów i ze złoża fluidalnego. Popioły lęgowano wodą. Stwierdzono obecność Pb^{2+} i Zn^{2+} w odcieku.

Wniosek:

Utylizacja tego typu odpadów wymagać będzie odpowiedniego systemu odpylania, kontroli składu spalin i zabezpieczenia składowiska popiołu.

S-2 P-53

ELEKTROCHEMICZNE UTLENIANIE CYJANKÓW NA
ELEKTRODZIE Z WŁÓKNINY WĘGLOWEJASOCHA, E. KUŚMIEREK, E. CHRZEŚCIAŃSKA
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej,
Politechnika Łódzka

Stosowane obecnie do utleniania cyjanków anody wykonane są zwykle z grafitu, tytanu, stali nierdzewnej oraz PbO_2 . Elektrody ulegają powolnemu niszczeniu podczas elektrolizy a uzyskiwane wydajności prądowe są niskie. W celu intensyfikacji utleniania rozcieńczonych roztworów CN^- zastosowano elektrodę z włókniny węglowej (WW) i modyfikowanej tlenkami miedzi, o dużej powierzchni właściwej (2,5 m²/g). Elektroda ta wypełniała przestrzeń anodową elektrolizera o konstrukcji umożliwiającej jednoczesne utlenianie CN^- i odzysk metali. W badaniach reakcji utleniania cyjanków stosowano metodę chronowoltamperometryczną i woltamperometrię pulsową różnicową, używając elektrody: wiszącą kroplę rtęci, platynę, WW, oraz platynę i WW pokrytą tlenkami miedzi. Z danych termodynamicznych wiadomo, że potencjał standardowy utleniania cyjanków do cyjanianów w środowisku alkalicznym wynosi -0,97 V, do CO_2 i N_2 -0,49 V natomiast do CO_3^{2-} i NO_3^- +0,14 V.

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że utlenianie cyjanków w 0,5 M NaOH jest reakcją nieodwracalną. Potencjał utleniania CN^- jest najniższy na elektrodzie rtęciowej i reakcja rozpoczyna się od -0,55 V. Reakcja w tym przypadku charakteryzowana jest przez dwa piki ($E_p = -0,44$ i $-0,29$ V). Wzrost stężenia substratu powoduje lepsze ich rozdzielenie. Pierwszy pik ($E_p = -0,44$ V) ma charakter dyfuzyjny, natomiast drugi wykazuje cechy adsorpcyjne. Ten sam proces badany na elektrodzie platynowej charakteryzowany jest przez jeden pik z maksimum przy $E = +0,65$ V. Pokrycie elektrody platynowej tlenkami miedzi powoduje przesunięcie pików w kierunku potencjałów bardziej ujemnych. Podobnie jak platyna zachowuje się w tych warunkach elektroda WW, jednak rejestrowane prądy utleniania na podobnej powierzchni geometrycznej są kilka razy większe, a reakcja rozpoczyna się przy niższym potencjale. Utleniając KCN o stężeniu 10 mmol/l w zakresie potencjałów od 0,2 do 1,0 V i stosując stały ładunek elektryczny 77,2 As wybrano potencjał 600 mV stosowany w dalszych badaniach. Modyfikacja elektrod tlenkami miedzi powoduje zwiększenie stopnia przemiany substratu z 80% do 94% i zmniejszenie zużycia energii elektrycznej o około 35%. Utlenianiu poddawano także cyjankowe kompleksy Cu, Cd i Zn.

S-2 P-55

BADANIE SORPCJI AMIN NA SORBENTACH
SYNTEZYCZNYCH

Piotr ANIELAK, Konrad JANIO
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej

Badano sorpcję mono-, di-, i trietanolaminy oraz pirydynę z rozcieńczonych roztworów wodnych w warunkach statycznych. Jako sorbenty zastosowano kationity: silnie kwasowe Amberlite 200 i Wofatit KPS oraz słabo kwasowy Wofatit CA-20. Jonity te użyto w dwóch postaciach: wodorowej lub obsadzone jonami chromu(III).

Otrzymane dane doświadczalne opisano przy pomocy równań izoterm adsorpcji. Określono wpływ formy sorbentu i dodatku rozpuszczalnika organicznego na selektywność badanego procesu.

Wyniki badań są następujące:

1. Sorpcja amin na kationitach w postaci wodorowej jest stechiometryczna, zaś na kationitach obsadzonych chromem - tworzą się wiązania koordynacyjne chrom-amina.
2. Zmiana mechanizmu sorpcji amin, z neutralizacji amin na tworzenie wiązań koordynacyjnych, powoduje wyraźne obniżenie pojemności sorpcyjnej. W efekcie kationity w postaci wodorowej wykazują lepsze rezultaty sorpcji.
2. Zastosowanie rozpuszczalnika organicznego (metanolu) prowadzi do zmniejszenia wartości sorpcji, zaś w przypadku kationitu Wofatit KPS obsadzonego chromem - do całkowitej desorpcji amin.
4. Zmiana postaci grup jonogennych badanych żywie umożliwia zastosowanie do desorpcji amin rozpuszczalnika organicznego zamiast wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Rezultaty powyższych badań potwierdzają możliwość zastosowania omawianych sorbentów (w postaci wodorowej bądź obsadzonych chromem) do wydzielania etanolamin i pirydyny z rozcieńczonych roztworów wodnych, jak i regeneracji wyczerpanych sorbentów metanolem.

S-2 P-56

OZNACZANIE RTĘCI METODĄ
WOLTAMPEROMETRII INWERSYJNEJ
Z ZASTOSOWANIEM AKTYWOWANEJ ELEKTRODY
GRAFITOWEJ

Mieczysław KOROLCZUK
Wydział Chemii Uniwersytetu M.C.Skłodowskiej w Lublinie

Do oznaczeń rtęci metodą woltamperometrii inwersyjnej zastosowano elektrodę grafitową aktywowaną srebrem zamiast powszechnie stosowanych elektrod złotych lub elektrod grafitowych pokrytych filmem złota.

Według proponowanej procedury oznaczeń każdy pomiar składa się z etapu aktywacji elektrody, etapu nagromadzenia i etapu roztwarzania. W czasie pomiaru między poszczególnymi etapami utrzymano ciągłą polaryzację elektrod. Uzyskano liniową zależność prądu pikowego roztwarzania od stężenia rtęci w zakresie 1×10^{-8} - 1×10^{-7} M.

Opracowana metodyka charakteryzuje się wysoką selektywnością pozwalającą na oznaczanie Hg^{2+} w obecności 10^3 -krotnego nadmiaru Cu^{2+} oraz 10^4 -krotnego nadmiaru Pb^{2+} , Ni^{2+} i Fe^{3+} .

S-2 P-56

WYDZIELANIE METALI I ICH ZWIĄZKÓW
Z UNIESZKODLIWIANYCH EMULSJI
SMARNO-CHŁODZĄCYCH

Marek KAŻMIERCZAK, Zbigniew GORZKA
Anna MICHALSKA-JEDNORALSKA,
Andrzej ŻARCZYŃSKI
*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Politechniki Łódzkiej*

Zużyte emulsje smarno-chłodzące stanowiące przedmiot badań, obok odpornych na rozkład biochemiczny substancji organicznych (ChZT emulsji 600 g O_2/l), zawierały także jony $Cu(II)$ - 2 g/l, $Al(III)$ - 0,33 g/l i $Sn(II)$ - 0,24 g/l. Skład emulsji wskazuje na konieczność ich unieszkodliwiania, przed ewentualnym oczyszczaniem biologicznym. Odpowiednią dla tego celu wydaje się metoda termokatalitycznego utleniania polegająca na wstępnym utlenianiu tlenem z powietrzem, w fazie gazowej, w temperaturze 600-700°C, a następnie katalitycznym ich dopalaniem.

W fazie wstępnego utleniania, które przebiega bez udziału katalizatora, następuje jednocześnie oddzielenie nielotnych substancji mineralnych w postaci stałej pozostałości. Kondensat uzyskany z procesu utleniania zawiera w litrze 14 mg $Al(II)$, 1,6 mg $Sn(II)$ i jest pozbawiony jonów miedzi, a jego ChZT obniża się do ok. 1,5 g O_2/l . Aby proces można było realizować bez doprowadzania energii z zewnątrz, należy wykorzystać ciepło spalania substancji organicznych.

S-2 P-57

WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNE KRZEMIŃKÓW
O CHEMICZNIE ZMODYFIKOWANEJ POWIERZCHNI

T.ŻMIJEWSKI, M.MIODUSKA, W.KOŹŁAK
*Instytut Chemii, Wydział Budownictwa
i Maszyn Rolniczych, Politechnika Warszawska, Płock*

Powierzchnię krzemionek strączanych modyfikowano poprzez ich mielenie w obecności różnych ilości n-butoksymetylodimetoksylsilanu, n-butoksydietyloksymetylosilanu oraz cykloheksyloksymetylodimetoksylsilanu.

Stwierdzono, że adsorpcja par benzenu, heptanu i wody maleje ze wzrostem ilości silanu użytego do modyfikacji, przy czym największe względne obniżenie adsorpcji (w porównaniu z próbą niemodyfikowaną) zaobserwowano w przypadku benzenu.

Zaproponowano wykorzystanie pomiarów adsorpcji par benzenu do określenia stopnia hydrofobizacji powierzchni.

Stosowane trialkoksylsilany charakteryzują się podobną reaktywnością w stosunku do powierzchni wysuszonej krzemionki.

S-2 P-58

CHROMATOGRAFICZNA OCENA WŁAŚCIWOŚCI
SORPCYJNYCH WĘGLI AKTYWNYCH

Henryk GRAJEK, Jolanta ROBAK*,
Zygfryd WITKIEWICZ, Krystyna KUBICA*
Instytut Chemii WAT, Warszawa
Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze*

Porównano właściwości sorpcyjne skarbonizowanych materiałów węglowych i otrzymanych z nich metodą fluidalną węgli aktywnych. Metodą chromatograficzną wyznaczano izotermę adsorpcji benzenu, etanolu, cykloheksanu i cykloheksanonu stosując sposób z profilu pików. Izotermę te były dobrze opisywane za pomocą równania Duibinina-Raduszkiewicza. Parametry tego równania wskazują, że w procesie aktywacji skarbonizowanych materiałów węglowych metodą fluidalną można uzyskać węgle aktywne o dobrze rozwiniętej strukturze porowatej. Ponadto wykazano przydatność metody chromatograficznej do oceny zmian struktury porowatej i powierzchni właściwej materiałów węglowych w procesie aktywacji.

S-2 P-60

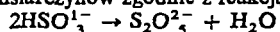
ROZKŁADY TERMICZNE WODOROSIARCZANÓW

Zygmunt GONTARZ, Wojciech WIŚNIEWSKI
Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska
00-664 Warszawa, ul. Noakowskiego 3

Liczba związków, w których strukturze występują aniony HSO_3^{1-} z bezpośrednim wiązaniem S—H jest niewielka i obejmuje proste sole: RbHSO_3 , CsHSO_3 i NH_4HSO_3 oraz złożoną sól $\text{K}_3(\text{HSO}_3)_3(\text{S}_2\text{O}_8)$.

Metodą kompleksowej analizy termicznej (jednoczesna rejestracja krzywych T, TG, DTG, DTA) zbadano rozkłady termiczne wodorosiarczynów rubidu i ceszu. Powstające fazy identyfikowano przy pomocy rentgenowskiej analizy fazowej oraz spektroskopii podczerwieni.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wodorosiarczyny ulegają rozkładowi z wydzieleniem wody i utworzeniem dwusiarczynów zgodnie z reakcją:



W nieco wyższych temperaturach powstałe dwusiarczyny ulegają dalszemu skomplikowanemu rozkładowi dysproporcjonacyjnemu.

Dla wodorosiarczyny rubidu otrzymano monokryształ i rozwiązano strukturę potwierdzającą istnienie wiązania S—H.

W oparciu o klasyfikację morfologiczną prostych drobin tlenowych siarki oraz dane strukturalne zaproponowano etapowy mechanizm rozkładu.

S-2 P-59

BADANIA NAD WŁAŚCIWOŚCIAMI
FIZYKO-CHEMICZNYMI SMEKTYTU
MODYFIKOWANEGO ZWIĄZKAMI TYTANU

Andrzej KRZYŻANOWSKI
Wydział Energochemii Węgla i Fizykochemii Sorbentów,
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

Smektyt wydzielony z bentonitu miłowickiego poddano modyfikacji chemicznej chlorkiem tytanu, a następnie wygrzewano w temperaturach: 673, 773 i 873 K. Cechą otrzymanej struktury była obecność globul hydrożelu dwutlenku tytanu pomiędzy nawarstwiającymi się pakietami smektytu.

Na podstawie pomiarów sorpcji argonu oraz badań densymetrycznych scharakteryzowano powstałą strukturę porowatą, wyznaczając podstawowe jej parametry: objętość mikro-, mezo- i makroporów, powierzchnię właściwą, powierzchnię mezoporów, rozkład objętości mezoporów według ich promienia.

Pomiary adsorpcji benzenu i wody dla próbek modyfikowanych i wyjściowego smektytu pozwoliły określić zmiany chłonności sorpcyjnej w stosunku do tych substancji. Typ izoterm adsorpcji polarnej i apolarnej cieczy świadczy również o chemicznym charakterze powierzchni.

Otrzymane układy wykazują lepsze, w porównaniu z próbką wyjściową, własności sorpcyjne, korzystne są zmiany struktury porowatej, która ponadto odznacza się wysoką stabilnością termiczną.

S-2 P-61

ZAWARTOŚĆ OŁOWIU W NATURALNYCH MIODACH
PSZCZELICH DOSTĘPNYCH W HANDLU NA
TERENIE BIAŁEGOSTOKU W LATACH 1989-1990

Juliusz ROSTKOWSKI, Nina OMIELJANIUK,
Maria BORAWSKA
Samodzielna Pracownia Bromatologii Akademii Medycznej
w Białymstoku

Celem pracy była ocena zawartości ołowiu w naturalnych miodach pszczelich, dostępnych w handlu na terenie północno-wschodniej Polski metodą woltamperometryczną i metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) oraz porównanie wyników uzyskanych tymi metodami.

Stwierdzono, że stężenie ołowiu w 20 badanych miodach (po mineralizacji na mokro) osiągało wartość od 0,007 do 1,208 mg/kg metodą ASA i 0,021-1,418 mg/kg metodą woltamperometryczną. Wykazano, że dopuszczalna zawartość ołowiu 0,4 mg/kg została przekroczona w 40% badanych miodów. Przebieg i trend zmian w porównywanych dwóch metodach analitycznych: ASA i woltamperometrycznej są podobne, a współczynnik korelacji dla obu metod wynosił $r=0,9558$. Niedogodnością metody woltamperometrycznej jest znaczna czasochłonność wykonania badań.

S-2 P-62

**WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWO CZYNNE ORAZ
DERMATOLOGICZNE, TOKSYKOLOGICZNE,
MUTAGENNE TLENKÓW AMIN TŁUSZCZOWYCH
ORAZ ICH WYKORZYSTANIE W PREPARATACH
CHEMII GOSPODARCZEJ I KOSMETYCZNEJ**

WJERZYKIEWICZ, W. MISIURNY, M. KOZUPA

Zsyntetyzowano N-tlenki N,N-di/polioksyetyleno/alkiloamin w wyniku oksyetylenowania aminy łojowej (C_{16} - C_{18}) 2,5 oraz 1 molami tlenku etylenu a następnie utlenienia za pomocą perhydrolu. Dla N-tlenków N,N-di/polioksyetyleno/alkiloamin różniących się ilością grup oksyetylenowych w cząsteczce przyjęto nazwę handlową odpowiednio: Kamoks R2, Kamoks R5, Kamoks R11.

Zbadano właściwości dermatologiczne (test Draize'a na zwierzętach, test Draize'a przedłużony na zwierzętach, test na oku królika, test prognostyczny Buechlera na skórze świnki morskiej, test diagnostyczny u ludzi, test Draize'a u ludzi), mutagenne (test Ames, test SOS Chromotest, test reperacji DNA) oraz toksykologiczne (badania toksyczności podostrej, 3-miesięczne badania na szczurach). Na podstawie wyników tych badań Kamoksy uzyskały dopuszczenie Państwowego Zakładu Higieny do stosowania w preparatach chemii gospodarczej i kosmetycznej.

Zbadano właściwości pianotwórcze, zagęszczające, piorące, czyszczące, antyelektrostatyczne, zmiękczające, bakteriobójcze Kamoksów. Kamoksy są produkowane i ICSO Chemical Production jako surowiec do wykorzystania w preparatach chemii gospodarczej i kosmetycznej.

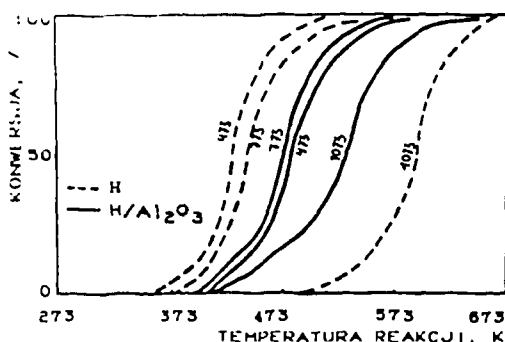
S-2 P-64

**KATALIZATOR HOPKALITOWY O PODWYŻSZONEJ
ODPORNOŚCI TERMICZNEJ**

Zofia JAWORSKA-GALAS, Włodzimierz MIŚTA,
Józef WRZYSZCZ, Mirosław ZAWADZKI
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
Wrocław

Zbadano własności Hopkalitu $CuO-MnO_2$ oraz tego samego układu w matrycy glinowej. Stosując metody dyfrakcji RTG, mikroskopii TEM, analizy DTA-DTG oraz pomiary aktywności katalitycznej w reakcji pełnego utleniania n-butanu stwierdzono, że w próbkach hopkalitowo-glinowych przemiany fazowej jak i rekrytalizacja spinelu $CuMn_2O_4$ zachodzą w mniejszym stopniu. Równocześnie katalizatory tego typu są bardziej aktywne po kalcynacji w temperaturze 1073 K niż czysty Hopkalit.

Aktywność katalityczna



S-2 P-63

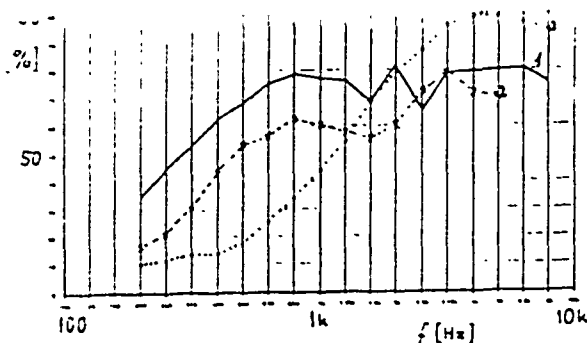
NOWA IZOLACJA AKUSTYCZNA

Roman KLIMKIEWICZ
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
Wrocław
Alicja BAKULIŃSKA i Grażyna SYPOSZ
POLTEGOR-Instytut, Wrocław

Opracowano sposób chemicznej modyfikacji waty mineralnej dający materiał o bardzo dobrej dźwiękochłonności i dźwiękoizolacyjności. Charakteryzuje się on wysoką absorpcją akustyczną w pasmach o niskiej częstotliwości.

Montaż, a także vibracje w czasie pracy nie powodują powstawania pyłów.

Współczynnik absorpcji akustycznej



- 1 - Włna mineralna modyfikowana
- 2 - Pianka SOUNDMAT
- 3 - Włókna POROSO

S-2 P-65

**WPLYW ZATRUCIA OŁOWIEM NA AKTYWNOŚĆ
N-ACETYLO- β -HEKSOZOAMINIDAZY**

Krzysztof ZWIERZ*, Katarzyna ROSTKOWSKA*,
Janina MONIUSZKO-JAKONIUK**,
Leszek ARCIUCH*

* Zakład Biochemii Farmaceutycznej Instytutu Chemii
Akademii Medycznej w Białymstoku

** Międzywydziałowa Katedra Toksykologii
Akademii Medycznej w Białymstoku

Problem zatrucia ołowiem pozostaje nadal jednym z kluczowych tematów toksycznego działania metali ciężkich na organizmy żywe.

Celem pracy była ocena wpływu ołowiu na aktywność N-acetylo- β -heksozoaminidazy. W tym celu szczury nasycano octanem ołowiu podawanym w wodzie do picia w stężeniu 500 ppm przez 6 tygodni. Następnie pobierano do badań tkankę wątrobową, śluzówkę jelita, nerki, śluzówkę żołądka, surowicę oraz mocz. We wszystkich tkankach i moczu oznaczono aktywność N-acetylo- β -heksozoaminidazy. Otrzymane wyniki odniesiono do grupy kontrolnej traktowanej w sposób analogiczny jak grupa badana z wyjątkiem nie podawania octanu ołowiu.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono wystąpienie zmiany aktywności N-acetylo- β -heksozoaminidazy w grupie szczurów traktowanych octanem ołowiu w porównaniu do grupy kontrolnej. Zmiana aktywności dotyczyła wszystkich badanych tkanek.

S-2 P-66

WPŁYW ZATRUCIA OŁOWIEM NA AKTYWNOŚĆ β -GALAKTOZYDAZY

Krzysztof ZWIERZ*, Zbigniew KONIUSZ*,
Janina MONIUSZKO-JAKONIUK**,
Alicja PIKUTIN**

* Zakład Biochemii Farmaceutycznej Instytutu Chemii
Akademii Medycznej w Białymstoku

** Międzyzakładowa Katedra Toksykologii
Akademii Medycznej w Białymstoku

Problem zatrucia ołowiem pozostaje nadal jednym z kluczowych tematów toksycznego działania metali ciężkich na organizmy żywe.

Celem pracy była ocena wpływu ołowiu na aktywność β -galaktozydazy. W tym celu szczury nasycano octanem ołowiu podawanym w wodzie do picia w stężeniu 500 ppm przez 6 tygodni. Następnie pobierano do badań tkankę wątrobową, śluzówkę jelita, nerki, błonę śluzową żołądka, surowicę oraz mocz. We wszystkich tkankach i moczu oznaczono aktywność β -galaktozydazy. Otrzymane wyniki odniesiono do grupy kontrolnej traktowanej w sposób analogiczny jak grupa badana z wyjątkiem nie podawania octanu ołowiu.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono wystąpienie zmiany aktywności β -galaktozydazy w grupie szczurów traktowanych octanem ołowiu w porównaniu do grupy kontrolnej. Zmiany aktywności enzymu dotyczyła wszystkich badanych tkanek.

S-2 P-67

ADSORPCJA ATRAZyny W UKŁADZIE GLEBA-WODA W OBECNOŚCI ATPOLU

Maria SWARCEWICZ

Wydział Rolniczy Akademii Rolniczej w Szczecinie

Atpol jest olejowym preparatem wspomagającym działanie środków ochrony roślin. Zawiera 17% środka powierzchniowo-czynnego (Atpol 300 F) oraz 83% oleju parafinowego 1113. Przeznaczony jest do łącznego stosowania z cieczą użytkową niektórych herbicydów m.in. Azoprimu, w której substancją aktywną jest atrazyna, czyli 2-chloro-4-etyloamino-6-isopropylamino-s-triazyna.

Celem tej pracy jest sprawdzenie czy dodatek Atpolu do cieczy użytkowej Azoprimu wpłynie na zmianę kinetyki adsorpcyjnej atrazyny w układzie gleba-woda oraz na procesy adsorpcji/desorpcji.

Zależność pomiędzy stężeniem w fazie wodnej i ilością adsorbowaną we wszystkich kombinacjach została opisana równaniem Freundlicha. Badania wykazały nieznaczny wpływ Atpolu na zmianę procesu adsorpcji/desorpcji w układzie gleba-woda, co również potwierdzają wcześniejsze badania nad kinetyką chemiczną atrazyny w glebie.

S-2 P-68

WIELKIE ZAGROŻENIA

Bohdan MICHAŁSKI

Główny Inspektorat Pracy - Warszawa

Przeprowadzone przez Państwową Inspekcję Pracy kontrole ujawniły istnienie w naszym kraju 160 instalacji produkcyjnych i stokazowych które spełniają kryteria dla instalacji stanowiących „Wielkie zagrożenia” - major hazards - w świetle wytycznych Międzynarodowej Organizacji Pracy oraz Dyrektywy 82/501/EEC Wspólnoty Europejskiej, z tytułu nagromadzonych niebezpiecznych substancji. Najczęściej występują tu substancje łatwopalne chlor, amoniak, dwusiarczek węgla, acetylen, fosgen, siarkowodór, tlenek etylenu i tlenek propylenu. Poddano wstępnej ocenie stan bezpieczeństwa technicznego, przedsięwzięte środki zapobiegawcze, gotowość do podejmowania decyzji w sytuacji realnego zagrożenia i natychmiastowego podejmowania akcji ratowniczej w przypadku awarii, stosownie do jej rozmiarów, oraz łagodzenia skutków ewentualnej katastrofy przemysłowej.

SEKCJA III
CHEMIA
ZWIĄZKÓW NATURALNYCH

CHEMIA ZWIĄZKÓW NATURALNYCH

Przewodniczący: Prof. dr hab. Jacek W. MORZYCKI

Sekretarz: mgr Zenon LOTOWSKI

Miejsce obrad sekcji: Akademia Medyczna, ul. Mickiewicza 2

Czwartek 10 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa - przewodniczący: Prof. dr hab. Jerzy T. WRÓBEL

Referaty sekcyjne

- 10⁰⁰ - 10³⁵ R- 1 W.SOBÓTKA
Poszukiwanie bioracjonalnych, ekologicznie akceptowalnych metod zwalczania szkodliwych owadów.
- 10³⁵ - 11¹⁰ R- 2 Z.PARYZEK
O biomimetycznych przegrupowaniach triterpenów .
- 11¹⁰ - 11⁴⁵ R- 3 BSZECHNER, O.ACHMATOWICZ
Synteza D – linkozaminy.

Komunikaty

- 11⁴⁵ - 12⁰⁵ K- 1 O.ACHMATOWICZ, BSZECHNER
Regio - i stereoselektywność redukcji cyklicznego enonu, substratu w syntezie D-linkozaminy
- 12⁰⁵ - 12²⁵ K- 2 J.KULA, J.GÓRA, A.MADEJA, K.BRUSKI
Seskwiterpentyna jako źródło naturalnych seskwiterpenów

Sesja plakatowa

Miejsce sesji: Akademia Medyczna, ul. Mickiewicza 2

- 15⁰⁰ - 16⁰⁰ P- 1 L.CELEWICZ, K.CISZEWSKI, H.THIEL-PAWLICKA, K.GOLANKIEWICZ
Przemiany fotochemiczne
3'-azydo-3'-dezoksytymidyny i 5'-azydo-5'-dezoksytymidyny.
- P- 2 L.CELEWICZ, W.URJASZ, K.GALANKIEWICZ
Synteza 3'-aminoalkilowych pochodnych tymidyny potencjalnych środków przeciw wirusowi HIV
- P- 3 L.CELEWICZ, J.KOPUT
Reaktywność fotochemiczna a rozkład gęstości elektronowej w 5-metylocytozynie
- P- 4 A.S.PŁAZIAK, L.CELEWICZ, K.CISZEWSKI, K.GOLANKIEWICZ
Spektrometria masowa modyfikowanych zasad pirymidynowych: 1,5-dimetylotetrazolouracylu, 1,6-dimetylotetrazolouracylu oraz 5-halogeno-1-metylotetrazolouracyli.
- P- 5 E.WYRZYKIEWICZ, Z.NOWAKOWSKA, M.GRUNWALD-WYSPIAŃSKA
Nowe aryliotouracyle - synteza i analiza spektralna.
- P- 6 W.BOCZOŃ, B.KOZIOL
Synteza i struktura 2-/p-tolilo/-sparteiny i jej soli nadchloranowej

- P- 7 BKOZIOŁ, W.BOCZYŃ
C-15 podstawiona bis-chinolizydyna.
- P- 8 JTHIEL, W.BOCZOŃ, W.WYSOCKA
Metylowanie multifloriny.
- P- 9 JROSZKOWSKA, ELIPKOWSKA, KOŁADKIEWICZ, J.T.WRÓBEL
Sprzęganie alkaloidów indolowych *Catharanthus Roseus* (L) G. DON.
- P-10 M.CHRZANOWSKA, M.DROZWADOWSKA
Synteza optycznie czynnych S-tlenków-1,3-ditianów jako chiralnych bloków budulcowych w syntezie alkaloidów izochinolinowych.
- P-11 D.BRÓZDA
Synteza ketonów benzylometylowych z zastosowaniem związków heterocyklicznych zawierających siarkę.
- P-12 A.LJANKOWSKI, L.B.TOWNSEND
Synteza nowego pierścienia heterocyklicznego 6H, 7H-1,3,5-oxoselenazepiny.
- P-13 W.WYSOCKA, A.PRZYBYŁ
Zastosowanie dwuwymiarowych technik spektroskopii NMR do analizy widm ^1H NMR i ^{13}C NMR angustyfoliny.
- P-14 E.DUBIS, L.B.BRATTSEN
Oddziaływanie pirolopirazynowych alkaloidów z owadziim cytochromem P-450.
- P-15 T.BRUKWICKI
Stereochemia 3-benzyl-7-metylobispidyn-9-onu.
- P-16 W.WYSOCKA, T.BRUKWICKI
Stereochemia alkaloidów chinolizydynowych zawierających w pierścieniu A układ γ -pirydonu. Widma 2D NMR.
- P-17 I.WAWER, J.GUST
NMR i EPR w badaniach galotanin.
- P-18 J.STAROSTA, W.WOJCIECHOWSKI
Kompleksy Co (II) i Ni (II) z L-asparaginą. Badania magnetyczne i spektroskopowe.
- P-19 MELBANOWSKI, K.STANINSKI, G.SCHROEDER
Spektrofotometryczne badania kompleksów lantanowców (III) z makrocyclicznymi polieterami: 18C6 i DB24C8.
- P-20 A.KAMIŃSKA, A.SIONKOWSKA
Wpływ promieniowania UV na właściwości fizyczne substancji białkowych.
- P-21 M.ZIELIŃSKI, H.PAPIERNIK-ZIELIŃSKA, G.CZARNOTA
Kinetyczny efekt izotopowy węgla-13 w reakcji dekarbonylacji kwasu mlekowego.
- P-22 D.POGOŃSKI, K.BOBROWSKI, J.GRODKOWSKI
Nietrwałe produkty przejściowe radiacyjnego utleniania aminokwasów siarkowych.
- P-23 B.BARANOWSKA, E.MARCZAK
Pochodne białkowe jako substancje ochronne dla włosów i skóry.
- P-24 H.KOSTYRA, M.DAREWICZ, B.SMYK
Glikacja albumin bobiku.

- P-25 MORŁOWSKI, K.KARDASZ, E.KĘDZIERKA, R.KĘPIŃSKI, M.KONOPKA,
L.WILKANOWICZ.
Badania procesu destylacji próżniowej mazułu z dodatkami aktywowującymi.

Sesja popołudniowa - przewodniczący Prof. dr hab. Aleksander ZAMOJSKI

Referaty sekcyjne

- 10⁰⁰ - 16³⁵ R- 4 J.W.MORZYCKI, T.G.BACK, J.H.L.CHAU, A.W.ROSZAK
Udział grupy sąsiadującej w reakcjach podstawienia nukleofilowego przy C-3
w B-homo-5-azasteroidach.
- 16³⁵ - 17¹⁰ R- 5 Z.KAZIMIERCZUK
Synteza 2'-dezoksynukleozydów poprzez sole sodowe; niektóre aspekty chemii
2-chloro-2'-dezoksyadenozyny (2-CDA).
- 17¹⁰ - 17⁴⁵ R- 6 M.ZAIDLEWICZ
Allilowe i chiralne organoborany w syntezie organicznej.

Komunikaty

- 17⁴⁵ - 18⁰⁵ K- 3 M.WOLBIŚ, M.KAWALEC
Flawonole z *Sedum Sexangulare*
- 18⁰⁵ - 18²⁵ K- 4 M.WOLBIŚ, S.SNOWAK
Kumaryny i steroidy z *Scopolia Lurida*

Piątek 11 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa - przewodniczący: Prof. dr hab. Jerzy WICHA

Referaty sekcyjne

- 10⁰⁰ - 10³⁵ R- 7 W.WYSOCKA
Techniki NMR jako narzędzie do określania stereochemii alkaloidów
chinolizydynowych.
- 10³⁵ - 11¹⁰ R- 8 S.JAROSZ
Stereoselektywne syntezy cukrów wyższych.
- 11¹⁰ - 11⁴⁵ R- 9 K.M.PIETRUSIEWICZ
Synteza homochiralnych fosforanów *myo*-izozytolu

Komunikaty

- 11⁴⁵ - 12⁰⁵ K- 5 L.CELEWICZ
Reakcje fotochemiczne 5-bromocytozyny z pochodnymi tryptofanu.
- 12⁰⁵ - 12²⁵ K- 6 S.WITKOWSKI, M.ELZAGHEID
Redukcja estrów metylowych kwasów trimetoksy-cynamonowych za pomocą
LiAlH₄ - AlCl₃.

Sesja plakatowa

Miejsce sesji: Akademia Medyczna, ul. Mickiewicza 2

- 15⁰⁰ -16⁰⁰
- P-26 A.GOC, Z.PARYZEK
Nowa metoda syntezy kwasu apocholowego
- P-27 A.GOC, Z.PARYZEK
Selektywne blokowanie grup funkcyjnych w kwasie cholowym.
- P-28 K.BŁASZCZYK, Z.PARYZEK
Stereochemia spiranowych pochodnych steroidów.
- P-29 K.BŁASZCZYK, Z.PARYZEK
Synteza i transformacje steroidów spiroaktonów.
- P-30 W.SWOBODA, Z.PARYZEK
Badania nad deoksygenacją pochodnych 7-hydroksy-5-kukurbitenu.
- P-31 M.ANIOŁ, C.ZAWRZYŃCZAK
Synteza nowych analogów prekocenu I.
- P-32 A.T.DUBIS, J.W.MORZYCKI, J.POPLAWSKI
Redukcja trimetoksybenzenów metalami alkalicznymi w rozpuszczalnikach ap-
rotycznych.
- P-33 H.BARTOSZ-BECHOWSKI, G.ROSIŃSKI, D.LOMBARSKA-SLIWIŃSKA,
W.SOBÓTKA, D.KONOPIŃSKA
Synteza hormonów allatotropowych
- P-34 K.ŚMIGIELSKI, J.GÓRA, J.KULA
Synteza maltolu i etylomaltolu.
- P-35 R.BANAŚ, R.GROBELNY, J.MROZIŃSKI
Witamina C jako reduktor kompleksów metali. Kinetyka i mechanizm.
- P-36 J.ROZWADOWSKI, G.SCHROEDER, B.MARCINIAK
Kinetyka reakcji tautomeryzacji gossypolu w DMSO.
- P-37 K.KEKSANOW, J.DĄBROWSKA, I.MALINOWSKA
Izomeryzacja estru aryloglicydowego - półproduktu w syntezie diltiazemu.
- P-38 K.MIDURA-NOWACZEK, A.SIEMIENIUK, J.POPLAWSKI
Badania nad syntezą γ -glutamylowinyloglicyny.
- P-39 S.KAWKA, B.BUSZEWSKI, T.WOLSKI
Glikozydy kumarynowe - izolacja i oznaczanie.
- P-40 T.WOLSKI, Z.GLIŃSKI, K.WAWRZKIEWICZ, S.KAWKA
Roślinne preparaty o działaniu przeciwgrzybowym.
- P-41 T.WOLSKI, P.HAŃCZAKOWSKI, J.STRZETELSKI, W.KOROL
Badania nad wykorzystaniem wycieków z nasion wiesiołka
- P-42 L.JERZYKIEWICZ
Biologicznie aktywne fosfogliceryniany.
- P-43 T.ŻUCHOWSKA
Charakterystyka frakcji polisacharydowej w *Comarum Palustre L*

- P-44 J.ZIENKO, M.MANTOSZCZYSZYN
Optymalizacja rozdzielów cienkowarstwowych walepotriatów (Valeriana-epoksy-triestrów) z wykorzystaniem parametru selektywności rozdzielów.
- P-45 J.ZIENKO, M.MANTOSZCZYSZYN
Oznaczanie frakcji walepotriatów w korzeniu i preparatach otrzymywanych z korzenia kozika lekarskiego.
- P-46 R.PEŁOŃSKI, J.KWIATKOWSKI, M.JAROSZ, Z.LISICKI
Ekstrakcja surowców roślinnych pod- i nadkrytycznym dwutlenkiem węgla. Otrzymywanie półproduktów dla przemysłu farmaceutycznego i spożywczego.
- P-47 W.PRĄDZYŃSKI, S.PROSZYK
Ekstrakty garbnikowe w syntezie i modyfikacji klejów do drewna
- P-48 W.JERZYKIEWICZ, J.JERZYKIEWICZ, M.KOZŁA, W.MISIURNY
Synteza nitryli z pozostałości po destylacji naturalnych kwasów tłuszczowych.
- P-49 Z.ŁOTOWSKI, J.W.MORZYCKI
N-Alkilowanie 17-azasteroidów.
- P-50 M.WOŹNIAK, M.GRZEGOŹEK
Aminowanie nitrochinolin roztworem KMnO_4 w ciekłej metyloaminie.
- P-51 M.WOŹNIAK, M.GRZEGOŹEK
Aminowanie nitrochinolin roztworem KMnO_4 w ciekłej metyloaminie.

Sesja popołudniowa - przewodniczący: Prof. dr hab. Osman ACHMATOWICZ

Referaty sekcyjne

- 16⁰⁰ - 16³⁵ R-10 CZ.WAWRZEŃCZYK
Czynniki antyjuwenilne
- 16³⁵ - 17¹⁰ R-11 W.J.SZCZEPEK, D.UBYSZ
Rewizja reakcji nitrowania octanu cholesterylu i synteza 3 β -acetoksy-5-nitro-5 β -cholestan-6-onu
- 17¹⁰ - 17⁴⁵ R-12 T.WOLSKI
Skład chemiczny, właściwości oraz zastosowanie nasion i oleju z wiesiołka (*Oenothera paradoxa* Hudziok).

Komunikaty

- 17⁴⁵ - 18⁰⁵ K- 7 E.WYRZYKIEWICZ, G.BARTKOWIAK, Z.NOWAKOWSKA
Zastosowanie współczynnika $\mu = \text{int. [M-SH]}^+ / \text{int. [M]}^+$ do rozróżniania izomerycznych alkilatio- i arylio-uracyli.
- 18⁰⁵ - 18²⁵ K- 8 W.BASIŃSKI, J.KASPRZYK
Synteza i przemiany epitenku chromonu

S-3 R-1

POSZUKIWANIE BIORACJONALNYCH,
EKOLOGICZNIE AKCEPTOWALNYCH METOD
ZWALCZANIA SZKODLIWYCH OWADÓW

Wiesław SOBÓTKA

Instytut Przemysłu Ogrodniczego, Warszawa

Liczba ludności świata wynosząca w 1989 roku 5,2 mld mieszkańców ulegnie podwojeniu w roku 2050. Problemów wyżywienia nie da się już nawet w najbliższej przyszłości rozwiązać bez dalszej świadomej ingerencji człowieka w ochronę upraw. Biorąc pod uwagę, że corocznie 1/3 potencjalnych światowych zbiorów jest niszczone przez szkodniki zaprzestanie stosowania ochrony chemicznej zwiększyłoby te straty dwukrotnie. Chemiczne środki ochrony odgrywają też decydującą rolę w zwalczaniu wektorów malarii, żółtej febry i choroby Chagasa chroniącej miliony istnień ludzkich. Przy wyczerpywaniu się światowych zapasów kopalnych nośników energii specjalnego znaczenia będą nabierały coraz bardziej odnawialne produkty rolnicze. Tu zadaniem pestycydów będzie optymalizacja produkcji biomasy jako źródła surowców chemicznych, a zwłaszcza materiałów pędnych. Związki agrochemiczne są koniecznością umożliwiającą przeżycie światowej populacji ludzkiej poprzez zapobieganie załamaniu się krytycznych już globalnych dostaw żywności przy niewielkich szansach zwiększenia arealu upraw.

Insektycydy stanowiące 35% światowego obrotu agrochemikaliami ulegają stałemu rozwojowi i doskonaleniu ze względu na odporność owadów oraz przepisy prawne ograniczające użycie przestarzałych produktów. Cechą idealnego insektycydu jest szerokie spektrum działania, nieszkodliwość dla owadów pożytecznych, niska toksyczność dla ssaków i ryb, wystarczająco długi okres działania pozostałości na nieszkodliwym dla środowiska poziomie i możliwie najniższa cena.

Nacisk opinii domagającej się selektywnych i bezpiecznych insektycydów skierował w końcu lat sześćdziesiątych uwagę na nowe grupy biologicznie aktywnych związków typu regulatorów wzrostu działających poprzez zaburzenie funkcjonowania układów hormonalnych owada lub biosyntezy chityny. Należą do nich juwenoidy, związki

S-3 R-1

antyjuwenilne, ekdysteroidy i acylomoczniki. Z wyjątkiem ostatniej grupy pozostałe występują w przyrodzie lub zostały otrzymane przez syntetyczne modyfikacje wzorców naturalnych. Wymienione związki z trudem torowały sobie drogę w ciągu minionego dwudziestolecia znajdując dość specyficzne marginalne zastosowanie. Pewne przesłanki szerszego użycia w praktyce stwarzają inhibitory biosyntezy chityny.

Odnotowany w ostatniej dekadzie rozwój ekologii chemicznej owadów traktującej o między- i wewnątrzgatunkowych oddziaływaniach, pomiędzy organizmami, regulowanych przez związki chemiczne pochodzenia naturalnego nadal poszukiwaniom bioracjonalnych środków zwalczania owadów nowego blasku.

Poznano naturalne semiozwiązki pośredniczące w przekazywaniu chemicznych informacji w obrębie tego samego gatunku (feromony) lub między różnymi gatunkami (allelozwiązki) przynoszące korzyść emitentowi (allomony) lub odbiorcy (kairomony). Pewne znaczenie zwłaszcza w przechowywaniu żywności uzyskali deterenty pokarmowe (antyfidanty), wśród których poczesne miejsce zajmuje limonoidowy tetranortriterpenoid azadyrachtyna. Praktyczne wykorzystanie feromonów płciowych i agregacyjnych w ochronie roślin, przy światowym zapotrzebowaniu 2 ton rocznie, obejmuje zaledwie 5% ogólnej liczby gatunków owadów, w których w minionej dekadzie zidentyfikowano feromony.

Rozwój chemii neuropeptydów owadów ukierunkowuje również poszukiwania nowych metod zwalczania. Podobne zainteresowanie budzą poliaminowe neurotoksyny w jadach stawonogów pająków oraz poliaminowo-peptydowe jady owadów błonkoskrzydłych jako potencjalne insektycydy ekologiczne.

Do niszczenia szkodników wykorzystano także techniki biologii molekularnej przez genetycznie zmodyfikowane rośliny uprawne wytwarzające owadobójcze toksyny, biosyntetyzowane przez bakterie, lub inhibitory enzymów trawiennych owadów. Najbliższymi celami manipulacji genetycznej są neuropeptydy owadzie i toksyny wirusów poliedrozy jądrowej.

Wymienione bioracjonalne metody nie mają dotychczas większego znaczenia praktycznego a zwalczanie szkodników owadach jest dzisiaj i pozostanie w najbliższej przyszłości domeną produktów chemicznych.

S-3 R-3

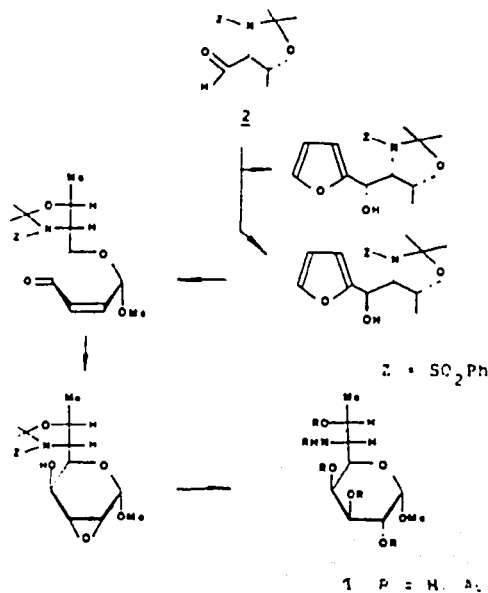
SYNTEZA D-LINKOZAMINY

Barbara SZECHNER i Osman ACHMATOWICZ

Instytut Farmaceutyczny, Rydygiera 8,

01-973 Warszawa

Antybiotyczny cukier D-linkozaminę 1 otrzymano w dziesięciostopowej pełnej syntezie wychodząc z N-benzenosulfonylo-N,O-izopropylidenoallotreonu 2:



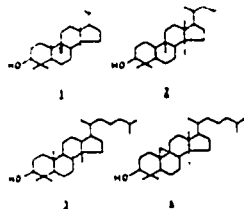
S-3 R-2

O BIOMIMETYCZNYCH PRZEGRUPOWANIACH
TRITERPENÓW

Zdzisław PARYZEK

Wydział Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza
w Poznaniu

Reakcje przegrupowań szkieletowych steroidów i triterpenów mają bogatą literaturę. Wśród tych reakcji przegrupowania inicjowane przez wytworzenie karbokationu na atomie węgla C-9 należą do najmniej zbadanych. W przypadku związków o szkielecie węglowym lanostanu (1) takie biomimetyczne reakcje mogą zachodzić z utworzeniem związków triterpenowych o przegrupowanym szkielecie węglowym, czyli pochodnych kukurbitanu (2) i/lub protostanu (3) a także cykloartanu (4).



Są to bardzo interesujące związki, między innymi ze względu na ich rolę w biogenezie steroidów, aktywność biologiczną niektórych przedstawicieli, ciekawe właściwości stereochemiczne i związaną z tym odmienną reaktywność chemiczną.

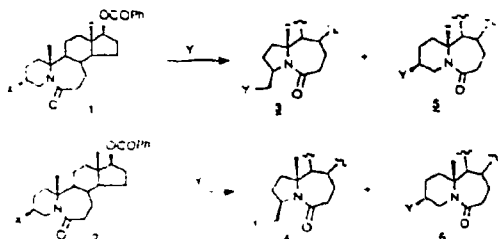
W referacie zostanie przedstawiony stan badań nad przegrupowaniami cząsteczkowymi, w których pierwotne centrum karbokationowe jest generowane w centralnej części cząsteczki steroidowej (atom C-9) ze szczególnym uwzględnieniem wyników uzyskanych ostatnio w naszym laboratorium.

S-3 R-4

UDZIAŁ GRUPY SĄSIADUJĄCEJ W REAKCJACH
PODSTAWIENIA NUKLEOFILOWEGO PRZY C-3
W B-HOMO-5-AZASTEROIDACH

Jacek W. MORZYCKI, Thomas G. BACK,
Joseph H.-L. CHAU, Aleksander W. ROSZAK
Instytut Chemii, Filia Uniwersytetu Warszawskiego
w Białymstoku
Department of Chemistry, University of Calgary

W wyniku wieloetapowych przekształceń testosteronu otrzymano laktamy 3 α - i 3 β -hydroksy-B-homo-5-azasteroidowe 1 i 2 (X=OH). Po przekształceniu grupy 3-hydroksylowej w tych związkach w dobrą grupę odchodzącą (np. X=OTs) badano reakcje podstawienia nukleofilowego.



Obok podstawienia z inwersją konfiguracji przy C-3 zachodzą całkowicie stereospecyficzne przegrupowanie do odpowiednich A-nor-azasteroidów. W zależności od doboru warunków reakcji podstawienie lub przegrupowanie stawało się procesem dominującym. Przegrupowanie w serii 3 α okazało się szybsze i bardziej wydajne niż w układzie 3 β -podstawionym. Przebieg stereochemiczny przegrupowania sugerował mechanizm za-

S-3 R-5

SYNTEZA 2'-DEZOKSYNUKLEOZYDÓW POPRZEC
SOLE SODOWE; NIEKTÓRE ASPEKTY CHEMII
2-CHLORO-2'-DEZOKSYADENOZYNY (2-CDA)

Zygmunt KAZIMIERCZUK
Zakład Biofizyki Instytut Fizyki Doświadczalnej,
Uniwersytet Warszawski

Rozwój metod syntetycznych w chemii nukleozydów wiąże się ze znaczeniem tych związków w biologii i medycynie. O ile syntezę rybonukleozydów prowadzi na ogół do ważnych biologicznych β anomerów, to otrzymywanie 2'-deзокsynukleozydów stwarza problemy ze względu na powstającą mieszaninę anomerów. Sole sodowe pochodnych purynowych i ich analogów strukturalnych reagują z 1- α -chloro-2-deзокsy-D-3,5-di-O-(p-toluilo)-erytropentofuranozą według mechanizmu S_N2 z inwersją konfiguracji dając stereoselektywnie β anomery. Metoda ta umożliwiła otrzymywanie cennego chemioterapeutyku 2-chloro-2'-deзокsyadenozyny (2-CDA) na większą skalę.

Atom chloru w pozycji 2 w deзокsyadenozynie istotnie zmienia właściwości substratowe tego związku w układach enzymatycznych. 2-CDA ulega ilościowemu przekształceniu fotochemicznemu do 2-deзокsyizoguanozyny zarówno na poziomie monomeru jak i w krótkich oligodeзокsynukleotydach.

S-3 R-4

kładający udział sąsiadującej grupy laktamowej w odejściu podstawnika od C-3 poprzez utworzenie przejściowego jonu azirydynowego. Taki mechanizm znalazł potwierdzenie w badaniach kinetycznych oraz analizie konformacyjnej z wykorzystaniem niskotemperaturowych widm NMR, pomiarów rentgenograficznych oraz programów obliczeniowych. Substraty z 3 α -serii muszą wstępnie przyjąć konformację łódkową pierścienia A, aby umożliwić tworzenie się nowego wiązania C-N. 3 β -Podstawione substraty ulegają przegrupowaniu w konformacji krzesłowej pierścienia A. Obliczenia wykazały, że różnica w energii swobodnej pomiędzy formą łódkową i krzesłową jest większa w serii 3 β (6,7-14,2 kJ/mol) w porównaniu z odpowiednimi 3 α -izomerami (0,4-5,4 kJ/mol). 3 α -Chloro-laktam 1 (X=Cl) występuje w roztworze głównie w konformacji krzesłowej ($\Delta G=1,3$ kJ/mol; $\Delta G^*=51,1$ kJ/mol), ale krystalizuje w konformacji łódkowej pierścienia A. W przypadku 3 β -izomeru 2 (X=Cl) stwierdzono wyłącznie krzesłową konformację pierścienia A zarówno w roztworze, jak i w postaci krystalicznej. Oba chlorolaktamy w fazie stałej wykazują ponadto różnice w konformacji pierścienia B. Zmierzona odległość jednego z atomów wodoru przy C-19 od 7 β -H w α izomerze chlorolaktamu wynosi tylko 0,198 nm. Niekorzystne oddziaływanie między tymi atomami zanika podczas reakcji ułatwiającej odejście podstawnika z pozycji 3 α .

S-3 R-6

ALLILOWE I CHIRALNE ORGANOBORANY
W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

Marek ZAJDLEWICZ
Instytut Chemii, Uniwersytet M. Kopernika, Toruń

Allilowe organoborany należą do najbardziej reaktywnych związków boroorganicznych. W odróżnieniu od trialkilboranów ulegają one z łatwością hydrolizie, addycji do aldehydów i ketonów oraz alkinów. Reakcje te są w wielu przypadkach wysoce stereoselektywne. Niniejszy referat dotyczy opracowanej przez autora metody syntezy dialkiloallilboranów z olefin przez metalację-transmetalację. Otrzymane tym sposobem allilowe organoborany zostały wykorzystane jako dogodne produkty pośrednie do następujących syntez: izomeracja i allilowe monodeuterowanie olefin.

W wyniku hydrolizy dialkiloallilboranów otrzymanych z 2-alkenów lub 1-metylocykloalkenów uzyskano odpowiednio 1-alkeny oraz metylenocykloalkany. Deuteroliza umożliwia selektywne monodeuterowanie olefin w pozycji allilowej.

Acylowanie olefin.

Allilowe organoborany otrzymane z olefin reagują z wysoką diastereoselektywnością z aldehydami dając alkohole homoallilowe, które utleniano do odpowiednich β,γ - oraz α,β -nienasyconych ketonów. Reakcja ta umożliwiła syntezę β,γ -nienasyconych ketonów niedostępnych przez acylowanie olefin metodą Friedel-Craftsa. Tworzenie wiązań węgiel-węgiel tym sposobem zastosowano jako kluczowy etap w syntezie γ -damaskonu.

Hydroksymetylowanie i formylowanie olefin.

Addycja dialkiloallilboranów do formaldehydu daje produkty hydroksymetylowania olefin w pozycji allilowej. Metoda ta stanowi rozszerzenie reakcji Prinsa. Przez utlenienie tych produktów otrzymano α,β -nienasycone aldehydy.

W grupie chiralnych organoboranów otrzymano 2- i 4-dizokaranyloborany oraz ich allilowe pochodne o czystości optycznej >99% ee. Zbadano enancjoselektywność hydroborationa olefin oraz sprzężonych cykloheksadienów tymi boranami.

S-3 R-6

Cis-dipodstawione prochiralne olefiny ulegają reakcji hydrowborowania do odpowiednich alkilodizokaranyloboranów, które utleniono otrzymując chiralne alkohole o 77-93% ee dla 2-dizokaranyloboranu oraz 36-75% ee dla 4-dizokaranyloboranu. Alkilodizokaranyloborany reagują z benzaldehydem eliminując (+)-2- lub (+)-3-karcen i dając odpowiednie estry benzytowe kwasów alkiloboranowych. W ten sposób można odzyskać chiralną grupę wspomagającą, a estry benzytowe ulegają utlenieniu do chiralnych alkoholi. Trans dipodstawione oraz tripodstawione olefiny reagują z dizokaranyloboranami bardzo wolno i z niską indukcją asymetryczną, natomiast heterocykliczne olefiny z wiązaniem podwójnym w pierścieniu 5-członowym wykazują znaczną reaktywność dając chiralne alkohole o 11-85% ee.

Wykazano, że dizokaranyloborany reagują selektywnie ze sprzężonymi cykloheksadienami dając alilowe dizokaranyloborany, które można utlenić do chiralnych alkoholi alilowych. Tym sposobem z 1,3-cykloheksadienu oraz 2-dizokaranyloboranu otrzymano 2-cykloheksenol (70% ee). Wykazano również, że aliloborowanie aldehydów alilo-2-dizokaranyloboranem jest reakcją wysoce enancjoselektywną (>95% ee).

S-3 R-7

oddziaływania Preloga blisko położonych atomów wodoru: 8β -12 β , 12 β -17 β , 14 β -17 β i 5 α -17 α . Z obliczeń MM2 wynika, że energia tych efektów destabilizujących wynosi ok. 1.4 kcal/mol. W mononadchloranie 1 odległości między wymienionymi atomami wzrastają na skutek wydłużenia wiązań N16-C α pod wpływem protonowania do tego stopnia, że sumaryczna energia związanych z nimi oddziaływań destabilizacyjnych spada do ok. 0.1 kcal/mol, co wystarcza do odwrócenia preferencji konformacyjnej na korzyść formy „krzesłowej”.

W przypadku 4 i 5 brak oddziaływań 5 α -17 α i częściowa aromatyzacja pierścienia A powodująca wypłaszczenie pierścienia A i częściowo pierścienia B zmniejsza zawadę steryczną dla krzesłowego pierścienia C.

W związkach 1-6 przypisaliśmy sygnały poszczególnych protonów w widmie ^1H NMR wykorzystując widma ^{13}C NMR i techniki dwuwymiarowe: HETCOR i ^1H - ^1H COSY i wyznaczyliśmy większość stałych sprzężenia H - H z widma 2DJ. Wartości wycinalnych stałych sprzężenia umożliwiły stosunkowo dokładne obliczenie kątów torsyjnych HCCH z równania Haasnoota. W przypadku 1 metoda ta potwierdziła nasze wyniki ^{13}C NMR wskazujące, że związek ten jest w roztworze mieszaniną konformerów.

Eksperymentalne techniki NMR jedno i dwuwymiarowe wykorzystane do określenia stereochemii alkaloidów chinolizydynowych mogą z powodzeniem być zastosowane do badania stereochemii wszystkich produktów naturalnych zawierających niepłaskie układy cykliczne, np. sterydy.

S-3 R-7

TECHNIKI NMR JAKO NARZĘDZIE DO OKREŚLANIA STEREOCHEMII ALKALOIDÓW CHINOLIZYDYNOWYCH

Waleria WYSOCKA

Zakład Stereochemii, Wydział Chemii

Uniwersytet im. A.Mickiewicza, Poznań

Intensywnie rozwijające się w ostatnich latach eksperymentalne techniki NMR (jedno- i dwuwymiarowe) stały się potężnym narzędziem do określania struktur produktów naturalnych. W tym referacie przedstawiamy zastosowanie technik NMR do określania struktury i stereochemii alkaloidów chinolizydynowych. Jako modele posłużyły nam alkaloidy minorowe wyizolowane z nowej odmiany łubinu białego cv. BAC

- zawierające w pierścieniu A układ γ -keto- α,β -enaminy: multiflorina (1), 13 α -hydroksymultiflorina (2) i seko(11,12)-12-dehydromultiflorina (3) oraz

- alkaloidy zawierające układ γ -pirydonu:

5,6-didehydromultiflorina (4),

13 α -hydroksy-5,6-didehydromultiflorina (5) oraz 5,6-didehydrosseko(11,12)multiflorina (6).

Z nasion łubinu białego wyizolowano również po raz pierwszy prawoskrętny stereoizomer angustyfoliny.

Wszystkie te alkaloidy stanowią szczególnie ciekawe obiekty badań stereochemicznych, ponieważ ulegają łatwo przejściom konformacyjnym.

Do ilościowych badań przejść konformacyjnych wykorzystaliśmy technikę ^{13}C NMR wg metodyk Eliela i Sugiury. Wykazaliśmy, że przewaga formy łodziejowej w równowadze konformacyjnej w związkach 1 i 2 (odpowiednio 74 i 67%) wiąże się m.in. z destabilizacją konkurencyjnej formy krzesłowej przez

S-3 R-8

STEREOSELEKTYWNE SYNTEZY CUKRÓW WYŻSZYCH

Sławomir JAROSZ

Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa

Cukry wyższe, zawierające 10 i więcej atomów węgla w łańcuchu, jakkolwiek rzadko spotykane w przyrodzie, są bardzo interesującym obiektem badań. 11-Węglowe cukry wyższe takie jak hikozaamina czy tunikamina wchodzi w skład pewnych antybiotyków (hikizymycyna, tunikamycyna) a tzw. C-disacharydy (które nie ulegają metabolizmowi), mogą służyć jako analogii dwucukrów w badaniach biochemicznych i biologicznych. Stereoselektywna synteza tego typu połączeń, praktycznie nie do zrealizowania aż do połowy lat siedemdziesiątych, jest aktualnie wielkim wyzwaniem dla chemików-organików.

Syntezy tego typu układów polihydroksylowych można dokonać albo poprzez przedłużenie łańcucha węglowego od strony atomu węgla C-1, bądź poprzez funkcjonalizację końcowego atomu węgla (C-5 pentoz lub C-6 heksoz). Tę ostatnią wersję można zrealizować dwójako, poprzez dołączenie jednostki achiralnej i następnie jej funkcjonalizację, albo - co wydaje się dużo korzystniejsze - kilkuwęglowego syntonu chiralnego (1-lejnej cząsteczki cukru).

Przedstawiona zostanie synteza monosacharydów C₁₁ - C₁₅ poprzez połączenie terminalnych atomów węgla dwóch prostych cukrów mostkiem węglowym (różnej długości) lub bezpośrednio. Metodyka proponowana tutaj obejmuje syntezę prekursora („szkieletu”) cukru wyższego, który następnie ulega przekształceniu w pożądaną układ polihydroksylowy, co ilustruje poniższy schemat.

S-3 R-12

**SKŁAD CHEMICZNY, WŁAŚCIWOŚCI ORAZ
ZASTOSOWANIE NASION I OLEJU Z WIESIOŁKA
(*Oenothera paradoxa* HUDZIOK)**

T. WOLSKI

Katedra i Zakład Farmakognozji

z Pracownią Technologiczną AM w Lublinie

Aktualnie na krajowym rynku farmaceutycznym wysiępują nasiona wiesiołka oraz otrzymywany z nich olej, z którego firma „Agropharm” produkuje lek pod nazwą „Oeparol”. Do przemysłowego otrzymywania oleju służą nasiona dwu gatunków: wiesiołka dwuletniego (*Oenothera biennis*) i wiesiołka dziwnego (*Oenothera paradoxa*). W 1991 roku areal uprawowy wiesiołka w Polsce wynosił około 300 ha i będzie się zwiększał. Nasiona wiesiołka (*Oenothera p.*) jako produkt handlowy winny odpowiadać normie zakładowej (ZN-90/Agropharm/01), która podaje charakterystykę produktu, wymagania sensoryczne oraz fizykochemiczne. Badaniom poddano nasiona wiesiołka dziwnego stosowane do przemysłowego otrzymywania oleju. Wykonano oznaczenia zawartości podstawowych składników oraz składy aminokwasowe białka zawartego w nasionach. Skład podstawowy nasion był następujący: sucha masa 91,0%; białko ogólne 17,5%; tłuszcz 24,3%; włókno 20,5%; popiół 6,4%. Skład aminokwasowy białka (w g/16 g N): Asp 7,72; Thr 3,11; Ser 5,09; Glu 19,90; Pro 3,30; Gly 6,90; Ala 3,88; Val 4,67; Ile 3,38; Leu 6,44; Tyr 2,49; Phe 4,37; His 2,21; Lys 2,00; Arg 9,61; Cys 2,78; Met 2,39; Trp 0,74; Skład mineralny (w mg/1 kg s.m.): Ca 1358; Mg 465; K 430; P 385; Fe 31,5; Zn 6,4; Cu 0,8; Mn 0,6. W składzie chemicznym nasion znaleziono ponadto: sterole, triterpeny, tokoferole, taniny - 8,4% i fenolokwasy. Olej z nasion wiesiołka jest tłoczony na zimno,

S-3 R-12

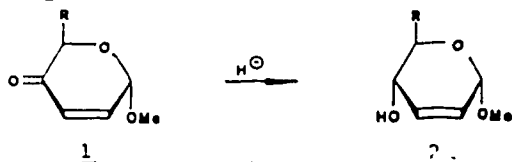
a szczególne wymagania sensoryczne i fizykochemiczne oleju podaje norma zakładowa (ZN-91/Agropharm/02). Wyznaczono skład procentowy kwasów tłuszczowych zawartych w oleju nasion wiesiołka: $C_{12:0}$ 0,28; $C_{14:0}$ 0,32; $C_{16:0}$ 6,88; $C_{16:1}$ 0,09; $C_{18:0}$ 1,82; $C_{18:1}$ 5,86; $C_{18:2}$ 74,43; $C_{18:3-7}$ 9,44; $C_{18:3\alpha}$ 0,13; $C_{20:0}$ 0,25; $C_{20:1}$ 0,16; pozostałe 0,34. Badania prowadzone w wielu krajach wykazały, że zarówno nasiona jak i otrzymany z nich olej mają wielokierunkowe działanie farmakologiczne i szerokie zastosowania lekarskie. Zarówno nasiona jak i olej z wiesiołka stosuje się jako środki pomocnicze w profilaktyce i leczeniu schorzeń związanych z zaburzeniami naczyniowo-kръżeniowymi, w chorobach skóry, stanach zapalnych typu reumatoidalnego, dla podwyższenia ogólnej odporności ustroju i innych.

S-3 K-1

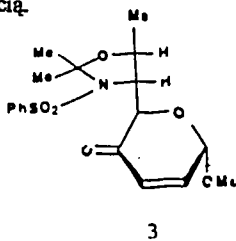
**REGIO- I STEREOSELEKTYWNOŚĆ REDUKCJI
CYKLICZNEGO ENONU, SUBSTRATU W SYNTYZIE
D-LINKOZAMINY**

Osman ACHMATOWICZ i Barbara SZECHNER
Instytut Farmaceutyczny, Rydygiera 8
01-973 Warszawa

Redukcja grupy karbonylowej w metylo piranozyd-4-ulozach 1 ($R=H, Me, Et, CH_2OH, CH_2OBn$) zależna jest od czynników stereoelektronowych. Dominują produkty 2, powstające w wyniku aksjalnego zbliżenia się anionu wodorowego.



W komunikacie dyskutowany będzie wpływ zawady przestrzennej na przebieg redukcji wodorokami (LAH, NBH, DIBAL-H) metylo piranozyd-4-uloży 3 - związku przejściowego w syntezie antybiotycznego cukru linkozaminy - zachodzącej z odmienną stereoselektywnością.



S-3 K-2

**SESKWITERPENTYNA JAKO ŹRÓDŁO
NATURALNYCH SESKWITERPENÓW**

Józef KULA, Józef GÓRA
Instytut Podstaw Chemii Żywności PE
Anna MADEJA, Klemens BRUSKI
Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Płyt Drewnopodobnych
w Czarnej Wodzie

Seskwiterpentyne uzyskuje się z pozostałości po odestylowaniu niżej wrzących składników olejku terpentynowego odzyskiwanego z procesu defibrogenacji drewna iglastego. Analiza chromatograficzna (GC) seskwiterpentyne wykazała, że składa ona się ze związków seskwiterpenowych bi- i tricyklicznych. Głównymi składnikami są węglowodory seskwiterpenowe, a mianowicie: longifolen, α -murolen, γ -murolen, δ -kadinen i kariofilen. Stwierdzono ponadto obecność związków fenolowych i kwasowych w ilości 2,7%. Niektóre składniki o dużym stopniu czystości udało się wydzielić na drodze rektyfikacji. Z przeprowadzonych badań wynika, że seskwiterpentyne jest bogatym krajowym źródłem cennych związków seskwiterpenowych aktywnych biologicznie i interesujących pod względem zapachowym.

S-3 K-3

FLAWONOLE Z SEDUM SEXANGULARE

Maria WOLBIŚ, Melania KAWALEC
Zakład Farmakognozji ITChL AM w Łodzi

Z nadziemnych części *Sedum sexangulare* (rodzina Crassulaceae) wyizolowano dwanaście flawonoidów. Ich strukturę oznaczono metodami chemicznymi i spektroskopowymi (IR, UV, ^1H - ^{13}C NMR).

Związki określono jako: seksangularetynę, 7-O- α -L-ramnopyranozyd seksangularetyny, 3-O- α -L-[β -D-glukopiranozylo(1-2)ramnopyranozyd] seksangularetyny, 3-O- α -L-[β -D-glukopiranozylo(1-2)ramnopyranozydo]-7-O- α -L-ramnopyranozyd seksangularetyny, 7-O- α -L-ramnopyranozyd kornikulatusyny, 3-O- β -D-glukopiranozyd kornikulatusyny, 3-O- α -L-[β -D-glukopiranozylo(1-2)ramnopyranozydo]-7-O- α -L-ramnopyranozyd kornikulatusyny, limocytrynę, 7-O- α -L-ramnopyranozyd limocytryny, 3-O- β -glukopiranozyd mirycetyny, 3-O- β -D-glukopiranozyd 3,5,7,3',4',5'-heksahydroksy-8-metoksylawonu. Sześć z wyizolowanych flawonoli to nowe związki.

S-3 K-4

KUMARYNY I STEROIDY Z SCOPOLIA LURIDA

Maria WOLBIŚ, Sławomira NOWAK
Zakład Farmakognozji ITChL AM w Łodzi

Z narządów podziemnych *Scopolia lurida* (rodzina Solanaceae) wyizolowano cztery kumaryny i sześć związków z grupy steroidów. Budowę wyodrębnionych związków określono metodami chemicznymi i spektralnymi (IR, UV, ^1H - ^{13}C NMR).

Uznano je za: skopoletynę, 7-O- β -glukopiranozyd skopoletyny, 7-O- β -primwerozyd skopoletyny, 7-O- β -gencjibiozyd skopoletyny, β -sitosterol, 3-O- β -glukopiranozyd sitosterolu, 3-O- β -(6-palmitoil)-glukopiranozyd sitosterolu. Badania zmierzające do wyjaśnienia struktury trzech związków o charakterze laktonów steroidowych są kontynuowane.

Poza skopoletyną i jej glukozidem, pozostałe kumaryny i steroidy zostały po raz pierwszy stwierdzone w badanym taksonie i rodzaju *Scopolia*.

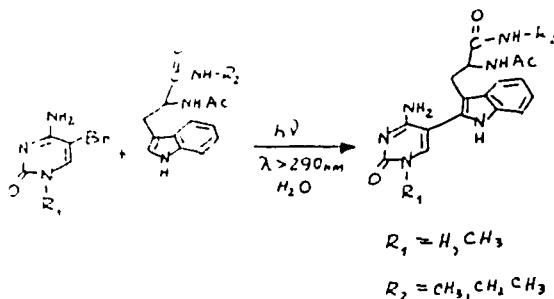
S-3 K-5

REAKCJE FOTOCHEMICZNE 5-BROMOCYTOZyny Z POCHODNYMI TRYPTOFANU

Lech CELEWICZ
Wydział Chemii UAM, 60-780 Poznań

Reakcje fotochemiczne zasad pirymidynowych posiadających podstawnik halogenowy w pozycji 5 (a w szczególności 5-bromouracylu) z aminokwasami wykorzystuje się do ustalania miejsc kontaktowych zasada - aminokwas w kompleksach kwasów nukleinowych z białkami a także do syntezy nowych pochodnych zasad pirymidynowych trudnych do otrzymywania na innej drodze.

W wyniku naświetlania promieniowaniem o długości fali większej od 290 nm wodnego roztworu 5-bromocytozyny i N-alkilamidu N $^{\alpha}$ -acetylo-L-tryptofanu powstaje z wydajnością ok. 50% fotoprodukt typu 5-(2-indolyl)pirymidynowego. Oprócz głównego fotoproduktu powstają dodatkowo jeszcze dwa inne fotoprodukty z mniejszymi wydajnościami.



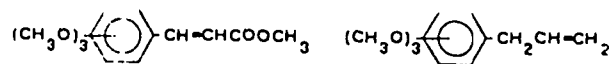
Analogicznej fotoreakcji ulega 5-bromo-1-metylocytozyna z pochodnymi tryptofanu.

S-3 K-6

REDUKCJA ESTRÓW METYLOWYCH KWASÓW TRIMETOKSYCYNAMONOWYCH ZA POMOCĄ $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3$

Stanisław WITKOWSKI, Mohamed EL ZAGHEID
Instytut Chemii, Uniwersytet Warszawski
Filia w Białymstoku

Badano redukcję estrów metylowych kwasów trimetoksycynamonowych (I) za pomocą glonowodoru litowego w obecności bezwodnego chlorku glinowego. Występowanie trzech grup metoksyowych przy pierścieniu aromatycznym wywiera duży wpływ na reaktywność pierścienia oraz wiązania podwójnego i grupy estrowej.



Reakcja biegnie nietypowo i prowadzi do redukcji grupy estrowej z utworzeniem terminalnego alkenu - trimetoksylilobenzenu (II). Zbadano wpływ położenia grup metoksyowych przy pierścieniu na przebieg reakcji.

S-3 K-7

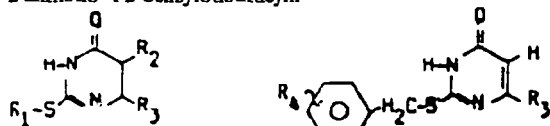
ZASTOSOWANIE WSPÓLCZYNNIKA
 $\mu = \text{int}[\text{M-SH}]^+ / \text{int}[\text{M}]^+$ DO ROZRÓŻNIANIA
 IZOMERYCZNYCH ALKILOTIO- I
 ARYLOTIOURACYLE

Elżbieta WYRZYKIEWICZ, Grażyna BARTKOWIAK
 Zdzisława NOWAKOWSKA
 Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań

Analiza widm masowych jest od wielu lat stosowana do rozróżniania modyfikowanych izomerycznych pochodnych siarkowych analogów zasad pirymidynowych. Nie ma jednak do tej pory w literaturze doniesień dotyczących wykorzystania do tego celu współczynnika

$$\mu = \text{int}[\text{M-SH}]^+ / \text{int}[\text{M}]^+$$

Niniejszy komunikat omawia na przykładzie serii 50 zsyntetyzowanych w naszym Zespole połączeń analityczne zastosowanie tego współczynnika do rozróżniania izomerycznych 2-alkilotio- i 2-benzylotiouracyli.



$R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $R_2 = \text{H}$, CH_3 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $R_3 = \text{H}$, CH_3 ; $R_4 = \text{H}$, $o\text{-Cl}$, $m\text{-Cl}$, $p\text{-Cl}$, $o\text{-Br}$, $m\text{-Br}$, $o\text{-NO}_2$, $m\text{-NO}_2$, $p\text{-NO}_2$

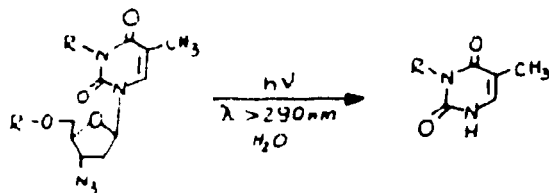
Wartość μ obliczono z widm masowych wykonanych techniką EI/MS. Przedyskutowano wpływ podstawników w pierścieniu uracylowym i benzylowym, tak jak i struktury łańcucha alkiłotio- na wielkość μ .

S-3 P-1

PRZEMIANY FOTOCHEMICZNE
3'-AZYDO-3'-DEZOKSYTYMIDYNY
I 5'-AZYDO-5'-DEZOKSYTYMIDYNY

Lech CELEWICZ, Krzysztof CISZEWSKI
 Halina THIEL-PAWLIĆKA
 i Krzysztof GOLANKIEWICZ
 Wydział Chemii UAM, 60-780 Poznań

Zastosowanie 3'-azydo-3'-dezoksytymidyny (AZT) jako środka w leczeniu choroby AIDS spowodował ogromne zainteresowanie chemią nukleozydów z grupą azydkową. Stwierdziliśmy, że w rezultacie naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym o $\lambda > 290 \text{ nm}$ wodnego roztworu 3'-azydo-3'-dezoksytymidyny powstaje tymina z wydajnością ok. 80%. Podobnie naświetlanie 3,5'-dimetylowej pochodnej AZT daje 3-metylotyminę.



$R = \text{H}$ lub CH_3

Ponieważ tymidyna naświetlana w takich samych warunkach pozostaje praktycznie nie zmieniona sądzimy, że obecność grupy azydkowej w pozycji 3' tymidyny ma istotny wpływ na przebieg fotolizy AZT. 5'-Azydo-5'-dezoksytymidyna daje w wyniku naświetlania produkt o charakterze nukleozydowym.

Badania były finansowane przez KBN, Grant nr 400879101.

S-3 K-8

SYNTEZA I PRZEMIANY EPITLENKU CHROMONU

Włodzimierz BASIŃSKI, Joanna KASPRZYK
 Instytut Chemii Akademii Medycznej w Łodzi

Opracowano prosty sposób otrzymywania epitlenku chromonu (4H-1-benzopiran-4-onu). Wykazano, że działanie nadtenku wodoru na chromon prowadzi do epitlenku (produktu addycji) i kwasu salicylowego (produktu decyklizacji pierścienia 4-pironu).

Metodę rozszerzono na nowe przykłady epitlenków 6- i 7-metylochromonu.

W reakcji epitlenku chromonu z odczynnikami nukleofilowymi (MeOH , MeO^-) otrzymano 3-hydroksychromon (1) i 2-hydroksy-3-metoksychromon (2). Badaniem ^1H NMR stwierdzono, że związek 2 występuje w konformacji transdiaksjalnej. Budowę otrzymanych związków potwierdzono analizą spektralną (^1H NMR, MS i IR).

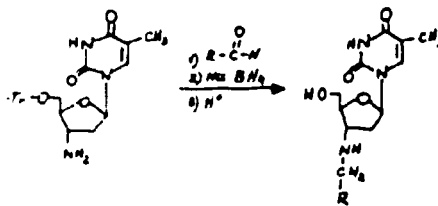
Otrzymane epitlenki stanowią dogodną drogę syntezy pochodnych zawierających układ chromonu i chromanonu.

S-3 P-2

SYNTEZA 3'-AMINOALKILOWYCH POCHODNYCH
TYMIDYNY - POTENCJALNYCH ŚRODKÓW PRZECIW
WIRUSOWI HIV

Lech CELEWICZ, Wojciech URJASZ
 i Krzysztof GOLANKIEWICZ
 Wydział Chemii UAM, 60-780 Poznań

Pochodne tymidyny posiadające w swojej strukturze zamiast grupy 3'-hydroksylowej inne podstawniki takie jak grupę azydkową, atom fluoru czy też grupę aminową są znanymi inhibitorami enzymu odwrotnej transkryptazy wirusa HIV. Przeprowadziliśmy syntezę szeregu nowych pochodnych tymidyny z podstawnikami 3'-aminoalkilowymi. Pochodne te otrzymaliśmy w wyniku reakcji 5'-trytylo-3'-aminotymidyny z odpowiednimi aldehydami w buforze octanowym i następnie *in situ* redukcji borowodorkiem sodowym powstającej iminy.



$R = \text{CH}_3$, CH_2CH_3 lub Ph

Grupa trytylowa została usunięta w 80% kwasie octowym. Wydajność syntezy ok. 70%.

Badania były finansowane przez KBN, Grant nr 400879101.

S-3 P-3

REAKTYWNOŚĆ FOTOCHEMICZNA A ROZKŁAD
GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ
W 5-METYLOCYTOZYNIE

Lech CELEWICZ i Jacek KOPUT
Wydział Chemii UAM, 60-780 Poznań

5-Metylocytosyna jest rzadką zasadą pirymidynową występującą w DNA spełniającą ważną rolę w regulacji ekspresji genów.

Naświetlanie promieniowaniem ultrafioletowym 5-metylocytosyny w obecności takich odczynników nukleofilowych jak woda, alkohole czy też aminy powoduje powstawanie fotoproduktów o strukturze łańcuchowej. Wyjaśniając mechanizmy tych, ważnych z punktu widzenia fotobiologii, reakcji postuluje się atak odczynnika nukleofilowego na pozycję 2 względnie 6 5-metylocytosyny i następnie otwarcie pierścienia pirymidynowego. Obliczenia gęstości elektronowej w stanie podstawowym (metodą AM 1) i wzbudzonych stanach singletowych i trypletowych (metodą INDO/S CI) dla 5-metylocytosyny i 5-metylo-2'-deoksycytidyliny wskazują, że najmniejsza gęstość elektronowa jest w pozycji 2. Sądzymy zatem, że pierwszym etapem mechanizmu reakcji fotochemicznych 5-metylocytosyny z odczynnikami nukleofilowymi jest atak na pozycję 2.

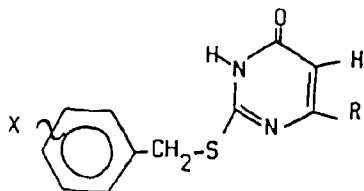
S-3 P-5

NOWE ARYLOTIOURACYLE - SYNTEZA I ANALIZA
SPEKTRALNA

Elżbieta WYRZYKIEWICZ,
Zdzisława NOWAKOWSKA
Monika GRUNDWALD-WYSPIAŃSKA
Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań

Modyfikowane pochodne występującego w t-RNA 2-tiouracylu, będąc ze względu na swoje zastosowanie farmakologiczne szeroko zainteresowanie.

Niniejszy komunikat omawia syntezę i analizę widm FTIR 17 nowych 2-arylotiouracyli zawierających podstawniki o różnym charakterze elektronowym w grupie benzylotiolowej.



X = o-Cl, m-Cl, p-Cl, o-NO₂, m-NO₂, p-NO₂, m-Br, p-Br
R = H, CH₃

Pomiary widm FTIR wykonano w fazie stałej i w roztworze. Zanalizowano wpływ efektu mezomerycznego i indukcyjnego na położenie i kształt pasma absorpcji grupy karbonylowej. Przedyskutowano możliwość lokalizacji wiązania wodorowego w zależności od struktury cząsteczki.

S-3 P-4

SPEKTROMETRIA MASOWA MODYFIKOWANYCH
ZASAD PIRYMIDYNOWYCH:
1,5-DIMETYLOTETRAZOLOURACYLU,
1,6-DIMETYLOTETRAZOLOURACYLU ORAZ
5-HALOGENO-1-METYLOTETRAZOLOURACYLI

Adam S. PŁAZIAK, Lech CELEWICZ
Krzysztof CISZEWSKI i Krzysztof GOLANKIEWICZ
Wydział Chemii UAM, 60-780 Poznań

Kontynuując badania modyfikowanych zasad pirymidynowych metodą spektrometrii masowej, przedstawiamy wyniki badań EIMS pochodnych pirymidyny z grupą azydkową w pozycji 4.

Związki tego typu współistnieją w dwóch formach tautomerycznych. Pierwsza z nich posiada strukturę liniową ugrupowania azydkowego, w drugiej tworzy się dodatkowy pięcioczłonowy pierścień tetrazolowy. Spektrometria masowa azydkowych pochodnych pirymidyny wykazała przede wszystkim obecność formy bicyklicznej (tetrazolowej) oraz fragmentację masową pierścienia pirymidynowego odmienną od dekompozycji masowej zarówno pochodnych cytozyny, jak i uracylu.

Ponieważ tego typu połączenia mogą wykazywać niezwykle korzystne oddziaływania fizjologiczne na organizmy żywe (głównie cytostatyczne), możliwość ich identyfikacji metodą spektrometrii masowej umożliwia wykorzystanie całego potencjału badawczego tej metody w odniesieniu do zasad nukleinowych modyfikowanych grupą azydkową.

Praca wykonana została w ramach problemu KBN numer 400879101.

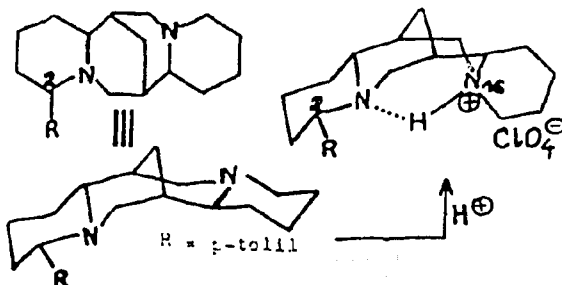
S-3 P-6

SYNTEZA I STRUKTURA 2-(p-TOLILO)-SPARTEINY
I JEJ SOLI NADCHLORANOWEJ

Władysław BOCZOŃ, Beata KOZIOŁ
Zakład Stereochemii Wydziału Chemii Uniwersytetu
im. A. Mickiewicza, Poznań

W trakcie badań wpływu podstawnika wprowadzanego stereoselektywnie do cząsteczki bis-chinolizydyny (sparteiny) konieczna okazała się synteza 2-(p-tolilo)-sparteiny i jej soli nadchloranowej. Dokonano jej na drodze reakcji lupaniny (2-oxosparteina) z p-tolilolitem i redukcji produktu reakcji działaniem NaBH₄.

W wyniku analizy widm IR, NMR ustalono, że 2-(p-tolilo)-sparteina zachowuje układ trans-trans;krzesło-krzesło:łódka-krzesło (odpowiednio pierścienie A/B i C/D układu). Podczas protonacji dochodzi do inwersji na N-16 i związek przyjmuje układ trans-cis;pełnokrzesłowy. Dyskutowane są właściwości chemiczne obu nowych związków.

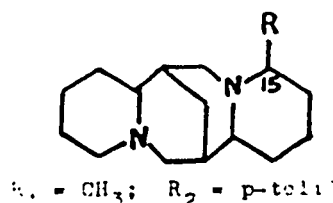


S-3 P-7

C-15 PODSTAWIONA bis-CHINOLIZYDYNA

Beata KOZIOŁ, Władysław BOCZOŃ
Zakład Stereochemii Wydziału Chemii Uniwersytetu
im. A. Mickiewicza, Poznań

Prezentowane badania związane są z poznawaniem czynników odpowiedzialnych za dynamizm konformacyjno-konformacyjny układów bis-chinolizydynowych o szkieletie sparteiny. Wiadomo, że jedna część układu (pierścienie A/B) nie ulega inwersji na N-1, podczas gdy druga - pierścienie C/D - może stosunkowo łatwo ulegać inwersji na N-16. Takim czynnikiem ułatwiającym inwersję może być albo dodatkowo wprowadzony do cząsteczki podstawnik i/lub protonacja układu. Po syntezie 14-dehydro-15-fenylosparteiny i 15-fenylosparteiny (i ich soli), z różnych względów okazało się koniecznym dokonanie syntezy 15-podstawionej sparteiny z podstawnikiem metylowym lub p-tolilowym. Syntezy tej dokonano w oparciu o zw. litoorganiczne. Ustalono strukturę nowych połączeń, właściwości chemiczne oraz określono zmiany zachodzące podczas protonacji układu.

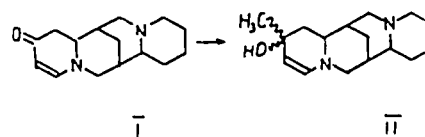


S-3 P-8

METYLOWANIE MULTIFLORINY

J. THIEL, W. BOCZOŃ i W. WYSOCKA
Zakład Stereochemii, Wydział Chemii UAM
Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Jednym z tzw. minorowych alkaloidów wyizolowanych z nasion łubinu białego jest multiflorina (I), zachowująca szkielet sparteiny. Charakterystyczną cechą I jest usytuowanie w *trans*-chinolizydynowym fragmencie A/B cząsteczki układu γ -keto- α,β -enaminy. Układ ten wykazuje ciekawe właściwości chemiczne, których dalsze poznanie powinna umożliwić reakcja I z metylolitem (addycja 1,2 lub 1,4). W serii doświadczeń zmierzających do maksymalnego regio-specyficznego przebiegu tej reakcji ustalono, że optymalny wyniki dawało prowadzenie jej w temp. poniżej -50°C . Cechy spektralne (^{13}C NMR) otrzymanego produktu głównego wykazały odtworzenie się niesprężonego fragmentu enaminy (IR), wprowadzenie grupy metylowej, wytworzenie się czwartorzędowego atomu węgla i zanik grupy karbonylowej. Wynik taki pozwala przyjąć, że w powyższych warunkach nastąpiła prawie wyłącznie addycja 1,2 (I $\Rightarrow$ II). W konsekwencji wytwarza się ok. 10% C-4 epimeru związku II obserwowanego w widmie ^{13}C NMR. Produktom II towarzyszyła nieznaczna ilość nieprzereagowanej I.



S-3 P-9

SPRĘGANIE ALKALOIDÓW INDOLOWYCH
CATHARANTHUS ROSEUS (J. G. DON

Joanna RUSZKOWSKA, Ewa LIPKOWSKA,
Izabela KOŁADKIEWICZ i Jerzy T. WRÓBEL
Pracownia Analizy Naturalnych Surowców Organicznych,
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Sole bisindolowych alkaloidów winblastyny (VLB) i winkrystyny (VCR) są cenionymi chemioterapeutykami w zwalczaniu chorób nowotworowych, wyodrębnianymi z tropikalnej rośliny *Catharanthus roseus*. Znanie dotychczas metody półsyntetycznego otrzymywania VLB i VCR przez oksydatywne sprzęganie monoindolowych alkaloidów izolowanych z *Catharanthus roseus* są procesami wielokierunkowymi o niskiej wydajności.

Chemiczne sprzęganie windoliny i katarantyny metodą Polonowskiego-Potiera przebiega z utworzeniem diastereoizomerycznych związków bisindolowych o różnym składzie zależnie od warunków reakcji. W wyniku sprzęgania enzymatycznego otrzymano diastereoizomer anhydroVLB o stereochemii właściwej dla naturalnych alkaloidów bisindolowych i nieodzownej dla wystąpienia aktywności cytostatycznej. Optymalizacja procesu sprzęgania pozwala na całkowitą konwersję alkaloidów mono- w bisindolowe.

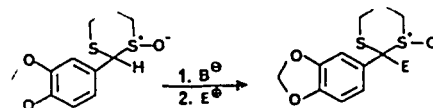
S-3 P-10

SYNTEZA OPTYCZNIE CZYNNYCH
S-TLENKÓW-1,3-DITIANÓW JAKO CHIRALNYCH
BŁOKÓW BUDULCOWYCH W SYNTYZIE
ALKALOIDÓW ISOCHINOLINOWYCH

Maria CHRZANOWSKA, Maria D. ROZWADOWSKA
Wydział Chemii, UAM, Poznań

Optycznie czynny S-tlenek-1,3-ditianu piperonalu uzyskano w reakcji utleniania asymetrycznego odczynnikiem Sharpless'a, stosując nadtlenek tert-butyłu lub nadtlenek kumenu. Nadmiar enancjomeryczny określony przy pomocy odczynnika przesunięcia chemicznego w PMR wynosił 99%.

Kondensacja karboanionu utworzonego z powyższego S-tlenku z układem iminowym stanowił mały kluczowy etap w syntezie alkaloidów izochinolinowych. Dlatego też przeprowadzono szereg prób generowania karboanionu S-tlenku-1,3-ditianu piperonalu wobec różnych zasad (*n*-BuLi, LDA, NaH, NaHMDS) oraz reakcje alkilowania i reakcje kondensacji z układem iminowym.

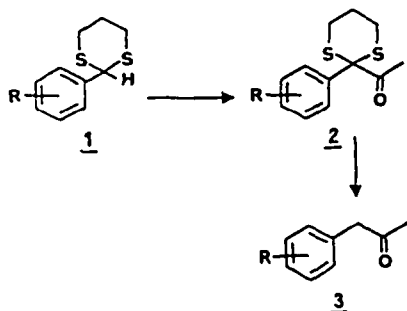


S-3 P-11

SYNTEZA KETONÓW BENZYLOMETRYLOWYCH
Z ZASTOSOWANIEM ZWIĄZKÓW
HETEROCYKlicZNYCH ZAWIERAJĄCYCH SIARKĘ

Danuta BRÓZDA
Wydział Chemii, UAM, Poznań

Propylenoditioacetale różnie podstawione aldehydów aromatycznych okazały się doskonałymi sub-tratami w syntezach kolejnych, obok alkaloidów izochinolinowych, związków biologicznie czynnych, ketonów benzylometrylowych. Prosta jest metoda nukleofilowego acylowania ditioacetali aldehydów aromatycznych (1) z zastosowaniem bezwodnika octowego. Na drodze reduktywnej desulfuracji produktów kondensacji (2) wobec niklu Raney'a, w obecności 1% roztworu NaOH otrzymano szereg ketonów benzylometrylowych (3).

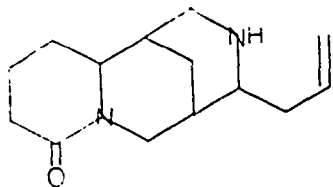


S-3 P-13

ZASTOSOWANIE DWUWYMIAROWYCH TECHNIK
SPEKTROSKOPII NMR DO ANALIZY WIDM ^1H NMR
I ^{13}C NMR ANGUSTYFOLINY

W. WYSOCKA i A. PRZYBYŁ
Zakład Stereochemii, Wydział Chemii Uniwersytetu
im. A. Mickiewicza, Poznań

Z nasion nowej odmiany tubinu białego cv. BAC po raz pierwszy wyizolowano angustyfolinę (0,0096% w stosunku do ogólnej suchej masy alkaloidów zawartych w nasionach). Jest to nieznany dotychczas prawoskrętny enancjomer angustyfoliny, której lewoskrętny enancjomer otrzymano w latach 50-tych z *L. angustifolius* i *L. polyphyllus*. Wykonano widma jednowymiarowe (^1H NMR i ^{13}C NMR) oraz dwuwymiarowe: HOMO-COSY (^1H - ^{13}C), HETCOR (^1H - ^{13}C) i 2DJ angustyfoliny. Przypisano wszystkie sygnały ^1H i ^{13}C oraz określono większość stałych sprzężeń H-H.



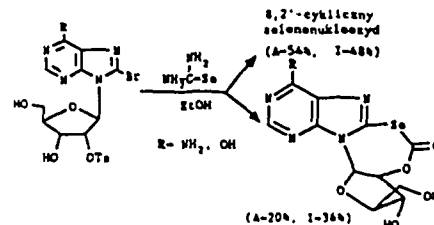
S-3 P-12

SYNTEZA NOWEGO PIERŚCIENIA
HETEROCYKlicZNEGO
6H, 7H-1,3,5-OXOSELENAZEPINY

Aleksander J. JANKOWSKI¹, Leroy B. TOWNSEND²
¹ Uniwersytet Adama Mickiewicza, Wydział Chemii,
60-780 Poznań
² University of Michigan, Dept. of Medicinal Chemistry,
Ann Arbor, Michigan 48109, USA

Reakcja chlorku 2-acetyloizobutyrylowego z nieblokowanymi 8-selenopurynowymi nukleozydami adenozy i inozy (A, I) prowadzi do cyklicznych 8,2'-selenonukleozydów. W przypadku reakcji z 8-selenoguanozyną nie otrzymano cyklicznego nukleozydu. Efektywniejszym sposobem otrzymywania cyklicznych selenonukleozydów jest reakcja 8-bromo-2-tosylopuryny z selenomocznikiem w etanolu. W przypadku adenozy i inozy oprócz pożądanego cyklicznego selenonukleozydu otrzymano pochodne z nowym pierścieniem heterocyklicznym 6H, 7H-1,3,5-oxaselenazepiny (A=20%, I=36%).

Prace wykonano w ramach badań finansowanych z Grantu KBN 4 00 87 91 01.

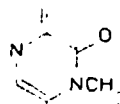


S-3 P-14

ODDZIAŁYWANIE PIROLOPIRAZYNOWYCH
ALKALOIDÓW Z OWADZIM CYTOCHROMEM P-540

Eligiusz N. DUBIS i Lena B. BRATTSTEN
Instytut Chemii, Filia Uniwersytetu Warszawskiego
w Białymstoku
Department of Entomology, The State University
of New Jersey "Rutgers"

Peramina (1), jeden z alkaloidów produkowany przez grzyby *Acremonium lolii* pasożytujących na trawach *Lolium perenne* jest antyfidantem dla kilku gatunków owadów liściożernych. Zsyntetyzowano peraminę (1) oraz jej analogi (2), (3) i (4).



1. R = NHC(=NH)NH₂
2. R = NH₂
3. R = Cl
4. R = H

Alkaloidy testowano *in vitro* i *in vivo* na frakcji mikrosomowej larw *Spodoptera eridania*. Zarówno peramina (1), jak i jej analogi (2), (3), (4), hamują *in vitro* reakcje N- i O- demetylowania katalizowane przez cytochrom P-450. W testach *in vivo* aktywność cytochromu P-450 była hamowana przez (1) i (2), ale wyraźnie indukowana przez (3) i (4). Ponadto peramina (1) wykazuje efekt synergistyczny, zwiększając dwa razy toksyczność znanego insektycydu „carbaryl”, który detoksyfikowany jest wyłącznie przez cytochrom P-450. Stwierdzono, że układ pirolopirazynowy jest odpowiedzialny za aktywność biologiczną badanych związków, natomiast inhibicja lub indukcja cytochromu P-450 związana jest z budową łańcucha alifatycznego alkaloidu.

S-3 P-15

STEREOCHEMIA
3-BENZYLO-7-METYLOBISPIDYN-9-ONU

Tadeusz BRUKWICKI
Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Otrzymano 2,2,4,4-tetradeutero-3-benzyl-7-metylobispidyn-9-on (I-d₄), przeprowadzono analizę jego widm IR i NMR oraz obliczenia MM2 (entajpii i geometrii konformerów) i analizę widm analogu niedeuterowanego (I). Porównano je z literaturowymi danymi analizy rentgenowskiej (P. Smith-Verdier et al. *Acta Cryst.*, C39, 101 (1983)) i spektralnej (E. Galvez et al. *J. Mol. Struct.*, 127, 185 (1985)).

W kryształach występuje w konformacji krzesłowo-łodziowej (CB, łodziowy pierścień z grupą metylową), natomiast w roztworze w CDCl₃ przyjmuje według Galveza spłaszczoną konformację dwukrzesłową (CC). Porównanie widm ¹H NMR I i I-d₄ wykazuje, że Galvez błędnie przypisał sygnały protonów H(2β, 4β) i H(6β, 8β) oraz niewłaściwie określił stereochemię I. Obliczenia MM2 sugerują preferencję konformacji CC aż o 5.3 kcal/mol w stosunku do CB-syn (syn-klinalne ułożenie pierścienia fenylowego wobec wolnej pary elektronowej) i 5.7 kcal do BC-syn (łodziowy pierścień z grupą benzylową), jednak stała sprzężenia ³J_{1-8β} = 7.3 Hz zgodnie z równaniem Haasnoota odpowiada kątowi 33° (sofa przegięta w stronę łodzi - konformacja niemożliwa w świetle danych rentgenowskich i MM2). Wydaje się, że w mieszaninie konformacyjnej znajdują się głównie konformery CB-syn i BC-syn w stosunku ok. 2:1 lub 3:1, niewielka ilość CB-syn i obu CC oraz śladowe ilości BC-anti. Potwierdzeniem są widma IR: I i I-d₄ mają w CDCl₃ pasmo Bohlmana inne niż w kryształach i inne niż związki modelowe o konformacji CC.

S-3 P-17

NMR I EPR W BADANIACH GALOTANIN

Iwona WAWER
Pracownia Oddziaływań Międzymolekularnych,
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski,
02-093 Warszawa, ul. Pasteura 1
Jolanta GUST
Instytut Techniki Budowlanej,
00-950 Warszawa, ul. Filtrów 1

Galotaniny stosuje się od dawna w farmacji, przemyśle garbarskim a ostatnio jako preparaty antykorozyjne. Ekstrakty galotanin otrzymuje się z liści, kory, gałęzi dębu i sumaka. Galotanina zbudowana jest z glukozy i połączonych z nią estrowo reszt kwasu galusowego. Do ustalenia ich liczby i miejsc podstawienia zastosowano ¹³C NMR. Pokazano, że w ekstrakcie występują: tri-, tetra-, penta-, hekso-galoiloglukozy a również niczwiązana glukoza i kwas galusowy. Ugrupowania wielofenolowe mają właściwości redukujące i zmniejszające rodniki. Zmierzono zależność zmniejszenia powierzchni sygnału EPR widma rodnika DPPH od stężenia galotaniny i wielkości jej cząsteczki. Zauważono korelację pomiędzy skutecznością zmiatania rodnika i działaniem antykorozyjnym ekstraktu galotanin o znanym składzie.

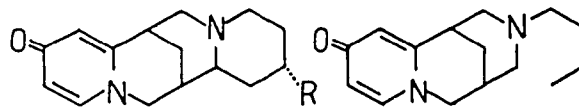
S-3 P-16

STEREOCHEMIA ALKALOIDÓW
CHINOLIZYDYNOWYCH ZAWIERAJĄCYCH
W PIERŚCIENIU A UKŁAD γ-PYRIDONU.
WIDMA 2D NMR

W. WYSOCKA i T. BRUKWICKI
Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii
Zakład Stereochemii, Grunwaldzka 6, Poznań

Obiektem badań były 5,6-didehydromultiflorina (1), 13α-hydroksy-5,6-didehydromultiflorina (2) i 5,6-didehydro(11, 12)sekomultiflorina (3). Związek 2 wyodrębniony został z łubinu białego cv. BAC; 1 (który również jest minorowym alkaloidem tego gatunku) oraz 3 otrzymano przez odwodornienie katalityczne odpowiednich alkaloidów łubinowych zawierających układ γ-keto-α,β-enaminy.

Jak wynika z widm ¹³C NMR związki 1-3 mają pierścień C w konformacji krzesłowej. Dla związków 1 i 3 wykonano widma 2D NMR (HETCOR, ¹H - ¹H COSY i 2DJ), przypisano sygnały ¹H i określono większość stałych sprzężenia. Wykorzystując wicynalne stałe sprzężenia obliczono kąty torsyjne HCCH z równania Haasnoota. Najbardziej zniekształcony jest pierścień B. Miara tego zniekształcenia są zwłaszcza kąty H10αC10C9H9 oraz H10βC10C9H9, które np. w 3 wynoszą odpowiednio ok. -70° i 34° (według analizy rentgenowskiej 1-HClO₄: -75° i 33°).



1: R = H
2: R = OH

3

S-3 P-18

KOMPLEKSY Co(II) I Ni(II) z L-ASPARAGINĄ. BADANIA
MAGNETYCZNE I SPEKTROSKOPOWE

J. STAROSTA, W. WOJCIECHOWSKI
Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków
Rzadkich, Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław

Wydzielono kompleksy Co(II) i Ni(II) z asparaginą w fazie stałej. Przeprowadzono pomiary podatności magnetycznej związków w zakresie temperatury 77-300 K oraz pomiary spektroskopowe (widma UV, V i IR oraz widma EPR). Na podstawie uzyskanych wyników wnioskuje się o strukturze elektronowej centrum koordynacji, sposobie wiązania liganda z jonem metalu oraz oddziaływaniach centrów paramagnetycznych w sieci krystalicznej kompleksów.

S-3 P-19

**SPEKTROFOTOMETRYCZNE BADANIA
KOMPLEKSÓW LANTANOWCÓW (III)
Z MAKROCYKLICZNYMI POLIETERAMI:
18C6 I DB24C8**

Marian ELBANOWSKI, Krzysztof STANINSKI,
Grzegorz SCHROEDER
Wydział Chemii UAM, 60-780 Poznań

Lantanowce, obok potasowców, stanowią liczną grupę kationów tworzących trwałe kompleksy z eterami koronowymi. Eter koronowy 18C6 tworzy kompleksy z wszystkimi lantanowcami w metanolu. W prezentowanej pracy wyznaczono stałe trwałości (K) kompleksów jonów trzech lantanowców: La(III), Eu(III) i Yb(III) z dwoma makrocyklicznymi polieterami: 18C6 i DB24C8 metodą spektrofotometryczną, używając nie stosowanego do tej pory w tym celu, wskaźnika kolorymetrycznego 2-(2-tiazoliilazo)-4-metyloresorcyolu (TAR). Wartości K dla Ln-18C6 i Ln-DB24C8 zmniejszają się ze wzrostem liczby atomowej lantanowca. Różnice w wartościach K dla obu kompleksów wynikają z różnych wartości średnic wnek badanych eterów. W przypadku Ln-DB24C8 mniejsza wartość K jest związana prawdopodobnie z większą średnicą wnęki DB24C8 i sztywnością struktury tego związku.

Dalsze badania podobnych kompleksów w rozpuszczalnikach mieszanych powinny odpowiedzieć na liczne pytania dotyczące natury oddziaływania metal-ligand w tych związkach.

S-3 P-20

**WPLYW PROMIENIOWANIA UV NA WŁAŚCIWOŚCI
FIZYCZNE SUBSTANCJI BIAŁKOWYCH**

Alina KAMIŃSKA, Alina SIONKOWSKA
Uniwersytet M.Kopernika, Instytut Chemii
87-100 Toruń

Badano przemiany fotochemiczne wywołane promieniowaniem o różnej długości fali w błonach i roztworach żelatyny lub kolagenu czystych lub z dodatkiem karotenu.

Stwierdzono, że głównym procesem w tych białkach jest ich fotodegradacja zachodząca z rozerwaniem wiązań w łańcuchu głównym.

Wskazuje na to wyraźnie malejąca lepkość roztworów kolagenu i żelatyny w czasie napromieniania zarówno o długości fali 254 jak i 366 nm.

Obecność w roztworze karotenu nie wpływa w sposób decydujący na wydajność procesu degradacji.

Promieniowanie UV prowadzi do rozrywania wiązań sieciujących w błonach z żelatyny. Wskazują na to ujemne zmiany stopnia spęczenia tych błon w czasie ich naświetlania. W obecności karotenu te zmiany są większe. To sugeruje, że karoten sensybilizuje reakcję zrywania wiązań sieciujących.

Z badań spektroskopowych wynika, że masa wody związanej z białkiem maleje nieco w czasie napromieniania żelatyny, a zmiany te są również większe w obecności karotenu.

Z widm w UV-Vis wynika bardzo intensywne wydzielanie się aminokwasów wskazujące na fotodestrukcję zachodzącą w badanych białkach już po krótkim czasie napromieniania.

PLP5 00355

S-3 P-21

**KINETYCZNY EFEKT IZOTOPOWY WĘGLA-13
W REAKCJI DEKARBONYLACJI KWASU
MLEKOWEGO**

Mieczysław ZIELIŃSKI,
Halina PAPIERNIK-ZIELIŃSKA,
Grzegorz CZARNOTA
Pracownia Izotopowa Wydziału Chemii
Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

Badania radioizotopowe z kwasem mlekowym $/1\text{-}^{14}\text{C}/$ w Pracowni Izotopowej Wydziału Chemii UJ doprowadziły do wykrycia dużego efektu kinetycznego ^{14}C w reakcji dekarbonylacji $\text{CH}_3\text{CHOH}^{14}\text{COOH}$ w stężonym kwasie siarkowym w zakresie temperatur 20-40°C oraz jego anomalnej zależności temperaturowej w przedziale 70-90°C. Wyniki uzyskane dla węgla-14 potwierdziły późniejsze pomiary kinetycznych efektów izotopowych/KEI/węgla-13 przeprowadzone w Laboratorium Izotopów Stabilnych prof. Longinelli Uniwersytetu w Triście na spektrometrze masowym Finnigan MAT oraz w Laboratorium Izotopów Stabilnych Pani prof. McKenzie w Politechnice ETH w Zurychu wykonane na spektrometrze masowym VG Isogas 903. Zgodnie z oczekiwaniami teoretycznymi $[k_{(12,13)}/k_{(14,13)}^{-1}]/[k_{(12,12)}/k_{(13,12)}^{-1}] = 1.88$ w temp. 30°C i w temp. 80°C podobnie jak to obserwowano we wcześniejszych pomiarach porównawczych KEI ^{14}C i ^{13}C . Dalsze badania KEI ^{13}C w reakcji dekarbonylacji kwasu mlekowego o naturalnym składzie izotopowym, zachodzącej w kwasie siarkowym rozcieńczonym wodą w stosunkach molowych $(\text{H}_2\text{O})/(\text{H}_2\text{SO}_4)$ równych 0.74, 1.4 i 2.0 w zakresie temp. 80-130°C dały wartości KEI różniące się bardzo nieznacznie od efektów izotopowych obliczonych teoretycznie. W temp. 130°C wyznaczone doświadczalnie i obliczone teoretycznie KEI- ^{13}C są 1.0459 i 1.0464.

S-1 P-22

**NIETRWAŁE PRODUKTY PRZEJŚCIOWE
RADIACYJNEGO UTLENIANIA AMINOKWASÓW
SIARKOWYCH**

Dariusz POGOCKI, Krzysztof BOBROWSKI*,
Jan GRODKOWSKI
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa
* Instytut Biochemii i Biofizyki PAN, Warszawa

Znaczenie jakie dla funkcjonowania komórek żywych organizmów mają aminokwasy zawierające siarkę wynika z połączenia w jednej strukturze hydrofobowych własności łańcucha alifatycznego, z dużą reaktywnością nukleofilową centrum siarkowego. Oprócz wielu pełnionych przez te aminokwasy funkcji biologicznych (udział w miejscach aktywnych enzymów, stabilizacja struktury trzeciorzędowej białek itp.) biorą one udział w rodnikowych procesach przenoszenia ładunku. Procesy te związane są, między innymi, z mechanizmem radiacyjnego uszkodzenia tkanek oraz naprawy uszkodzeń popromiennych. W odróżnieniu od rodników węglowych, tlenowych czy azotowych rodniki siarkowe stosunkowo łatwo stabilizują się poprzez tworzenie wiązań trójelektronowych typu $\delta\delta^*$ z drugim atomem siarki S:S, czy też z innymi heteroatomami np. S:S, N, S:O, S:P.

W komunikacie przedstawiono wyniki prac nad szeregiem pochodnych metioniny i cysteiny, wykonanych pod kątem powstawania cyklicznych produktów przejściowych z udziałem wiązań trójelektronowych.

Badania prowadzono w roztworach wodnych o ustalonym pH indukując przemiany rodnikowe za pomocą nanosekundowej radiolizy impulsowej z szybkością detekcją spektrofotometryczną.

Przedstawiono schemat procesów utleniania aminokwasów siarkowych, komplementarny do proponowanego wcześniej w literaturze.

S-3 P-23

POCHODNE BIAŁKOWE JAKO SUBSTANCJE
OCHRONNE DLA WŁOSÓW I SKÓRY

Bożenna BARANOWSKA, Ewa MARCZAK
Instytut Chemii Przemysłowej
im. prof. I. Mościckiego w Warszawie

Pochodne białkowe, a głównie polipeptydy i aminokwasy są w chwili obecnej jednym z najczęściej stosowanych dodatków biologicznie czynnych zarówno w kosmetykach typu emulsyjnego, jak i w środkach higieny osobistej. Naniesione na włosy i skórę spełniają cały szereg funkcji nie tylko odżywczych, lecz także ochronnych, a mianowicie:

- w szamponach do mycia włosów i preparatach do mycia ciała chronią skórę przed drażniącym działaniem detergentów,
- w balsamach, tonikach i odżywkach do włosów usuwają negatywne skutki inwazyjne działających farb do włosów i płynów do trwałej ondulacji,
- niektóre pochodne aminokwasowe mogą stanowić filtr chroniący skórę przed szkodliwym działaniem promieniowania UV, a zwłaszcza jego części UVC przenikającej przez tzw. dziury ozonowe.

W komunikacie zostaną przedstawione niektóre mechanizmy ochronnego działania oraz naturalne źródła tego rodzaju surowców kosmetycznych i farmaceutycznych.

S-3 P-24

GLIKACJA ALBUMIN BOBIKU

Henryk KOSTYRA, Małgorzata DAREWICZ,
Bogdan SMYK
Instytut Biotechnologii Żywności,
Akademia Rolniczo-Techniczna w Olsztynie

Glikacja nieenzymatyczna białek jest procesem niekorzystnym zarówno z fizjologicznego jak i żywieniowego punktu widzenia.

Materiałem do badań były albuminy bobiku. Reakcję glikacji albumin scharakteryzowano poprzez określenie jej szybkości oraz powstałego produktu. W tym celu wykonano rozdzielanie na żelu Sephadex G-200, widma w UV oraz określono podatność natywnych i poddanych glikacji albumin na hydrolizę enzymami trawiennymi: pepsyną i trypsyną. Filtracja żelowa wykazała przyrost frakcji o większej masie cząsteczkowej kosztem przede wszystkim frakcji niskocząsteczkowej. Widma w UV potwierdziły zmiany konformacyjne zasile w albuminach bobiku w wyniku reakcji glikacji. Produkt reakcji glikacji albumin wykazał odmienną podatność na działanie pepsyny i trypsyny w porównaniu z białkiem natywnym. Generalnie stwierdzono obniżenie stopnia hydrolizy albumin, co może dowodzić ograniczeniu dostępności do specyficznych dla tych enzymów wiązań peptydowych.

Powstały produkt glikacji albumin bobiku, poza zwiększoną masą cząsteczkową i odmienną budową konformacyjną, wykazywał także ograniczoną podatność na działanie pepsyny i trypsyny.

S-3 P-25

BADANIA PROCESU DESTYLACJI PRÓŻNIOWEJ
MAZUTU Z DODATKAMI AKTYWUJĄCYMI

Marek ORŁOWSKI, Krystyna KARDASZ,
Ewa KĘDZIERSKA, Roman KEMPIŃSKI,
Maria KONOPKA, Lech WILKANOWICZ
Politechnika Warszawska, Wydział Budownictwa
i Maszyn Rolniczych w Płocku

Zagadnienie zachowania się surowców naftowych w różnych procesach ich przeróbki jako układów dyspersyjnych zostało już wskazane przez autorów w pracach publikowanych wcześniej. Dotychczas badano proces destylacji próżniowej mazutu z dodatkami aktywującymi typu naftowego (ekstrakt furfurołowy, olej sklarowany z krakingu katalitycznego).

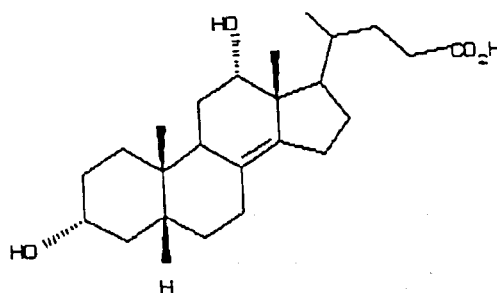
W niniejszej pracy zbadano wpływ na proces destylacji mazutu dodatku pochodzenia karbochemicznego. Okazało się, że dodatek ten ma również pozytywny wpływ na przemiany fizyko-chemiczne zachodzące w mazucie podczas procesu destylacji. Najpierw zbadano współdziałanie dodatku z mazutem wyznaczając dla niego krzywą współczynnika stabilności (przy różnej zawartości dodatku). Zawartość 0,1% mas. dodatku w mazucie powoduje przyrost uzysku frakcji olejowych przy destylacji o ok. 1,2% mas. (w warunkach laboratoryjnych).

S-3 P-26

NOWA METODA SYNTEZY
KWASU APOCHOLOWEGO

Andrzej GOC i Zdzisław PARYZEK
Wydział Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza
w Poznaniu

W dotychczas opisanych metodach syntezy kwasu apocholowego (1) z kwasu cholowego otrzymuje się mieszaninę dwóch izomerów: kwasu apocholowego i jego izomeru Δ^7 : kwasu 3 α ,12 α -dihydroksy-5 β -chol-7-en-24-owy. Rozdzielenie tych dwóch związków jest poważnym problemem. Dlatego opracowano nową metodę syntezy kwasu apocholowego (1), w której ester kwasu cholowego poddaje się dehydratacji z zastosowaniem kwasu Lewisa.



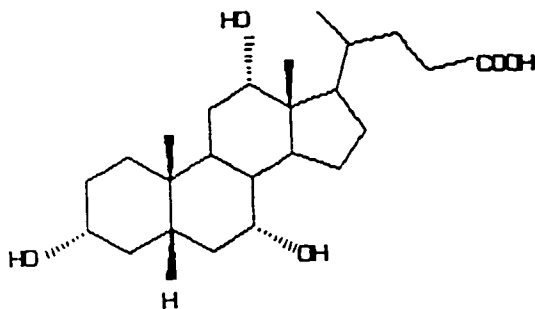
(1)

S-3 P-27

SELEKTYWNE BLOKOWANIE GRUP FUNKCYJNYCH
W KWASIE CHOLOWYM

Andrzej GOC i Zdzisław PARYZEK
Wydział Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza
w Poznaniu

Kwas cholowy (1) jest związkiem steroidowym pochodzenia naturalnego, ważnym surowcem do produkcji leków i syntezy nowych związków biologicznie aktywnych. Jednym z kluczowych problemów chemii kwasów cholowych jest selektywne blokowanie grup funkcyjnych. Opracowanie nowych metod było celem prezentowanej pracy. Do selektywnej blokady grupy 3 α -OH stosowano grupę piwaloilową, t-butyldimetylosililową i acetylową, natomiast grupę karboksylową przekształcono w ester metylowy lub benzylowy. Omówione będą metody selektywnej blokady oraz usuwania grup chroniących grupy funkcyjne w kwasie cholowym (1).



(1)

S-3 P-29

SYNTEZA I TRANSFORMACJE STEROIDOWYCH
SPIROLAKTONÓW

Krzysztof BŁASZCZYK i Zdzisław PARYZEK
Wydział Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza
w Poznaniu

Wiele związków należących do grupy spirolaktonów steroidowych wykazuje aktywność biologiczną, np. antyaldosteronową (spironolakton) lub przeciwnowotworową (β -metyleno- γ -butyrospiro-laktonowe pochodne cholestanu). W naszych badaniach opracowana została synteza nowego typu spirolaktonów steroidowych - β -spiro- γ -laktonów. Substratem w syntezie tego typu związków są spirocyklobutanony steroidowe, które otrzymano w reakcji cykloaddycji dichloroetenu i odpowiedniej egzometylenowej pochodnej steroidowej. W wyniku utleniania Baeyera-Villigera cyklobutanonowych pochodnych steroidowych w pozycji 3,17 i 20 szkieletu steroidowego uzyskano odpowiednie spirolaktyny z wydajnościami 75-100%. Przedstawione zostaną syntezy laktonów i ich transformacje.

S-3 P-28

STEREOCHEMIA SPIRANOWYCH POCHODNYCH
STEROIDÓW

Krzysztof BŁASZCZYK i Zdzisław PARYZEK
Wydział Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza
w Poznaniu

W trakcie wieloletnich badań prowadzonych w naszym zespole nad związkami steroidowymi otrzymano między innymi serię spiranowych pochodnych steroidowych. Uzyskano następujące pochodne steroidowe: spirotiazolidinony, spirocyklobutanony, spirocyklopentanony, spirolaktyny, spirolaktamy i spiroetery. Analiza widm ^1H NMR i ^{13}C NMR otrzymanych związków pozwoliła ustalić ich stereochemię.

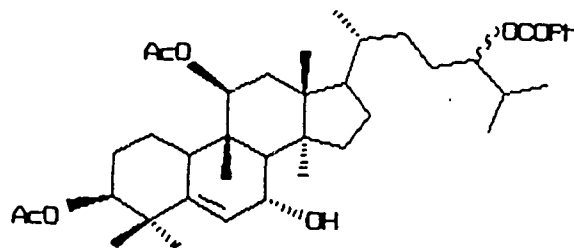
Przedstawiona zostanie korelacja między stereochemią (konfiguracją) związków spiranowych, a przesunięciami chemicznymi charakterystycznych sygnałów w widmach ^1H i ^{13}C NMR.

S-3 P-30

BADANIA NAD DEOKSYGENACJĄ POCHODNYCH
7-HYDROKSY-5-KUKURBITENU

Witold SWOBODA i Zdzisław PARYZEK
Wydział Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza
w Poznaniu

W planowanej syntezie bryogeniny i pokrewnych kukurbitacyli otrzymano z lanosterolu 3 β -acetoksy - 24 - benzoiloksy-9 β ,11 β -epoksy-5 α -lanostan-7-on. Głównym produktem przegrupowania tego związku jest 3 β ,11 β -diacetoksy - 24 - benzoiloksy - 19(10 $\rightarrow$ 9 β)abeo-10 α -lanost-5-en-7-on. Synton ten poddano dalszym przekształceniom, przy czym kluczowym problemem jest usunięcie atomu tlenu (deoksygenacja) w pozycji 7. W reakcji redukcji syntonu uzyskano 7-hydroksy-5-kukurbiten (1), w którym rejon atomów C₅-C₆-C₇ stanowi trudno dostępny układ allylowy o dużej trwałości i znacznej zawadzie przestrzennej. Omówione zostaną próby deoksygenacji 3,7,11-pochodnych tego związku oraz reakcje modelowe innych steroidowych alkoholi allylowych.



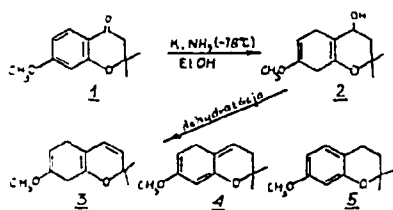
1

S-3 P-31

SYNTEZA NOWYCH ANALOGÓW PREKOCENU I

Mirosław ANIOŁ, Czesław WAWRZEŃCZYK
Katedra Podstaw Chemii, Akademia Rolnicza
50-375 Wrocław, Norwida 25

Nowe, „zdearomatyzowane” analogi Prekocenu I (np. struktury 3 i 4) otrzymano w czteroetapowej syntezie z rezorcyny. Kluczowym etapem w przeprowadzonym sekwencie reakcji była redukcja Bircha 2,2-dimetylo-7-metoksy-4-chromanonu (1). Uzyskany z tej reakcji 2,2-dimetylo-4-hydroksy-7-metoksy-2H(5,8)-chroman (2) poddano następnie dehydratacji. W zależności od sposobu jej prowadzenia izolowano jako produkty bądź trienowe alicykliczne związki 3 i 4 bądź 2,2-dimetylo-7-metoksychroman (5).



S-3 P-33

SYNTEZA HORMONÓW ALLATOTROPOWYCH

Hubert BARTOSZ-BECHOWSKI^a,
Grzegorz ROSIŃSKI^b,
Danuta LOMBARSKA-ŚLIWIŃSKA^a,
Wiesław SOBÓTKA^a i Danuta KONOPIŃSKA^a

^a Instytut Chemii, Uniwersytet Wrocławski;

^b Zakład Fizjologii Zwierząt, Uniwersytet A.Mickiewicza, Poznań;

^c Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa

Opisane w roku 1989, wydzielone z mózgu owadów, neuropeptydy regulujące biosyntezę hormonów juvenilnych (JH) w ciałach przyległych (corpora allata) to: allatotropina (Mas-JHR) (I) z *Manduca sexta* stymulująca wydzielanie JH-I oraz allatostatyny (Dip-JHS-I, -II -III i -IV) (IIa-IId) z *Diploptera punctata* hamujące biosyntezę JH-II. Posiadają one następujące sekwencje aminokwasowe: G-F-K-D-V-E-M-M-T-A-R-G-F-amid (I) A-P-S-G-A-Q-R-L-Y-G-F-G-L-amid (IIa), G-D-G-R-L-Y-A-F-G-L-amid (IIb), G-G-S-L-Y-S-F-G-L-amid (IIc) i D-R-L-Y-S-F-G-L-amid (IId).

Syntezę peptydów I i IIa oraz C-terminalnych pentapeptydowych fragmentów neuropeptydów IIb i IIc o strukturze Y-X-F-G-L-amidu (X=A lub S) zrealizowano metodą Merrifielda. Otrzymane peptydy wykazały aktywność biologiczną w testach in vitro opisanych w literaturze. W badaniach in vivo przeprowadzonych na larwach mącznika młynarka (*Tenebrio molitor*) nie zaobserwowano znaczących efektów zaburzania metamorfozy.

S-3 P-32

REDUKCJA TRIMETOKSYBENZENÓW METALAMI ALKALICZNYMI W ROZPUSZCZALNIKACH APROTYCZNYCH

Alina T. DUBIS, Jacek W. MORZYCKI,
Janusz POPLAWSKI
Instytut Chemii, Filia Uniwersytetu Warszawskiego
w Białymstoku, ALPiśniewskiego 11/4, 15-443 Białystok

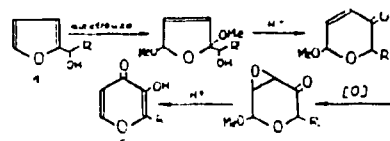
Zbadano przebieg redukcji trimetoksybenzenów metalami alkalicznymi w rozpuszczalnikach aprotycznych w różnych temperaturach z dodatkiem lub bez n-butanolu jako donora protonu. 1,2,3- i 1,2,4-Trimetoksybenzeny ulegają w warunkach redukcji (K-benzen lub Na-toluen) selektywnej demetoksylacji z dużą wydajnością do odpowiednio 1,3- lub 1,4-dimetoksybenzenów. W tych samych warunkach 1,3,5-trimetoksybenzen nie ulega reakcji. Wydaje się, że obecność grupy metoksylowej w położeniu orto jest niezbędna w przebiegu demetoksylacji. Reakcją konkurencyjną jest powstawanie dimetoksyfenolu w wyniku rozpadu alkil-tien. W redukcji 1,2,3-trimetoksybenzeny sodem w rozpuszczalnikach węglowodorowych tworzą się również znaczne ilości dimetoksytoluenu i zaproponowano mechanizm jego powstawania. Stwierdzono, że kierunek reakcji i jej szybkość zależy w dużym stopniu od rodzaju użytego metalu alkalicznego. Wpływ rozpuszczalnika aprotycznego (np. benzen, toluen, izooktan) wydaje się mniej istotny. Ważny natomiast jest dodatek donora protonu, który pozwala znacznie zwiększyć wydajność procesu demetoksylacji poprzez zahamowanie reakcji ubocznych. Reakcja z litem w etyloaminie prowadziła do redukcji pierścienia aromatycznego (redukcja Bircha).

S-3 P-34

SYNTEZA MALTOLU I ETYLOMALTOLU

Krzysztof ŚMIGIELSKI, Józef GÓRA, Józef KULA
Instytut Podstaw Chemii Żywności
Politechnika Łódzka

Opracowano syntezę - według podanego schematu - maltolu i etylomaltolu



Pierwszy etap wykonano metodą elektrochemicznego metoksylowania 2-(1-hydroksyalkil)furanu (ok. 90%). Następnie, otrzymane dimetoksy pochodne poddano izomeryzacji w środowisku kwaśnym (ok. 100%, zgłoszenie patentowe). Kolejne etapy są znane i opisane w literaturze. Wydajność całego przejścia 1-5 wynosi ok. 65%.

S-3 P-35

WITAMINA C JAKO REDUKTOR KOMPLEKSÓW
METALL KINETYKA I MECHANIZMB.BANAŚ, R.GROBELNY, J.MROZIŃSKI
Instytut Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Kwas askorbinowy, znany jako witamina C, jest aktywnym czynnikiem redukującym w wielu procesach chemicznych i biologicznych, w których zazwyczaj jest utleniany do kwasu dehydroaskorbinowego.

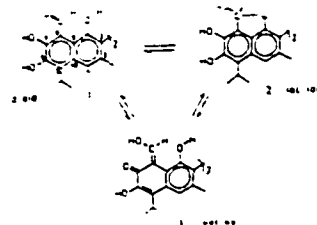
Metodą zatrzymywanego przepływu (stopped flow) zbadano kinetykę redukcji chromu(VI) oraz niektórych jedno i wielordzeniowych kompleksów rutenu(III) i rutenu(IV) kwasem askorbinowym w roztworach wodnych i alkoholowych. Reakcje przebiegały pierwszorzędowo w odniesieniu do stężenia każdego z utleniaczy oraz pierwszorzędowo w odniesieniu do całkowitego stężenia kwasu askorbinowego. Wykazano, że w zależności od natury utleniacza oraz kwasowości środowiska reakcji aktywną formą reduktora mogą być niezdysocjowane cząsteczki kwasu askorbinowego H_2A , jony HA^- lub jony A^{2-} .

Zaproponowano mechanizmy reakcji i przedyskutowano je, uwzględniając potencjały oksydacyjno-redukcyjne badanych kompleksów oraz układów: H_2A/H_2A^+ , HA^-/HA , A^{2-}/A^- .

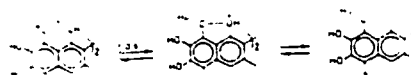
S-3 P-36

KINETYKA REAKCJI TAUTOMERYZACJI
GOSSYPOŁU W DMSOJarosław ROZWADOWSKI, Grzegorz SCHROEDER
Bronisław MARCINIĄK
Wydział Chemii UAM, 60-780 Poznań, Grunwaldzka 6

Gossypol (1,1', 6,6', 7,7'-heksahydroksy-5,5'-diizopropyl-3,3'-dimetylo-2,2'-binaftalen-8,8'-dikarboaldehyd) jest naturalnym produktem występującym w bawełnie w trzech symetrycznych tautomerycznych formach.



Zbadano kinetykę reakcji tautomeryzacji gossypolu w DMSO. Wyznaczono stałe szybkości oraz parametry aktywacji tego procesu. Zaproponowano następujący mechanizm tautomeryzacji



S-3 P-37

IZOMERYZACJA ESTRU ARYLOGLICYDOWEGO
- PÓŁPRODUKTU W SYNTEZIE DILTIAZEMUKamil EKSANOW, Jolanta DĄBROWSKA,
Iwona MALINOWSKA
Instytut Farmaceutyczny, Warszawa

Metylowy lub etylowy ester kwasu 2,3-epoksy-3-/4-metoksyfenilo/propionowego, zwany estrem arioglicydowym, jest jednym z półproduktów w syntezie diltiazemu - nowoczesnego leku krążeniowego.

Analityka estru arioglicydowego sprawiała poważne trudności, gdy próbowano go oznaczać metodami miareczkowymi, w których wykorzystuje się reakcje przyłączenia chlorowcowodorów do pierścienia oksiranowego. W odniesieniu do badanego estru uzyskiwano zawsze zaniżone wyniki. W celu wyjaśnienia tego zjawiska zastosowano metodę chromatografii gazowej sprzęgniętej ze spektrometrią masową /GC-MS/.

Stwierdzono, że w reakcji z chlorowodorem oprócz oczekiwanych chlorohydrin powstaje izomer estru arioglicydowego, a ponieważ wykluczono w tym miejscu izomeryzację cis-trans, w grę może wchodzić izomeryzacja do pochodnej karbonylowej. Wyjaśnia to nieprzydatność metod miareczkowych prowadzonych w środowisku kwaśnym do oznaczania związków typu badanego epoksydu i sugeruje zastosowanie metody rozdzielczej, np. chromatografii gazowej.

S-3 P-38

BADANIA NAD SYNTEZĄ
γ-GLUTAMYLOWINYLOGLICYNKrystyna MIDURA-NOWACZEK,
Anna SIEMIENIUK, Janusz POPLAWSKI
Instytut Chemii, Uniwersytet Warszawski
Filia w Białymstoku

γ-Glutamylodipeptydy są związkami naturalnymi o różnorodnym, często nie do końca wyjaśnionym działaniu. Przekształcenie substancji biologicznie czynnej w γ-glutamylpochodną daje związek nieaktywny, który swą aktywność odzyskuje dopiero w docelowym organie po hydrolizie przez γ-glutamylotranspeptydazę.

Winyloglicyna jest inhibitorem samobójczym enzymów przekształcających aminokwasy. Jako najprostszy aminokwas zawierający wiązanie podwójne w położeniu β-γ należy do grupy potencjalnych antybiotyków i toksyn. Ze względu na fakt, że w literaturze niewiele jest danych dotyczących syntezy peptydów zawierających aminokwasy nienasycone podjęto próbę znalezienia optymalnych warunków syntezy L-γ-glutamyl-L-winyloglicyny. Badania nasze wykazały, że możliwe jest tworzenie wiązania γ-peptydowego między odpowiednimi pochodnymi kwasu L-glutaminowego i L-winyloglicyny. Podstawowym ograniczeniem w wyborze sposobu sprzęgania jest fakt, że podczas tej reakcji nie można stosować zasady organicznej. Obecność jej powoduje przebieg reakcji w niepożądanym kierunku i zanik obecności wiązania podwójnego w położeniu β-γ.

S-3 P-39

GLIKOZYDY KUMARYNOWE - IZOLACJA
I OZNACZANIES.KAWKA¹, B.BUSZEWSKI², T.WOLSKI¹¹ Katedra i Zakład Farmakognozji
z Pracownią Technologiczną AM w Lublinie² Zakład Fizyki Chemicznej i Fizykochemicznych Metod
Rozdzielania UMCS w Lublinie

Przeprowadzono badania nad izolacją glikozydów kumarynowych - eskuliny i fraksyny z wyciągów roślinnych i preparatów farmaceutycznych. Izolację prowadzono metodą „solid phase extraction” (SPE) na wypełnieniach z chemicznie związaną fazą (RP). Oczyszczone próbki analizowano techniką HPLC-RP z zastosowaniem „tłumienia jonowego” w celu poprawienia selektywności rozdzielania. Wykonano optymalizację warunków izolacji i oznaczania glikozydów kumarynowych z ekstraktów roślinnych metodą SPE. Najlepszymi wypełnieniami w metodzie SPE są sorbenty ze związaną fazą typu RP. Odzysk eskuliny i fraksyny wynosił > 90% przy jednoczesnym całkowitym usunięciu substancji balastowych. Analiza chromatograficzna oczyszczonych próbek dała powtarzalne wyniki.

Opracowana metoda analizy zapewnia dobrą selektywność rozdzielania badanych związków w krótkim czasie i może mieć zastosowanie do analizy leków i surowców lekarskich.

S-3 P-40

ROŚLINNE PREPARATY O DZIAŁANIU
PRZECIWGRIZYBOWYMT.WOLSKI¹, Z.GLIŃSKI², K.WAWRZKIEWICZ³,
S.KAWKA¹¹ Katedra i Zakład Farmakognozji

z Pracownią Technologiczną AM w Lublinie

² Katedra i Klinika Epizootologii Wydział Weterynarii AR
w Lublinie³ Katedra Mikrobiologii Wydz. Wet. AR w Lublinie

Kumaryny i ich pochodne wykazują wysoką aktywność biologiczną. Interesującą właściwością furanokumaryn występujących w roślinach jest ich działanie hamujące i bójcze w stosunku do niektórych gatunków grzybów patogennych u ludzi i zwierząt. Furanokumaryny zawarte w owocach arcydzięgla lekarskiego (*Archangelica officinalis Hoffm.*) są aktywne w stosunku do szczepów *Candida albicans* i *Aspergillus* sp. izolowanych z przypadków chorobowych u ludzi i zwierząt. Wyciągi te działają także statycznie i bójczo na grzyby wywołujące choroby pszczoł. Nasilenie aktywności przeciwgrzybowej jest uzależnione od składu jakościowego furanokumaryn oraz proporcji ilościowych pomiędzy poszczególnymi składnikami występującymi w preparatach.

Istotną rolę w aktywności przeciwgrzybowej wykazuje imperatoryna.

S-3 P-41

BADANIA NAD WYKORZYSTANIEM WYTŁOKÓW
Z NASION WIESIOŁKAT.WOLSKI¹, P.HAŃCZAKOWSKI²,
J.STRZETELSKI², W.KOROL³¹ Katedra i Zakład Farmakognozji
z Pracownią Technologiczną AM w Lublinie² Instytut Zootechniki w Krakowie³ Centralne Laboratorium Przem. Paszowego w Lublinie

Jak wynika ze składu chemicznego, nasiona wiesiołka są surowcem olejowym o wysokiej zawartości białka. Wydaje się więc celowe zbadanie przydatności wytlóków z tych nasion jako paszy w żywieniu zwierząt gospodarskich. Do badań użyto wytlóków z przemysłowego tłoczenia oleju z nasion wiesiołka w firmie „Agropharm”. Wykonano analizę chemiczną określającą zawartość % podstawowych składników pokarmowych: sucha masa 93,5; białko 21,9; tłuszcz 9,4; włókno 23,6; popiół 7,7. Skład aminokwasowy białka (w g/16 g N): Asp 7,86; Thr 2,76; Ser 5,22; Glu 19,94; Pro 3,40; Gly 6,95; Ala 3,90; Val 4,72; Ile 3,21; Leu 6,46; Tyr 2,33; Phe 4,33; His 2,14; Lys 1,90; Arg 9,52; Cys 2,43; Met 4,72; Trp 0,86. Skład mineralny (w mg/kg s.m.): Ca 1420; Mg 485; K 425; P 415; Fe 35; Zn 7,2; Cu 1,2; Mn 0,8. Wyznaczono skład procentowy kwasów tłuszczowych zawartych w oleju: C_{12:0} 0,2; C_{14:0} 0,21; C_{16:0} 7,96; C_{16:1} 0,15; C_{18:0} 2,12; C_{18:1} 6,99; C_{18:2} 71,80; C_{18:3} 8,84; C_{18:3} 0,28; C_{20:0} 0,39; C_{20:1} 0,20; pozostałe 0,85. Z czynników antyżywnościowych oznaczono taniny: 9,3%. Określono wartość biologiczną i strawność wytlóków na szczurach.

S-3 P-42

BIOLOGICZNIE AKTYWNE FOSFOGLICERYNIANY

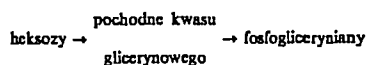
Lucjan JERZYKIEWICZ

Instytut Chemii, Uniwersytet Wrocławski

ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Przedmiotem badań były: 1. syntezy: 2-fosfoglicerynianu, 3-fosfoglicerynianu, 2,3-difosfoglicerynianu (kluczowych produktów fotosyntezy i glikolizy); 2. przeprowadzenie otrzymanych związków w sole o różnym stopniu uprotonowania; 3. analiza rentgenograficzna krystalicznych produktów.

W wyniku badań porównawczych nad metodami syntezy stwierdzono, że pod względem preparatywnym dogodny jest następujący sposób:



Analiza rentgenograficzna pozwoliła na określenie różnic w budowie fosfoglicerynianów w zależności od rodzaju pochodnej i sposobu krystalizacji.

Dane dotyczące syntezy otrzymanych połączeń oraz ich budowy zostaną przedstawione.

Badania finansowano z grantu 1012/S/IC/92/6.

S-3 P-43

CHARAKTERYSTYKA FRAKCJI POLISACHARYDOWEJ W COMARUM PA-LUSTRE L.

Teresa ŻUCHOWSKA
*Akademia Medyczna w Białymstoku,
Zakład Farmakognozji*

W poszukiwaniu substancji biologicznych o działaniu immunostymulującym z ziela i kłączy siedmiopalcznika błotnego z rodziny Różowatych wyizolowano polisacharydy (0.55% suchej masy surowca).

Otrzymano 6 oczyszczonych frakcji cukrowych. Ustalono skład chemiczny po hydrolizie kwaśnej metodą chromatografii bibułowej (PC) i cienkowarstwowej (TLC). Wykazano obecność glukozy, mannozy, arabinozy, rybozy, kwasów uronowych i heksozamin.

Masa cząsteczkowa wydzielonych polisacharydów wahała się od $13-37.4 \times 10^3$ D.

S-3 P-44

OPTIMALIZACJA ROZDZIAŁÓW CIENKOWARSTWOWYCH WALEPOTRIATÓW (VALERIANA-EPOKSY-TRIESTRÓW) Z WYKORZYSTANIEM PARAMETRU SELEKTYWNOŚCI ROZDZIAŁÓW

J.ZIENKO, M.ANTOSZCZYSZYN
Katedra Technologii Organicznej Politechniki Szczecińskiej

W badaniach chodziło o opracowanie rozdziału frakcji walepotriatów (cyklopentapiran jako układ podstawowy) składającej się z waltratu, dihydrowaltratu, acetoksywaltratu, izowaleroksywaltratu i ich oznaczanie ilościowe w korzeniu kozłka lekarskiego i preparatach uzyskiwanych z niego. W celu umożliwienia oszacowania jakości ich rozdziału wyprowadzono funkcję selektywności F_s , uniwersalną, niezależną od rodzaju związku, wyrażającą porównanie metodą odchylenia kwadratowego uzyskanego rozdziału z zakładanym rozdziałem optymalnym. Dla wyprowadzenia F_s przyjęto kilka założeń:

- przez chromatograficzny rozdział rozumiano równomierne rozłożenie plam na chromatogramie,
- arbitralnie przyjęto $R_f = 0,05$ jako dolną granicę GD i wartości $0,85 R_f$ jako granicę górną GG rozmycia pasm na chromatogramie.
- za graniczny nieoptymalny rozdział uważano sytuację, gdy wszystkie plamy będą na stracie albo w czole chromatogramu, lub też odpowiednio na GD lub GG.

S-3 P-45

OZNACZANIE FRAKCJI WALEPOTRIATÓW W KORZENIU I PREPARATACH OTRZYMANYCH Z KORZENIA KOZŁKA LEKARSKIEGO

J.ZIENKO, M.ANTOSZCZYSZYN
*Katedra Technologii Organicznej
Politechniki Szczecińskiej*

Klasyczne preparaty galenowe, takie jak ekstrakty, intrakty, tinktury, prawdopodobnie nie zawierają frakcji walepotriatów, co jest spowodowane ich dużą nietrwałością. Głównymi składnikami preparatów galenowych są seskwiterpeny cyklopentanowe takie jak: walerenal, kwas walerenowy, kwas acetylowalerenowy. Opracowano metodę ekstrakcji kwasu walerenowego z korzenia kozłka lekarskiego lub preparatu. Oznaczanie kwasu walerenowego prowadzono chromatografią HPLC metodą odwróconych faz (reverse phase). Przeprowadzono badanie wpływu składu rozpuszczalników fazy ruchomej na retencję. Opracowana metoda, w przypadku braku czystych substancji wzorcowych, pozwala na ilościowe oznaczenie zawartości kwasu walerenowego i walerenu w badanych preparatach. W przypadku stosowania do detekcji detektora UV ocenę ilościową przeprowadzono w oparciu o pik difenylu, którego roztwór wzorcowy stosowano jako standard wewnętrzny.

S-3 P-46

EKSTRAKCYJA SUROWCÓW ROŚLINNYCH POD- I NADKRYTYCZNYM DWUTLENKIEM WĘGLA. OTRZYMYWANIE PÓLPRODUKTÓW DLA PRZEMYSŁU FARMACEUTYCZNEGO I SPOŻYWCZEGO

Ryszard PEŁOŃSKI, Jacek KWIATKOWSKI,
Małgorzata JAROSZ, Zygmunt LISICKI
*Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa
ul. Rydygiera 8*

Różnorodne surowce roślinne takie jak: pieprz czarny, kminek, goździki, szyszki chmielowe, kwiat rumianku, szalwia, nasiona marchwii poddano ekstrakcji pod- i nadkrytycznym dwutlenkiem węgla w zakresie temperatur od 20 do 40°C i pod ciśnieniem od 80 do 200 bar. Badano wpływ ciśnienia, temperatury oraz dodatku etanolu do dwutlenku węgla na wydajność ekstrakcji. Otrzymane ekstrakty porównano z ekstraktami otrzymanymi metodami klasycznymi (destylacja z parą wodną, ekstrakcja Soxhleta).

Wydajności ekstrakcji były porównywalne lub wyższe od wydajności uzyskanych metodami klasycznymi.

S-3 P-47

EKSTRAKTY GARBNIKOWE W SYNTEZIE I MODYFIKACJI KLEJÓW DO DREWNA

Włodzimierz PRĄDZYŃSKI, Stanisław PROSZYK
Wydział Technologii Drewna AR w Poznaniu

Celem pracy była ocena możliwości użycia proszkowego ekstraktu garbnikowego otrzymanego z kory drewna świerkowego (*Picea excelsa* L.) w aspekcie częściowej substitucji fenolu w syntezie termoutwardzalnych klejowych żywic fenolowych typu rezolowego oraz ograniczenia poziomu emisji formaldehydu z utwardzonych klejów mocznikowych.

W świetle rezultatów przeprowadzonych badań i przyjętych kryteriów ich oceny sformulowano następujące wnioski:
- Spoiny klejowe uzyskane z żywicy kondensowanej przy udziale ekstraktu garbnikowego charakteryzują się wysoką wytrzymałością na ścinanie wynoszącą dla próbek wykonanych według DIN 53 254 w próbach na sucho 12 MPa oraz odpornością na 96 h moczenie próbek w wodzie o temperaturze 20°C na poziomie 10 MPa spełniając wymagania testu B₃ według DIN 68 602. Spoiny nie wykazywały odporności na gotowanie próbek w wodzie.

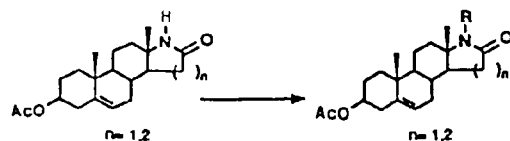
- Ekstrakt garbnikowy spełnia aktywną rolę w procesie termicznego utwardzania klejowych żywic mocznikowych wpływając na obniżenie poziomu emisji formaldehydu z utwardzonych kondensatów. Przy 8% dodatku ekstraktu do uwzględnionej w badaniach żywicy stwierdzono w układzie relatywnym przeszło 20% obniżenie emisji formaldehydu z utwardzonej próbki kleju.

S-3 P-49

N-ALKILOWANIE 17-AZASTEROIDÓW

Zenon ŁOTOWSKI, Jacek W. MORZYCKI
Instytut Chemii, Filia Uniwersytetu Warszawskiego
w Białymstoku

W czasie prowadzenia prac nad syntezą 17-azasteroidów posiadających łańcuch boczny pojawił się problem alkiłowania przy atomie azotu w 17-azalaktamach:



Ze względu na znaczne zatłoczenie steryczne alkiłowanie anionu laktamu halogenkami alkiłowymi zachodzi z trudnością i wysokie wydajności produktu otrzymano tylko w przypadku pierwszorzędowych jodków. Mniej wymagające przestrzennie okazały się reakcje addycji anionu laktamu do układów sprzężonych. Zbadano przebieg stereochemiczny tych procesów.

S-3 P-48

SYNTEZA NITRYLI Z POZOSTAŁOŚCI PO DESTYLACJI NATURALNYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH

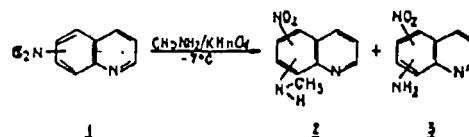
WJERZYKIEWICZ, J. JERZYKIEWICZ,
M.KOZUPA, W.MISIURNY
Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Kędzierzyn-Koźle

Dokonano oceny przydatności krajowych pozostałości po destylacji naturalnych kwasów tłuszczowych w aspekcie ich wykorzystania jako surowca w syntezie nityli. Przeprowadzono badania nad syntezą nityli z pozostałości po destylacji kwasów metodą ciągłą. Badania wykazały, że wydajność nityli zależy głównie od ilości zawartych w pozostałości: kwasów, mono-, di- i triglicerydów. Proces wymaga zastosowania dodecylobenzenosulfonianu cynku jako katalizatora. Celem sprawnego rozdzielenia substancji smolistej i uzyskania wysokich, powyżej 90% wydajności nityli w temperaturze wyparki 260°C należy stosować obciążenie 100g/dm³ wypełnienia wyparki/h, nadmiar molowy amoniaku do glicerydów 1:1.

S-3 P-50

AMINOWANIE NITROCHINOLIN ROZTWOREM KMnO₄ W CIEKŁEJ METYLOAMINIE

Marian WOŹNIAK, Maria GRZEGOŹEK
Instytut Chemii i Technologii Organicznej,
Politechnika Krakowska



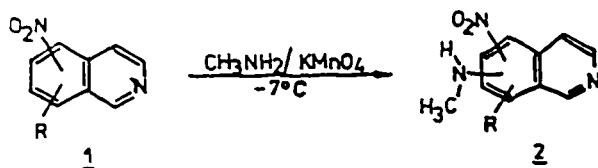
NO₂ = 2,3,4,5,6,7 i 8 ; 5,7 ; 6,8

Nitrochinoliny (1) dehydroaminowano roztworem KMnO₄ w ciekłej metyloaminie. Otrzymano mieszaniny mono- i di-N-metyloaminonitrochinolin (2) oraz aminonitrochinolin (3). W przypadku 5,7 i 6,8-dinitrochinolin, wykazano powstanie przejściowych kowalencyjnych 8- i 5-N-metyloamino-δ-adduktów.

S-3 P-51

AMINOWANIE NITROIZOCHINOLIN ROZTWOREM
 KMnO_4 W CIEKŁEJ METYLOAMINIE

Marian WOŹNIAK, Krystyna NOWAK
Instytut Chemii i Technologii Organicznej,
Politechnika Krakowska



$\text{NO}_2 = 5,8; 5,7; 5(\text{N-tlenek})$; $\text{R} = 5\text{-i } 8\text{-Cl, } 3\text{-CH}_3$

Nitroizochinoliny (1) oraz ich chloro i metylo pochodne dehydroaminowano roztworem KMnO_4 w ciekłej metyloaminie. Otrzymano mieszaniny mono- i di-N-metyloaminonitroizochinolin (2). W przypadku 5,7- dinitroizochinolin uchwyciono produkt przejściowy reakcji, kowalenty 8-N-metyloamino- δ -addukt.

SEKCJA IV
CHEMIA LEKÓW
I ZWIĄZKÓW TOKSYCZNYCH

SEKCJA 4

CHEMIA LEKÓW I ZWIĄZKÓW TOKSYCZNYCH

Przewodniczący: Prof.dr hab. Janina MONIUSZKO-JAKONIUK

Sekretarz : mgr Elżbieta WOŁYNIEC

Miejsce obrad sekcji: Collegium Universum, ul. Mickiewicza 2c

Czwartek 10 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa - przewodniczący : Prof. dr hab. Sabina ZOMMER-URBAŃSKA

sekretarz: dr Barbara STARCZEWSKA

10⁰⁰ - Otwarcie obrad

Referat sekcyjny

10⁰⁰ - 10⁴⁵ R- 1 A.P.MAZUREK
Metody modelowania struktur leków

Komunikaty

- 11⁰⁰ - 11¹⁰ K- 1 G.GRYNKIEWICZ
Konsekwencje chiralności leków syntetycznych .
- 11¹⁵ - 11²⁵ K- 2 M.H.PALUCHOWSKA, M.J.MOKROSZ, P.BARTYZEL, S.MISZTAŁ
Synteza i struktura układów tetrahydrodiazabicyklo [m.n.o]alkano[2,1-a]- β -karboliny
- 11³⁰ - 11⁴⁰ K- 3 M.J.MOKROSZ, M.T.CEGLA, J.L.MOKROSZ
Stereoselektywność wiązania 3-podstawionych pochodnych tetrahydro- β -karboliny do receptorów 5-HT_{1A}
- 11⁴⁵ - 11⁵⁵ K- 4 J.BOKSA, J.L.MOKROSZ
Heksahydropirazyno [1,2-a] indol jako związek modelowy w badaniach powinowactwa do receptorów 5-HT_{1A}
- 12⁰⁰ - 12¹⁰ K- 5 M.KORABIK, Z.MALARSKI, J.MROZIŃSKI, J.WAJCHT, Z.ZBORUCKI
Wpływ rozpuszczalnika na stabilność intra- i inter- molekularnych wiązań wodorowych w Piroxocamie
- 12¹⁵ - 12²⁵ K- 6 W.J.SURGA, M.Z.WIŚNIEWSKI
Termiczne i strukturalne własności związków kompleksowych 2-merkaptio-1-metyloimidazolu (thiamazolu) z Pt (II) i Pd (II)
- 12³⁰ - 12⁴⁰ K- 7 B.GOLANKIEWICZ, T.OSTROWSKI
Synteza i właściwości fluoryzujących pochodnych acyklowiru i gancyklowiru.
- 12⁴⁵ - 12⁵⁵ K- 8 A.KUTNER, H.FITAK, A.SOSNOWSKA
Reticalciferole. Badania nad nową grupą syntetycznych witamin o potencjalnym działaniu antyproliferacyjnym.

Sesja plakatowa

Przewodniczący: Prof.dr hab.Helena PUZANOWSKA-TARASIEWICZ

Miejsce sesji: Collegium Universum, ul. Mickiewicza 2c

godz. 9⁰⁰ - 12¹⁵ - 13¹⁵

- P- 1 **A.RYKOWSKI, W.PUCKO**
Synteza analogów pyrakrydonu
- P- 2 **J.NAWROT-MODRANKA**
Nowa synteza pochodnych tetrazafosfacyny
- P- 3 **T.WACHAL, E.FRONCKIEWICZ, M.GLICE**
Carbocysteina - lek o działaniu mukolitycznym.
- P- 4 **J.PIECHACZEK, M.GLICE**
Ekonomiczna metoda syntezy odpowiednika preparatu Gemfibrozil
- P- 5 **J.PIECHACZEK, M.GLICE**
Badania nad ekonomiczną technologią wytwarzania preparatów Fenbendazol i Oxfendazol.
- P- 6 **H.GRABOWSKA, Z.WĘGLIŃSKI**
Otrzymywanie 2-hydroksy-5-metylopirydyny na drodze katalitycznej alkilacji 2-hydroksypirydyny metanolem.
- P- 7 **H.KSYCIŃSKA, Z.CHILMONCZYK, J.CYBULSKI, W.SZELEJEWSKI**
Zastosowanie wysokosprawnej chromatografii cieczowej do kontroli analitycznej syntez farmaceutycznych.
- P- 8 **R.MODZELEWSKI, W.SZELEJEWSKI**
Katalityczne procesy N-alkilowania
- P- 9 **M.MAZGAJSKA, K.KRAJEWSKI, A.ZAWORSKA, Z.CHILMONCZYK, J.CYBULSKI, W.SZELEJEWSKI**
Badania reakcji acylowania w syntezie Disodium Cromoglycate i Nedocromil Sodium
- P-10 **A.ZAWORSKA, K.KRAJEWSKI, Z.CHILMONCZYK, J.CYBULSKI, W.SZELEJEWSKI**
Nowa metoda otrzymywania Piribedilu - leku dopaminergicznego.
- P-11 **E.WYRZYKIEWICZ, D.PRUKAŁA**
Nowe N-acyloaminokarbonylo podstawione hydrazony aldehydów aromatycznych
- P-12 **M.GRUNWALD-WYSPIAŃSKA, D.PRUKAŁA, E.WYRZYKIEWICZ**
Wiązanie wodorowe w przeciwdrobnoustrojowych (E)-N-stilbenylooksyalkilo karbonylo podstawionych aminokwasach i ich pochodnych.
- P-13 **E.WYRZYKIEWICZ, W.PRUKAŁA**
Widma ¹³C NMR przeciwdrobnoustrojowych N-podstawionych halogenków γ-stilbazoliowych.
- P-14 **E.WOŁYŃIEC, H.PUZANOWSKA-TARASIEWICZ, B.BRZOZOWSKA**
Spektrofotometryczne oznaczanie chlorowodoru tiorydazyny metodą przepływową z wstrzykiwaniem próbki.

- P-15 **LHORYL, J.DĘBSKI**
Znaczenie fumaranu żelazawego w chemii leków.
- P-16 **EBRZEZOWSKA, J.DMOCHOWSKA-GLADYSZ, T.KOLEK, E.NOBIŁEC**
Metabolizm estrów testosteronu w kulturach grzybów *Absidia coerulea*, *Acremonium roseum*, *Aphanocladium album* i *Rhodotorula mucilaginosa*.
- P-17 **HKRUSZEWSKA, T. USZYCKA-HORAWA**
Enzymatyczna hydroliza estrów steroidowych.
- P-18 **KSADLIK**
Trójetylołów, dwuetylołów i ołów jonowy jako produkty przemian czteroetyliku ołowiu w organizmie człowieka.
- P-19 **MCIEŚLAK-GOLONKA, KSZYBA, JURBAN**
Własności fizykochemiczne i aktywność mutagenna związków Cr (VI) .
- P-20 **KSADLIK, K.KOBYLECKA, E.CZERWIŃSKI**
Poziom fluorków w kościach ludzkich.
- P-21 **SZOMMER-URBAŃSKA, EBULSKA, MKUKLIŃSKI**
Badanie zawartości bizmutu w surowicy krwi, mózgu nerkach królika po podaniu Ventrisolu i jego odpowiednika zagranicznego.
- P-22 **BŻUROWSKA, JOCHOCKI, E.ZYNER, JMROZIŃSKI**
Synteza, magnetyzm i spektroskopia kompleksów niektórych jonów metali d-elektronowych z aktywnym biologicznie ligandem 2-pmpe.
- P-23 **SZOMMER-URBAŃSKA, P.WOJCIECH**
Oznaczenie pozostałości chlorowcopochodnych węglowodorów w etanolowym ekstrakcie propolisu (EEP).
- P-24 **WSTELMASZUK**
Organoleptyczna ocena jakości wody zanieczyszczonej związkami toksycznymi.
- P-25 **WSTELMASZUK**
Adsorpcja z wód trujących sabotażowo-dywersyjnych.
- P-26 **WSTELMASZUK**
Skażenia wód powierzchniowych w efekcie awarii, katastrof i akcji terrorystycznych.

Sesja popołudniowa- przewodniczący: Prof. dr hab. Janina GRONOWSKA
sekretarz: dr Wiesława MISIUK

Referat sekcyjny

- 15⁰⁰ - 15³⁰ R- 2 **W.ZIELIŃSKI, M.MAZIK**
Badania nad syntezą 1,3-diazyn

Komunikaty

- 15⁴⁵ - 15⁵⁵ K- 9 **W.ZIELIŃSKI, M.E.A. ZAKI**
Synteza zespolonych 2-heterocyklobenzimidoli (ang.)
- 16⁰⁰ - 16¹⁰ K-10 **J.GRONOWSKA, A.KALINOWSKA**
Synteza oraz badania 3,3-diaryloftalidów z kwasu 3-(4-metylobenzoilo) benzoosowego i m-krezolu

16 ¹⁵ - 16 ²⁵	K-11	K.BIELAWSKI, J.BOLTRYK, A.RÓŻAŃSKI Otrzymanie nowych analogów werukaryny E.
16 ³⁰ - 16 ⁴⁰	K-12	A.KUTNER, M.CHODYŃSKI, S.J.HALKES, J.BRUGMAN Synteza homologów 25-hydroksycholecalciferolu.
16 ⁴⁵ - 16 ⁵⁵	K-13	K.DZIERZBICKA, D.SOSNOWSKA, A.MKOŁDZIEJCZYK, A.MYŚLIWSKI Aktywność przeciwnowotworowa niektórych akrydynowych pochodnych muramylodipeptydów.
17 ⁰⁰ - 17 ¹⁰	K-14	J.MAŚLIŃSKA-SOLICH, Z.CZUBA, W.KRÓL, S.SCHELLER Przeciwnowotworowe działanie niektórych syntetycznych polianionów z grupy kopolimerów bezwodnika maleinowego.
17 ¹⁵ - 17 ²⁵	K-15	J.BORYSKI, B.GOLANKIEWICZ Synteza Gancyklowiru z guanozyny metodą transpurynacji.
17 ³⁰ - 17 ⁴⁰	K-16	A.MAŚLANKIEWICZ, L.SKRYPEK, P.CIEPLIŃSKI, S.GŁĄB N ¹ -(4-podstawione-3-chinolinylsulfonylo)-sulfanilamidy.
17 ⁴⁵ - 17 ⁵⁵	K-17	E.BUDZISZ, K.KOSTKA Synteza i reakcje biologicznie aktywnych 9,10-dihydropirolu [3,4-b][1,4]benzoksazepin.

Piątek 11 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa - przewodniczący: Prof. dr hab. Grzegorz GRYNKIEWICZ
sekretarz: dr Andrzej KUTNER

Referat sekcyjny

10 ¹⁵ - 10 ⁴⁵	R- 3	W.SZELEJEWSKI Postępy w lekach układu krążenia.

Komunikaty

11 ⁰⁰ - 11 ¹⁰	K-18	R.GLINKA, K.WALCZYŃSKI Synteza nowych pochodnych izochinoliny jako potencjalnych β -blokerów.
11 ¹⁵ - 11 ²⁵	K-19	U.LIPNICKA, Z.MACHOŃ Synteza pochodnych izotiazolopirymidyny.
11 ³⁰ - 11 ⁴⁰	K-20	J.MAŚLIŃSKA-SOLICH, W.KRÓL, Z.CZUBA, S.SCHELLER Immunotropowe działanie niektórych kopolimerów bezwodnika maleinowego.
11 ⁴⁵ - 11 ⁵⁵	K-21	J.SZEMRAJ, M.PIETRZENIEWICZ, D.WILMAŃSKA, Z.TOŁWIŃSKA Wpływ proflawiny i jej 2,7-dialkilo pochodnych na wczesny etap transkrypcji.
12 ⁰⁰ - 12 ¹⁰	K-22	E.WYRZYKIEWICZ, Z.NOWAKOWSKA, B.KĘDZIA Nowe przeciwdrobnoustrojowe (E)-azachalkonylotiouracyle.
12 ¹⁵ - 12 ²⁵	K-23	M.J.MAŚLANKIEWICZ, B.KOŹBIAŁ Synteza 5,8-dimetyloizochinoliny.
12 ³⁰ - 12 ⁴⁰	K-24	M.NIEMYJSKA, K.JANCEWICZ, A.Z.WESOŁOWSKA Synteza 1-hydroksy-2-azetydynonów z soli Dane i oksymów aldehydów aromatycznych.

- 12⁴⁵ - 12⁵⁵ K-25 D. PŁACHTA
Synteza 1-(1-adamantylo)-2-4-(2-chloropirymidynylo)-1,2,3,4-tetrahydroizochinoliny.

Sesja popołudniowa - przewodniczący: Prof. dr hab. Marian WOŹNIAK
sekretarz: dr Maria NIEMYJSKA

Referat sekcyjny

- 15⁰⁰ - 15⁴⁵ R- 4 LSKULSKI
Zastosowanie związków jodu na wyższych stopniach utlenienia w syntezach leków i półproduktów farmaceutycznych.

Komunikaty

- 16⁰⁰ - 16¹⁰ K-26 A. BARANOWSKI, LSKULSKI
C-acylowanie grupy azometinowej w aromatycznych o-podstawionych aldoksymach.
- 16¹⁵ - 16²⁵ K-27 M. DROZDOWSKA
Reakcje (1S,2S)-1-amino-2-fenyl-1,3-propandiolu z chlorkiem p-toluenosulfonowym.
- 16³⁰ - 16⁴⁰ K-28 M. DWORNICZAK, M. PRZYBYŚZEWSKA
Badania reakcji tetrachlorobenzochinonu z imidazolem w acetonitrylu.
- 16⁴⁵ - 16⁵⁵ K-29 W. RDZANEK, T. USZYCKA-HORAWA, H. KRUSZEWSKA
Nośniki do immobilizacji komórek i enzymów.
- 17⁰⁰ - 17¹⁵ K-30 K. TURSKI, M. DRAMIŃSKI
Izomeryzacja 3N-allylo-2-tiouracyli.
- 17¹⁵ - 17²⁵ K-31 W. MISIUK, M. TARASIEWICZ
Oznaczanie perazyny i dietazyny w preparatach farmaceutycznych.
- 17³⁰ - 17⁴⁰ K-32 A. GRUDNIEWSKA, B. STARCZEWSKA, H. PUZANOWSKA-TARASIEWICZ
Spektrofotometryczne oznaczanie pochodnych fenotiazyny w preparatach farmaceutycznych
- 17⁴⁵ - 17⁵⁵ K-33 J. KARPIŃSKA, H. PUZANOWSKA-TARASIEWICZ
Katalityczne oznaczanie śladowych ilości jonów żelaza (II) przy użyciu reakcji chlorowodorek tiurydazyny - nadtlenek wodoru.

S-4 R-1

METODY MODELOWANIA STRUKTUR LEKÓW

Aleksander P. MAZUREK
Instytut Leków, Warszawa

Analiza zależności między strukturą a działaniem leku jest obecnie jednym z podstawowych zagadnień współczesnej farmakologii molekularnej. Makroskopowe efekty reakcji organizmu na podany lek nie dostarczają informacji na temat mechanizmu działania leku na poziomie molekularnym, mimo że mogą niejednokrotnie sugerować możliwe punkty uchwytu. Badania biochemiczne, prowadzone z lekami znakowanymi, pozwalają na określenie rozmieszczenia leku w organizmie, a także ilościowe oszacowanie stałych równowagi reakcji wiązania z odpowiednimi receptorami, a zatem niosą istotną informację związaną z rozpoznawaniem leku przez organizm. Badanie mechanizmu działania leku na poziomie molekularnym stało się ostatnio możliwe dzięki zastosowaniu metod farmakologii kwantowej. Metody te bazują na osiągnięciach chemii kwantowej i pozwalają na wgląd w mechanizmy aktywacji receptorów, spowodowanej oddziaływaniem z lekiem, które to oddziaływanie traktowane jest na gruncie ogólnej teorii oddziaływań międzymolekularnych. Czynniki determinujące działanie leku mogą być zatem wyrażone poprzez właściwości określające reaktywność cząsteczek, jak na przykład molekularny potencjał elektrostatyczny, polaryzowalność, podatność na przyłączenie protonu, etc.

Właściwości te można wyznaczyć znając funkcję falową opisującą stan elektronów w badanej cząsteczce lub układzie cząsteczek. Obliczone w ten sposób indeksy reaktywności mogą następnie być użyte w celu zrozumienia i wyjaśnienia mechanizmów, które powodują, że lek jest nie tylko rozpoznawany przez receptor, ale również aktywuje receptor, co z kolei wyzwala odpowiedź biologiczną.

S-4 R-1

Farmakologia kwantowa stwarza zatem możliwość uzyskania informacji wiążących strukturę leku z jego aktywnością biologiczną.

Rozwój tej dziedziny stworzył podwaliny rozwoju badania zależności między strukturą i aktywnością (Structure Activity Relations-SAR) związków chemicznych. W połączeniu z modelowaniem molekularnym stanowi potężne narzędzie służące odkrywaniu nowych leków.

Przykładem mogą być m.in. związki stosowane w chorobie wrzodowej (H_2 -antagoniści histaminy oraz leki przeciwłukowe pochodne serotoniny). Stosując metody chemii kwantowej udaje się również modelować mechanizmy toksycznego działania związków, które potencjalnie można wykorzystać jako związki kancerostatyczne. Na przykład pochodne kwasu akrylowego w wyniku reakcji addycji Michaela prowadzą do zaburzenia struktury kwasów nukleinowych. Mechanistyczne modele oddziaływania leków lub substancji toksycznych mogą być przedstawione przy użyciu najnowszych technik komputerowych pozwalających na ich wizualizację i dalszą analizę.

S-4 R-2

BADANIA NAD SYNTEZĄ 1,3-DIAZYN

Wojciech ZIELIŃSKI i Monika MAZIK
Instytut Chemii i Technologii Organicznej
Politechniki Śląskiej, 44-101 Gliwice

1,3-diazyny występują w organizmach żywych w wielu centrach istotnych dla metabolizmu. Dlatego zainteresowanie syntezą tej grupy związków jest bardzo duże, a w wielu syntetycznych pochodnych stwierdzono działanie biologiczne i związki te znalazły zastosowanie jako leki, leki weterynaryjne i pestycydy. Związki te w przeważającej ilości posiadają grupy aminowe w położeniu 2 lub 2 i 4. Celem prowadzonych badań jest opracowanie nowej, ogólnej metody syntezy 1,3-diazyn, szczególnie pirymidyn i chinazolin oraz ich analogów podstawionych grupami aminowymi. Metoda syntezy oparta jest na reakcji związków N-winyloimidolowych z nukleofilami zawierającymi azot związany wiązaniem potrójnym z węglem (nityryle, cyjanamid i jego pochodne).

Związki N-winyloimidolowe, w otrzymaniu których w ostatnich latach dał się zauważyć znaczny postęp, zawierają układ 2-azabutadienowy i w związku z tym można było się spodziewać, że reakcja z ugrupowaniem $-C\equiv N$ będzie przebiegać jako typowa reakcja termicznej cykloadycji. Jednakże badania reakcji związków N-winyloimidolowych szczególnie z cyjanamidem pozwoliły na wyodrębnienie liniowego produktu pośredniego, który dopiero w drugim etapie cyklizował do odpowiedniej 1,3-diazyny.

Obliczenie metodą MNDO efektywnych ładunków atomowych w substratach i produkcie pośrednim pozwoliło na stwierdzenie, że pierwszym etapem reakcji jest heterolityczne rozzerwanie wiązania $C-N$ w wyjściowych związkach N-winyloimidolowych i atak azotu nityrylowego na utworzony kation N-winyloiminokarbeniowy. Zamknięcie pierścienia 1,3-diazynowego jako drugiego etapu procesu jest uzależnione od efektów elektronowych i przestrzennych ugrupowań obecnych w liniowym produkcie pośrednim.

W referacie omówione zostaną warunki prowadzenia procesu, zakres stosowności metody oraz wpływ efektów elektronowych i przestrzennych na wydajność 1,3-diazyn, a także charakter i zakres reakcji ubocznych.

S-4 R-3

POSTĘPY W LEKACH UKŁADU KRĄŻENIA

Wiesław SZELEJEWSKI
Instytut Farmaceutyczny, Warszawa

Choroby układu krążenia są obecnie w Polsce najpoważniejszym problemem medycznym. W r. 1990 aż 52,4% zgonów spowodowane było chorobami układu krążenia, a 19,0% zgonów spowodowane było nowotworami. W chorobie nadciśnieniowej Polska plasuje się „w czołowiec” światowej (np. 28,4% mężczyzn ma ciśnienie skurczowe >159 i rozkurczowe >94 i nie leczy się; zaledwie 1,7% mężczyzn przy pomocy leków kontroluje $RR < 160/95$). Równie niepojące są statystyki dotyczące choroby niedokrwiennej serca, arytmii i zawałów.

Rynek leków układu krążenia stanowi na świecie i w Polsce ok. 15% całego rynku leków, przy czym w Polsce dla najpoważniejszych pozycji obserwuje się stały wzrost sprzedaży.

Omówiono najważniejsze nowe uruchomienia leków układu krążenia, przygotowane przez Instytut Farmaceutyczny, m.in. blokery kanału wapniowego-nifedypinę, nitrendypinę, nimodypinę, inhibitory ACE-enalapril, lizinopril, diltiazem, leki antiarytmiczne-mexiletine i propafenon, leki p/nadciśnieniowe-„Normatens” i metyldopę. Przedstawiono także nowości opracowane przez „Polię”.

Przedyskutowano nowości farmaceutyczne z rynku światowego, a także kierunki poszukiwań nowych leków oryginalnych. Przedstawiono na tym tle skutki wprowadzenia w Polsce tzw. patentu produktowego na farmaceutyki.

S-4 R-4

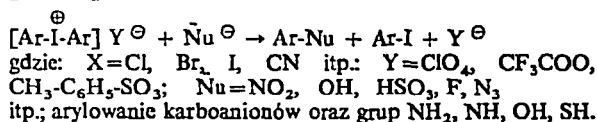
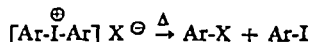
ZASTOSOWANIE ZWIĄZKÓW JODU NA WYŻSZYCH STOPNIACH UTLENIEŃ W SYNTEZACH LEKÓW I PÓLPRODUKTÓW FARMACEUTYCZNYCH

Lech SKULSKI

Katedra i Zakład Chemii Organicznej,
Akademia Medyczna w Warszawie

W roku 1894 otrzymano pierwszą sól diarylojodoniową. Od roku 1960 obserwuje się niezwykle szybki postęp w dziedzinie syntez i różnorodnych reakcji związków jodu na wyższym stopniu utlenienia. Istnieje bogata literatura patentowa n.t. bezpośrednich zastosowań wielu soli diarylojodoniowych i ich heteroaromatycznych analogów. Zostały użyte jako fotoinicjatory polimeryzacji. Wiele z nich wykazuje aktywność przeciwbakteryjną, przeciugrzybiczą i antypleśniową; są używane do zaprawiania ziarna, jako środki ochrony roślin lub dodatki do pasz. Przykładowo: chlorek p-chlorofenilo/2-tienilojodoniowy „Tiodonium Chloride” niszczy szereg bakterii, grzybów i pleśni przy stężeniach 1÷5 ppm, wykazując jednocześnie wartości $LD_{50} > 4000$ mg/kg wagi ciała ssaków.

Związki typu $Ar-ICl_2$ i $Ar-IF_2$ są stosowane do chlorowania i fluorowania związków organicznych. Związki $Ar-I/OAc_2$ służą jako utleniacze w reakcjach bezpośredniego jodowania i bromowania, a w wielu innych przypadkach są konkurencyjne względem Pb/OAc_4 i innych utleniaczy. Symetryczne sole diarylojodoniowe służą do wydajnego ARYLOWANIA:



S-4 K-1

KONSEKWENCJE CHIRALNOŚCI LEKÓW
SYNTETYCZNYCH

Grzegorz GRYNKIEWICZ

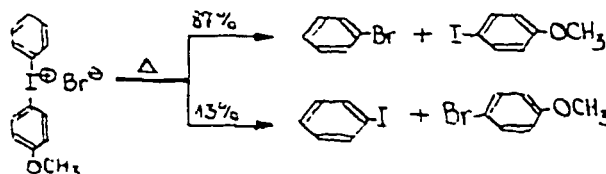
Instytut Farmaceutyczny, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Chiralne leki syntetyczne stosowane są najczęściej w postaci mieszanin racemicznych, mimo że powinowactwo enancjomerów do chiralnego bioreceptora jest z definicji różne. Zastosowanie nowoczesnych technik analitycznych do farmakologii klinicznej umożliwiło określenie dystrybucji składników racematu na poszczególnych etapach biotransformacji. W wielu przypadkach wykazano wyraźne różnice indeksu terapeutycznego enancjomerów, ale znaleziono także przykłady skomplikowanych interakcji farmakodynamicznych pomiędzy składnikami racematu.

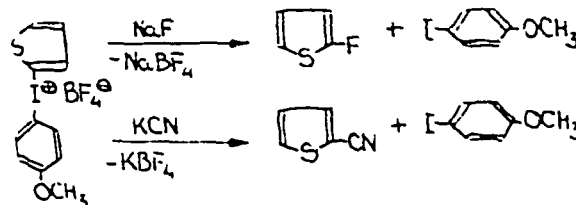
Legislacje krajów przodujących w produkcji leków zmierzają do wprowadzenia obowiązku szczegółowych badań stereoizomerów na etapie oceny przedklinicznej, co znacznie ograniczy liczbę rejestrowanych w przyszłości racematów. Oznacza to konieczność dokonania zwrotu w strategii projektowania leków oraz syntezy farmaceutycznej, co wiąże się ze znacznym podniesieniem kosztów na badania, a w dalszej kolejności na inwestycje i produkcję w przemyśle farmaceutycznym. Można przewidywać, że oprócz ogólnej metodologii syntezy organicznej szczególnie ważne okażą się badania skoncentrowane na problematyce syntonów chiralnych, przemian enancjoselektywnych i katalizy asymetrycznej.

S-4 R-4

Dla soli niesymetrycznych obserwuje się znaczną REGIO-SELEKTYWNOŚĆ, np.

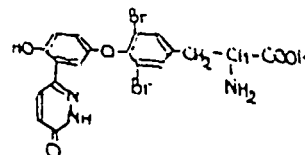


Otwiera to szerokie możliwości wydajnych syntez różnych pochodnych heterocyklicznych, np.



/główne produkty/

Przykładem mistrzowskiego wykorzystania różnych reakcji związków organicznych jodu na wyższym stopniu utlenienia jest siedmioetapowa synteza związku SK&FL-94901 wykazującego selektywną aktywność tyromimetyczną:



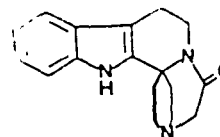
D.M.B. Hickley,
et al., J.Chem.Soc.,
Perkin Trans. I, 3103
/1988/ /cf. also the
preceding paper for
the alternate route/.

S-4 K-2

SYNTEZA I STRUKTURA UKŁADÓW
TETRAHYDRODIAZABICYKLO[m.n.o]
ALKANO[2,1-a]-β-KARBOLINY

Maria H. PALUCHOWSKA,
Maria J. MOKROSZ, Piotr BARTYZEL,
Stanisław MISZTAŁ
Zakład Chemii Organicznej,
Instytut Farmakologii PAN, Kraków

Kontynuując badania nad związkami o potencjalnym działaniu na ośrodkowy układ nerwowy otrzymano szereg nowych, modelowych systemów tetrahydrodiazabicyklo-[m.n.o]-alkano[2,1-a]-β-karboliny.



Związek 1 oraz jego analogi ($m = 2, 3$; $n = 2, 3$; $o = 1, 2$) otrzymano w wyniku czteroetapowej syntezy izolując produkty na poszczególnych etapach z wydajnościami w granicach 43 – 97%.

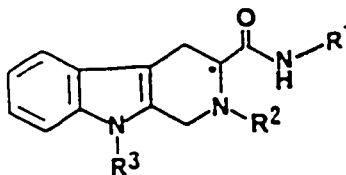
Strukturę otrzymanych połączeń potwierdzono analizą elementarną i wysokorozdzielczymi widmami ^1H i ^{13}C NMR.

S-4 K-3

**STEREOSELEKTYWNOŚĆ WIĄZANIA
3-PODSTAWIONYCH POCHODNYCH
TETRAHYDRO- β -KARBOLINY DO RECEPTORÓW
5-HT_{1A}**

Maria J. MOKROSZ, Marek T. CEGŁA,
Jerzy L. MOKROSZ
Zakład Chemii Organicznej,
Instytut Farmakologii PAN, Kraków

Analizowano wpływ konfiguracji asymetrycznego atomu C-3 w amidach kwasu 1,2,3,4-tetrahydro- β -karbolino-3-karboksylowego na ich powinowactwo do receptorów serotoninowych typu 5-HT_{1A} i 5-HT₂.



W przypadku niektórych pochodnych ($R^1 =$ cykloheksyl; $R^2 = R^3 = H$) stwierdzono występowanie silnej stereoselektywności oddziaływania z receptorami 5-HT_{1A}. I tak, enancjomer R wymienionej pochodnej wykazuje ok. 120 razy większe powinowactwo do receptorów 5-HT_{1A} niż enancjomer S, przy braku znaczącej stereoselektywności oddziaływania z receptorami 5-HT₂.

S-4 K-5

**WPLYW ROZPUSSZCZALNIKA NA STABILNOŚĆ
INTRA- I INTERMOLEKULARNYCH WIĄZAŃ
WODOROWYCH W PIROXICAMIE**

M. KORABIK*, Z. MALARSKI*, J. MROZIŃSKI*,
J. WAJCHT**, Z. ZBORUCKI**

* Instytut Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

** Jeleniogórskie Zakłady Farmaceutyczne POIFA

Piroxicam (4-hydroxy-2-metylo-N-2-pirydylo-2H-1,2-benzotiazyno-3-karboksyamido-1,1-ditlenek) jest lekiem przeciwzapalnym, wykazującym również działanie przeciwbólowe, przeciwgorączkowe i antyreumatyczne.

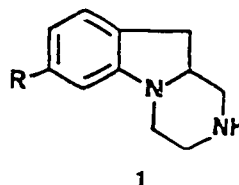
Substancja ta występuje w dwóch odmianach polimorficznych α i β . Zbadano wpływ charakteru rozpuszczalnika (benzen, toluen, 1,2-dichloroetan, dioxan, THF, etanol, propanol, chloroform, acetonitryl) na krystalizację obu form. Na podstawie widm IR określono wpływ intra- i intermolekularnych wiązań wodorowych, występujących w roztworze, na krystalizację form α i β piroxicamu.

S-4 K-4

**HEKSAHYDROPIRAZYNOL[1,2-a]INDOL JAKO
ZWIĄZEK MODELOWY W BADANIACH
POWINOWACTWA DO RECEPTORÓW 5-HT_{1A}**

Jan BOKSA, Jerzy L. MOKROSZ
Zakład Chemii Organicznej,
Instytut Farmakologii PAN, Kraków

Z dotychczasowych badań wynika, że wzajemne ułożenie pierścieni w 1-arylopiperazynach może odgrywać istotną rolę w tworzeniu kompleksów aktywnych z receptorami serotoninowymi typu 5-HT_{1A}.



R = H, Cl

W wyniku trzyetapowej syntezy otrzymano modelowe połączenia o wzorze 1, w których pierścienie benzenowy i piperazynowy są ułożone względem siebie koplarnie lub ortogonalnie.

W komunikacie dyskutuje się wpływ struktury poszczególnych izomerów na ich powinowactwo do receptorów 5-HT_{1A} i 5-HT₂.

S-4 K-6

**TERMICZNE I STRUKTURALNE WŁASNOŚCI
ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH
2-MERKAPTO-1-METYLOIMIDAZOLU
(THIAMAZOLU) Z Pt(II) I Pd(II)**

Wiesław J. SURGA, Marek Z. WIŚNIEWSKI
Instytut Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej
w Kielcach, ul. Chęcińska 5, 25-020 KIELCE

Dotychczas stwierdzono, że niektóre kompleksy platynowców otrzymane w stanie stałym, a w szczególności połączenia Pt(II) i Pd(II) są skutecznymi środkami antynowotworowymi. Kompleks cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂] tzw. cis-platyna może spowodować zupełne cofnięcie się procesów nowotworowych. Wydawało się nam, że ciekawym obiektem badań mogą być kompleksy palladu(II) i platyny(II) z 2-merkaptio-1-metyloimidazolem (Thiamazolem, TMZ) związkiem stosowanym w leczeniu tarczycy. Otrzymano kompleksy o ogólnym wzorze: M(TMZ)_nX₂, gdzie M = Pd, Pt, X = Cl, Br, I lub SO₄, a n = 2 lub 4. Trwałość termiczną tych połączeń badano metodą derywatograficzną a parametry sieciowe wyznaczono z ich dyfraktogramów proszkowych.

S-4 K-7

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI FLUORYZUJĄCYCH
POCHODNYCH ACYKLOWIRU I GANCYKLOWIRU

Bożenna GOLANKIEWICZ i Tomasz OSTROWSKI
Instytut Chemii Bioorganicznej PAN
ul. Noskowskiego 12/14, 61-704 POZNAŃ

Acyklowir, 9-[(2-hydroksyetyloksy)metylo]-guanina **1a** i gancyklowir (DHPG), 9-[(1,3-dihydroksy-2-propoksy)metylo]guanina **1b** są znanymi i stosowanymi klinicznie środkami przeciwko herpetowirusom. Aktywność antywirusową wykazują także ich trójcykliczne analogi **2a** i **2b** czyli pochodne 1,N-2-eteno ($R^2 = H$, $R^3 = H$) a szczególnie 1,N-2-izopropeno ($R^2 = CH_3$, $R^3 = H$).

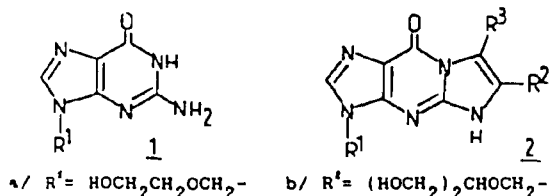
Uwzględniając zaobserwowaną uprzednio rolę podstawnika metylowego w dodatkowym pierścieniu tych związków (ok. 10-krotne zwiększenie aktywności) zaprojektowano i zsyntetyzowano nowe pochodne typu **2a** i **2b** gdzie:

$R^2 = C_6H_5$, $p-C_6H_4C_6H_4$, $p-BrC_6H_4$, $p-NO_2C_6H_4$,

oraz $C(CH_3)_3$; $R^3 = H$

lub gdzie: $R^2 = H$; $R^3 = CH_3$.

Niektóre z otrzymanych związków przejawiają czynność przeciwwirusową (HSV-1, HSV-2 oraz VZV) a równocześnie są fluoryzujące, co może mieć znaczenie w diagnostyce.



S-4 K-9

SYNTEZA ZESPOLONYCH
2-HETEROCYKLOBENZIMIDOLI

Wojciech ZIELIŃSKI i Magdi E.A. ZAKI
Instytut Chemii i Technologii Organicznej
Politechniki Śląskiej, 44-101 Gliwice

Pochodne benzimidazolu wykazują działanie antyrobacze, antygrzybowe oraz inne działania farmakologiczne. Z tego powodu synteza i badania biologicznej aktywności nowych pochodnych benzimidazolu są szeroko prowadzone. Dobrym prekursorem syntez nowych pochodnych benzimidazolu jest 2-cyjanometylobenzimidazol (**1**). W pierwszej fazie prowadziliśmy syntezę 1-N i 1'-C acylowych pochodnych **1** działając chlorkiem acetylu, chlorkiem chloroacetylu, chloromrówczanem etylu i ortomrówczanem trójetylowym oraz badając możliwość przemiany N-acylowych pochodnych w 1'-C pochodne. Następnie w reakcjach pochodnych acylowych **1** z hydrazyną, cyjanamidem i węglanem guanidyny otrzymywaliśmy odpowiednie pochodne zespolonych 2-heterocyklobenzimidazoli. W komunikacie zostaną omówione warunki oraz kierunki reakcji w zależności od budowy wyjściowych związków.

S-4 K-8

RETICALCIFEROLE. BADANIA NAD NOWĄ GRUPĄ
SYNTETYCZNYCH WITAMIN O POTENCJALNYM
DZIAŁANIU ANTYPROLIFERACYJNYM

A.KUTNER, H.FITAK i A.SOSNOWSKA
Instytut Farmaceutyczny, Rydygiera 8, Warszawa

W celu ustalenia istotnych elementów strukturalnych odpowiedzialnych za ekspresję własności biologicznych związków z grupy witamin D zaprojektowano struktury nowych analogów z tej grupy. Cechą wspólną budowy nowej generacji analogów jest zasadniczo uproszczony podstawowy szkielet węglowodorowy cholecalciferolu, przy zachowanym rozkładzie przestrzennym miejsc aktywnych wiązania analogu z receptorem witaminowym. Projekty struktur wybranych reticalciferoli poddano wstępnej procedurze optymalizacji i uzgodnienia, z wyjściowym cholecalciferolem, metodami modelowania molekularnego. Nazwę reticalciferoli lub ogólnie retiferoli dla nowej grupy analogów utworzono przez analogię do nazw znanych klas witamin. Synteza serii wybranych przedstawicieli nowej grupy analogów pozwoli na weryfikację hipotezy o istnieniu wyłącznie uwarunkowań biogenetycznych dla występowania szeregu elementów strukturalnych w cząsteczce cholecalciferoli.

Przedstawiono próby syntezy głównego przedstawiciela grupy reticalciferoli przy użyciu pochodnych retinolu i kilkuwęglowych fragmentów alifatycznych.

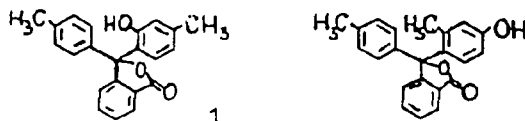
Badania własności antyproliferacyjnych reticalciferoli zostaną wykonane w systemach przesiewowych in vitro.

S-4 K-10

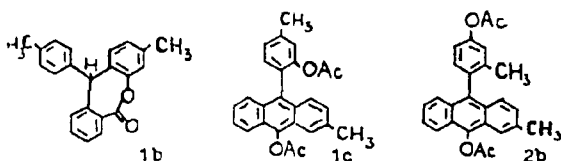
SYNTEZA ORAZ BADANIA 3,3-DIARYLOFTALIDÓW
Z KWASU 3-(4-METYLOBENZOILO)BENZOESOWEGO
I m-KREZOLU

Janina GRONOWSKA i Anna KALINOWSKA
Instytut Chemii Uniwersytetu M.Kopernika
87-100 Toruń

W wyniku kondensacji kwasu 2-(4-metylobenzoilo)benzoowego z m-krezołem wyodrębniono dwa nowe, izomeryczne 3,3-diaryloftalidy o następujących wzorach:



Budowę związków **1**, **2** udowodniono metodami fizykochemicznymi. Ftalidy **1**, **2** zredukowano do odpowiednich pochodnych kwasu 2-benzhydrylobenzoowego **1a**, **2a**, które następnie przeprowadzono w α -lakton kwasu **1a** (**1b**) oraz 9-acetoksy-2-metylo-10-aryloantraceny **1c** i **2b**.



Należy przypuszczać, że ftalidy **1**, **2** mogą wykazywać działanie fizjologiczne a pochodne antracenu **1c** i **2b** właściwości laserowe.

S-4 K-11

OTRZYMYWANIE NOWYCH ANALOGÓW
WERUKARYNY E

mgr inż. K.BIELAWSKI, mgr J.BOŁTRYK,
prof. dr hab. A.RÓŻAŃSKI
Zakład Chemii Organicznej Akademii Medycznej
w Białymstoku

Nowe pochodne werukaryny E, antybiotyku o aktywności cytostatycznej można uzyskać z dobrymi wydajnościami na drodze aminolizy estrów kwasu 4-acetylo-3,5-dimetylopirolo-2-karboksylowego diaminami alifatycznymi w obecności katalizatorów difunkcyjnych: 2-pirydonu i imidazolu. Szczególnie efektywne działanie kataliczne w reakcji aminolizy diaminami alifatycznymi wykazuje 2-pirydon. Uzyskane wyniki wskazują, że jest on dobrym katalizatorem reakcji silnie zasadowych amin z estrami. Bezpośrednie ogrzewanie estrów z etylenodiaminą, 1,3-propanodiaminą lub 1,4-butanodiaminą nie prowadzi do wyższej niż 10% wydajności pożądaných amidów. Zastosowanie 2-pirydonu podnosi wydajność reakcji do 75%. Imidazol prowadzi do 2,5-krotnego zwiększenia wydajności w porównaniu z reakcją bez katalizatora. Uzyskane związki hamują aktywność czynnika elongacyjnego EF-2 w procesie biosyntezy białka *in vitro*. Jeden z uzyskanych związków - chlorowodorek N-(2-aminoetylo)-4-acetylo-3,5-dimetylo-2-pirolokarboksyamidu wykazuje działanie onkostatyczne na raka wysiękowego Ehrlicha u myszy.

S-4 K-13

AKTYWNOŚĆ PRZECIWNOWOTWOROWA
NIEKTÓRYCH AKRYDYNOWYCH POCHODNYCH
MURAMYLODIPEPTYDÓW

Krystyna DZIERZBICKA,* Danuta SOSNOWSKA,**
Aleksander M.KOŁODZIEJCZYK,*
Andrzej MYŚLIWSKI.**
* Katedra Chemii Org., Wydział Chemiczny
Politechniki Gdańskiej, 80-952 Gdańsk
** Katedra i Zakład Histologii Akademii
Medycznej w Gdańsku

Syntetyczne muramyloidiptydy (MDP) wykazują szereg własności modulacyjnych komórek układu immunologicznego w warunkach *in vivo* i *in vitro*. Zsyntezowano szereg akrydynowych analogów MDP, otrzymanych w wyniku acylowania w pozycji 6 reszty cukrowej MDP karboksypochodnymi akrydyny lub akrydonu. Przeprowadzono badania *in vitro* wpływu następujących akrydynowych pochodnych MDP: MDP(L-Ala)C921, MDPC857, MDP(L-Ala)C401, MDP(L-Ala)C402 na zmianę cytotoxyczności komórek NK pochodzących z krwi obwodowej i śledziony chomików zdrowych oraz nosicieli guza Ab czerniaka Bomirskiego. Zauważono znaczny wzrost zdolności cytotoxycznych tych komórek w obecności wyżej wymienionych pochodnych. Zarówno sam muramyloidiptyd (MDP) jak i pochodne akrydyny czy akrydonu nie wykazały w tych badaniach aktywności przeciwnowotworowej.

S-4 K-12

SYNTEZA HOMOLOGÓW
25-HYDROKSYCHOLECALCIFEROLU

A.KUTNER i M.CHODYŃSKI
Instytut Farmaceutyczny, Rydygiera 8, Warszawa

S.J.HALKES i J.BRUGMAN
Solvay Duphar B.V., 1380 AA Weesp, Holland

W ramach programu badań nad analogami witamin D o własnościach antyproliferacyjnych i jednocześnie obniżonej głównej aktywności wapniowej opracowano nową metodę otrzymywania analogów witaminy D₂ i D₃. Struktury nowych analogów zaprojektowano również w celu uzyskania materiału doświadczalnego do weryfikacji hipotezy o ewentualnym udziale wiązania podwójnego w łańcuchu alkilowym w metabolizmie syntetycznych analogów witamin D. Opracowana metoda pozwala na otrzymanie analogów obu serii witamin (D₂ i D₃) z tych samych zaawansowanych półproduktów, tj. syntonu witaminowego w postaci 1,4-cykloaddktu fenylotriazolinodionu i prewitaminy D z grupą aldehydową przy C-22 oraz fragmentu łańcucha bocznego w formie sulfonu alkilowego. Główna część syntezy polega na reakcji Julia syntonu witaminowego z sulfonem alkilowym i kolejnej reakcji dehidroksy-desulfonylowania z utworzeniem analogu witaminy D₂ lub na rodnikowej dehidroksylacji otrzymanego C-22 alkoholu metodą Bartona, z utworzeniem analogu witaminy D₃. Wyizolowano po raz pierwszy wszystkie cztery diastereoizomeryczne β-hydroksoksulfony jako produkty reakcji Julia i określono konfigurację absolutną nowych centrów asymetrii metodą rezonansu magnetycznego.

S-4 K-14

PRZECIWNOWOTWOROWE DZIAŁANIE
NIEKTÓRYCH SYNTETYCZNYCH POLIANIONÓW
Z GRUPY KOPOLIMERÓW BEZWODNIKA
MALEINOWEGO

J.MAŚLIŃSKA-SOLICH *, Z.CZUBA, W.KRÓL,
St.SCHELLER
Instytut Fizykochemii i Technologii Polimerów
Politechniki Śląskiej *
I Katedra i Zakład Mikrobiologii Śl.Akademii
Medycznej w Zabrze

Kopolimery bezwodnika maleinowego (MA) należą do grupy syntetycznych związków wielkocząsteczkowych, charakteryzujących się m.in. działaniem antynowotworowym. W badaniach klinicznych znajdują się pochodne kopolimeru MA i eteru diwinylowego (MVE-2) oraz etylenu (Carbetimer). Ponieważ o reaktywności biologicznej tej grupy związków decyduje struktura drugiego komonomera w łańcuchu polimerowym, badania rozszerzono na polimery zawierające centrum chiralne, grupy hydrofobowe oraz ugrupowania heterocykliczne. Zsyntezowano nowe kopolimery MA, określono ich strukturę, masę cząsteczkową i rozrzut mas cząsteczkowych. Aktywność przeciwnowotworową oznaczano *in vivo* na modelu raka Ehrlicha (na myszach BALB/C), Melanomy B16 (na myszach B 57). Stwierdzono wyższą przeżywalność zwierząt traktowanych polianionami w stosunku do grupy kontrolnej.

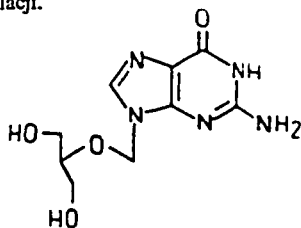
S-4 K-15

SYNTEZA GANCYKLOWIRU Z GUANOZYNY
METODĄ TRANSPURYNACJI

Jerzy BORYSKI i Bożenna GOLANKIEWICZ
Instytut Chemii Bioorganicznej PAN
ul. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań

Gancyklowir (DHPG), 9-[[1,3-dihydroksy-2-propoksy)metylo]guanina (DHPG) wykazuje najwyższą aktywność antywirusową *in vitro* z dotychczas poznanych acyklonukleozydów. Jest selektywnym inhibitorem wirusów typu herpes (HSV-1 i HSV-2) oraz cytomegalowirusa, towarzyszących zespołowi AIDS.

Prezentowane do tej pory literaturowe metody wieloetapowej syntezy gancyklowiru charakteryzują się niskimi wydajnościami sumarycznymi. W naszym laboratorium została opracowana nowa, stosunkowo prosta metoda otrzymywania tego związku z taniej i łatwo dostępnej guanozyny metodą transpurynacji. Metoda ta wykorzystuje jako blokady wyłącznic grupy acetylowe. Tworzący się w wyniku reakcji produkt uboczny, 7-podstawiony izomer gancyklowiru, może zostać przeprowadzony w pożądaną izomer 9 metodą termicznej transglikozytacji.



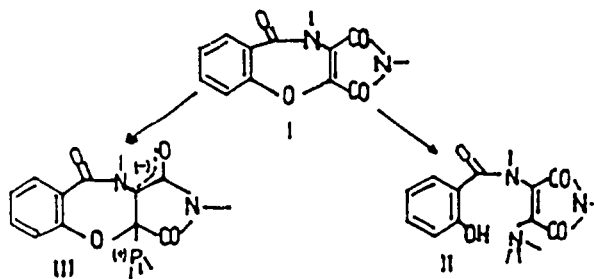
DHPG

S-4 K-17

SYNTEZA I REAKCJE BIOLOGICZNIE AKTYWNYCH
9,10-DIHYDROPIROLO[3,4-b][1,4]BENZOKSAZEPIN.

Elżbieta BUDZISZ, Krzysztof KOSTKA
Instytut Chemii Akademii Medycznej w Łodzi,
90-151 Łódź, ul. Muszyńskiego 1

W wyniku reakcji imidu kwasu dichloromaleinowego z N-podstawionymi amidami kwasu salicylowego otrzymuje się 9,10-dihydropirolo[3,4-b][1,4] benzoksazepiny (I), o aktywności biologicznej w obrębie centralnego układu nerwowego. W reakcjach z azotowymi i fosforowymi odczynnikami nukleofilowymi związki te tworzą pochodne typu enamin (II) i typu betain o prawdopodobnej strukturze (III).



Przedstawiona praca dotyczy badań nad zaproponowaną strukturą betainową (III).

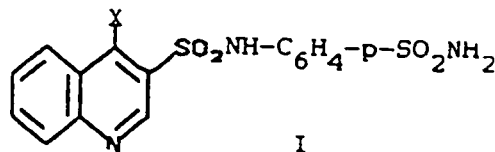
W wyniku reakcji związków I z fosforynem trimetylosililodietylowym otrzymano produkty typu soli wewnętrznych, które w wyniku dalszych przemian (H_2O , MeI , $HBr/AcOH$) udowodniły postulowaną przez nas strukturę.

S-4 K-16

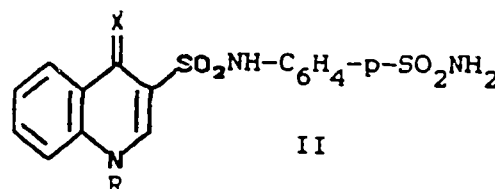
N¹-(4-PODSTAWIONE-3-CHINOLINYLOSULFONYLO)-
SULFANILAMIDY

A. MAŚLANKIEWICZ, L. SKRZYPEK,
P. CIEPLIŃSKI, S. GŁĄB^{a)}
Śląska Akademia Medyczna,
Katedra Chemii Organicznej
a) Katedra Mikrobiologii Farmaceutycznej
41-200 Sosnowiec, ul. Jagiellońska 4

Dwa typy związków tytułowych I i II otrzymano z 4-chloro-3-chinoliniosulfonanilidu, w tym związki I poprzez chlorosulfonowanie, aminowanie i wymianę podstawnika 4-chlorowego, a związki typu II poprzez N-alkilowanie w reakcjach z siarczanami dialkylowymi, a potem chlorosulfonowanie i aminowanie.



I



II

Oceniano aktywność przeciwdrobnoustrojową nowo otrzymanych związków wobec wybranych bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych.

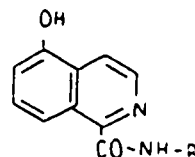
S-4 K-18

SYNTEZA NOWYCH POCHODNYCH IZOCHINOLINY
JAKO POTENCJALNYCH β -BLOKERÓW

Ryszard GLINKA, Krzysztof WALCZYŃSKI
Zakład Syntezy i Technologii Środków Leczniczych
Akademia Medyczna w Łodzi

Upřednio opisano zależność między strukturą a działaniem biologicznym w grupie pochodnych 1,2,3,4-tetrahydroizochinolono-4,6,8-triolu jako odpowiednich katechoamin. Tematem niniejszego doniesienia jest synteza nowych pochodnych amidów kwasu 5-hydroksyizochinolono-1-karboksylowego.

Wymienione wyżej związki otrzymano na drodze sześcietapeowej syntezy w oparciu o kwas izochinolono-5-sulfonowy.



W wyniku przeprowadzonych przemian otrzymano 6 nowych pochodnych izochinoliny, których budowę potwierdzono metodami spektralnymi i krystalograficznymi.

Związki te zostały przekazane do badań farmakologicznych w Instytucie Farmakologii Uniwersytetu w Pretorii w celu ustalenia ich aktywności biologicznej.

S-4 K-19

SYNTEZA POCHODNYCH
IZOTIAZOLO-
PIRYMIDYNY

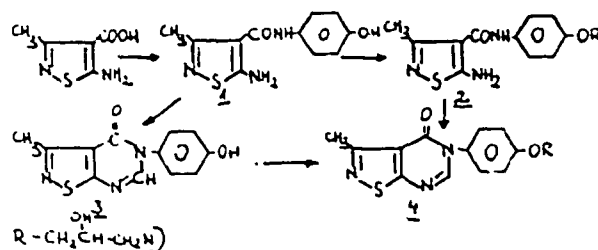
Urszula LIPNICKA, Zdzisław MACHOŃ

Katedra i Zakład Chemii Organicznej Wydziału Farmacji
Akademii Medycznej we Wrocławiu

Kontynuując poszukiwanie związków aktywnych biologicznie, wykorzystano dytychczasowe spostrzeżenia dotyczące aktywności leków na układ krążenia.

Postanowiono otrzymać nowe pochodne izotiazolopirymidyny podstawione w pozycji 5. Wykorzystując kwas 5-amino-3-metylo-4-izotiazolokarboksylowy, który w szeregu przemian dał p-hydroksyfenyloamid kwasu 5-amino-3-metylo-4-izotiazolokarboksylowego [1]. Ten ostatni traktowano 1-chloro-3-amino-2-propanolem uzyskując związek 2, który z kolei cyklizowano stosując ortomrówczan trietylu.

Drugą metodą było traktowanie wspomnianego związku 1 ortomrówczanem trietylu, a związek 3, traktowano odpowiednim chloroaminoalkoholem uzyskując żądany produkt 4. Budowę uzyskanych połączeń potwierdzono analizą elementarną i spektroskopową.



S-4 K-21

WPŁYW PROFLAWINY I JEJ 2,7-DIALKILOPOCHOD-
NYCH NA WCZESNY ETAP TRANSKRYPCJIJanusz SZEMRAJ*, Mariola PIETRZENIEWICZ,
Dorota WILMAŃSKA, Zofia TOŁWIŃSKAZakład Chemii Ogólnej, *I Zakład Biochemii,
Instytutu Fizjologii i Biochemii Akademii Medycznej
w Łodzi, ul. Lindleya 6, 90-131 Łódź

Wpływ proflawiny oraz jej 2,7-dialkilopochodnych (od metylo- do *tert*-butylo-) na całkowitą syntezę RNA *in vitro* oraz na tworzenie inicjującego dinukleotydu pppApU (w układzie DNA faga T7/RNA polimeraza *E.coli*) zależy od sposobu wiązania się związków z DNA.

Nieinterkalujące di-*tert*-butyloproflawina i di-izopropylproflawina wykazują znacznie niższy efekt hamujący, ale w obu reakcjach stężenie pochodnych konieczne do zahamowania syntezy w 50% są bardzo zbliżone.

Zbadano wpływ proflawiny i jej pochodnych na tworzenie się kompleksu otwartego DNA/RNA polimeraza (w układzie *tac* promotor pDR 540 - fragment 391 par zasad/RNA polimeraza *E.coli*).

W przypadku pochodnych interkalujących obserwowano silny efekt hamujący na tworzenie się kompleksu otwartego.

S-4 K-20

IMMUNOTROPOWE DZIAŁANIE NIEKTÓRYCH
KOPOLIMERÓW BEZWODNIKA MALEINOWEGO

Jolanta MAŚLIŃSKA-SOLICH*, Wojciech KRÓL,

Zenon CZUBA, Stanisław SCHELLER

Instytut Fizykochemii i Technologii Polimerów

Politechniki Śląskiej*

I Katedra i Zakład Mikrobiologii

Śl. Akademii Medycznej w Zabrze

Kopolimery bezwodnika maleinowego są syntetycznymi polianionami, które są interesujące ze względu na ich aktywność biologiczną i właściwości immunotropowe. Wykazują one między innymi działanie przeciwzapalne.

Zsyntezowano szereg związków w reakcji polimerizacji inicjowanej gamma promieniowaniem oraz inicjatorami rodnikowymi. Aktywność badanych związków mierzono oznaczając chemiluminescencję granulocytów obojętnożłonnych, które stymulowano *in vitro* octanem mirystynianu forbolu. Badaniom poddano 10 polimerów, które gasiły chemiluminescencję. Efekt ten można wiązać z przeciwdziałającymi właściwościami polianionów, które to potwierdzono w badaniach enzymatycznych.

Wydaje się, że o reaktywności biologicznej badanych związków decyduje chemiczny charakter drugiego komonomeru, jego własności hydrofilowo-hydrofobowe, a także wielkość masy cząsteczkowej i stopień polimolekularności polimeru.

S-4 K-22

NOWE PRZECIWDROBNOUSTROJOWE
(E)-AZACHALKONYLOTIOURACYLE

Elżbieta WYRZYKIEWICZ*,

Zdzisława NOWAKOWSKA*

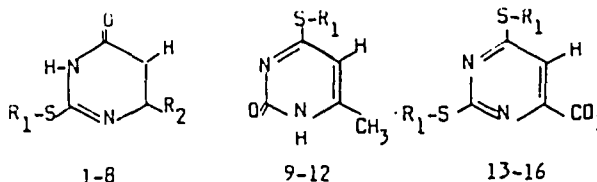
Bogdan KĘDZIA**

* Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań

** Instytut Roślin i Przetworów Zielarskich, Poznań

Struktura i własności fizykochemiczne, oraz biologiczne modyfikowanych siarkowych analogów zasad pirymidynowych komponentów kwasów nukleinowych, są od wielu lat przedmiotem szerokiego zainteresowania.

Niniejszy komunikat omawia syntezę, właściwości fizykochemiczne, oraz aktywność przeciwdrobnoustrojową 7 nowych bromoalkilotiouracyli, oraz 8 nowych (E)-azachalkonylotiouracyli.



$R_1 = \text{Br}-(\text{CH}_2)_9$; $\text{Br}-(\text{CH}_2)_{10}$; $(\text{E})-\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}-(\text{CH}_2)_9$;

$(\text{E})-\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}-(\text{CH}_2)_{10}$; $R_2 = \text{H}, \text{CH}_3$

Struktura uzyskanych połączeń została ustalona na podstawie analizy elementarnej i spektralnej (IR, ^1H NMR, UV/VIS, spektrometria masowa).

Oceniano aktywność przeciwdrobnoustrojową otrzymanych związków. Badania prowadzono metodą seryjnych rozcieńczeń w podłożach stałych przy użyciu 6 szczepów bakterii i 3 szczepów grzybów patogennych dla człowieka.

S-4 K-23

SYNTEZA 5,8-DIMETYLOIZOCHINOLINY

Maria J. MAŚLANKIEWICZ, Bogna KOŹBIAŁ
Uniwersytet Śląski, Katowice

Powszechnie znane jest bakteriobójcze i bakteriostatyczne działanie całej gamy różnorodnych pochodnych chinoliny. Wiele z nich posiada także właściwości przeciwnowotworowe.

Prowadząc badania nad siarkowymi pochodnymi chinoliny podjęliśmy próbę rozszerzenia ich na związki izochinoliny.

W pierwszym etapie przeprowadziliśmy syntezę 5,8-dimetyloizochinoliny.

Większość z opisanych dotychczas syntez układu izochinoliny polegała na cyklizacji odpowiednio zaaktywowanych pochodnych benzenu. Pomimo braku grupy aktywującej udało nam się przy wykorzystaniu metody Pomeranza-Fritsch'a otrzymać żądany związek.

Jego identyfikację przeprowadziliśmy w oparciu o wyniki analizy elementarnej oraz metodami spektroskopowymi (PMR, MS, IR, UV).

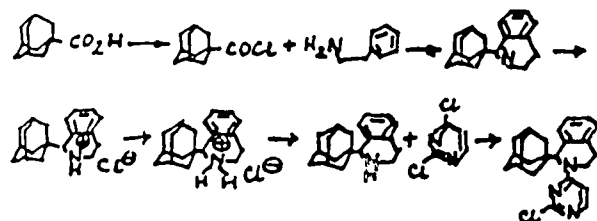
S-4 K-25

SYNTEZA 1-(1-ADAMANTYLO-(2- 4)-2-CHLOROPIRYMIDYNYLO)-1,2,3,4-TETRAHYDROIZOCHINOLINY

Dariusz PŁACHTA
Katedra i Zakład Chemii Organicznej
Akademii Medycznej w Warszawie

Poszukiwanie związków o potencjalnym działaniu biologicznym w grupie adamantanu, doprowadziły do podjęcia syntezy niektórych jego pochodnych heterocyklicznych, zawierających w cząsteczce m.in. resztę 1,2,3,4-tetrahydroizochinoliny podstawioną przy azocie ugrupowaniem 2-chloropirymidylowym.

Syntezę przeprowadzono wg schematu:



Tytułowy związek uzyskany w wyniku reakcji 1-(1-adamantylo)-3,4-dihydroizochinoliny z 2,4-dichloropirymidyną w warunkach testów biologicznych typu SOS chromotest wykazał znikomą genotoksyczność przy czym badania jego działania przeciwbakteryjnego są w toku.

S-4 K-24

SYNTEZA 1-HIDROKSY-2-AZETYDYNONÓW Z SOLI DANE I OKSYMÓW ALDEHYDÓW AROMATYCZNYCH

Maria NIEMYJSKA, Katarzyna JANCEWICZ,
Anna Zofia WESOŁOWSKA
Katedra i Zakład Chemii Organicznej
Akademii Medycznej w Warszawie

Pierścień azetydynowy występuje w układzie szeregu antybiotyków, takich jak np.: penicyliny i cefalosporyny. Jest on także podstawowym układem jednopierscieniowym antybiotyków β -laktamowych czyli monolaktamów. Oksamazyny (pochodne 1-hydroksy-2-azetydynonu) stanowią podgrupę monolaktamów.

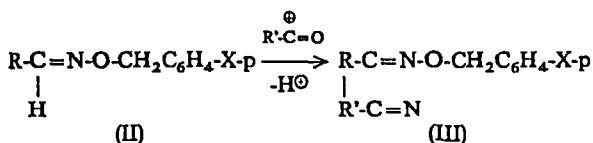
Do otrzymania odpowiednio podstawionych 1-hydroksy-2-azetydynonów wykorzystano metodę Bose'go i współpracowników. Polega ona na zastosowaniu do zamykania pierścienia β -laktamowego związków 1,3-dikarbonylowych i zasad Schiffa. Zamiast zasad Schiffa stosowano oksymy aldehydów aromatycznych (z podstawnikami I-szej i II-iej klasy) oraz heterocyklicznych.

S-4 K-26

C-ACYLOWANIE GRUPY AZOMETINOWEJ W AROMATYCZNYCH O-PODSTAWIONYCH ALDOKSYMACH

Andrzej BARANOWSKI, Lech SKULSKI
Katedra i Zakład Chemii Organicznej,
Akademia Medyczna w Warszawie

Podczas zamierzonych syntez biologicznie czynnych układów β -laktamowych zsyntezowano 18 C-acylowanych, O-podstawionych aldoksymów (III) przy użyciu nowo opracowanej metody:



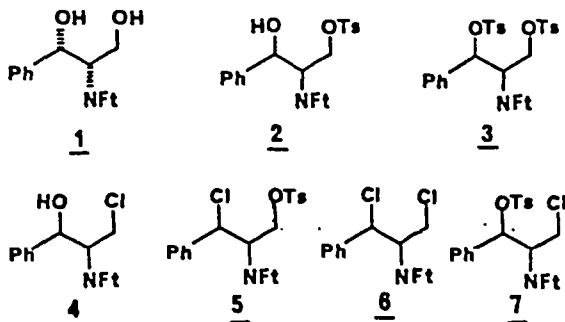
Aldehydy użyte do syntez aldoksymów (I), $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$, były: 2-tiofeno- i 2-furano-karboaldehydy oraz 4-metylo-, 4-metoksy- i 4-nitrobenzaldehydy. Kondensowano je z chlorkiem benzylu oraz 4-nitro- i 4-metylo-benzylu otrzymując związki (II). Otrzymano także dwie pochodne O-fenylowe przez arylowanie (I) za pomocą bromku difenylodoniowego. Otrzymane związki O-podstawione, po ich rozpuszczeniu w CH_2Cl_2 z dodatkiem $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, kondensowano z chlorkami: ftalimidooacetyl i 3,5-dinitrobenzoilu otrzymując związki (III) z wydajnościami 0-80%; wydajności te w istotny sposób zależą więc od budowy związków (II). Najlepsze wydajności otrzymano gdy $\text{R} = 2$ -tienyl i 2-furyl oraz gdy $\text{X} = \text{CH}_3$ i H. Chlorek ftalimidooacetyl jest lepszym odczynnikiem C-acylującym od chlorku 3,5-dinitrobenzoilu. Przedstawiono dwa prawdopodobne mechanizmy C-acylowania ($\text{S}_\text{E}1$ i/lub $\text{S}_\text{E}2$) i wyjaśniono wpływ podstawników R oraz różnych O-podstawionych grup na wydajność nowo odkrytej reakcji C-acylowania związków (II).

S-4 K-27

REAKCJE (1S,2S)-1-AMINO-2-FENYLO-1,3-PROPANDIOLU Z CHLORKIEM p-TOLUENOSULFONOWYM

Maria D. ROZWADOWSKA
Wydział Chemii, UAM, Poznań

W ramach utylizacji (1S,2S)-1-amino-2-fenyl-1,3-propandiolu, produktu odpadowego w syntezie chloromycetyny, przeprowadzono reakcję jego N-ftaloilowej pochodnej (1) z chlorem p-toluenosulfonowym w pirydynie. W zależności od temperatury i/lub czasu trwania reakcji uzyskano szereg pochodnych O-tosylowania i podstawienia chlorem (2 do 7).



Ft - ftaloil; Ts - p-SO₂C₆H₄CH₃

Przeprowadzono dokładną charakterystykę otrzymanych produktów oraz próby przekształcenia ich w S-amfetaminę oraz R-fenylalaninol.

S-4 K-29

NOŚNIKI DO IMMOBILIZACJI KOMÓREK I ENZYMÓW

Włodzimierz RDZANEK, Teresa USZYCKA-HORAWA
Hanna KRUSZEWSKA
Instytut Farmaceutyczny, Warszawa

Przeprowadzono badania nad opracowaniem metody immobilizacji całych komórek *Arthrobacter simplex* MG2232 w modyfikowanym żelu poliakryloamidowym oraz nad optymalizacją procesu mikrobiologicznej 1-dehydrogenacji pierścienia A w kortykoidach.

Wzorce próby biotransformacyjne przeprowadzono na 11 β ,17 α ,21-trihydroxy-4-pregnen-3,20-dionie (hydrokortyzon), z którego otrzymano 11 β ,17 α ,21-trihydroxy-pregna-1,4-dien-3,20-dion (prednizolon).

Otrzymano podłoże bardzo trwałe mechanicznie w postaci kulki o średnicy ca. 2,5 m na bazie poliakrylohydrazdu aplikowanego alginianem sodu i sieciowanego glioksalem. Przeprowadzone próby na przyżywalność bakterii podczas procesu immobilizacji wykazały wyraźnie, iż używane do tego celu polimery nie mają żadnego szkodliwego wpływu na ich morfologię.

Produkty reakcji izolowano z brzojki pofermentacyjnej na kolumnie z wypełnieniem ambersilowym XAD-2. Uzyskano w ten sposób prednizolon o dobrej czystości z wydajnością 85%.

S-4 K-28

BADANIA REAKCJI TETRACHLOROBENZOCHINONU Z IMIDAZOLEM W ACETONITRYLU

Mirosław DWORNICZAK,
Małgorzata PRZYBYSZEWSKA
Wydział Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza

W wyniku reakcji 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzochinonu (chloranilu) z imidazolem w środowisku takich rozpuszczalników jak benzen i acetonitryl powstaje produkt - 3,6-dichloro-2,5-diimidazolilo-1,4-benzochinon w postaci drobno-kryształicznej, dobrze rozpuszczalnej w wodzie. Nie stwierdzono powstawania na drodze reakcji anionorodnika chloranilu, jak również tworzenia kompleksów z przeniesieniem ładunku. Dla reakcji chloranilu z imidazolem w acetonitrylu przeprowadzono badania kinetyczne metodą spektrofotometryczną, mierząc spadek absorbancji chloranilu przy długości fali $\lambda_{max}=288$ nm.

Pomiary prowadzono przy zachowaniu warunków pseudopierwszorzędowych. Wyznaczono stałe szybkości reakcji w zakresie temperatur 10-40°C ($k=5.32 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ w $t=20^\circ\text{C}$).

Z zależności stałych szybkości od temperatury wyznaczono parametry aktywacji badanej reakcji:

$$\Delta H^\ddagger = 10.38 \text{ kcal} \times \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -33.47 \text{ cal} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

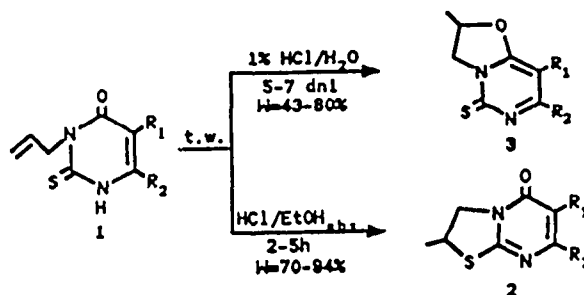
S-4 K-30

IZOMERYZACJA 3N-ALLILO-2-TIOURACYLI

Krzysztof TURSKI, Marcin DRAMIŃSKI
Zakład Chemii, Wojskowa Akademia Medyczna, Łódź

Upřednio donosiliśmy o opracowaniu efektywnej metody syntezy pochodnych tiazolo[3,2-a]pirymidyny 2 drogą izomeryzacji odpowiednich 3N-allylo-2-tiouracyli 1 prowadzonej za pomocą chlorowodoru w środowisku bezwodnego etanolu.

Kontynuując nasze badania stwierdziliśmy, iż reakcja izomeryzacji prowadzona za pomocą 1% HCl prowadzi do pochodnych oksazolo[1,2-c]pirymidyny 3, które izolowaliśmy z dobrą wydajnością 43-80%. Rozróżnienie izomerycznych



produktów 2 i 3 za pomocą widm ¹H-NMR jest praktycznie niemożliwe ze względu na znaczną zbieżność przesunięć chemicznych oraz multipletowości sygnałów pochodzących od poszczególnych protonów. Prawidłowość przypisania struktury związkowi 2 i 3 określiliśmy na podstawie analizy widm UV oraz ¹³C-NMR.

S-4 K-31

OZNACZANIE PERAZYNY I DIETAZYNY
W PREPARATACH FARMACEUTYCZNYCH

Wiesława MISIUK, Mikołaj TARASIEWICZ
Instytut Chemii, Uniwersytet Warszawski,
Filia w Białymstoku
Białystok, Al. J.Piłsudskiego 11/4

Perazyne (PZ) oraz dietazyne (DT) należą do licznej grupy związków organicznych-pochodnych fenotiazyny. Związki te posiadają ciekawą budowę chemiczną: trójpierścieniowy układ aromatyczny zawierający atomy siarki i azotu oraz podstawniki w pierścieniach w różnym położeniu. Związki te utleniają się łatwo w środowisku kwaśnym pod wpływem wielu utleniaczy, m.in. metawanadanem amonu z wytworzeniem barwnych produktów utlenienia. Na przebieg reakcji utlenienia wpływają: środowisko reakcji, rodzaj reagentów i ich stosunek molowy, temperatura i czas przebiegu reakcji. Przeprowadzono badania spektroskopowe w zakresie UV-VIS.

W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, że w optymalnie dobranych warunkach, metawanadan amonu może być wykorzystany do spektrofotometrycznego oznaczania perazynej i dietazynej.

Prawo Beer'a jest spełnione w zakresie stężeń od 0,5 do 6,5 $\mu\text{g PZ}/\text{cm}^3$ i od 0,4 do 6 $\mu\text{g DT}/\text{cm}^3$. Sprawdzone przydatność opracowanych metod do oznaczania:

- perazynej w drażetkach Pernazinum,
- dietazynej w drażetkach Deparkin.

Opracowane metody charakteryzują się dobrą precyzją i dokładnością. Są proste i szybkie w wykonaniu. Błąd oznaczenia nie przekracza $\pm 1\%$.

S-4 K-33

KATALITYCZNE OZNACZANIE ŚLADOWYCH IŁOŚCI
JONÓW ŻELAZA(II) PRZY UŻYCIU REAKCJI
CHLOROWODOREK TIORYDAZYNY-NADTLENEK
WODORU

Joanna KARPIŃSKA, Tsutomu FUKASAWA*
Helena PUZANOWSKA-TARASIEWICZ
Instytut Chemii, Uniwersytet Warszawski
Filia w Białymstoku;
Białystok, Al. J.Piłsudskiego 11/4

Chlorowodorek tiorydazynej utlenia się łatwo w środowisku kwaśnym pod wpływem utleniaczy tworząc niebieskie produkty. Przebieg reakcji utlenienia katalizują jony metali, np. jony żelaza (II) katalizują reakcję z nadtlenkiem wodoru. Zbadano wpływ środowiska, stężenia i stosunku molowego reagentów, temperatury i czasu przebiegu reakcji na tworzenie się barwnych produktów w układzie żelazo(II) - H_2O_2 -tiorydazyne. Stwierdzono, że reakcję przebiegającą w tym układzie można wykorzystać do oznaczania śladowych ilości jonów Fe(II) . W optymalnie dobranych warunkach ($5 \cdot 10^{-2}$ M HNO_3 , $5 \cdot 10^{-4}$ M H_2O_2 , $2,5 \cdot 10^{-4}$ M r-r tiorydazynej, 35°C) oznaczono żelazo(II) w zakresie 0-15 ng/ml. Pomiary kinetyczne prowadzono metodą tangensów. Opracowana metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i powtarzalnością wyników.

*Uniwersytet Yamanaski
Kofu
Japonia

S-4 K-32

SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE
POCHODNYCH FENOTIAZYNY W PREPARATACH
FARMACEUTYCZNYCH

Alina GRUDNIEWSKA, Barbara STARCZEWSKA
Helena PUZANOWSKA-TARASIEWICZ
Instytut Chemii Filii Uniwersytetu Warszawskiego
w Białymstoku

Pochodne fenotiazyny z podstawnikami w pozycji 2 i 10 są szeroko stosowane w lecznictwie jako leki psychotropowe. W związku z tym zachodzi konieczność analitycznej kontroli tych związków w preparatach farmaceutycznych.

Stwierdzono, że pochodne fenotiazyny tworzą z rodanowymi kompleksami metali np. Co(II) , Pd(II) , Fe(III) , Cr(III) , Ti(IV) , Mo(V) , U(IV) trudno rozpuszczalne w wodzie połączenia. Połączenia te ekstrahują się ilościowo niektórymi rozpuszczalnikami organicznymi.

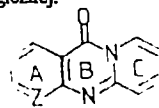
Zbadano połączenie tworzące się w układzie $\text{Co(II)}-\text{SCN}-\text{DT}$ (gdzie DT oznacza dietazyne). Ustalono optymalne warunki tworzenia się ekstrakcji połączenia, skład chemiczny oraz wykonano badania spektroskopowe. Ilościową ekstrakcję badanego połączenia oraz trwałość w czasie wykorzystano do opracowania ekstrakcyjno-spektrofotometrycznej metody oznaczania dietazynej. Opracowaną metodę zastosowano do oznaczania DT w drażetkach „Diparcol”.

S-4 P-1

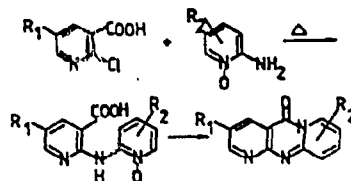
SYNTEZA ANALOGÓW PYRAKRYDONU

Andrzej RYKOWSKI*, Wiesław PUCKO**
Wyższa Szkoła Rolniczo-Pedagogiczna w Siedlcach*
Instytut Przemysłu Organicznego w Warszawie**

Pochodne pyrakrydonu (11-H-pyrido/2,1-b/chinazolino-11-on; $\text{Z}=\text{CH}$) wykazują aktywność biologiczną i niektóre z nich znalazły zastosowanie jako leki o czynności antyastmatycznej i antyalergicznej.



Konstytuując badania nad syntezą związków o przewidywanym działaniu farmakologicznym syntetyzowano szereg nowych pochodnych pyrakrydonu, w których pierścień benzenowy A został zastąpiony pirydyną ($\text{Z}=\text{N}$). Związki te otrzymano w reakcji Ullmanna kwasów 2-chloronikotynowych z N-tlenkami aminopirydyn według schematu:



$\text{R}_1 = \text{H}, \text{OH}, \text{OCH}_3$; $\text{R}_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{COOH}$

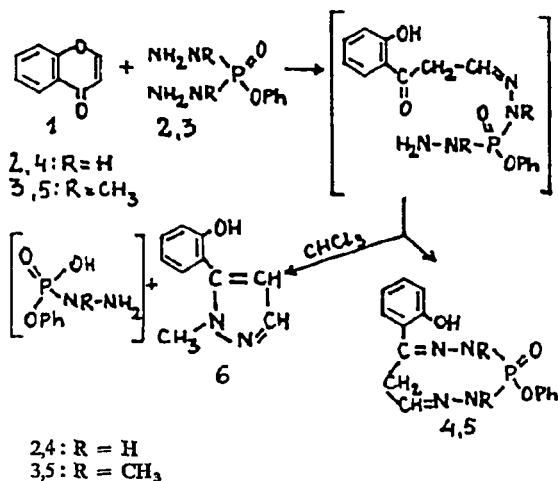
Szczegóły eksperymentalne tych syntez oraz własności fizyko-chemiczne i wstępne testy na czynność biologiczną otrzymanych połączeń będą przedmiotem niniejszego komunikatu.

S-4 P-2

NOWA SYNTEZA POCHODNYCH
TETRAZAFOSFACYNY

Jolanta NAWROT-MODRANKA
Instytut Chemii, Akademia Medyczna w Łodzi

Benzo- γ -piron (chromon) (1) reaguje z fenylfosforodihydrazidem (2) i jego metylową pochodną (3) z utworzeniem pochodnych tetrazafosfacyny (4,5). Zbadano powyższe przemiany w różnych warunkach. W roztworze chloroformowym otrzymano pochodną pirazolową (6).



Powyższy tok przemian jest przedmiotem badań.

S-4 P-4

EKONOMICZNA METODA SYNTEZY
ODPOWIEDNIKA PREPARATU GEMFIBROZIL

Janina PIECHACZEK, Magdalena GLICE
Instytut Farmaceutyczny, Warszawa

Gemfibrozil - kwas 2,2-dimetylo-5-(2,5-dimetylofenoksy)walerianowy - jest cennym lekiem o działaniu przeciwdrożdżycowym, podwyższającym poziom frakcji HDL. Z uwagi na brak na rynku preparatów o powyższym działaniu oraz bardzo pozytywną ocenę klinicystów dotyczącą tego preparatu jest celowym uruchomienie krajowej produkcji Gemfibrozilu.

Przebadano szczegółowo dwie metody syntezy Gemfibrozilu w oparciu o 2,5-dimetylofenol oraz kwas izomasłowy lub jego estry - metylowy i izobutyłowy analizując i identyfikując tworzące się produkty uboczne. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań laboratoryjnych i po przeprowadzeniu analizy kosztów surowcowych do opracowania technologii wytypowano trzyetapową syntezę polegającą na reakcji soli sodowej kwasu izomasłowego z chlorkiem 3-(2,5-dimetylofenoksy)propylowym. Metoda jest technologicznie prosta i w skali 10 ton rocznie może być bardzo opłacalna.

S-4 P-3

CARBOCYSTEINA - LEK O DZIAŁANIU
MUKOLITYCZNYM

Teresa WACHAL, Elżbieta FRĄCKIEWICZ
Magdalena GLICE
Zakład Chemii Instytutu Farmaceutycznego

W grupie pochodnych N- i S-podstawionych cysteiny istnieje wiele związków o działaniu farmakologicznym.

Opracowano technologiczną metodę wytwarzania S-karboxymetylocysteiny, która wykazuje działanie mukolityczne. Syntezę przeprowadzono stosując jako substraty zarówno cysteinę, jak i cystynę. Otrzymywanie związku z cysteiny okazało się bardziej ekonomiczne.

Badania analityczne potwierdziły identyczność związku z substancją czynną zawartą w preparacie Mucodyne produkowanym przez jugosłowiańską firmę Zorka-Pharmaceutical corp. USA.

S-4 P-5

BADANIA NAD EKONOMICZNĄ TECHNOLOGIĄ
WYTWARZANIA PREPARATÓW FENBENDAZOL
I OXFENDAZOL

Janina PIECHACZEK, Magdalena GLICE
Instytut Farmaceutyczny

Fenbendazol i Oxfendazol należą do grupy pochodnych benzimidazolu o działaniu przeciwwrobaczym stosowanym w weterynarii.

Opracowano dwa warianty technologiczne syntezy Fenbendazolu w oparciu o 2-nitro-5-chloroanilinę i tiofenol jako surowce wyjściowe wraz z pełną dokumentacją analityczną. Zamykanie pierścienia benzimidazolowego przy zastosowaniu cyjanamidu jest technologicznie proste i pomimo wyższych kosztów od metody z zastosowaniem S-metyloizotiomocznika ten właśnie wariant syntezy został wytypowany do skali produkcyjnej z uwagi na trudności w utylizacji merkaptanu metylowego. Wykonano badania rentgenograficzne dwóch form krystalograficznych Fenbendazolu.

Technologię otrzymywania Oxfendazolu na skalę techniczną oparto na utlenianiu Fenbendazolu.

Opracowane technologie są proste i w dużej skali (Fenbendazol - 5 ton rocznie, Oxfendazol - 1 tona rocznie) mogą być opłacalne.

S-4 P-6

OTRZYMANIE 2-HYDROKSY-5-METYLOPIRYDINY- NA DRODZE KATALITYCZNEJ ALKILACJI 2-HYDROKSYPIRYDINY METANOLEM

Hanna GRABOWSKA*, Zbigniew WĘGLIŃSKI**

* Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN
Wrocław

** Akademia Ekonomiczna im. O. Langego, Wrocław

Opracowano nową metodę otrzymywania 2-hydrokso-5-metylopirydyny, związku ważnego w syntezach leków, polegającą na katalitycznej alkilacji 2-hydrokso-5-pirydyny metanolem w procesie ciągłym, w fazie gazowej.

Reakcję prowadzono w rurowym, stalowym reaktorze o długości 70 cm i średnicy wewnętrznej 22 mm, w którym umieszczono 25 cm³ katalizatora żelazowego (magnetyt) zawierającego dodatki. Surowiec, mieszaninę par 2-hydrokso-5-pirydyny, metanolu i wody, w stosunkach molowych 1:5:1, podawano od góry reaktora stosując obciążenie 0,5 h⁻¹. Proces prowadzono w zakresie temperatur 290-400°C. Produkty reakcji po kondensacji analizowano za pomocą chromatografii gazowej, stosując detektor płomieniowo-jonizacyjny i kolumnę wypełnioną olejem silikonowym DC-550 osadzonym na Chromosorb W (60-80 mesh).

W produktach reakcji stwierdzono jedynie obecność 2-hydrokso-5-metylopirydyny obok nieprzereagowanej 2-hydrokso-5-pirydyny. Wydajność zmetylowanej pochodnej wynosiła ok. 65%. Selektowność tworzenia 2-hydrokso-5-metylopirydyny wynosiła powyżej 95%. Przedstawiona metoda została zgłoszona do Urzędu Patentowego RP uzyskując nr P-293633.

S-4 P-7

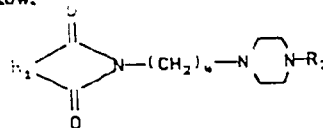
ZASTOSOWANIE WYSOKOSPRAWNEJ CHROMATO- GRAFII CIECZOWEJ DO KONTROLI ANALITYCZNEJ SYNTEZ FARMACEUTYCZNYCH

Hanna KSYCIŃSKA, Zdzisław CHILMONCZYK

Jacek CYBULSKI, Wiesław SZELEJEWSKI

Instytut Farmaceutyczny, Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Opracowano warunki kontroli analitycznej procesu otrzymywania oraz jakości finalnej substancji czynnej dla zasadowych związków zawierających azot takich jak buspiron i jego analogi (A) przy pomocy wysokospawnej chromatografii cieczowej. Warunki technologiczne oraz farmakopealne wymagały opracowania układu pozwalającego na równoczesne oszacowanie ilości wszystkich występujących w tych procesach półproduktów i zanieczyszczeń. Sprawdzone wpływy pH, obecności buforów fosforanowych oraz dodatku substancji anionowych dla wodnych układów zawierających modyfikatory organiczne takie jak acetonitryl i metanol. Zdecydowanie korzystniejszym modyfikatorem okazał się metanol. Bardzo dobre selektywności oraz symetrię pików uzyskano dla buforów fosforanowych o pH 4.5. Dodatek substancji anionowych nie wpływał w istotny sposób na parametry rozdzielania w przypadku stosowania metanolu. W przypadku acetonitrylu pojawiły się natomiast tak istotne różnice czasów retencji pomiędzy poszczególnymi substancjami, że uniemożliwiałoby to w praktyce oznaczenie wszystkich składników.



R₁ = Cykloalkanył

R₂ = Zasada heterocykliczna

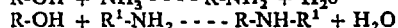
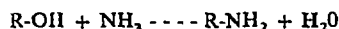
S-4 P-8

KATALICZNE PROCESY N-ALKILOWANIA

Ryszard MODZELEWSKI, Wiesław SZELEJEWSKI

Instytut Farmaceutyczny, Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Pośród wielu proponowanych metod syntezy amin alifatycznych na szczególne zainteresowanie zasługuje katalityczne aminowanie alkoholi alifatycznych amoniakiem lub prostymi aminami alifatycznymi zgodnie z poniższymi równaniami reakcji:



z powodu możliwości zastosowania jej do syntezy wielu związków oraz oczywistych zalet technologicznych wynikających z zastosowania katalizatora heterogenego.

W IF badano reakcję aminowania 2-etyloheksanolu amoniakiem i metyloaminą w obecności katalizatorów miedziowych. Głównymi produktami reakcji aminowania 2-etyloheksanolu metyloaminą były, zgodnie z oczekiwaniami 2-etyloheksylo-metyloamina oraz bis-(2-etyloheksylo)-metyloamina (wydajność 25-30%). W mieszaninie poreakcyjnej stwierdzono również obecność bis-2-etyloheksyloaminy. W reakcji 2-etyloheksanolu z amoniakiem oprócz amin: mono-, bis-, i tris-(2-etyloheksylo)-aminy stwierdzono obecność cyjanku 3-heptylu. Wydajność poszczególnych produktów bardzo silnie zależała od parametrów reakcji, szczególnie temperatury i stężenia substratów amoniak/alkohol, w mniejszym stopniu od ciśnienia cząstkowego wodoru. W celu wyznaczenia równania regresji i optymalizacji warunków reakcji wykonano pełny plan czynnikowy przyjmując jako zmienne niezależne temperaturę, stosunek substratów oraz stężenie wodoru w mieszaninie reakcyjnej.

S-4 P-9

BADANIE REAKCJI ACYLOWANIA W SYNTEZIE DISO- DIUM CROMOGLYCATE I NEDOCROMIL SODIUM

Maria MAZGAJSKA, Krzysztof KRAJEWSKI,

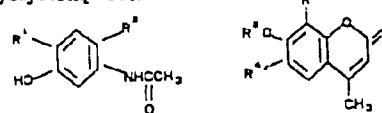
Alicja ZAWORSKA, Zdzisław CHILMONCZYK,

Jacek CYBULSKI, Wiesław SZELEJEWSKI

Przebadano reakcje acylowania pochodnych aminofenolu 1, oraz kumaryny 4, będących prekursorami leków antyalergicznych Nedocromil Sodium oraz Disodium Cromoglycate.

W syntezie preparatu Nedocromil Sodium acylowaniu poddawano m-acetamidofenol 1, w celu otrzymania pochodnej 3. W zależności od warunków reakcji powstawać może produkt monoacylowania 2 lub diacylowania 3. Proces poddano optymalizacji, co nie doprowadziło jednakże do uzyskania zadowalających rezultatów otrzymywania połączenia 3. Powstawanie związku 2 zachodziło z dobrą wydajnością, natomiast związek 3 tworzył się z wydajnością nie wyższą od 15%, niezależnie od tego czy był on otrzymywany bezpośrednio z 1, czy też z pochodnej monoacylowej 2.

Podczas syntezy Disodium Cromoglycate 4-metylo-7-acetoksykumarynę 4 poddawano przegrupowaniu Friesa w celu selektywnego otrzymania 8-acetylo-7-hydrokso-4-metylo-kumaryny 5. W reakcji tej mogą tworzyć się duże ilości 6-acetylo-7-hydrokso-4-metylokumaryny 6. Proces poddano optymalizacji i znaleziono warunki powstawania pożądanego połączenia 5 z wydajnością 95%.



1 R¹ = H; R² = H 4 R³ = COCH₃; R⁴ = H; R⁵ = H

2 R¹ = COCH₃; R² = H 5 R³ = H; R⁴ = H; R⁵ = COCH₃

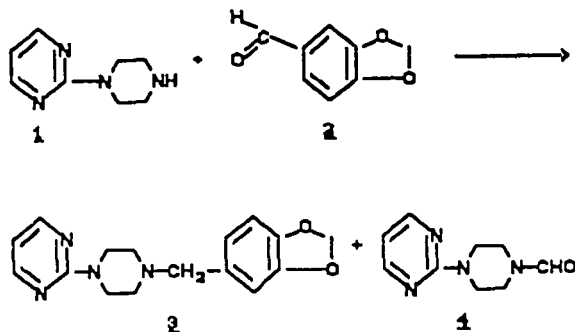
3 R¹ = COCH₃; R² = COCH₃ 6 R³ = H; R⁴ = COCH₃; R⁵ = H

S-4 P-10

NOWA METODA OTRZYMYWANIA PIRIBEDILU
- LEKU DOPAMINERGICZNEGO

Alicja ZAWORSKA, Krzysztof KRAJEWSKI
Zdzisław CHILMONCZYK, Jacek CYBULSKI,
Wiesław SZELEJEWSKI
Instytut Farmaceutyczny, Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Opracowano nową metodę otrzymywania Piribedilu (3) w oparciu o reakcję Wallacha-Leuckarta polegającą na redukcji alkilowaniu 1-(2-pyrimidynylo)piperazyny (1) piperonalem (2). Stwierdzono tworzenie się znacznych ilości produktu ubocznego, któremu przypisano strukturę (4). Dokonano optymalizacji procesu metodą eksperymentów czynnikowych. Stwierdzono, że powierzchnia reakcji wykazuje niepokrywające się maksima dla produktów 3 oraz 4. W warunkach optymalnych otrzymuje się 63% Piribedilu oraz 20% produktu ubocznego. Ze względu na swoją prostotę metoda jest konkurencyjna w stosunku do metod opisanych w literaturze.

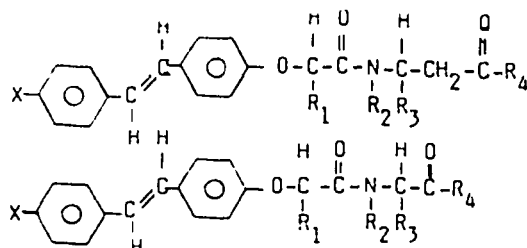


S-4 P-12

WIĄZANIE WODOROWE W PRZECIWDROBNOUSTROJOWYCH (E)-N-STILBENYLOOKSYALKILO KARBONYLO PODSTAWIONYCH AMINOKWASACH I ICH POCHODNYCH

Monika GRUNDWALD-WYSPIAŃSKA,
Dorota PRUKAŁA, Elżbieta WYRZYKIEWICZ
Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań

Uzyskane przez nas uprzednio nowe N-(E)-stilbenylooksyalkilo karbonylo podstawione pochodne aminokwasów wykazują silną aktywność przeciwdrobnoustrojową przeciw *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus faecalis*, *Bacillus subtilis* i *Escherichia coli*.



X = H, Cl, Br R₁ = H, CH₃ R₂ = H, C₆H₅ R₃ = H, CH₃, C₆H₅,
R₃ = CH₂, C₆H₅, N R₄ = OH, OCH₃, NHNH₂

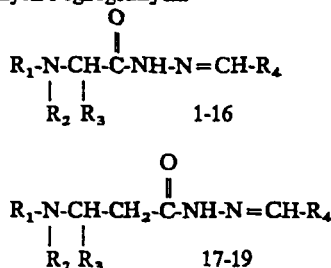
Niniejszy komunikat omawia rodzaj oddziaływań typu wiązania wodorowego w części peptydowej cząsteczek N-(E)-stilbenylooksyalkilo podstawionych aminokwasów ich estrów metylowych i hydrazydów. Na podstawie analizy absorpcji FTIR pasm amidowych przedyskutowano rodzaj i formę wiązania wodorowego występującego w badanych związkach tak w fazie stałej jak i w roztworze.

S-4 P-11

NOWE N-ACYLOAMINOKARBONYLO PODSTAWIONE HYDRAZONY ALDEHYDÓW AROMATYCZNYCH

Elżbieta WYRZYKIEWICZ, Dorota PRUKAŁA
Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań

Wykazywana przez szereg hydrazonów aromatycznych znacząca aktywność tuberkulostatyczna powoduje, że badania nad syntezą i analizą właściwości fizykochemicznych, oraz biologicznych tych połączeń są ciągle kontynuowane. Niniejszy komunikat omawia syntezę i analizę właściwości fizykochemicznych 19 nowych, nieopisanych dotąd w literaturze chemicznej hydrazonów aldehydów aromatycznych, wywodzących się z aktywnych przeciwdrobnoustrojowo hydrazydów N-(E)-stilbenylooksyalkilokarbonylo podstawionych aminokwasów endogennych i egzogennych.



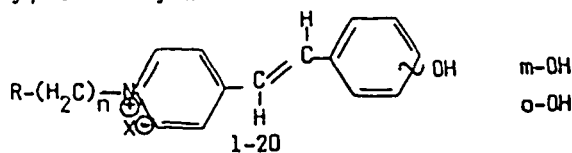
R₁ = (E)-C₁₆H₁₃O, (E)-C₁₇H₁₅O, (E)-C₁₆H₁₂OCl, R₂ = H, C₆H₅,
R₃ = H, CH₃, C₆H₅, CH₂, C₆H₅, N, R₄ = C₆H₅-OH (o-, m-, p-), C₆H₅N
Hydrazony zostały uzyskane w reakcji hydrazydów N-(E)-stilbenylooksyalkilo podstawionych aminokwasów z odpowiednimi hydroksy podstawionymi benzaldehydami, oraz aldehydami pirydylowymi. Struktura uzyskanych połączeń została ustalona na podstawie analizy elementarnej i spektralnej (IR, UV/VIS, ¹H NMR, spektrometria masowa).

S-4 P-13

WIDMA ¹³C NMR PRZECIWDROBNOUSTROJOWYCH
N-PODSTAWIONYCH POCHODNYCH
HALOGENKÓW γ-STILBAZOLIOWYCH

Elżbieta WYRZYKIEWICZ, Wiesław PRUKAŁA
Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań
Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Struktura i właściwości fizykochemiczne różnorodnych pochodnych E azastilbenów, są ze względu na ich aktywność biologiczną przedmiotem szerokiego zainteresowania. W kontynuacji naszych badań nad analizą spektralną tych połączeń przebadaliśmy i przyporządkowaliśmy widma węglowego rezonansu magnetycznego 20 aktywnych przeciwdrobnoustrojowo halogenków N-benzyl- i N-bromoalkilo -o-(m-) hydroksy-γ-stilbazoliowych.



R = (CH₂)₂Br, p-Br-C₆H₄, o-(p-)Cl-C₆H₄, o-(p-)NO₂-C₆H₄,
n = 1, 3, 4, 5, 6, 10
x = Br, Cl

Przyporządkowanie przesunięć chemicznych węgli tych połączeń zostało dokonane na podstawie krotności sygnałów, wartości J(CH), tak jak i porównania wartości obliczonych z doświadczalnymi. W obliczeniach wykorzystano uzyskane przez nas uprzednio parametry A₁ i A₂. Stwierdzono wysoką użyteczność danych w rozróżnianiu analizowanych biologicznie czynnych izomerów.

S-4 P-14

SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE CHLOROWODORKU TIORYDAZyny METODĄ PRZEPŁYWOWĄ Z WSTRZYKIWIANIEM PRÓBKII

E.WOŁYNIEC, H.PUZANOWSKA-TARASIEWICZ,
B.BRZOZOWSKA
Instytut Chemii Filii Uniwersytetu Warszawskiego
w Białymstoku

Chlorowodorek tiorydazyny tworzy z kwasem fosforowolframowym barwne połączenie o $\lambda_{\max} = 662 \text{ nm}$. W oparciu o tę reakcję opracowano wstrzykową metodę oznaczania chlorowodorku tiorydazyny. Zastosowano 2-kanalowy układ pomiarowy, w którym roztworem nośnym jest woda, zaś odczynnikiem - $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ roztwór kwasu fosforowolframowego w 2.5 M kwasie solnym. Opracowana metoda pozwala oznaczyć chlorowodorek tiorydazyny w zakresie stężeń $10\text{-}60 \text{ mg/dm}^3$. Maksymalna częstotliwość wstrzykiwania wynosi 50 próbek/1h. Wyznaczona granica detekcji jest równa 1.8 mg/dm^3 , a względne odchylenie standardowe charakteryzujące precyzję metody nie przekracza 2.5%. Zbadano wpływ wybranych jonów przeszkadzających na wyniki wstrzykowego oznaczenia chlorowodorku tiorydazyny. Opracowaną metodę zastosowano do oznaczania zawartości chlorowodorku tiorydazyny w preparatach farmaceutycznych - drażetkach Thionidazin i płynie Melleril.

S-4 P-15

ZNACZENIE FUMARANU ŻELAZAWEGO W CHEMII LEKÓW

Lubomir HORYL, Jakub DĘBSKI
Centralne Laboratorium Badawcze
Zakładów Azotowych „Kędzierzyn”
47-223 Kędzierzyn-Koźle

Pierwsze doniesienia o możliwości użycia fumaranu żelazawego w preparatach farmaceutycznych, stosowanych do leczenia chorób związanych z niedokrwistością lub anemią, pochodzą z 1958 r. Zestawiono przegląd dostępnej literatury na ten temat.

Opracowano w skali laboratoryjnej metodę syntezy fumaranu żelazawego z kwasu fumarowego spożywczego oraz z siarczanu żelazawego. Sprawdzono niektóre z pośród znanych metod analitycznego oznaczania żelaza dwuwartościowego w fumaranie żelazawym. Analizowano również zawartość niektórych metali ciężkich w tym fumaranie.

Próbkę fumaranu żelazawego przekazano Katedrze Farmacji Stosowanej i Technologii Leków Śląskiej Akademii Medycznej w Sosnowcu do przeprowadzenia wstępnych badań aplikacyjnych.

S-4 P-16

METABOLIZM ESTRÓW TESTOSTERONU W KULTURACH GRZYBÓW ABSIDIA COERULEA, ACREMONIUM ROSEUM, APHANOCLADIUM ALBUM I RHODOTORULA MUCILAGINOSA

Ewa BRZEZOWSKA, Jadwiga DMOCHOWSKA-
GLADYSZ, Teresa KOŁEK, Ewa NOBILEC
Akademia Rolnicza we Wrocławiu,
Katedra Podstaw Chemii,
50-375-Wrocław, ul. Norwida 25.

Estry alkoholi steroidowych np. testosteronu czy noretisteronu stosowane są jako leki o przedłużonym czasie działania w porównaniu do wolnego alkoholu. Nie jest znany mechanizm takiego działania estrów.

Ostatnie lata przynoszą coraz więcej doniesień dotyczących użycia mikroorganizmów jako biomimetycznych modeli metabolizmu ksenobiotyków (m.innymi leków) w organizmie ssaków.

Poznaliśmy poprzednio przebieg transformacji testosteronu przez wymienione w tytule mikroorganizmy - każdy z nich prowadził innego typu przekształcenia. Celem zebrania informacji o możliwym metabolizmie estrów testosteronu, prześledzono przebieg transformacji siedmiu jego estrów przez te szczepy. Stwierdzono wpływ obecności i budowy grupy acylowej głównie na stopień przereagowania estrów. Najczęściej podczas transformacji estrów powstawały te same produkty, które tworzyły się w tych samych warunkach w transformacji testosteronu. Prawdopodobnie pierwszym etapem reakcji jest wówczas hydroliza estru a przekształceniom ulega uwolniony testosteron.

Jedynie podczas transformacji estrów o łańcuchu rozgałęzionym przez szczep *Rhodotorula mucilaginosa* tworzą się produkty transformacji z zachowanym wiązaniem estrowym.

S-4 P-17

ENZYMATYCZNA HYDROLIZA ESTRÓW STEROIDOWYCH

Hanna KRUSZEWSKA, Teresa USZYCKA-HORAWA
Instytut Farmaceutyczny, Warszawa

Pewne estry steroidowe ze względu na ich steryczną budowę są odporne na hydrolizę w łagodnych warunkach. Bardziej drastyczne metody hydrolizy są nie możliwe ze względu na obecność wrażliwych grup np. takich jak łańcuch dihydroksyacetonu. Celem obecnej pracy była hydroliza piwalanów steroidowych za pomocą enzymów zawartych w następujących mikroorganizmach:

- *Curvularia lunata*,
- *C. tuberculata*,
- *Cilindrocadium simplex* Meyer,
- *Cunninghamella elegans*.

Z największą wydajnością przez wszystkie szczepy grzybowe hydrolizowane były piwalany prednizolonu i kortyzolu, natomiast bardzo trudno piwalan prednizonu.

S-4 P-18

TRÓJETYLOŁÓW, DWUETYLOŁÓW I OŁÓW
JONOWY JAKO PRODUKTY PRZEMIANY
CZTEROETYLKU OŁOWIU W ORGANIZMIE
CZŁOWIEKA

K.SADLIK

Instytut Ekspertyz Sądowych w Krakowie

Czteroetylek ołowiu ($PbEt_4$) jest silną trucizną, w organizmach zwierząt i ludzi ulega przemianie: $PbEt_4 \rightarrow PbEt_3^+ \rightarrow Pb^{2+}$.

Celem pracy było zbadanie rozmieszczenia i określenie stężeń wymienionych metabolitów w narządach wewnętrznych (wątroba, nerka, mózg) osób, które uległy śmiertelnemu zatruciu czteroetylkem ołowiu (10 przypadków).

Tok analityczny obejmował: odbiałczanie badanych materiałów, ekstrakcję poszczególnych metabolitów, pomiar stężenia ołowiu w organicznych ekstraktach przy pomocy AAS (technika płomieniowa).

W mózgu we wszystkich przypadkach wykryto $PbEt^+$ (zakres stężeń w μg Pb/g wynosił 6.6 - 16.7), pozostałych metabolitów nie wykryto. W nerce i wątrobie wykryto $PbEt^+$ również we wszystkich przypadkach (zakres stężeń wynosił 14.1-60.1 μg Pb/g dla wątroby, 14.2-28.2 μg Pb/g dla nerki), $PbEt^{2+}$ i Pb^{2+} wykryto nie we wszystkich przypadkach, a ich stężenia były znacznie niższe ($PbEt^+$ w wątrobie w zakresie 1.3-5.2 μg Pb/g, w nerce w zakresie 0.9-2.0 μg Pb/g, Pb^{2+} w wątrobie w zakresie 1.6-13.2 μg Pb/g, w nerce w zakresie 0.7-3.9 μg Pb/g).

Rozmieszczenie i stężenia metabolitów czteroetyliku ołowiu pozwalają wysuwać wnioski co do ich trwałości i szybkości przemiany w organizmie człowieka.

S-4 P-20

POZIOM FLUORKÓW W KOŚCIACH LUDZKICH

K.SADLIK, K.KOBYLECKA, E.CZERWIŃSKI

Instytut Ekspertyz Sądowych w Krakowie,
Akademia Medyczna w Krakowie

Materiał: Próbkki kości promieniowej prawej (część korowa i gąbczasta oddzielnie) pobrane od 50 mężczyzn w wieku 18 - 50 lat.

Metodyka: Próbkki odtłuszczano i spopieliano, fluor wydzielano metodą mikrodyfuzji (kwas nadchlorowy), oznaczanie przeprowadzano metodą spektrofotometryczną (alazarynokompleksan, azotan lantanu).

Wyniki - zawartość fluoru w mg/g:

		cz.gąbczasta	cz.korowa
popiół z kości	$\bar{x}$	1.01	0.54
	x_{min}	0.53	0.24
	x_{max}	1.87	1.08
kość świeża	$\bar{x}$	0.23	0.27
	x_{min}	0.11	0.08
	x_{max}	0.37	0.46

Wnioski:

Dla tych samych próbek kości istnieją różnice w zawartościach fluoru w cz. korowej i cz. gąbczastej ($p < 0.001$ i $p < 0.01$).

Można wykazać wzrost zawartości fluoru z wiekiem badanych (równania regresji liniowej:

$y = 11.3x + 55$, $r = 0.55$ - popiół cz. gąbczastej;

$y = 6.7x + 237$, $r = 0.51$ - popiół cz. korowej;

$y = 1.3x + 166$, $r = 0.34$ - kość świeża cz. gąbczasta;

$y = 2.7x + 140$, $r = 0.49$ - kość świeża cz. korowa).

S-4 P-19

WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I AKTYWNOŚĆ
MUTAGENNA ZWIĄZKÓW Cr(VI)

M.CIEŚLAK-GOLONKA*, K.SZYBA, J. URBAN

* Instytut Chemii Nieorganicznej,

Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław,

Katedra i Zakład Podstaw Nauk Medycznych,

Akademia Medyczna, 51-601 Wrocław

W komunikacie przedstawiono próbę interpretacji aktywności mutagennej związków Cr(VI) w oparciu o zbadane wcześniej przez autorów własności fizykochemiczne tych związków. Badania własności mutagennych przeprowadzono dla prostych soli oraz związków kompleksowych o wzorze ogólnym $Cu(HB)A$; (HB-bpy, phen, A-CrO₄⁻², Cr₂O₇⁻²). Kompleksy mogą służyć jako bardziej zbliżone do rzeczywistości układy modelowe. Interpretacja stwierdzonej obniżonej mutagenności dla kompleksów w porównaniu z Na₂CrO₄ i Na₂Cr₂O₇ została przeprowadzona w oparciu o następujące wcześniejsze obserwacje:

1. Najważniejszą przyczyną mutagenności jonu Cr(VI) są jego zdolności utleniające. Konsekwencją tego faktu jest to, że z DNA oddziałują aktywne metabolity Cr(VI): Cr(V), Cr(III) oraz wolne rodniki np. RS[•], HO[•].

2. Forma przedredukcyjna to jon CrO₃(OR)⁻; OR- organiczny fragment cząsteczki.

3. W cieple stałym jon CrO₄²⁻ posiada własności koordynacyjne i może tworzyć z jonami metali dwudentatne połączenia mostkowe typu O₂CrO₂.

Jeżeli CrO₄²⁻ jest ligandem również w roztworach, procesy 2. i 3. są niejako przeciwstawne i proces red-oks (a więc i aktywność mutagenna) nie zachodzi wcale bądź jest spowolniony.

S-4 P-21

BADANIE ZAWARTOŚCI BIZMUTU W SUROWICY
KRWI, MÓZGU I NERKACH KRÓLIKÓW PO PODANIU
VENTRISOLU I JEGO ODPOWIEDNIKA
ZAGRANICZNEGO

SZOMMER-URBAŃSKA, E.BULSKA,

M.KUKLIŃSKI

Zakład Analityki Farmaceutycznej Studium

Farmaceutycznego CMKP w Bydgoszczy

Preparaty zawierające w swym składzie bizmut spowodowały szereg zatruc w Austrii i we Francji. Dlatego przed wprowadzeniem do lecznictwa Ventrisolu produkcji Poznańskich Zakładów Farmaceutycznych „Polfa” przeprowadzono badania na zwierzętach. Podawano 16 królikom sondą do żołądka rozcieńczony Ventrisol i jego odpowiednik zagraniczny 1 + 3 (0,6 ml preparatu + 1,8 ml wody) w godzinach od 8 do 9 i od 17 do 18 przez 4 tygodnie. Dzienna dawka wynosiła 28,8 mg Bi₂O₃/kg.m.c./dobę, czyli była czterokrotnie większa od dawki przewidzianej dla ludzi. Krew pobierano przed przystąpieniem do badań, a następnie po 15 min, 30 min, 1h, 2h od pierwszego dożołądkowego podania królikom obu leków. Oznaczenie bizmutu w surowicy krwi i zmineralizowanych tkankach prowadzono metodą ASA - dodatku wzorca. Krzywa wzorcowa roztworu bizmutu w 0,1 mol·l⁻¹ HNO₃ spełnia prawo Beera w zakresie stężeń od 0 do 50 $\mu g \cdot l^{-1}$. Względne odchylenie standardowe przy $n=5$ wynosi około 4%. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że stężenie bizmutu w surowicy krwi królików po 4 tygodniowym podaniu obu preparatów jest małe i nie ulega podwyższeniu w porównaniu z grupą kontrolną. Nie ma także statystycznie istotnych różnic w zawartości bizmutu w surowicy krwi w nerkach i mózgu królików w grupie zwierząt, której podano Ventrisol i w grupie, której podawano jego odpowiednik zagraniczny.

S-4 P-22

**SYNTEZA, MAGNETYZM I SPEKTROSKOPIA
KOMPLEKSÓW NIEKTÓRYCH JONÓW METALI
d-ELEKTRONOWYCH Z AKTYWNYM BIOLOGICZNIE
LIGANDEM 2-pmpe**

Bogumiła ŻUROWSKA, Justyn OCHOCKI*,
Elżbieta ZYNER*, Jerzy MROZIŃSKI
Instytut Chemii Uniwersytetu Wł., Wrocław
* Instytut Chemii Akademii Medycznej, Łódź

Chemia koordynacyjna ligandów fosfonowych pochodnych pirydyny jest przedmiotem intensywnych badań. Zainteresowanie tymi ligandami wynika z faktu ich występowania w żywych organizmach i ich biologicznej aktywności.

Ligand 2-pirydylometylofosfonian dietylowy 2-pmpe tworzy w reakcji z chlorkami Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) i Zn(II) związki koordynacyjne o wzorze ogólnym $M(2-pmpe)_2Cl_2$. Badania widm elektronowych, IR, EPR oraz pomiary magnetyczne wykazały oktaedryczną strukturę badanych kompleksów. Ligand 2-pmpe działa jako bidentny czynnik, koordynując poprzez atom azotu pierścienia pirydyny i ten grupy fosfonowej, tworząc monomeryczne chelaty. Potwierdza to analiza rentgenograficzna kompleksu $Co(2-pmpe)_2Cl_2$.

S-4 P-24

**ORGANOLEPTYCZNA OCENA JAKOŚCI WODY
ZANIECZYSZCZONEJ ZWIĄZKAMI TOKSYCZNYMI**

Wiesław STELMASZUK
Politechnika Białostocka

Niebezpieczeństwo związane z zanieczyszczeniami wody wzrasta z każdym rokiem. Rezultaty badań przeprowadzonych w Politechnice Białostockiej wykazały, że organoleptyczna ocena jakości wody, może w niektórych przypadkach służyć jako sygnał zawartości w wodzie substancji toksycznych. 50% badanych oceniało smak wody jako nieprzyjemny lub wstrętny. Ocena powyższa w przypadku zastosowania tej samej wody do herbaty, kawy lub zupy jest całkowicie odmienna. Tylko 4% uważało, że smak wody użytej do napojów i zupy jest nieprzyjemny. Widocznie do zmniejszonej jakości smakowej herbaty, łatwiej adaptują się chemoreceptory, niż do nieprzyjemnego smaku wody. W przypadku użytkowania wody jako kawy lub zupy maskowany jest jej nieprzyjemny smak i zapach. Informacja o zawartości w wodzie zanieczyszczeń może być otrzymana przede wszystkim podczas bezpośredniego jej picia.

Główną przyczyną, wywołującą posmak i zapach wody pitnej, są związki chemiczne zrzucane do wód powierzchniowych wraz ze ściekami z zakładów i oczyszczalni miejskich.

W związku ze wzrastającym deficytem wody praktyka jej powtórnego wykorzystania będzie coraz powszechniejsza, zwiększy się tym samym zawartość związków toksycznych w wodach przeznaczonych do celów spożywczych.

Ocena organoleptyczna jakości wody jest jedynym sposobem, który pozwala jej użytkownikowi samodzielnie i natychmiast ocenić jej walory smakowe i zapachowe oraz ewentualną szkodliwość dla zdrowia.

S-4 P-23

**OZNACZENIE POZOSTAŁOŚCI
CHLOROWCOPPOCHODNYCH WĘGLOWODORÓW
W ETANOLOWYM EKSTRAKCIE PROPOLISU (EEP)**

Sabina ZOMMER-URBAŃSKA, Piotr WOJCIECH
Zakład Analityki Farmaceutycznej Studium
Farmaceutycznego CMKP w Bydgoszczy

Metodą chromatografii gazowej oznaczono w 16 próbkach etanolowego ekstraktu propolisu pozostałość pestycydów chlorowcopochodnych. Obecność chlorowcopochodnych węglowodorów wykryto we wszystkich badanych próbkach. Zawartość HCH jak i sumy DDT w etanolowym ekstrakcie propolisu jest niska w porównaniu z normami dopuszczalnych zawartości w/w związków w częściach jadalnych roślin oraz z oznaczoną zawartością pestycydów chlorowcopochodnych w nalewkach leczniczych. Nie stwierdzono wyraźnych różnic pomiędzy próbkami pobranymi w 2 latach z różnych miejsc województwa bydgoskiego i toruńskiego. Określenie zawartości pozostałości chlorowanych węglowodorów oraz innych związków o długim okresie biodegradacji w produktach pszczelich może być brane pod uwagę przy ocenie zanieczyszczenia naszego środowiska.

S-4 P-25

ADSORPCJA Z WÓD TRUCIEN SABOTAŻOWO-DYWERSYJNYCH

Wiesław STELMASZUK
Politechnika Białostocka

W pracy zbadano adsorpcję fosforoorganicznych środków trujących z wody na węglach aktywnych w warunkach dynamicznych. Jako adsorbenty zastosowano DFP (fluorek estru dwuizopropylowego kwasu fosforowego), tabun (cyjanek estru etylowego N-dwutyloamidu kwasu fosforowego) oraz sarin (fluorek estru izopropylowego kwasu metanofosfonowego). Adsorpcję dynamiczną prowadzono w kolumnach szklanych wypełnionych węglami aktywnymi produkcji HPSDD w Hajnówce: carboferożel, AG-5, AHD, N, oraz AG-2U.

Stwierdzono, że 1 g węgla aktywnego adsorbował w warunkach przepływowych następujące ilości DFP:

AG-5;	q = 39,6 mg/g
carboferożel;	q = 37,2 mg/g
AG-2U;	q = 21,6 mg/g
AHD;	q = 4,4 mg/g
N;	q = 3,6 mg/g

Wykazano, że pojemność adsorpcyjna zależy od uziarnienia węgla, wzrost średnicy ziaren zmniejsza ilość substancji zaadsorbowanej.

Wzrost natężenia przepływu roztworu adsorbowanego prowadzi do zmniejszenia ilości substancji zaadsorbowanej do momentu przebiccia złoża oraz do skrócenia czasu działania ochronnego.

Pod względem niewykorzystanej wysokości złoża kolejność węgli jest następująca:

carboferożel;	LUB = 2,49 cm
AG-5;	LUB = 2,39 cm
AG-2U;	LUB = 3,25 cm
AHD;	LUB = 4,10 cm
N;	LUB = 4,79 cm

S-4 P-26

SKAŻENIA WÓD POWIERZCHNIOWYCH W EFEKCIE AWARII KATASTROF I AKCJI TERRORYSTYCZNYCH

Wiesław STELMASZUK
Politechnika Białostocka

Oceniono możliwość awarii, katastrof oraz akcji terrorystycznych związanych z przeniknięciem do środowiska związków toksycznych, izotopów promieniotwórczych i trucizn sabotażowo-dywersyjnych. Przeanalizowano prognozowane zagrożenie obszarów rolniczych skażeniami wynikające z niestabilnej sytuacji oraz zawodności technologii w krajach sąsiadujących z Polską.

Scharakteryzowano wpływ rodzaju skażeń i ich obszarów na jakość wody oraz żywności.

Zwrócono uwagę na zagrożenie środowiska naturalnego, podczas przewożenia transportem kolejowym i drogowym substancji toksycznych.

Przedstawiono propozycje autora dotyczące utworzenia systemu antyawaryjnego (antyterrorystycznego). System taki powinien składać się z następujących elementów i przedsięwzięć:

- analiza możliwości awarii, katastrof, zagrożeń i akcji terrorystycznych związanych z wprowadzeniem do środowiska naturalnego toksycznych środków przemysłowych, izotopów promieniotwórczych oraz środków trujących,
- ocena metod i sposobów wprowadzenia związków toksycznych do środowiska,
- analiza źródeł i przewidywanych obiektów oraz obszarów skażeń,

System antyawaryjny powinien zapewnić:

- wykrycie skażeń oraz określić kierunki ich przemieszczania w środowisku naturalnym,
- likwidację skażeń,
- odtworzenie środowiska przyrodniczego.

SEKCJA V

CHEMIA W MEDYCYNIE

[Faint, illegible text, possibly a signature or stamp]

SEKCJA 5

CHEMIA W MEDYCYNIE

Przewodniczący: Prof.dr hab. Krzysztof WOROWSKI

Sekretarze: dr Wiesława ROSZKOWSKA - JAKIMIEC, dr Elżbicia SKRZYDŁOWSKA

Miejsce obrad sekcji: Sala Kolumnowa AMB

Czwartek 10 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa - przewodniczący: Prof. dr hab. Krzysztof WOROWSKI

10⁰⁰ - Otwarcie obrad

Referaty sekcyjne

- 10⁰⁰ - 11⁰⁰ R- 1 R.LIPIŃSKI, L.G.EGYUD
Oksydacyjna przemiana dwusiarczkowa jako mechanizm regulacji podziału komórkowego w nowotworach 54

Komunikaty

- 11⁰⁰ - 11¹⁵ K- 1 D.KOWALCZYK, S.SŁOMKOWSKI
Denaturacja HSA i IgG na lateksie polistyrenowym stosowanym w diagnostycznych testach medycznych.
- 11²⁰ - 11³⁵ K- 2 T.BASIŃSKA, Cz.CIERNIEWSKI, P.NOWAK, S.SŁOMKOWSKI
Lateksowy test diagnostyczny do oznaczania FDP w surowicy i w moczu.
- 11⁴⁰ - 11⁵⁵ K- 3 J.J.PRZEGALIŃSKI, M.PRZEGALIŃSKI, B.SENCZYNA, A.PERSONA
Badania procesu fibrynogonolizy pod wpływem tkankowego aktywatora plazminogenu i streptokinazy.
- 12⁰⁰ - 12¹⁵ K- 4 T.WOLSKI, G.JÓŹWIAK, J.KARSKI, J.WOLSKI, J.ŁOBARZEWSKI
Roślinne enzymy proteolityczne i ich zastosowanie w medycynie.
- 12²⁰ - 12³⁵ K- 5 T.WOLSKI, J.KARSKI, T.SPOZ, J.WOLSKI, M.KARSKI
Charakterystyka preparatów zeinowych i ich zastosowanie w chirurgii.
- 12⁴⁰ - 12⁵⁵ K- 6 J.MIELCAREK, J.PAWLACZYK
Kompleksy inkluzyjne nifedypiny z cyklodekstrynami.
- 13⁰⁰ - 13¹⁵ K- 7 Z.J.KOKOT, H.WOJCIECHOWSKA
Spektrometria laserowego światła rozproszonego miceli mieszanych soli sodowej siarczanu dodecylowego.

Piątek 11 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa - przewodniczący: Prof. dr hab. Krzysztof WOROWSKI

10⁰⁰ - Otwarcie obrad

Referat sekcyjny

- 10⁰⁰ - 11⁰⁰ R- 2 R.FARBISZEWSKI, A.BIELAWSKA
Rola wolnych rodników w mechanizmie uszkodzenia komórek i tkanek

Komunikaty

- 11⁰⁰ - 11¹⁵ K- 8 **APUSZKO**
Struktura elektronowa N-tlenków 2-chlorowco-4-nitropikolin i ich właściwości przeciwgrzybicze.
- 11²⁰ - 11³⁵ K- 9 **AKUFELNICKI**
Kompleksy Co(II)-dipeptydo-O₂ - modele odwracalnych transporterów tlenu w roztworach wodnych.
- 11⁴⁰ - 11⁴⁵ K-10 **LOSIŃSKA, AKŁOPOTEK**
Synteza i możliwości zastosowania kwasu nadoctowego w medycynie.
- 12⁰⁰ - 12¹⁵ K-11 **WRADECKA-PARYZEK, ELUKS, V.PATRONIAK**
Makrocycliczne kompleksy pierwiastków ziem rzadkich - potencjalne radiofarmaceutyki.
- 12²⁰ - 12³⁵ K-12 **MSTRZELCZYK, W.DUBIECKI, MRUTKOWSKI, A.BORKOWSKI, J.GAWLIK, J.KLEM**
Nowy oryginalny preparat o działaniu przeciwłuszczycowym PSORIASOL - doniesienie wstępne.
- 12⁴⁰ - 12⁵⁵ K-13 **MRUTKOWSKI, MSTRZELCZYK, A.BORKOWSKI, J.KLEM**
Nowy oryginalny preparat przeciwłuszczycowy - metody syntezy i analizy ilościowej, sulfidu 2-chloroetylo-3-chloropropylowego CLEPS - substancji aktywnej w preparacie leczniczym PSORIASOL.
- 13⁰⁰ - 13¹⁵ K-14 **MRUTKOWSKI, MSTRZELCZYK, A.BORKOWSKI, J.KLEM**
Nowy oryginalny preparat przeciwłuszczycowy PSORIAL - najbardziej dogodne formy farmaceutyczne.
- 13²⁰ - 13³⁵ K-15 **ZTOŁWIŃSKA-STĄCZYK, D.WILAMSKA, M.PIESTRZENIEWICZ**
Wiązanie pochodnych PSORALENU z DNA.
- 13⁴⁰ - 13⁵⁵ K-16 **MSTRZELCZYK, W.DUBIECKI, MRUTKOWSKI, A.BORKOWSKI, J.KLEM**
Nowy oryginalny preparat o działaniu przeciwnowotworowym (nowotwory skóry)sulficyd - doniesienie wstępne.
- 14⁰⁰ - 14¹⁵ K-17 **LSZMIGIERO, E.CIESIELSKA, A.DZWONKOWSKA, A.MORDALSKA, K.STUDZIAN, R.KI-NAS, E.PASTWA**
Działanie alkilujących metabolitów ifosfamidu i jego analogów na DNA.

Sesja plakatowa

Miejsce sekcji: Dom Technika - ul. Marii Skłodowskiej-Curie 2

Czwartek 10 września 1992 roku

godz. 15⁰⁰ - 16³⁰

- P- 1 **K.BUKOWSKI, A.KŁOPOTEK, G.DZIAŁA**
Synergetyczne działanie preparatów myjąco-dezynfekcyjnych na wybrane drobnoustroje.
- P- 2 **B.CHMIELARZ, A.SZCZUCIŃSKA, A.SZULC, M.WOLSKA**
Preparaty promieniochronne - otrzymywanie i zastosowanie.
- P- 3 **R.CZERPAK**
Analiza i zawartości białek i cukrów w chlorella pyrenoidosa w zależności od struktury chemicznej auksyn.

- P- 4 S.GŁOWIŃSKI, K.WOROWSKI, A.WOROWSKA
Wpływ eluatów w impregnowanych protezach naczyniowych na aktywność hemostatyczną.
- P- 5 S.GŁOWIŃSKI, K.WOROWSKI, A.WOROWSKA, SKONDRACKI
Ocena trombogenności poliestrowych protez naczyniowych.
- P- 6 M.GÓRECKI, J.BUGAJ
Analiza oddziaływań makrocząsteczek z rozpuszczalnikiem.
- P- 7 M.GÓRECKI, J.BUGAJ
Analiza fizykochemiczna wielkocząsteczkowych związków stosowanych w lecznictwie.
- P- 8 T.HŁADOŃ, B.SKOWROŃSKA
Interakcje fizykochemiczne metylocelulozy z indometacyną i ibuprofenem w połączeniach inkluzyjnych z beta-cyklodekstrynami.
- P- 9 T.HŁADOŃ, B.ŁUSZCZAK
Fizykochemiczne oddziaływania wybranych eterów celulozy z beta-cyklodekstrynami.
- P-10 A.J.JANKOWSKI
Synteza 6-tiopurynowych nukleozydów z ugrupowaniem nitroarylowym.
- P-11 W.JERZYKIEWICZ, W.MISIURNY, M.KOZUPA
Nowoczesne środki biobójcze zawierające czwartorzędowe sole amoniowe dla szpitalnictwa.
- P-12 J.KANIEWSKI, D.GALICKA
Współzależność tętniczego ciśnienia krwi oraz stężenia cholesterolu i triacylogliceroli w surowicy.
- P-13 S.KAWKA, B.BUSZEWSKA, R.ŁODKOWSKI, T.WOLSKI, Z.SUPRYNOWICZ
Oznaczanie rutyny w surowcach i preparatach lekarskich
- P-14 F.KHAMIS ALI
Właściwości fizykochemiczne kompleksów pepsyna-protamina.
- P-15 F.KHAMIS ALI
Oznaczanie aktywności katepsyny D w obecności pepsyny.
- P-16 Z.J.KOKOT
Kinetyka i mechanizm reakcji zobojętniania kwasu solnego przez antacida - specjacja glinu.
- P-17 A.KORCZYŃSKI, G.NAWRAT
Elektrolityczne polerowanie i pasywacja implantantów stosowanych w chirurgii kostnej.
- P-18 D.MACIEJEWSKA, Ali KHAN
Badanie struktur surfaktantów w układach dających możliwości zastosowań w oczyszczaniu wody i w chemii leków.
- P-19 B.MARCINIEC, W.RYCHCIK, A.DAŁKOWSKA, R.UDAŁA
Badania trwałości fotochemicznej leków nasercowych pochodnych dihydropirydyny w fazie stałej.
- P-20 E.MIKICIUK-OLASIK
Synteza pochodnych 1,2,3,4-tetrahydrochinoksaliny oraz 1,4,7-benzotriazoniny - cyklicznych analogów stosowanych radiofarmaceutyków.

- P-21 J.MONIUSZKO-JAKONIUK, H.PUZANOWSKA-TARASIEWICZ, E.KLESZCZEWSKA
Oznaczanie kwasu L-askorbinowego metodą FIA w materiale biologicznym.
- P-22 M.STRZELCZYK, S.PUCZKOWSKI, M.KOPFF, P.WOŁKANIN
Nowa metoda kolorymetrycznego oznaczania miedzi, cynku i żelaza w surowicy krwi.
- P-23 J.SUŁKOWSKA
Zastosowania granatu eriochromowego B do ekstrakcyjno-spektrofotometrycznego oznaczania fosforanu kodeiny w lekach przeciwkaszlowych.
- P-24 W.SZTARK
Badania nad zastosowaniem krajowego węgla aktywnego do hemoperfuzji.
- P-25 A.SZULC, A.SZCZUCIŃSKA, E.ERUDZKI
Hypoalergiczne preparaty kosmetyczne.
- P-26 L.TRYNDA, J.KUDUK
Kompleks K_2PtCl_4 z albuminą jako model oddziaływania leków platynowych z białkami osocza.
- P-27 P.TRZEBIŃSKI, E.MIKICIUK-OLASIK
Próby syntezy pochodnych 4,1,7-benzooksadiazecyny o spodziewanym działaniu biologicznym.
- P-28 W.WALISIEWICZ-NIEDEBALSKA, B.KOSMACIŃSKA, W.GOLEC, B.CHMIELARZ, Z.KLUKOWSKA-MAJEWSKA
Emulgatory i oleje kosmetyczne - synteza i zastosowanie.
- P-29 P.WOŁKANIN, M.STRZELCZYK, E.KARPIŃSKI, L.OSTROWSKA-NAWARYCZ
Stężenie miedzi i cynku w surowicy krwi młodzieży w Polsce centralnej.
- P-30 J.JASTRZĘBSKI, Z.ROBAK, R.KURNICKI, J.CHŁOPEK, S.BŁAŻEWICZ
Otrzymywanie kompozytów węgiel - węgiel do zastosowania jako implanty chirurgiczne w medycynie.

S-5 R-1

OKSYDATYWNA PRZEMIANA DWUSIARCZKOWA
JAKO MECHANIZM REGULACJI PODZIAŁU
KOMÓRKOWEGO W NOWOTWORACH

Bogusław LIPIŃSKI, Laszlo G.EGYUD,
Albert SZENT-GYORGYI Research, Institute,
Cambridge, U.S.A.

W celu wyjaśnienia przyczyn niekontrolowanego podziału komórkowego w nowotworach, współczesna nauka koncentruje się na zjawiskach zachodzących w obszarze materiału genetycznego komórki. Wykrycie onkogenu przez molekularnych biologów miało wyjaśnić ten mechanizm. Tym niemniej to niewątpliwie ważne odkrycie nie pozwala jeszcze na skuteczne leczenie raka i ciągle stosuje się szkodliwe promieniowanie jonizujące lub toksyczne leki chemioterapeutyczne. Dopiero ostatnio zaczyna się myśleć nie o zabijaniu komórek, lecz stymulacji naturalnych mechanizmów obronnych organizmu ludzkiego.

Albert Szent-Gyorgyi, odkrywca witaminy C i laureat Nagrody Nobla, postulował, iż nowotwory są wynikiem zaburzenia przepływu elektronów przez półprzewodnikowe układy białkowe w komórkach. W roku 1968 wykazał on razem z L.G.Egyudem, iż metyloglyoksal (MG), substancja występująca w zdrowych komórkach, działa hamująco na rozwój nowotworów u myszy. W przeciwieństwie do zjawisk genetycznych zachodzących w jądrze komórkowym, MG jak i inne zjawiska hamujące wzrost nowotworów, działają na receptory na powierzchni komórki. Okazało się, że na błonie komórkowej nowotworów, i innych szybko dzielących się tkanek, znajduje się duża ilość wolnych grup sulfhydrylowych (SH). Wiadomo również, że komórka rakowa jest otoczona „kokonem” złożonym ze stabilizowanej fibryny, jak i innych białek, czynią ją w ten sposób odporną na usuwanie przez naturalne mechanizmy obronne, a głównie tzw. killer cells.

Badając reakcję między MG a grupami SH w fibrynie, wykazaliśmy, iż związek z dwoma grupami w cząsteczce, dwutiotriitol (DTT), powoduje żelifikację białek ludzkiej surowicy. Elektroforeza takiej mieszaniny tuż przed zestaleniem wykazała, że praktycznie wszystkie białka, a szczególnie albumina tworzą olbrzymi makromolekularny polimer, nie poruszający się w polu elektrycznym. Co najciekawsze, podobnego typu polimer, a nawet żel, tworzyły się w czasie inkubacji surowicy i albuminy ludzkiej

S-5 R-1

ze świeżo przygotowaną tkanką nowotworową przeszczepialnego raka płuc u myszy. Oznaczając czas żelifikacji surowicy w obecności DTT, przebadaliśmy wpływ na tą reakcję szeregu związków, które mają również aktywność przeciwnowotworową.

Zgodnie z oczekiwaniami takie związki jak MG, cystyna, dwutlenek chloru, selenin sodu (Se^{+4}), oraz kwas dehydroaskorbinowy hamowały żelifikację białek surowicy pod wpływem DTT. Inne związki włączając cysteinę, selenian sodu (Se^{+6}), oraz kwas askorbinowy, były zupełnie nieaktywne.

Wśród aktywnych związków możemy zatem wyróżnić dwie klasy: jedne które powodują utlenienie wolnych grup SH do dwusiarczków (S-S), oraz te które blokują te grupy tworząc połączenia S-X. Z punktu widzenia chemicznego oba typy reakcji przesuwają równowagę z redukcji na oksydację. Wydaje się szczególnie ciekawe wykazanie przez nas aktywności kwasu dehydroaskorbinowego, który jest utlenioną formą witaminy C. Laureat Nagrody Nobla, Linus Pauling, próbuje od dziesiętków lat przekonać świat lekarski o przydatności witaminy C w leczeniu raka. Być może, skuteczność ta zależy od proporcji utlenionej formy tego związku do zredukowanej, co z kolei może być związane z wydajnością życiową płuc, tak różną u różnych chorých.

Z punktu widzenia wyjaśnienia mechanizmu kontroli podziału komórkowego w nowotworach wydaje się niezwykle ważne wykazanie, że tylko selenin (Se^{+4}) jest aktywny tak w zapobieganiu żelifikacji surowicy, jak i w zapobieganiu i leczeniu nowotworów. O znaczeniu selenu w glebie i pożywieniu donosił prof. Aleksandrowicz, a ostatnio wielu innych badaczy na całym świecie.

Reasumując sugerujemy, iż blokada grup SH na powierzchni błon komórkowych nowotworu wpływa nie tylko hamująco na ich działanie, ale także usuwa otoczkę spolimerizowanego białka zabezpieczającego je przed eliminacją przez mechanizmy immunologiczne. Stwarza to możliwości nowego podejścia do leczenia nowotworów za pomocą związków naturalnych, bez konieczności stosowania toksycznych substancji lub wyniszczającego promieniowania jonizującego.

S-5 R-2

ROLA WOLNYCH RODNIKÓW W MECHANIZMIE
USZKODZENIA KOMÓREK I TKANEK.

Ryszard FARBISZEWSKI, Anna BIELAWSKA
Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,
Akademii Medycznej w Białymstoku

W ostatniej dekadzie lat uwaga wielu badaczy z różnych ośrodków naukowych zwrócona jest na określenie roli wolnych rodników pochodzenia tlenowego w mechanizmie uszkodzenia komórek i tkanek. Hipoteza ta rozwinięta przez Fridovicha w 1975 wydawała się zjawiskiem niezwykle, jest obecnie przekonywująco udokumentowana.

Niesparowany elektron w tlenie lub innych cząsteczkach lub fragmentach związków, nadaje rodnikom własności fizyczne, odróżniające je od większości cząstek trwałych. Tlen cząsteczkowy jako czynnik utleniający i odgrywający rolę akceptora elektronu, ulegając singletowej redukcji tworzy anionorodnik nadadtlenkowy (O_2^-), czyniąc cząsteczkę paradoksalnie wysoko toksyczną dla komórki.

Powstający w układach biologicznych anionorodnik ponadtlenkowy posiada stosunkowo długi okres życia, może dyfundować z miejsca powstania do innych struktur podkomórkowych.

W fazie wodnej komórki, rodnik ten może reagować z drugą cząsteczką w obecności protonów i wytworzyć cząsteczkę nadtlenu wodoru - niezmienne toksyczną i cząstkę tlen. Reakcje te obserwuje się in vivo w mitochondriach, retikulum endoplazmatycznym i peroksysomach, u roślin wyższych w chloroplastach. H_2O_2 swobodnie penetruje błony i ściany komórkowe, działa utleniająco, sam zaś redukuje się do wody. W obecności jonów metali grup przejściowych (Fe^{II} , Cu^I) H_2O_2 ulega rozpadowi z wytworzeniem bardzo reaktywnego rodnika hydroksylowego ($\cdot\text{OH}$). Rodnik ten w przeciwieństwie do H_2O_2 i O_2^- nie posiada zdolności penetrowania błon komórkowych,

S-5 R-2

może on in vivo reagować tylko z cząsteczkami najbliższego sąsiedztwa w komórce unieczynnając je. W wyniku tych oddziaływań powstają wtórne wolne rodniki o zróżnicowanej reaktywności np. w reakcji rodnika hydroksylowego z jonem węglanowym CO_3^{2-} powstaje rodnik $\text{CO}_3^{\cdot-}$, który jest silniejszym czynnikiem redukującym.

W strukturach biologicznych takich jak fagosomy, lizosomy, gdzie następuje lokalnie obniżenie pH do wartości 4,5 - 5,5 występują warunki sprzyjające powstawaniu dużych ilości rodników hydroksylowych.

Czynniki środowiska dodatkowo wpływają na zwiększenie generacji wolnych rodników. Do nich należą: promieniowanie kosmiczne, jonizujące oraz ksenobiotyki. Powstałe wolne rodniki oddziałują toksycznie na składniki zawarte w komórce a przede wszystkim na cząsteczki białek doprowadzając do zmian ich struktury I rzędowej, lipidów - które ulegają pod wpływem wolnych rodników nieenzymatycznej degradacji, a końcowymi produktami są 4-hydroksyalkenale.

W uszkodzonej komórce przez wolne rodniki endogenne mechanizmy ochronne enzymatyczne i nieenzymatyczne zwane ogólnie antyutleniaczami zostają zaburzone. Obniżona zostaje aktywność dysmutazy ponadtlenkowej - usuwającej anionorodnik ponadtlenkowy, katalazy rozkładającej nadtlenu wodoru i peroksydazy glutationowej Se-zależnej, degradującej toksyczne nadtlenuki lipidowe do mniej reaktywnych wodoronadtlenków lipidowych a następnie do stabilnych hydroksykwasów.

Istnieją dowody doświadczalne, że uszkodzenie komórek wywołane wolnymi rodnikami może być zmniejszone lub hamowane przez egzogenne podane preparaty enzymatyczne lub naturalnie występujące związki chemiczne „zmiatające” wolne rodniki.

S-5 K-1

DENATURACJA HSA I IgG NA LATEKSIE POLISTYRENOWYM STOSOWANYM W DIAGNOSTYCZNYCH TESTACH MEDYCZNYCH

Dorota KOWALCZYK, Stanisław SŁOMKOWSKI
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, ul. Sienkiewicza 112,
90-363 Łódź

Testy lateksowe oraz ich modyfikacje stanowią obszerną grupę metod diagnostycznych stosowanych w celu wykrywania i oceny poziomu antygenów, hormonów i enzymów w płynach ustrojowych. Do badań stosowane są lateksy i mikrosfery polistyrenowe wiążące odpowiednie białka wskutek adsorpcji fizycznej lub immobilizacji z utworzeniem wiązań kowalencyjnych. W pracy zostanie opisana synteza i charakterystyka lateksu polistyrenowego otrzymywanego bez użycia związków powierzchniowo czynnych, stosowanego jako podłoże polimerowe w testach. Przedstawione będą wyniki badań immobilizacji na lateksie HSA i IgG znakowanych fotochromowymi sondami pirenowymi. Omówione będzie wykorzystanie spektroskopii emisyjnej do oceny stopnia denaturacji HSA i IgG wskutek adsorpcji na powierzchni lateksu oraz do badań kinetyki wymiany makrocząsteczek białek immobilizowanych na mikrosferach z makrocząsteczkami białek znajdujących się w roztworze.

S-5 K-3

BADANIE PROCESU FIBRYNOGENOLIZY POD WPLYWEM TKANKOWEGO AKTYWATORA PLAZMINOGENU I STREPTOKINAZY.

Jerzy PRZEGALIŃSKI*, Marek PRZEGALIŃSKI*,
Bogusław SENCZYNA, Andrzej PERSONA
* - Klinika Kardiologii Akademii Medycznej w Lublinie
Wydział Chemii Uniwersytetu M.C.Skłodowskiej
w Lublinie

Zagadnienia hemostazy stanowią jeden z ważniejszych problemów medycznych ze względu na fakt ciągłego wzrostu powikłań zakrzepowo-zatorowych w przebiegu wielu chorób układu krążenia. Hemostaza ulega zmianom w odpowiedzi na różne bodźce fizjologiczne i farmakologiczne. Dużą rolę w zachowaniu hemostazy odgrywa fibrynoliza. Enzymem odpowiedzialnym za proces fibrynolizy jest plazmina powstająca na wskutek uczynnienia plazminogenu. W skład układu fibrynolitycznego oprócz plazminogenu i plazminy wchodzi także aktywatory i inhibitory fibrynolizy. Mogą one być również odpowiedzialne za zwiększenie stopnia zahamowania fibrynogenu. Zjawisko to obserwuje się w trakcie stosowania leków fibrynolitycznych (tkankowego aktywatora plazminogenu lub streptokinazy). Do chwili obecnej nie jest znany mechanizm bezpośredniego (bez udziału plazminy) wpływu leków fibrynolitycznych na fibrynogen.

W niniejszej pracy badano wpływ dodatku aktywatorów fibrynolizy: streptokinazy i tkankowego aktywatora plazminogenu, stosowanych w praktyce medycznej jako leki fibrynolityczne, na przebieg procesu fibrynogenolizy. Proces ten śledzono dokonując pomiaru zmian napięcia powierzchniowego w funkcji czasu i stężenia fibrynogenu oraz w/w aktywatorów fibrynolizy, przy użyciu skomputeryzowanego zestawu pomiarowego do badań elektrokapilarnych. Stwierdzono zmiany napięcia powierzchniowego rtęci w układach badanych w stosunku do układu odniesienia, za jaki przyjęto fibrynogen w PWE, co potwierdza możliwość wykorzystania powyższej metody do śledzenia kinetyki tego procesu.

Wyniki tej pracy mogą stanowić pośrednią ocenę bezpieczeństwa stosowania badanych leków fibrynolitycznych.

S-5 K-2

LATEKSOVY TEST DIAGNOSTYCZNY DO OZNACZANIA FDP W SUROWICY I W MOCZU

Teresa BASIŃSKA¹⁾, Czesław CIERNIEWSKI²⁾,
Paweł NOWAK³⁾, Stanisław SŁOMKOWSKI¹⁾
¹⁾Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź,
²⁾Zakład Biofizyki Instytutu Fizjologii i
Biochemii Akademii Medycznej w Łodzi,
³⁾Katedra Biochemii Instytutu Biochemii i Biofizyki
Uniwersytetu Łódzkiego

W komunikacie zostanie omówione wytwarzanie i zastosowanie lateksowego testu diagnostycznego do oznaczania FDP w surowicy i w moczu. Wytworzenie testu obejmuje otrzymanie i oczyszczenie przeciwciał poliklonalnych wobec fragmentów degradacji fibrynogenu, syntezę odpowiedniego lateksu polistyrenowego i immobilizację wspomnianych przeciwciał w warunkach, w których zachowana jest ich aktywność wobec fragmentów degradacji fibrynogenu. Przedstawione zostaną zależności między powierzchniowymi stężeniami IgG immobilizowanej na lateksie a stężeniem tego białka w roztworze. Opisany zostanie sposób immobilizacji przeciwciał umożliwiający otrzymanie aktywnego odczynnika diagnostycznego. Przedstawiony zostanie sposób przygotowania płynów ustrojowych do analizy oraz sposób przeprowadzenia testu. Zostaną omówione wyniki badań ilustrujące czułość testu.

S-5 K-4

ROŚLINNE ENZYMY PROTEOLITYCZNE I ICH ZASTOSOWANIE W MEDYCYNIE

T.WOLSKI¹⁾, G.JÓZWIAK¹⁾, J.KARSKI²⁾
J.WOLSKI²⁾, J.ŁOBARZEWSKI³⁾

1. Katedra i Zakład Farmakognozji z Pracownią Technologiczną AM w Lublinie
2. Zakład Pierwszej Pomocy Medycznej AM Lublin
3. Zakład Biochemii UMCS w Lublinie

Jednym z ważnych roślinnych enzymów proteolitycznych jest papaina, której optimum aktywności przypada przy pH=6,5. Papaina jest enzymem uaktywniającym plazminogen do plazminy. Może ona mieć zastosowanie w wielu działach medycyny. Papaina zawarta w preparatach medycznych wykazuje działanie fibrynolityczne, oczyszcza rany poprzez rozpuszczenie tkanek martwiczych, skrzepu i ropy. Ułatwia w ten sposób działanie innych składników preparatów np. antybiotyków.

Badania obejmowały próby nad immobilizacją papainy na sorbentach poliamidowych PA-6. Wydajność immobilizacji wynosiła ok. 60%. Stabilność operacyjna papainy immobilizowanej była niższa. Po 30 dniach wynosiła ok. 35%. Zbadano również wpływ dimetylosulfotenu (DMSO) na aktywność papainy. Roztwory papainy w DMSO z dodatkiem antyseptyków i antybiotyków stosowano do leczenia trudnogojących się ran.

S-5 K-5

CHARAKTERYSTYKA PREPARATÓW ZEINOWYCH
I ICH ZASTOSOWANIE W CHIRURGIIT. WOLSKI¹⁾, J. KARSKI²⁾, T. SPOZ²⁾,
J. WOLSKI²⁾, M. KARSKI²⁾

1. *Katedra i Zakład Farmakognozji z Pracownią Technologiczną AM w Lublinie*
2. *Zakład Pierwszej Pomocy Medycznej AM w Lublinie*

Zeina jest białkiem roślinnym występującym w nasionach kukurydzy i zaliczanym do grupy prolamin, którego ciężar cząsteczkowy wynosi 35-38 tys. daltonów. Białko to jest nierozpuszczalne w wodzie i acetonie a także w bezwodnych alkoholach. Zeina rozpuszcza się w niektórych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: eter etylowy, glikol etylenowy, alkohol furfurowy oraz alkaliczne roztwory wodne, których pH $\geq 11,5$. Zeina jest preparatem stosowanym na szeroką skalę w przemyśle farmaceutycznym. Powłoczki z zeiny, które zawierają dodatki kwasów olejowego lub stearynowego są odporne na działanie soku żołądkowego.

Przeprowadzono systematyczne badania nad rozpuszczalnością zeiny w kilkunastu rozpuszczalnikach organicznych, wykonując pomiary wartości współczynników załamania światła n_D^{20} od stężenia zeiny. Zbadano również składy aminokwasowe próbek zeiny holenderskiej i BDH. Do badań na zwierzętach oraz do celów medycyny ludzkiej przygotowano roztwory zeiny w dimetylosulfotlenku (DMSO) o stężeniu 15-20% wag. bez dodatków oraz z dodatkami 1-1,5% kwasu stearynowego. Wykonano ocenę oddziaływania roztworów zeiny w DMSO o stężeniu ok. 18% wag. na wybrane parametry oksydacyjno-redukcyjne błony śluzowej żołądka w chorobie wrzodowej. Stwierdzono, że zastosowanie preparatu zeinowego w DMSO wpływa zdecydowanie korzystnie na zmniejszenie produktów peroksydacji. Wpływ ten jest widoczny w postaci

S-5 K-5

podwyższenia aktywności badanych enzymów antyoksydacyjnych, takich jak: dysmutazy nadtlenkowej, peroksydazy, peroksydazy glutationu oraz reduktazy glutationu. Efektem działania tych enzymów jest zdecydowane obniżenie indeksu owrzodzeń.

Stopień nagromadzenia produktów peroksydacji oraz zmniejszenie aktywności enzymów antyoksydacyjnych w błonie śluzowej żołądka u pacjentów z czynnym wrzodem trawiennym, może wskazywać na istotną rolę wolnych rodników w patogenezie choroby wrzodowej żołądka. Podanie dożołądkowe preparatów zeinowych w DMSO u pacjentów z czynną niszą wrzodową żołądka powoduje zmniejszenie poziomu produktów peroksydacji oraz wzrost aktywności enzymów antyoksydacyjnych: Mn-SOD, Cu, Zn-SOD, POX, G-SH-POX.

S-5 K-6

KOMPLEKSY INKLUZYJNE NIFEDYPINY
Z CYKLODEKSTRYNAMIJadwiga MIELCAREK, Jan PAWLACZYK
*Katedra i Zakład Chemii Nieorganicznej
i Analitycznej Akademii Medycznej
im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu*

Połączenia kompleksowe nifedypiny (NF) z beta- i gamma-cyklodekstrynami (CD) otrzymano metodą koprecypitacji oraz „roll mixing”. Probki identyfikowano metodą mikroskopową, spektrofotometrią w podczerwieni oraz analizą rentgenowską. Klatraty oceniono testem rozpuszczalności, a ponadto określono szybkość uwalniania NF z połączeń inkluzyjnych. Największą rozpuszczalność wykazały klatraty otrzymane metodą „roll mixing”, wobec etanolu. Dodatek 10% glikolu polietylenowego wpływał zarówno na zmniejszenie rozpuszczalności całkowitej jak i szybkości uwalniania NF z połączeń inkluzyjnych.

Ponadto badano trwałość fotochemiczną NF w połączeniach inkluzyjnych, zarówno w fazie stałej jak i ciekłej. Fotooksydację w fazie stałej analizowano metodą IR i stwierdzono, że rozkład NF spełnia równanie kinetyczne I rzędu.

Połączenia inkluzyjne NF z beta- oraz gamma-CD wykazywały 5-krotnie lepszą rozpuszczalność oraz 10-krotnie większą trwałość fotochemiczną od krystalicznej NF.

S-5 K-7

SPEKTROMETRIA LASEROWEGO ŚWIATŁA
ROZPROSZONEGO MICELI MIESZANYCH SOLI
SODOWEJ SIARCZANU DODECYLOWEGOZenon J. KOKOT, Hanna WOJCIECHOWSKA
*Katedra i Zakład Chemii Nieorganicznej
i Analitycznej, Akademia Medyczna
im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu*

Układy micelarne są obiektem zainteresowań wielu dziedzin, w tym również nauk farmaceutycznych - jako potencjalnie nowe postacie leków.

Badano rozpuszczalność związków o różnej polarności - alifatycznych alkoholi, kwasów ich estrów oraz leków przeciwzapalnych pochodnych kwasów aryloalifatycznych w roztworach micelarnych soli sodowej siarczanu dodecyłowego (NaSD).

Wielkość uzyskanych miceli analizowano za pomocą spektrometrii laserowego światła rozproszonego, wykorzystując licznik cząstek BI-90 (Brookhaven Instruments).

Stwierdzono, że wielkość i kształt miceli mieszanych soli NaSD zależy od charakteru chemicznego i budowy związku rozpuszczonego. Obecność elektrolitów zwiększa istotnie (wraz ze wzrostem stężenia) wielkość uzyskanych miceli. Temperatura wywiera odmienny wpływ na wielkość miceli zależny od charakteru chemicznego związku rozpuszczanego.

S-5 K-8

**STRUKTURA ELEKTRONOWA N-TLENKÓW
2-CHLOROWCO-4-NITROPIKOLIN
I ICH WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWGRZYBICZE**

Aniela PUSZKO
Katedra Chemii Organicznej
Akademia Ekonomiczna 53-345 Wrocław

N-tlenki 2-chlorowco-4-nitropikolin zostały otrzymane w drodze utleniania i następnie nitrowania 2-chlorowcopikolin. Obliczenia struktury elektronowej N-tlenków 2-chlorowco-4-nitropikolin wykonano przy użyciu metody SCF-CI-ICAO MO w przybliżeniu INDO według zmodyfikowanej wersji metody samouzgodnionego pola SCF Hatree-Focka-Roothana. Właściwości stanu podstawowego określono przez oznaczenie gęstości ładunków elektronów struktur orbitali granicznych i momentów dipolowych. Obliczono energie poszczególnych przejść w stanie wzbudzonym i momenty dipolowe. Różnice energii HOMO-LUMO N-tlenków 2-chlorowco-4-nitropikolin są mniejsze niż dla N-tlenków 2,4-di chlorowcopikolin, N-tlenków 2-chlorowcopikolin i N-tlenku pirydyny. Energia LUMO jest miarą akceptorowych i przeciwgrzybiczych właściwości. N-tlenki 2-chlorowco-4-nitropikolin charakteryzują się niskimi wartościami energii LUMO (od -3.11 do -3.02 eV) i powinny wykazywać silniejszą aktywność przeciwgrzybiczą niż N-tlenki 4-nitropirydyny. Badania aktywności przeciwgrzybiczej N-tlenków 2-chlorowco-4-nitropikolin są w toku.

S-5 K-9

**KOMPLEKSY Co(II)-DIPEPTYD-O₂ - MODELE
ODWRACALNYCH TRANSPORTERÓW TLENU
W ROZTWORACH WODNYCH**

Aleksander KUFELNICKI
Instytut Chemii Wydziału Farmaceutycznego
Akademia Medyczna w Łodzi

Niskocząsteczkowe układy syntetyczne wnoszą istotny wkład w poznanie funkcji, struktury i mechanizmów działania systemów biologicznych. Spośród kompleksów metali przejściowych korzystnymi uwarunkowaniami termodynamicznymi i kinetycznymi w roztworze wodnym cechują się kompleksy kobaltu(II).

W przedstawionej pracy jako ligandy pomocnicze zastosowano dipeptydy złożone z α -aminokwasów o niekoordynujących grupach bocznych zarówno alifatycznych jak i aromatycznych, a także zawierające reszty koordynujące (L-histydyna). Układy o wysokiej odwracalności reakcji wiązania O₂ (z L-alanylo-L-alaniną, L-fenylalanylo-L-alaniną i L-histydyl-glicyną) uzyskano dzięki stabilizacji formy natlenionej z mostkiem μ -peroksy poprzez oddziaływanie głównie elektronowe, steryczne i indukcyjne podstawników. Określono strukturę form „aktywnych” w badanych układach oraz form μ -superoksy otrzymywanych przez jednoelektronowe utlenienie mostka nadtlenkowego.

S-5 K-10

**SYNTEZA I MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA KWASU
NADOCTOWEGO W MEDYCYNIE.**

LOSIŃSKA, AKŁOPOTEK
Instytut Chemii Przemysłowej
im.Prof.I.Mościckiego, Warszawa

Kwas nadooctowy jest jednym z najważniejszych i najszersze stosowanych kwasów nadlenowych. Podano krótki przegląd metod otrzymywania kwasu nadooctowego z których najważniejsza jest bezpośrednia reakcja nadtlenku wodoru z kwasem octowym w obecności katalizatora kwasowego. Stan równowagi tworzenia kwasu nadooctowego zależy od stężenia katalizatora, nadtlenku wodoru oraz od temperatury i rośnie wraz ze wzrostem stężenia katalizatora, nadtlenku wodoru i temperatury. Kwas octowy można otrzymać w roztworze kwasu octowego w rozpuszczalniku obojętnym lub w roztworze wodnym. Podano wyniki badań nad otrzymywaniem kwasu nadooctowego oraz preparatów dezynfekujących opartych na bazie kwasu nadooctowego. Przedstawiono własności fizykochemiczne kwasu nadooctowego i preparatów dezynfekujących z których najważniejsze to nieograniczona mieszalność z wodą, wysoka zdolność biobójcza w stosunku do drobnoustrojów: bakterii, grzybów zarodników i wirusów. Na uwagę zasługuje wysoka aktywność prątkobójcza oraz nieszkodliwość i nieuciążliwość produktów rozkładu. W komunikacie podano wyniki badań działania przeciwdrobnoustrojowego preparatów wykonanych w IChP zawierających kwas nadooctowy przeprowadzonych w Instytucie Weterynarii w Puławach w Pracowni Prof.dr hab. Cezarego Żórawskiego na 22-ch rodzajach szczepów testowych, w tym Myxaviu, jako substancje porównawcze zastosowano fenol i formaldehyd. Badania przeprowadzono w postaci czystych zawiesin oraz zmieszanych z kałem bydlęcym in vitro oraz na różnych podłożach (tynek, deski itd.).

S-5 K-11

**MAKROCYKLICZNE KOMPLEKSY PIERWIASTKÓW
ZIEM RZADKICH - POTENCJALNE
RADIOFARMACEUTYKI**

Wanda RADECKA-PARYZEK,
Emilia LUKS i Violetta PATRONIAK
Wydział Chemii, Uniwersytet im.A.Mickiewicza, Poznań

W ostatnich latach obserwuje się gwałtowny wzrost zainteresowania makrocyklicznymi kompleksami pierwiastków ziem rzadkich ze względu na możliwość zastosowania tych związków jako nietoksycznych środków terapeutycznych, radiofarmaceutyków oraz czynników kontrastujących w najnowszych technikach diagnostyki klinicznej, a także modeli bionieorganicznych w badaniach miejsc aktywnych metalobiomolekuł.

Kontynuując nasze systematyczne badania nad skutecznością jonów metali w syntezie związków makrocyklicznych otrzymano w reakcjach kondensacji 2,6-diacetylopirydyny z odpowiednimi aminami zachodzących w obecności jonów metali nowe tri- i tetra-azowe N-donorowe kompleksy makrocykliczne pierwiastków ziem rzadkich.

Kompleksy scharakteryzowano metodami spektralnymi (UV-VIS, NMR, IR, MS) i analitycznymi.

Zaproponowano sposób koordynacji ligandów, przeciwjonów i cząsteczek rozpuszczalnika oraz strukturę kompleksów.

PL9500357

S-5 K-12

**NOWY ORYGINALNY PREPARAT O DZIAŁANIU
PRZECIWLUSZCZYCOWYM PSORIASOL
- DONIESIENIE WSTĘPNE**

Marek STRZELCZYK¹, Włodzimierz DUBIECKI²,
Maciej RUTKOWSKI³, Arkadiusz BORKOWSKI⁴,
Jan GAWLIK³, Jerzy KLEM¹.

¹ Zakład Biochemii INP WAM, Łódź

² Przychodnia Dermatol. Szpit. Klin. WAM, Łódź

³ Oddz. Dermatol. 4 Wójsk. Szpit. Klin. Wrocław

⁴ Apteka 4 Wójsk. Szpit. Klin., Wrocław

Substancją czynną w preparatach PSORIASOL jest sulfid 2-chloroetylo-3-chloropropylowy CLEPS. $DL_{50/154}$ dla CLEPS wynosi 6.08 mg/kg wagi szczura. Połowiczny czas drażnienia $IT_{50}=0.5\%$. Połowiczna dawka drażnienia ID_{50} wynosi 8 dni. Wykonano 12 najbardziej dogodnych form farmaceutycznych preparatów PSORIASOL. Przeprowadzono również badania alergologiczne (co najmniej po upływie 2 miesięcy od zakończenia leczenia) na grupie 50 pacjentów, leczonych preparatem PSORIASOL. Działania alergiczne nie stwierdzono. Określono dawkę terapeutyczną CLEPS w preparatach PSORIASOL, która odpowiada rozcieńczeniu CLEPS w stosunku do podłoża 1:5000 (czyli 0,02 %wag). Najbardziej efektywnym podłożem okazało się podłoże na maści cholesterolowej, podłoże maściowe LEKOBAZA, oraz na skórę głowy roztwór CLEPS w Ol. Ricini (rozcieńczenie 1:5000). Bardzo oporna postać łuszczycy paznokci leczono z powodzeniem roztworem CLEPS w DMSO o rozcieńczeniu 1:2000 lub 1:1000. Średni czas leczenia zależał od wielu czynników i wynosił około 20 dni. Pozytywny efekt leczniczy uzyskano u ponad 400 chorych. Ze względu na siłę i skuteczność działania PSORIASOL jest porównywalny z Cynolimą.

S-5 K-14

**NOWY ORYGINALNY PREPARAT
PRZECIWLUSZCZYCOWY PSORIASOL
- NAJBARDZIEJ DOGODNE FORMY
FARMACEUTYCZNE.**

Maciej RUTKOWSKI¹, Marek STRZELCZYK¹,
Arkadiusz BORKOWSKI², Jerzy KLEM¹

¹ Zakład Biochemii INP WAM, Łódź

² Apteka 4 Wójsk. Szpit. Klinicznego, Wrocław

W trakcie badań klinicznych nad sulfidem 2-chloroetylo-3-chloropropylowym CLEPS - substancją czynną w preparatach PSORIASOL, podjęto się opracowania form farmaceutycznych dostosowanych do miejsca działania (skóra, skóra owłosiona, paznokcie) oraz sprawdzenia wpływu podłoża na efekt leczniczy. Przebadano 9 podłoży maściowych metodą in vivo. Nanoszono maść PSORIASOL o różnych podłożach maściowych na zmiany łuszczycowe skóry. Stosowano 2 lub 3 podłoża jednocześnie u jednego pacjenta np. podłoże Nr 1 lewe kończyny, Nr 2 prawe kończyny, Nr 3 tułów. Co trzy dni określano procent wyleczenia, przyjmując 0% przy rozpoczęciu a 100% przy zakończeniu leczenia. Najbardziej dogodne podłoża (w kolejności malejącej) to podłoże: Maść cholesterolowa, podłoże LEKOBAZA i podłoże воск biały - olej rzepakowy, wazelina - lanolina 4:1 i inne. Przy łuszczycy skóry owłosionej stosowano roztwory CLEPS w alkoholu etylowym (1), glicerynie (2), kolodiu (3) i Ol. Ricini (4). Od 1, 2 i 3 odstąpiono (1 i 3 - zbyt szybkie parowanie, 2 - trudne wchłanianie się). Najlepsze efekty dawał preparat roztworu Ol. Ricini. Czas leczenia 8-12 dni. W przypadku łuszczycy paznokci stosowano roztwór CLEPS w DMSO w rozcieńczeniu 1:1000. W przypadku preparatów maściowych i roztworów Ol. Ricini stosowano rozcieńczenie 1:5000. Czas leczenia około 21 dni. Wszystkie formy farmaceutyczne stosowano raz dziennie.

S-5 K-13

**NOWY ORYGINALNY PREPARAT
PRZECIWLUSZCZYCOWY - METODY SYNTEZY
I ANALIZY ILOŚCIOWEJ, SULFIDU
2-CHLOROETYLO-3-CHLOROPROPYLOWEGO
CLEPS- SUBSTANCJI AKTYWNEJ W PREPARACIE
LECZNICZYM PSORIASOL**

Maciej RUTKOWSKI¹, Marek STRZELCZYK¹,
Arkadiusz BORKOWSKI², Jerzy KLEM¹

¹ Zakład Biochemii INP WAM, Łódź

² Apteka 4 Wójsk. Szpit. Klinicznego, Wrocław

Sulfid 2-chloroetylo-3-chloropropylowy wykazuje działania przeciwluszczycowe. W związku z tym opracowano 5 nowych metod jego syntezy, w celu polepszenia wydajności, uproszczenia i potanienia produkcji. W metodach tych jako substrat wykorzystuje się β -merkaptetanol, który odpowiednio w zależności od metody reaguje z tlenkiem etylenu, z sodem i 2-chloroetanolem, oraz z chlorkiem alkilu, dając odpowiednie sulfidy hydroksypochodne, które są chlorowane do CLEPS za pomocą chlorku tynylu. Metoda czwarta to bezpośrednia reakcja β -merkaptetanolu z chlorkiem winylu, a ostatnia to reakcja typu Wurtza odpowiednich halogenków alkilowych z siarczkiem sodu. Opracowano 2 barwne (kolorymetryczne) metody oznaczania ilościowego CLEPS w preparatach PSORIASOL i we krwi obwodowej. Metoda pierwsza polega na reakcji CLEPS z fenoloftaleiną, o-krezoloftaleiną lub tymoloftaleiną w środowisku alkalicznym. Podczas tych reakcji wytwarzają się barwne kompleksy, których absorbancja w VIS jest wprost proporcjonalna do stężenia CLEPS. Druga metoda polega na reakcji barwnej CLEPS z pirydyną i 4-amino- α -acetofenonem w środowisku alkalicznym. Zakres oznaczania CLEPS wynosi 10^{-5} %wag., a współczynnik korelacji krzywej wzorcowej = 0,98.

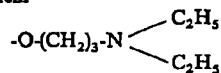
S-5 K-15

WIĄZANIE POCHODNYCH PSORALENU Z DNA

Zofia TOŁWIŃSKA-STANČZYK,
Dorota WILMAŃSKA,
Mariola PIETRZENIEWICZ
Zakład Chemii Ogólnej Instytutu Fizjologii
i Biochemii Akademii Medycznej w Łodzi,
ul. Lindleya 6, 90-131 Łódź

Zainteresowanie pochodnymi psoralenu związane jest z wprowadzeniem w dermatologii fotochemioterapii psoralenu (PUVA 320-400nm) w leczeniu łuszczycy charakteryzującej się m.in. nadmierną proliferacją komórek naskórka i w leczeniu innych dermatoz. Zastosowanie terapii PUVA hamuje syntezę DNA, co powoduje zahamowanie zbyt szybkiego podziału komórek.

Powstawanie adduktów pochodnych psoralenu z DNA grasicy cięcej badano bądź bezpośrednio poprzez oznaczanie ilości związanego leku znaczonego trytem bądź pośrednio poprzez oznaczanie aktywności matrycowej oczyszczonych adduktów. Porównano wiązanie hydrofobowego 8-metoksypsoralenu z hydrofilowymi pochodnymi psoralenu z podstawnikiem



pozycji 5 bądź 8.

Wartości IC_{50} - molowe stężenie leku, przy którym następuje hamowanie transkrypcji DNA w 50% jest niższe niż dla 8-metoksypsoralenu.

S-5 K-16

NOWY ORYGINALNY PREPARAT O DZIAŁANIU PRZECIWNOWOTWOROWYM (NOWOTWORY SKÓRY) SULFICYD - DONIESIENIE WSTĘPNE

Marek STRZELCZYK¹, Włodzimierz DUBIECKI²,
Maciej RUTKOWSKI¹, Arkadiusz BORKOWSKI³,
Jerzy KLEM¹

¹ Zakład Biochemii INP WAM Łódź

² Przychodnia Dermatol. Szpit. Klin. WAM, Łódź

³ Apteka 4 Wojsk. Szpit. Klinicznego, Wrocław

Środki o działaniu alkilującym, do których należy również CLEPS (sulfid 2-chloroetylo-3-chloropropylowy) substancja czynna w preparacie SULFICYD, mają ugruntowane miejsce w chemioterapii nowotworów. W preparacie SULFICYD podstawową formą farmaceutyczną jest roztwór CLEPS w DMSO w stężeniu 1:500 (w przypadkach bardziej zaawansowanych 1:200). Preparat ten w okresie dostrzeganych zmian zastępowano roztworem w kolodiu (4% roztwór nitrocelulozy w mieszaninie eteru etylowego i etanolu o tym samym stężeniu). Podjęto wstępne próby (35 pacjentów) zastosowania SULFICYDU do leczenia stanów przednowotworowych (rogowacenie słoneczne, rogowacenie białe) i nowotworów skóry (nabłonek podstawokomórkowy i rak kolczystokomórkowy). Wszystkie rozpoznania potwierdzono histopatologicznie. Leczenie stosowano u pacjentów, którzy nie wyrazili zgody na inne formy leczenia (chirurgiczne, czy radiacyjne). Średni czas kuracji trwał około 10 dni. W celu złagodzenia silnego podrażnienia skóry w miejscu nanoszenia przez lekarza preparatu SULFICYD, stosowano maść Oxycort. We wszystkich przypadkach uzyskano pozytywny efekt leczniczy - bez nawrotów. W czasie kuracji pacjenci otrzymali średnio 0,5-1,5 mg CLEPS co stanowi 1/450 DL_{50/15d}.

S-5 P-1

SYNERGETYCZNE DZIAŁANIE PREPARATÓW MYJĄCO-DEZYNFEKCYJNYCH NA WYBRANE DROBNOUSTROJE.

K. BUKOWSKI^{*}, A. KŁOPOTEK^{**}, G. DZIAŁA^{**}

^{*} Katedra Mikrobiologii, Wyższa Szkoła

Rolniczo-Pedagogiczna, Siedlce; ^{**} Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa

W przeprowadzonych badaniach oceniono aktywność przeciwdrobnoustrojową 62 związków i preparatów myjąco-dezynfekcyjnych. W wyniku przeprowadzonej analizy skojarzonego działania wybrano 6 związków i preparatów, które wskazywały na możliwość wykorzystania synergicznego działania do opracowania nowych środków myjąco-dezynfekcyjnych i odkażających. Należały do nich: preparaty oparte na związkach kompleksowych jodu z substancjami powierzchniowo czynnymi Pollena Jod i Pollena Jod K, aldehydy - glutarowy i formaldehyd, kwas mrówkowy oraz EDTA. Badano różne układy skojarzone tych związków i preparatów. Wstępne badania przeprowadzono na drobnoustrojach testowych: *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* i *C. albicans*, zgodnie z metodyką PZH. Następnie oceniono wpływ tych 6 związków i preparatów w stosunku do drobnoustrojów występujących w środowisku chlewni, oceniając ogólną liczbę drobnoustrojów, gronkowców i grzybów przed i po zadziałaniu preparatów. Badania przeprowadzone w chlewni potwierdziły synergiczne działanie wytypowanych układów, wcześniej stwierdzone przy użyciu testowych drobnoustrojów. Wykazano ponadto, że niektóre preparaty w stężeniach obniżonych 6-10-krotnie dawały pełne działanie drobnoustrojbójcze w warunkach terenowych. Tym samym środowisko obciąża się mniejszymi stężeniami preparatów przeciwdrobnoustrojowych.

S-5 K-17

DZIAŁANIE ALKILUJĄCYCH METABOLITÓW IFOSFAMIDU I JEGO ANALOGÓW NA DNA

Leszek SZMIGIERO¹, Ewa CIEŚIELSKA¹,

Alina DZWONKOWSKA², Anna MORDAŁSKA²,

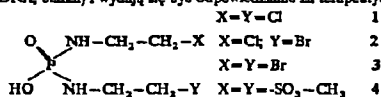
Kazimierz STUŻAN³, Ryszard KINAS³, Elżbieta PASTWA¹

¹ Zakład Chemii Ogólnej Akademii Medycznej w Łodzi

² Zakład Biologii Wątkowej Akademii Medycznej

³ Instytut Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi

Przeciwnowotworowe leki z grupy oksazofosfory (cyklofosfamid, ifosfamid) ulegają metabolicznej aktywacji prowadzącej do powstania N-podstawionych kwasów fosforamidowych. Związki te posiadają zdolność do alkilacji biomolekul (DNA, białka) i wydają się być odpowiedzialne za terapeutyczne działanie leków.



Celem prezentowanej pracy było: 1° - zbadanie uszkodzeń DNA powodowanych przez 1 (metabolit ifosfamid) i jego trzy analogi 2-4 hodowanych *in vitro* komórkach HeLa, 2° - porównanie aktywności mutagennej analogów 1-4 za pomocą testu SCE (wymiana chromatyd siostrzanych) wykonanym na limfocytach ludzkich.

Stwierdzono, że wszystkie preparaty indukowały w DNA wiązania międzyniciowe, miejsca wrażliwe na hydrolizę alkaliczną oraz wiązania sieciujące DNA-białko. Najkorzystniejszy z punktu widzenia chemioterapii nowotworów sposób działania na komórkowy DNA wykazały analogi 1 i 2, dla których znaleziono najwyższy stosunek ilości wiązań międzyniciowych do sumy wszystkich uszkodzeń DNA. Nie stwierdzono istotnych różnic między preparatami w ich wpływie na częstość SCE gdy stosowane były w dawkach nie hamujących proliferacji limfocytów. W przypadku dawki wysokiej, hamującej podziały komórkowe, największy wzrost częstości SCE powodowany był przez analog 2.

S-5 P-2

PREPARATY PROMIENIOCHRONNE - OTRZYMYWANIE I ZASTOSOWANIE

Barbara CHMIELARZ, Aleksandra SZCZUCIŃSKA,

Anna SZULC, Maria WOLSKA^{*}

Instytut Chemii Przemysłowej

im. prof. I. Mościckiego, Warszawa

^{*} Akademia Medyczna, Warszawa

W Zakładzie Chemizacji Tłuszczów i Syntezy Surowców Chemicznych IChP opracowano technologię otrzymywania dwóch środków promieniochronnych do kosmetyków pochłaniających zakres parzący promieni słonecznych 280-320 nm o wysokim współczynniku protekcji. Środki te są estrami kwasów organicznych zawierających sprzężone układy wiązań podwójnych - pochodnych kwasów aminobenzoesowego i cy-namonowego.

Zbadano własności ochronne i dermatologiczne otrzymanych środków i uzyskano pozytywne wyniki badań. Uruchomiono produkcję doświadczalną jednego z nich pod nazwą handlową „Solapol” i opracowano z jego udziałem receptury kosmetyków do opalania i promieniochronnych o wskaźnikach protekcji 3,5, 5, 6 i 7,5. Od 1990 roku kremy te są wytwarzane w IChP.

S-5 P-3

ANALIZA ZAWARTOŚCI BIAŁEK I CUKRÓW
W CHLORELLA PYRENOIDOSA W ZALEŻNOŚCI OD
STRUKTURY CHEMICZNEJ AUKSYN

Romuald CZERPAK

*Zakład Biochemii Instytutu Biologii Filii
Uniwersytetu Warszawskiego w Białymstoku*

W hodowli glonu *Chlorella pyrenoidosa* stosowano w optymalnych stężeniach (10^{-4} - 10^{-6} M) następujące auksyny, ich prekursorzy i analogi chemiczne: kwasy: 3-indoliloctowy, 3-indolilopropionowy, 3-indolilomlekowy, 3-indolilomasłowy, feniloctowy, 2-naftyloctowy, 2-naftylsulfonowy, antranilowy, 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy oraz tryptaminę.

W efekcie badań stwierdzono w glonie największą stymulację zawartości białek rozpuszczalnych w wodzie i cukrów o właściwościach redukujących pod wpływem kwasów: 3-indoliloctowego, 3-indolilopropionowego, 3-indolilomasłowego, feniloctowego i 2-naftyloctowego. Okazało się, że wydłużenie łańcucha alifatycznego w auksynach oraz zastąpienie w nich grupy karboksylowej grupą aminową bądź sulfonową, a także wprowadzenie dodatkowego podstawnika np. chlorowca lub grupy hydroksylowej znacznie obniża ich aktywność biologiczno-metaboliczną.

S-5 P-5

OCENA TROMBOGENNOŚCI POLIESTROWYCH
PROTEZ NACZYNIOWYCH

Stanisław GŁOWIŃSKI, Krzysztof WOROWSKI,

Anna WOROWSKA, Sławomir KONDRACKI

*Klinika Chirurgii Naczyń i Transplantacji**oraz Zakład Analizy Instrumentalnej**Akademia Medyczna w Białymstoku*

Badaniami objęto poliestrowe protezy naczyniowe DALLON: standard, dwustronny welur oraz impregnowane kolagenem, heparyną i albuminą (Tricomed, Łódź).

W badaniach in vitro wykazano, że włókna wszystkich protez (w zróżnicowanym stopniu) powodują adhezję płytek krwi, zwiększają dostępność czynnika płytkowego 3 i uwalniają niewielkie ilości czynnika płytkowego 4 oraz obniżają nieznacznie retrakcję skrzepu krwi. Wszystkie protezy skracają: czas krzepnięcia pełnej krwi, czas rekalcynacji i czas krzepnięcia osocza niekontaktowego oraz zwiększają zużycie protrombiny. Żadne z badanych tworzyw nie powoduje agregacji płytek krwi, nie adsorbują protrombiny i aktywatorów plazminogenu.

Badania in vivo wykonano na psach, którym wszczepiano wymienione protezy w aortę brzuszną i badano homogenaty z warstwy wewnętrznej. Stwierdzono, że warstwa wewnętrzna przeszczepów w pierwszych godzinach i dniach jest bardzo aktywna hemostatycznie. Zawiera protrombinę, aktywną trombinę i powoduje agregację płytek krwi. Występująca bardzo wysoka aktywność tromboplastyczna jest równoważona wysoką aktywnością aktywatora plazminogenu, co sprzyja utrzymaniu drożności protezy.

Po 1 miesiącu od operacji najmniej trombogenne są przeszczepy pokryte heparyną i albuminą, bardziej trombogenne DALLON-dwustronny welur, a najwyższą trombogenność wykazują przeszczepy DALLON-standard.

S-5 P-4

WPLYW ELUATÓW Z IMPREGNOWANYCH PROTEZ
NACZYNIOWYCH NA AKTYWNOŚĆ
HEMOSTATYCZNĄ

Stanisław GŁOWIŃSKI, Krzysztof WOROWSKI,

Anna WOROWSKA

*Klinika Chirurgii Naczyń i Transplantacji**oraz Zakład Analizy Instrumentalnej,**Akademia Medyczna w Białymstoku*

Impregnacja protez naczyniowych ma na celu modyfikację ich porowatości i aktywności hemostatycznej. Celem doniesienia jest ustalenie czy użyte do impregnacji protez związki chemiczne przechodzą do środowiska, a także określenie ich działania hemostatycznego. Badaniami objęto protezy DALLON-dwustronny welur impregnowane heparyną, kolagenem i albuminą oraz protezy Arteknit impregnowane kolagenem. Elucję tych składników z pociętych na drobne skrawki protez prowadzono 0,15 M chlorkiem sodu /0,021w/v/.

Wykazano, że heparyna, kolagen i albumina ulega elucji z protez naczyniowych. Eluat żadnej z badanych protez naczyniowych, w tym także eluat zawierający kolagen, nie wywołuje agregacji płytek krwi. Wycelowana z protez naczyniowych heparyna, w zależności od warunków impregnacji, nie wpływa lub hamuje nieznacznie aktywację krzepnięcia krwi w systemie zewnątrzpochośnym i wewnątrzpochośnym. Podobnie wycelowany z protez naczyniowych kolagen, w zależności od warunków impregnacji, nie aktywuje lub aktywuje nieznacznie wewnątrzpochośny system aktywacji krzepnięcia krwi.

Warunki w jakich dokonywana jest impregnacja protez naczyniowych powodują inaktywację lub obniżenie aktywności antykoagulacyjnej heparyny i aktywności hemostatycznej kolagenu.

S-5 P-6

ANALIZA ODDZIAŁYWAŃ MAKROZĄSTECZEK
Z ROZPUSZCZALNIKIEM

Mieczysław GÓRECKI, Jolanta BUGAJ

*Katedra i Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej**Akademii Medycznej im. K. Marcinkowskiego**w Poznaniu*

Analizowano wartości lepkości względnej, właściwej oraz zredukowanej wodnych roztworów karboksymetylocelulozy (CMC), alginianu sodu (ALG) oraz poliwinylpirolidonu (PVP) o stęż. 0,25; 0,50; 0,75 oraz 1,00% pod wpływem elektrolitów oraz środowiska. Największe zmiany zaobserwowano w przypadku 1% roztworów CMC gdzie wartość lepkości zredukowanej pod wpływem NaCl o stężeniu 0,1 mol/dm³ zmniejszyła się z 73,82 do 25,50. Zmiany te uzależnione są od wartości siły jonowej elektrolitów oraz pH środowiska. Wyznaczono również wartości granicznej liczby lepkościowej (GLL) oraz współczynnika Hugginsa charakteryzujące układ polimer - rozpuszczalnik. Badając wpływ elektrolitów na wartość GLL stwierdzono, że zmniejszeniu się siły jonowej roztworów z 0,1 do 0,001 towarzyszy wzrost GLL, przy czym najsilniej zmiany te uwidaczniają się dla roztworów CMC.

S-5 P-7

ANALIZA FIZYKOCHEMICZNA WIELOCZĄSTECZKOWYCH ZWIĄZKÓW STOSOWANYCH W LECZNICTWIE

Mieczysław GÓRECKI, Jolanta BUGAJ
Katedra i Zakład Chemii Nieorganicznej
i Analitycznej Akademii Medycznej
im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu

Przeprowadzono analizę zmian właściwości fizykochemicznych roztworów karboksymetylocelulozy (CMC), alginianu sodu (ALG) oraz poliwinylpiperolidonu (PVP), o stężeniu od 1,00% - 8,00%. Badania reologiczne analizowanych układów wykazały ich zróżnicowane właściwości, które charakteryzowano z przebiegu krzywych płynięcia. Wyznaczono współczynnik pseudoplastyczności który pozwala w sposób ilościowy charakteryzować zmiany lepkości dynamicznej od szybkości ścinania. Stwierdzono, że wodne roztwory ALG od stężenia 4,0%, CMC 3,0% oraz PVP 8,0% wykazują zjawisko tiksotropii. Badania zmian struktury tych układów określano ilościowo, wyznaczając współczynnik mobilnotiksotropii będący miarą rozpadu tiksotropowego wywołanego rosnącą szybkością ścinania oraz współczynnik chronotiksotropii, wskazujący szybkość rozpadu struktury w czasie, przy stałej szybkości ścinania.

S-5 P-9

FIZYKOCHEMICZNE ODDZIAŁYWANIA WYBRANYCH ETHERÓW CELULOZY Z BETA-CYKLODEKSTRYNAMI

Teresa HŁADOŃ, Barbara ŁUSZCZAK
Katedra i Zakład Chemii Nieorganicznej
i Analitycznej Akademii Medycznej
im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu

Analizowano oddziaływania fizykochemiczne niejonogennych eterów celulozy - czterech odmian metylocelulozy (MC), różniących się stopniem polimeryzacji oraz jonogennych - sól sodowa karboksymetylocelulozy (CMC-Na) z beta-cyklodekstrynami (beta-CD).

Przeprowadzono analizę zmian właściwości reologicznych zawiesin beta-CD w roztworach MC oraz CMC-Na w zależności od stężenia fazy rozproszonej i rozpraszającej. Stwierdzono zależność pomiędzy lepkością dynamiczną roztworów MC i CMC-Na a stężeniem rozproszonej beta-CD.

Badania reologiczne oraz analiza widmowa w podczerwieni wykazały występowanie interakcji fizykochemicznych w analizowanych układach.

S-5 P-8

INTERAKCJE FIZYKOCHEMICZNE METYLOCELULOZY Z INDOMETACYNĄ I IBUPROFENEM W POŁĄCZENIACH INKLUZYJNYCH Z BETA-CYKLODEKSTRYNAMI

Teresa HŁADOŃ, Beata SKOWROŃSKA
Katedra i Zakład Chemii Nieorganicznej
i Analitycznej Akademii Medycznej
im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu

Badano interakcje fizykochemiczne metylocelulozy (MC) z indometacyną (IN) i ibuprofenem (IB) w połączeniach inkluzyjnych z beta-cyklodekstrynami (beta-CD) w zawiesinach oraz tabletkach.

Wyniki analizy reologicznej oraz wyniki uwalniania substancji leczniczych z zawiesin klatratów IN-beta-CD i IB-beta-CD w roztworze MC sugerują tworzenia się asocjatów cząsteczkowych.

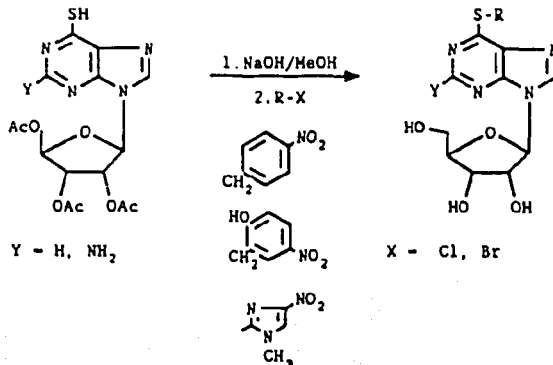
Małe wartości stałych szybkości uwalniania k oraz duże półokresy uwalniania $t_{50\%}$ IN i IB z zawiesin i tabletek potwierdzają występowanie fizykochemicznych interakcji w analizowanych układach.

S-5 P-10

SYNTEZA 6-TIOPURYNOWYCH NUKLEOZYDÓW Z UGRUPOWANIEM NITROARYLOWYM

Aleksander JJANKOWSKI
Uniwersytet Adama Mickiewicza, Wydział Chemii
60-780 Poznań

Pochodne nukleozydów purynowych są silnymi i specyficznymi inhibitorami transportu nukleozydów w erytrocytach i innych komórkach. Przykładowo S-(p-nitrobenzylo)-6-tioinozyna jest wiązana silnie ale odwracalnie do błon erytrocytów. Prosta synteza tytułowych związków jest oparta na przeprowadzonym w łagodnych warunkach odblokowaniu grup acetylowych a następnie alkiłowaniu atomu sierki w tionukleozydach purynowych przy pomocy odpowiednich bromków lub chlorków nitroarylowych. Badane reakcje przebiegają z wysokimi wydajnościami (powyżej 90%). Prace wykonano w ramach badań finansowych z Grantu KBN 4 0087 91 01.



S-5 P-11

NOWOCZESNE ŚRODKI BIOBÓJCZE ZAWIERAJĄCE
CZWARTORZĘDOWE SOLE AMONIOWE
DLA SZPITALNICTWA

WJERZYKIEWICZ, W. MISIURNY, M. KOZUPA
Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej,
Kędzierzyn-Koźle, Polska

W wyniku badań wytypowano optymalne parametry syntezy nitryli, amin drugorzędowych i chlorku didecylodimetyloamoniowego /Kamin RM2D/ z kwasu kaprynowego /C₁₀/. Zsyntetyzowano również chlorek didecylotrimetyloamoniowy /Kamin RMK/.

Określono właściwości biobójcze Kaminu RM2D i Kaminu RMK oraz w mieszaninie z aldehydem glutarowym, diglukoniem chlorohexydydny.

Zaproponowano produkty finalne o działaniu biobójczym w oparciu o w/w związki tj preparat do odkażania skóry rąk chirurgów oraz personelu medycznego przez preparat myjąco-dezynfekujący ogólnego przeznaczenia. W najbliższym czasie ICSO Chemical Production sp. z o.o. podejmuje produkcję chlorku didecylodimetyloamoniowego i chlorku dodecylotrimetyloamoniowego do wykorzystania w składzie preparatów dezynfekcyjnych.

S-5 P-13

OZNACZANIE RUTYNY W SUROWCACH
I PREPARATACH LEKARSKICH

S. KAWKA¹⁾, B. BUSZEWSKI²⁾, R. ŁODKOWSKI²⁾,
T. WOLSKI¹⁾, Z. SUPRYNOWICZ²⁾

1. Katedra i Zakład Farmakognozji z Pracownią
Technologiczną AM w Lublinie

2. Zakład Fizyki Chemicznej i Fizykochemicznych
Metod Rozdzielania UMCS

Opracowano metodę oznaczania rutyny w surowcach i preparatach farmaceutycznych techniką HPLC w układzie faz odwróconych z zastosowaniem „ion suppression” w celu poprawienia selektywności rozdzielania i uzyskania symetrycznych pików rutyny. Próbkę przeznaczoną do analizy oczyszczoną były z ciał balastowych metodą „solid phase extraction” na wypełnieniach RP z chemicznie związaną fazą. Analizę przeprowadzono z użyciem kolumny 4x100 mm wypełnionej Li Chrosorbem C₁₈ o d_p=5 μm. Skład fazy ruchomej: metanol + bufor o pH 3 w warunkach izokratycznych. Uzyskane wyniki poddano ocenie statystycznej.

Otrzymane rezultaty pozwalają stwierdzić, że połączenie w/w technik w układzie „off line” zapewnia wysoki odzysk rutyny (powyżej 90%), dobrą powtarzalność wyników analiz w krótkim czasie i przy niewielkim zużyciu odczynników. Metoda ta może z powodzeniem znaleźć zastosowanie w analizie leków i surowców lekarskich.

S-5 P-12

WSPÓLZALEŻNOŚĆ TĘTNICZEGO CIŚNIENIA KRWI
ORAZ STĘŻENIA CHOLESTEROLU
I TRIACYLOGLICEROLI W SUROWICY

Jacek KANIEWSKI, Danuta GALICKA
Instytut Towaroznawstwa AE w Krakowie

W celu stwierdzenia możliwości występowania powyższej zależności przeprowadzono badanie pacjenta J.K., lat 43, z nadciśnieniem granicznym i hiperlipoproteinemią.

Oznaczono stężenie cholesterolu całkowitego /TC/, cholesterolu HDL oraz triacylogliceroli /TG/, co cztery tygodnie przez rok. Pomiar ciśnienia tętniczego i tętna wykonywano codziennie rano i wieczorem i wyliczano średnią wartość tygodniową. Wartości początkowe wynosiły: ciśnienie 144/86 mm Hg, czynność serca 76/min, TC 7,43 mM, HDL-C 0,99 mM, LDL-C 5,07 mM, TG 3,02 mM. Stężenie lipidów we krwi regulowano dietą i bezafibratem. W ciągu pierwszych 20 tygodni uzyskano spadek stężenia TC i TG zgodny z równaniem kinetycznym pierwszego rzędu. W czasie tym zaobserwowano liniową korelację dodatnią LDL-C i TG od TC oraz korelację ujemną między HDL-C i TC. Przy późniejszym wzroście i ponownym spadku TC zależności te miały inny przebieg, np. stężenie TG zmianało się stosunkowo nieznacznie z TC. W badanym okresie 48 tygodni stwierdzono istnienie korelacji liniowej między TC oraz ciśnieniem skurczowym /r=0,948, t=9,93/ i rozkurczowym /r=0,972, t_a=13,63/, przy czym t_a²=4,44 dla α=0,001 przy 11 stopniach swobody. W przypadku ciśnienia skurczowego zaobserwowano histerezę jego zależności od TC. W ciągu pierwszych 20 tygodni stwierdzono także liniową korelację ujemną między HDL-C i tętnem.

S-5 P-14

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE KOMPLEKSÓW
PEPSYNA-PROTAMINA

Khamis Ali FOUAD

Zakład Analizy Instrumentalnej Akademii Medycznej
i Oddział Gastroenterologii Wojewódzkiego Szpitala
Zespolonego im. J. Śniadeckiego w Białymstoku

Tworzenie struktur nadcząsteczkowych jest zjawiskiem charakterystycznym dla mieszanin naturalnych wielkokocząsteczkowych związków polijonowych.

Stwierdzono, że pepsyna tworzy z protaminą rozpuszczalne i nierozpuszczalne połączenia kompleksowe. W pH poniżej 3,0 powstają połączenia rozpuszczalne, a w pH od 3,0 do 10,0 połączenia nierozpuszczalne. Tworzenie rozpuszczalnych kompleksów pepsyny z protaminą wykazano techniką sączenia molekularnego w Sephadexie G-200. Tworzenie się kompleksów nierozpuszczalnych oceniono metodą turbidymetryczną. Rozdysocjowanie kompleksów przy pomocy stężonych roztworów chlorku sodu oraz mała wrażliwość na działanie stężonych roztworów mocznika wskazuje, że tworzące je składniki łączą się wiązaniami jonowymi.

Pepsyna nie degraduje protaminy. Trypsyna degraduje wolną protaminę oraz protaminę związaną z pepsyną.

S-5 P-15

OZNACZANIE AKTYWNOŚCI KATEPSYNY D
W OBECNOŚCI PEPSYNY

Khamis Ali FOUAD

*Zakład Analizy Instrumentalnej Akademii Medycznej
i Oddział Gastroenterologii Wojewódzkiego Szpitala
Zespolonego im. J. Śniadeckiego w Białymstoku*

W soku żołądkowym i błonie śluzowej żołądka, obok pepsyny występuje katepsyna D. Optimum działania pepsyny leży w pH od 1.8 do 3.5, a katepsyny D w pH od 2.8 do 5.0. Pepsyna i katepsyna D jest proteazą o karboksylowym centrum aktywnym, podobnej specyficzności substratowej i zbliżonym optimum pH. Z powyższych powodów oznaczanie aktywności katepsyny D występującej w mieszaninie z pepsyną jest niemożliwe.

Do oddzielenia pepsyny od katepsyny D użyto selektywną precypitację pepsyny za pomocą protaminy w pH 3.5 w temperaturze 0°C. Pepsyna wytrąca się ilościowo z soku żołądkowego, homogenatu błony śluzowej żołądka i sporządzonej mieszaniny pepsyny z katepsyną D. Precypitujący kompleks pepsyny z protaminą usuwano przez wirowanie. Wykazano, że protamina nie wytrąca w tych warunkach katepsyny D i nie obniża jej aktywności.

S-5 P-17

ELEKTROLITYCZNE POLEROWANIE I PASYWACJA
IMPLANTANTÓW STOSOWANYCH W CHIRURGII
KOSTNEJ

Adam KORCZYŃSKI, Ginter NAWRAT

*Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej**Politechnika Śląska, Gliwice*

Jan MARCINIAK, Zbigniew PASZENDA

*Instytut Metaloznawstwa**Politechnika Śląska, Gliwice*

Jan CIEPLAK

Polsko-Niemiecka Spółka ITHK, Chorzów

Odporność korozyjna implantantów wykonanych ze stali gat. 00H17N14M2A zależy od gładkości i stopnia spasowywania powierzchni. Chropowatość powierzchni wynosząca $Ra \leq 0,16 \mu m$ (wg PN-73/M-04251) uzyskuje się w procesie ich elektrolitycznego polerowania w roztworze zawierającym 55-65% wag. kwasu ortofosforowego o gęstości $1,70 g/cm^3$, 35-45% wag. kwasu siarkowego o gęstości $1,84 g/cm^3$ z dodatkiem acetanilidu w ilości 40-60 g/dm³, kwasu szczawowego w ilości 40-60 g/dm³ oraz inhibitora korozji w ilości 0,3-30 g/dm³ (Pat. RP nr 153639 z dnia 1991.10.31) o temperaturze 313-323 K, stosując anodową gęstość prądu 30-40 A/dm² i czas trwania procesu 3-10 min. Odpowiednią odporność korozyjną uzyskuje się w procesie pasywacji powierzchni w roztworze kwasu azotowego o gęstości $1,26 g/cm^3$ i temperaturze 313-323 K w czasie ok. 60 min.

Wyroby po obróbce zachowują wymaganą tolerancję wymiarową i cechują się dobrą odpornością korozyjną i pożądanymi cechami powierzchni, takimi jak wysoki połysk oraz klasa gładkości, a próby kliniczne ich przydatności w chirurgii kostnej dały efekt pozytywny.

S-5 P-16

KINETYKA I MECHANIZM REAKCJI
ZOBOJĘTNIANIA KWASU SOLNEGO PRZEZ
ANTACIDA - SPECJACJA GLINU

Zenon J.KOKOT

*Katedra i Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,
Akademia Medyczna im. K. Marcinkowskiego
w Poznaniu*

Szybkość reakcji zobojętniania HCl przez preparaty glinu stosowane jako Antacida badano metodą pH-stat w zakresie pH od 2,0 do 5,0.

Kinetykę reakcji zobojętniania preparatów interpretowano w oparciu o funkcję rozkładu Weibulla.

Specjację glinu, podczas reakcji zobojętniania przy stałym pH, badano w oparciu o kinetykę reakcji ferronu (kwas 8-hydroksy-7-jodo-5-chinolino-sulfonowy) z akwakompleksami glinu oraz za pomocą spektroskopii ²⁷Al NMR.

Stwierdzono, że proces zobojętniania HCl przez badane preparaty ma przebieg etapowy i zależy od pH reakcji oraz od budowy i składu chemicznego preparatu.

Analiza kinetyki reakcji barwnej akwakompleksów glinu z ferromem, wykazała obecność monomerów glinu oraz średnich i dużych akwakompleksów. Spektroskopia ²⁷Al NMR umożliwiła identyfikację następujących kompleksów $(Al(H_2O)_6)^{3+}$, $(Al_2(OH)_2(H_2O)_8)^{4+}$, $(Al_3(OH)_4(H_2O)_6)^{5+}$ oraz akwakompleksu glinu przy przesunięciu $\sigma_{AL} = 159,8$ ppm.

Przedstawiona metodyka badań pozwoliła na dyskusję kinetyki i mechanizmu reakcji zobojętniania kwasu solnego przez preparaty z grupy Antacida na poziomie molekularnym.

S-5 P-18

BADANIE STRUKTUR SUFRAKTANTÓW
W UKŁADACH DAJĄCYCH MOŻLIWOŚCI
ZASTOSOWAŃ W OCZYSZCZANIU WODY I W CHEMII
LEKÓW

Dorota MACIEJEWSKA*, Ali KHAN**

* *Akademia Medyczna, Warszawa, Wydz. Farmacji*** *Fysikalisk kemi 182, Lunds Universitet*

Dualistyczny charakter cząsteczek surfaktantów posiadających część hydrofobową i hydrofilową jest podstawą ich oddziaływań z wodą i innymi substancjami oraz tworzenia różnych struktur. Dodatkowe substancje, którymi mogą być: alkohole, węglowodory i kwasy alifatyczne oraz leki, wbudowują się w różne miejsca powstających konstrukcji: na granicy między fazą polarną i niepolarną lub w głębi warstw ciekłokrystalicznych i miceli, zmieniając własności fizykochemiczne pierwotnych struktur. Powstające układy są analogami biomembran tworzonych w organizmach żywych przez fosfolipidy i białka oraz innych struktur budowanych z udziałem np kwasów żółciowych.

Przedstawione zostaną diagramy fazowe: SDS, C₁₆TABr, C₁₆TAS, ich zależność od temperatury i dodatkowych substancji. Otrzymane wyniki zostaną zinterpretowane w oparciu o metody spektroskopowe, rentgenograficzne i mikroskopowe.

Praca sponsorowana przez NFOŚiGW.

S-5 P-19

BADANIA TRWAŁOŚCI FOTOCHEMICZNEJ LEKÓW NASERCOWYCH POCHODNYCH DIHYDROPIRYDINY W FAZIE STAŁEJ

Barbara MARCINIEC, Wojciech RYCHCIK,
Anita DAŁKOWSKA i Rafał UDAŁA
Katedra Chemii Farmaceutycznej
Akademii Medycznej w Poznaniu

Kinetyczne badania fotochemicznego rozkładu pochodnych dihydropirydyny, różniących się rodzajem podstawnika w pozycji C₂ oraz izomerią podstawnika przy C₄, prowadzono w fazie stałej, zawieszając badane związki w bromku potasowym i poddając je w tej postaci ekspozycji świetlnej promieniami UV o długości fali 254 nm. Ubytek substancji w toku naświetlania, w temperaturze pokojowej przy dostępie powietrza, śledzono metodą chromatografii cienkowarstwowej oraz oznaczano bezpośrednią metodą spektrofotometryczną w podczerwieni, wykorzystując pasma drgań rozciągających grupy karbonylowej i nitrowej. Wyniki badań pozwoliły na ustalenie typu, rzędowości oraz szybkości reakcji fotochemicznego rozkładu w zależności od grubości warstwy, rozdrobnienia oraz stężenia początkowego, a także na wyznaczenie czasów t_{10%} i t_{50%}. Badania kinetyczne w połączeniu z badaniami chromatograficzno-spektrofotometrycznymi powstających produktów rozkładu, umożliwiły ponadto określenie wielkości i rodzaju wpływu podstawników w pozycjach C₂ i C₄ na szybkość i mechanizm reakcji.

S-5 P-21

OZNACZANIE KWASU L-ASKORBINOWEGO METODĄ FIA W MATERIALE BIOLOGICZNYM

Janina MONIUSZKO-JAKONIUK*,
Helena PUZANOWSKA-TARASIEWICZ,
Ewa KLESZCZEWSKA
* Międzyzakładowa Katedra Toksykologii
Akademii Medycznej w Białymstoku
Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Instytutu Chemii Filii Uniwersytetu
Warszawskiego w Białymstoku

Przeprowadzono badania nad wykorzystaniem układu przepływowego z wstrzykiwaniem próbek do oznaczania kwasu L-askorbinowego w surowicy krwi.

Stosowano układ dwukanałowy, w którym strumieniem nośnym jest woda, a odczynnikami roztwory Fe(III) i 2,2-bipirydydu. Do strumienia nośnego wstrzykuje się określoną objętość ludzkiej surowicy krwi, pobranej na szczawian potasowy. Stwierdzono, że w spirali reakcyjnej następuje redukcja Fe(III) do Fe(II) pod wpływem kwasu L-askorbinowego zawartego w surowicy i tworzy się kompleks Fe(II) z 2,2-bipirydydem. Na podstawie pomiaru absorbancji powstającego związku kompleksowego oznacza się stężenie kwasu L-askorbinowego w surowicy.

Analizowano 42 próbki surowicy krwi (mężczyźni w wieku 25-45 lat, honorowi krwiodawcy). Uzyskane wyniki porównano z wynikami otrzymanymi metodą Kyawa.

Stwierdzono, że opracowana metoda FIA nadaje się do oznaczania kwasu L-askorbinowego w surowicy krwi. W porównaniu do metody Kyawa wykazuje większą precyzję i dokładność. Opracowana metoda charakteryzuje się krótkim czasem oznaczania (1-1,5 min.), dobrą powtarzalnością wyników (1-5,4%), niewielkim zużyciem reagentów (ok. 5 ml) oraz analizowanej próbki (ok. 100 µl surowicy krwi).

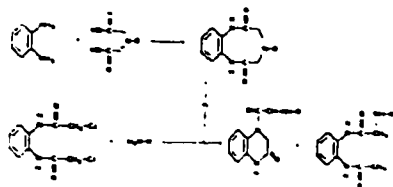
S-5 P-20

SYNTEZA POCHODNYCH 1,2,3,4-TETRAHYDROCHINOKSALINY ORAZ 1,4,7-BENZOTRIAZONINY-CYKLIJNYCH ANALOGÓW STO- SOWANYCH RADIOFARMACEUTYKÓW

Elżbieta MIKICIUK-OLASIK
Zakład Syntezy i Technologii Chemicznej Środków
Leczniczych Akademii Medycznej w Łodzi

W ramach poszukiwania substancji aktywnych biologicznie, pochodnych układów aromatyczno-heterocyklicznych otrzymano 1,4,7-benzotriazolino-2,6-diony, cykliczne analogi radiofarmaceutyków stosowanych w diagnostyce dróg żółciowych. Podobieństwo budowy do znanych związków psychotropowych pozwala oczekiwać ich aktywności na ośrodkowy układ nerwowy. Omawiany układ otrzymano w reakcji cyklocondensacji monosmidów kwasu nitrilotrioctowego z o-fenylmoxidami. Zaplanowany, drugi sposób syntezy pochodnych 1,4,7-benzotriazoniny w oparciu o kondensację N,N-bis(chloroacetylo)-o-fenylendiaminy z aminami prowadzi do połączeń acyklicznych: N,N-bis(aryloamino-1-oksoetyl)-o-fenylendiaminy oraz pochodnych tetrahydrochinoksaliny.

Układ chinoksaliny występuje w szeregu substancji aktywnych biologicznie, dlatego trwają prace mające na celu wprowadzenie podstawników farmakoforowych właściwych dla działania na ośrodek z jednej strony oraz modyfikację stwarzającą możliwości kompleksowania technetu-^{99m} w medycynie nuklearnej. Przeprowadzone próby znakowania technetem kilku wybranych połączeń dają trwałe kompleksy, które będą poddane badaniom biodystrybucji na zwierzętach doświadczalnych.

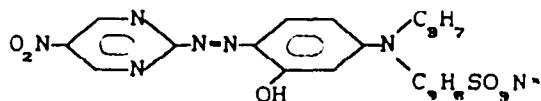


S-5 P22

NOWA METODA KOLORYMETRYCZNEGO OZNACZANIA MIEDZI, CYNKU I ŻELAZA W SUROWICY KRWI

Marek STRZELCZYK, Sławomir PUCZKOWSKI,
Maria KOPFF, Piotr WOLKANIN
Zakład Biochemii, Instytut Nauk Podstawowych,
Wojskowa Akademia Medyczna, Łódź pl. Hallera 1

Otrzymano nowy związek dający barwne kompleksy z kationami żelazowymi, miedziowymi i cynkowymi. Jest to sól sodowa 2-(5-nitro-2-pyrimidylazo)-5-(N-propylo-N-sulfopropyloamino)fenolu, nazwa w skrócie nitro-NPAPS.



Opracowano zestawy odczynnikowe do oznaczania żelaza, miedzi i cynku metodą kolorymetryczną, stosując jako chromogen nitro-NPAPS. Zastosowano maskowanie w celu uniknięcia interferencji nie oznaczanych metali. Pożądaný skutek otrzymano stosując dwie metody maskowania. Pierwsza wykorzystuje fakt, iż nitro-NPAPS daje barwne kompleksy z poszczególnymi kationami w różnym pH. Druga polega na wiązaniu interferujących kationów w trwałe bezbarwne związki. Dzięki temu stosując nowe zestawy diagnostyczne do oznaczania żelaza, miedzi i cynku w surowicy krwi otrzymano wyniki korelatywne z uzyskanymi metodą absorpcji atomowej.

S-5 P-23

ZASTOSOWANIE GRANATU ERIOCHROMOWEGO B DO EKSTRAKCYJNO-SPEKTROFOTOMETRYCZNEGO OZNACZANIA FOSFORANU KODEINY W LEKACH PRZECIWKASZLOWYCH

Janina SUŁKOWSKA
Katedra i Zakład Chemii Analitycznej
Akademia Medyczna, Wrocław

Fosforan kodeiny tworzy z granatem eriochromowym B połączenie jonowo-asocjacyjne łatwo ekstrahujące się do CHCl_3 . Ustalono warunki ekstrakcji: pH 2-3,2; czas rozdzielania faz 10 min., 20-krotny nadmiar barwnika w stosunku do leku. Molowy współczynnik absorpcji $\Sigma_{255} = 2,28 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Prawo Beera jest spełnione w zakresie stężeń 2,1-14,8 $\mu\text{g/ml}$. Ilościową ekstrakcję asocjatu do CHCl_3 wykorzystano do opracowania ekstrakcyjno-spektrofotometrycznej metody oznaczania fosforanu kodeiny i zastosowano w analizie leków przeciwkaszlowych takich jak: Ascodan, Thiocodin, Azarina Sirupus Pini. Otrzymane wyniki analizy są zgodne z deklarowaną przez producentów ilością substancji czynnej.

S-5 P-25

HYPOALERGICZNE PREPARATY KOSMETYCZNE

Anna SZULC, Aleksandra SZCZUCIŃSKA,
Edward RUDZKI*
Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa
* Klinika Dermatologiczna AM, Warszawa

Hypoalergiczne preparaty są to nieperfumowane wyroby kosmetyczne o minimalnym prawdopodobieństwie uczulania. Przeznaczone są do pielęgnacji każdego rodzaju skóry a zwłaszcza z różnymi rodzajami alergii skórnej nabytej lub wrodzonej. Receptury powyższych preparatów opracowano w Instytucie Chemii Przemysłowej przy współpracy z Pracownią Alergologiczną Kliniki Dermatologicznej AM w Warszawie. Ich skład został bardzo starannie dobrany, wykorzystując jedynie surowce o dużej czystości z pominięciem wszystkich znanych składników o uczulającym działaniu. Ich właściwości pielęgnacyjne wzmocnione zostały dodatkami znacznych ilości witamin, zwłaszcza witaminy A.

W skład serii preparatów hypoalergicznych wchodzi kremy kosmetyczne, śmietanka pielęgnacyjna i balsam do ciała. Wyroby te zostały przebadane w Klinice Dermatologicznej AM i uzyskały bardzo wysoką ocenę dermatologiczną i użytkową. Docelowo planuje się dalsze rozszerzenie serii wyrobów hypoalergicznych o nowe preparaty do higieny, ochrony i pielęgnacji skóry skłonnej do uczuleń.

S-5 P-24

BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM KRAJOWEGO WĘGLA AKTYWNEGO DO HEMOPERFUZJI

Wanda SZTARK
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechniki Krakowskiej

Węgiel aktywny stosowany jest do usuwania z obiegu krwi substancji toksycznych w zatruciach ostrych. Jest to tak zwane zjawisko hemoperfuzy, a stosowany preparat węglowo-polimerowy nosi nazwę Hemosorb. Krajowa produkcja wkładów polimero-węglowych, spowodowałaby wydatne zmniejszenie kosztów leczenia. Przeprowadzono badania krajowych węgli aktywnych w porównaniu ze zregenerowanym węglem aktywnym „Adsorba 200 C” używanym do hemoperfuzy. Badanie popiołu, uzyskanego po spaleniu węgla Adsorba 200 C, wykazało, że węgiel ten został otrzymany na drodze aktywacji chemicznej kwasem fosforowym. W Polsce nie stosuje się tej metody aktywacji. Do badań wybrano trzy węgle krajowe, Carbolpol Z-4 z Raciborza i dwa węgle aktywne produkowane w Hajnówce. Określono zawartość popiołu i masę nasypową tych węgli. Wstępną ocenę badanych węgli prowadzono przez pomiar adsorpcji par benzenu. Próby prowadzono do nasycenia węgla benzenem w danych warunkach. Zdolność adsorpcyjną z roztworów wodnych określono w odniesieniu do fenolu i błękitu metylenowego. Do badań zdolności adsorpcyjnych węgli w odniesieniu do trucizn metabolicznych wybrano trzy adsorbenty, będące związkami reprezentatywnymi dla trzech różnych grup leków - barbituranów, salicylanów i leków psychotropowych. Wyniki badań przedstawiono w postaci izoterm adsorpcji. Najbardziej zbliżony pod względem zdolności adsorpcyjnych do węgla aktywnego Adsorba 200 C jest węgiel aktywny z Hajnówki (A - 2).

S-5 P-26

KOMPLEKS K_2PtCl_4 Z ALBUMINĄ JAKO MODEL ODDZIAŁYWANIA LEKÓW PLATYNOWYCH Z BIAŁKAMI OSOCZA

Lilianna TRYNDA i Janina KUDUK
Instytut Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Pierwszym fizjologicznym środowiskiem, z którym stykają się leki platynowe wprowadzone w formie iniekcji, jest krew. Zachodzące tam reakcje decydują o farmakokinetyce oraz toksyczności tych związków. Jak dotychczas, zainteresowanie procesami zachodzącymi pomiędzy składnikami krwi i potencjalnymi lekami platynowymi jest stosunkowo niewielkie. Podejmując próby wyjaśnienia molekularnych podstaw oddziaływania leków platynowych ze składnikami osocza wykorzystujemy do badań modelowy układ: K_2PtCl_4 - HSA.

Podstawowym celem pracy było określenie wpływu jonów PtCl_4^{2-} na strukturę i funkcję albuminy ludzkiej, a w szczególności na miejsce wiązania hemu i bilirubiny. Badania prowadzono za pomocą metod spektroskopowych /UV-VIS, CD/, oraz chromatograficznych. Wynika z nich, że modyfikacja HSA przez PtCl_4^{2-} powoduje znaczne zmiany w obrębie struktury białka, które dotyczą głównych miejsc wiążących oraz miejsc antygenowych, co prowadzi do osłabienia funkcji fizjologicznych białka.

S-5 P-27

PRÓBY SYNTEZY POCHODNYCH 4,1,7-BENZOOKSADIAZECYNY O SPODZIEWANYM DZIAŁANIU BIOLOGICZNYM

Piotr TRZEBIŃSKI, Elżbieta MIKICIUK-OLASIK
Zakład Syntezy i Technologii Chemicznej Środków
Lecznicych Akademii Medycznej w Łodzi

Duże zainteresowanie wielocłonowymi układami aromatyczno-heterocyklicznymi wynika z ich wielokierunkowego działania biologicznego. Przypisuje się im zdolność transportu jonów przez błony komórkowe oraz właściwości katalityczne porównywalne z aktywnością enzymów. Pochodne tych układów wykazują również aktywność psychotropową.

Prezentowana praca jest kontynuacją badań prowadzonych w Zakładzie Syntezy i Technologii Chemicznej Środków Lecznicych Akademii Medycznej w Łodzi i dotyczy prób otrzymania nowego układu 4,1,7-benzooksadiazecyny w oparciu o cyklokondensację pochodnych N,N'-ditosylo-2-aminobenzhydriolaminy z eterem bis(2-chloroetylowym) względnie ditosyloem eteru bis(2-ahydroksyetylowego) w różnych warunkach reakcji.



Uzyskanie układu z wolnymi funkcjami aminowymi pozwoli na wprowadzenie do nich różnych podstawników farmakoforowych warunkujących aktywność psychotropową oraz grup umożliwiających kompleksowanie.

S-5 P-29

STĘŻENIE MIEDZI I CYNKU W SUROWICY KRWI MŁODZIEŻY W POLSCE CENTRALNEJ

P.WOLKANIN¹, M.STRZELCZYK¹, E.KARPIŃSKI²,
L.OSTROWSKA-NAWARYCZ²

¹Zakład Biochemii INP WAM, Łódź

²Klinika Pediatrii WAM, Łódź

Bieżąca literatura specjalistyczna wskazuje na wzrost zainteresowania klinicystów i dietetyków problemem niedoboru niektórych pierwiastków chemicznych w pokarmie oraz w organizmie. W Polsce problem ten był do niedawna niedoceniany. W ostatnich latach pojawiły się doniesienia o wynikach badań stężenia mikro- i makroelementów w płynach ustrojowych, tkankach czy diecie w populacji polskiej.

W przedstawionej pracy podjęto próbę określenia stężenia dwóch pierwiastków śladowych - miedzi i cynku w surowicy krwi 353 mężczyzn w wieku 15 - 21 lat. Krew do badań była pobierana do specjalnie przygotowanych naczyń, wolnych od zanieczyszczeń wymienionymi pierwiastkami. Stężenie obu mikroelementów oznaczane było techniką spektrofotometrii absorpcji atomowej. Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej. Stwierdzono rozkład normalny badanych zmiennych w populacji. Stężenie miedzi w surowicy w badanej grupie wynosiło: 1.09 ± 0.29 mg/L, a stężenie cynku 0.88 ± 0.20 mg/L. Ponadto stwierdzono liniową zależność stężenia cynku od wieku ($r=0.292$, $p<0.05$).

S-5 P-28

EMULGATORY I OLEJE KOSMETYCZNE - SYNTETA I ZASTOSOWANIE

Wiesława WALISIEWICZ-NIEDEBALSKA,
Bożena KOSMACIŃSKA, Witold GOLEC,
Barbara CHMIELARZ,
Zofia KLUKOWSKA-MAJEWSKA
Instytut Chemii Przemysłowej
im. prof. I. Mościckiego, Warszawa

W Zakładzie Chemizacji Tłuszczów i Syntezy Surowców Kosmetycznych opracowano w skali laboratoryjnej syntezę szeregu emulgatorów i olejów znajdujących zastosowanie w przemyśle kosmetycznym i spożywczym.

Opracowane emulgatory stanowią pochodne gliceryny i kwasów tłuszczowych oraz oksyetylenowane pochodne oleju norczego. Oleje kosmetyczne są oksyetylenowanymi pochodnymi estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny.

Estry octanowe i cytrynianowe monoglicerydów okazały się przydatne jako emulgatory do produkcji skoncentrowanych wyrobów spożywczych; oksyetylenowany olej norczy wprowadzono do opracowanych w Instytucie receptur kremów kosmetycznych natomiast pochodne poligliceryny zastosowano do otrzymywania baz kosmetycznych. Oleje kosmetyczne łączą własności natłuszczające z emulgującymi i mogą być stosowane w recepturach płynów do kąpieli i szamponów.

S-5 P-30

OTRZYMYWANIE KOMPOZYTÓW WĘGIEL-WĘGIEL DO ZASTOSOWANIA JAKO IMPLANTY CHIRURGICZNE W MEDYCYNIE

Jerzy JASTRZĘBSKI, Zbigniew ROBAK,
Ryszard KURNICKI, Jan CHŁOPEK,
Stanisław BŁAŻEWICZ*
Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze
* Instytut Inżynierii Materiałowej AGH, Kraków

Kompozyty węgiel-węgiel stanowią tworzywo konstrukcyjne o unikalnych właściwościach mechanicznych. Zaletą ich jest możliwość dowolnego kształtowania własności mechanicznych w szerokich granicach. Dobra zgodność biologiczna z organizmami żywymi pozwala na zastosowanie kompozytów jako implanty w chirurgii urazowej, jak np: gwoździe, śruby, płytki.

Możliwość doboru sprężystości materiału do zespalanej lub zastępowanej części organizmu pozwala uzyskać korzystny rozkład naprężeń na styku kości i elementów kompozytowych.

Określono wpływ procesu nasycania kompozytów pakami i pośredniej obróbki termicznej na ich parametry wytrzymałościowe.

SEKCJA VI

ELEKTROCHEMIA

SEKCJA 6

ELEKTROCHEMIA

Przewodniczący: Prof.dr hab. Zbigniew FIGASZEWSKI

Sekretarz: mgr Wojciech S. WAWRZYŃCZAK

Miejsce obrad sekcji: Wydział Humanistyczny Filii UW, ul. Liniarskiego 4

Czwartek 10 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa - przewodniczący: Prof. dr hab. Zbigniew FIGASZEWSKI

10⁰⁰- 11⁰⁰ R- 1 ZKOCZOROWSKI
Modele potencjału adsorpcyjnego swobodnej powierzchni roztworów wodnych.

11⁰⁰ - 12⁰⁰ R- 2 OAPETRI
Elektrochemia nadprzewodników wysokotemperaturowych.

Sesja plakatowa

godz. 12⁰⁰ - 13⁰⁰

- P- 1 D.FALKIEWICZ, H.MOLISAK-TOLWIŃSKA, Z.FIGASZEWSKI
Zastosowanie chromoamperometrii do badania membran wykonanych żywic epoksydowych.
- P- 2 D.FALKIEWICZ, H.MOLISAK-TOLWIŃSKA, Z.FIGASZEWSKI
Badanie przepuszczalności jonów przez membrany otrzymywane z żywicy poliestrowej.
- P- 3 A.FRANKOWSKI, I.CZEREPKO, Z.FIGASZEWSKI
Badanie efektu fotoelektrycznego na granicy międzycząsteczkowej dwóch niemieszających się ośrodków.
- P- 4 T.HRYNASZKIEWICZ, J.KOZŁOWSKI, T.KROGULEC
Badania mechanizmu tworzenia NiS i NiSe podczas elektroredukcji w układach : Ni(II) -tiomocznik i Ni(II) -SeCN⁻.
- P- 5 S.KALINOWSKI, Z.FIGASZEWSKI
Wpływ jonów halogenkowych na pojemność dwuwarstwowych membran lipidowych.
- P- 6 Z.ŁASZCZ, Z.FIGASZEWSKI
Odkształcanie kropeł roztworów TBATPhB w nitrobenzenie i 1,2-dichloroetanie zawieszonych w wodnych roztworach pod wpływem zmiennego pola elektrycznego.
- P- 7 A.SZULBORKA, K.WINKLER, T.KROGULEC
Badania elektroredukcji chlorkowych i tiocyjanianowych kompleksów Ru (III) na elektrodach: rtęciowej, platynowej i węglowej.
- P- 8 W.S. WAWRZYŃCZAK, Z.FIGASZEWSKI
Wpływ przenikalności elektrycznej faz na warunki transportu kationów acetylocholino- choline przez ciekłą granicę faz pomiędzy wodą i nitrobenzenem.
- P- 9 K.WINKLER, A.SBARAŃSKI
Badanie kinetyki szybkich procesów elektrodowych w roztworach o wysokiej oporności metodą sinusoidalnej zmiennoprądowej woltamperometrii.

- P-10 J.DOBRYSZYCKI, M.CYRANKOWSKA
Ocena niektórych związków z wiązaniem tlenu polietylenu jako inhibitorów organicznych korozji cynku w środowisku alkalicznym.
- P-11 STABAT, J.D.MILEWSKI, A.NOWACKI, B.SZCZEŚNIAK
Ogniwo rezerwowe aktywowane termicznie - dobór katody i elektrolitu.
- P-12 H.FREJ, A.SZYMAŃSKA, L.WĄCHAŁA
Badanie przewodnictwa elektrycznego wodnych roztworów szczawianu amonu.
- P-13 J.KLIŚ
Badanie procesu zarodkowania szczawianu amonowego metodą pomiaru przewodnictwa elektrycznego.
- P-14 Ś.BIAŁŁOZÓR, M.LIEDER
Badanie elektrochemicznych własności stopu Li - Al osadzonego z roztworów γ -butyrolaktonu.
- P-15 B.CHACHULSKI, C.W.SCHLAEPFER
Polimerowe elektrolity z polietylenoiminy w zastosowaniu do akumulatorów typu cynk - brom.
- P-16 T.GAMPE, Z.LIBUŚ
Izopiesticzne studia wodnych roztworów trifluorooctanów sodu i potasu.
- P-17 E.KAMIEŃSKA-PIOTROWICZ, H.INEROWICZ
Entalpie przeniesienia jonów Ni (II) i Cu (II) z wody do mieszaniny acetonitrylu - woda.
- P-18 M.KŁUCZKOWSKI
Równowagi koordynacyjne roztworów siarczanów dwuwartościowych metali przejściowych w mieszaninach pirydyna - woda.
- P-19 M.LIEDER, Ś.BIAŁŁOZÓR
Badania anodowych własności niklu w cytrynianowych roztworach do osadzania stopów Ni - W.
- P-20 M.PILARCZYK, L.KLINISZPORN
Równowagi jonizacyjne chlorków, bromków i tiocyjanianów niklu (II) w rozpuszczalnikach donorowych.
- P-21 M.PILARCZYK, L.KLINISZPORN
Przewodnictwo a stany koordynacyjne soli kobaltu (II) w rozpuszczalnikach donorowych
- P-22 H.STRZELECKI
Elektrochemiczne barwienie tytanu prądem przemiennym.
- P-23 I.BARANOWSKA, K.BARSZCZEWSKA
Spektrofotometryczna metoda badania korozji za pomocą diazyn.
- P-24 T.BUCZEK, A.DUKOWICZ, G.NAWRAT, A.KORCZYŃSKI
Zmiana struktury przepon w elektrolizerze do produkcji chloru.
- P-25 A.KORCZYŃSKI, G.NAWRAT, A.MAŁACHOWSKI, T.BUCZEK, A.DUKOWICZ
Ocena przydatności reagentów w procesie regeneracji diafragm w elektrolizerze do produkcji chloru.
- P-26 A.KORCZYŃSKI, G.NAWRAT, A.MAŁACHOWSKI, M.GONET
Wskaźniki eksploatacyjne elektrolizerów wyposażonych w elektrody stalowymirowe i diafragmy modyfikowane.

- P-27 **MŁAPKOWSKI, MBARTH**
Własności elektrochemiczne podstawionych heteropoliwolframianów o strukturze Dawsona.
- P-28 **A.MAŁACHOWSKI, G.NAWRAT, MBARTCH, A.KORCZYŃSKI**
Określenie wpływu dodatku cyny do tlenkowych powłok rutenowo - tytanowych na wielkość powierzchni aktywnej i jej właściwości elektrochemiczne.
- P-29 **J.NIEDBAŁA, ABUDNIOK**
Alkaliczne elektrootlenianie etanoloaminy na powierzchni stopów Cu - Ni.
- P-30 **M.MOLEKSY, ABUDNIOK**
Elektrootlenianie alkoholi na warstwach kompozytowych na bazie niklu modyfikowanych NiO i BN.
- P-31 **K.KURDZIEL**
Potencjometryczne i optyczne badania reakcji koordynacji Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), i Co(II) z 1,2-dialkiloimidazolami.
- P-31 **E.MAŁYSZKO, J.SIKORA, J.MAŁYSZKO**
Zastosowanie wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem do badania następnych reakcji dysproporcjonowania.
- P-33 **M.MSCENDO, J.MAŁYSZKO**
Chemisorpcja tlenu na platynie ze stężonych roztworów wodnych nadchloranu sodowego.
- P-34 **W.SIENNICKI**
Cienkowarstwowe polikrystaliczne ogniwo słoneczne.
- P-35 **J.CHMIEL, A.CIEŚCZCZK-CHMIEL**
Interferometryczne badania pracy akumulatora ołowiowego.
- P-36 **M.KOROLCZUK**
Oznaczanie rtęci metodą woltamperometrii inwersyjnej z zastosowaniem aktywowanej elektrody grafitowej.
- P-37 **J.PENAR, A.PERSONA, K.SYKUT**
Badanie kinetyki utleniania pirogalolu przy użyciu srebrnej, wirującej elektrody dysk - pierścień.
- P-38 **B.SENCZYNA, A.PERSONA**
Wpływ procesów redox na przebieg krzywych uzyskiwanych w badaniach elektrokapilarnych.
- P-39 **R.GRABOWSKI, E.HAWLICKA**
Solvatacja jonów w mieszaninie n-propanol - woda.
- P-40 **A.SOCHA, E.CHRZEŚCJAŃSKA, E.KUŚMIEREK, Z.GORZKA**
Elektrochemiczna redukcja antrachinosulfonianu amonowego.
- P-41 **A.SOCHA, E.CHRZEŚCJAŃSKA, T.M.PIETRZAK, W.KWIATKOWSKI**
Elektrochemiczne badania wpływu NaOH na redukcję disulfonowych pochodnych antrachinonu.
- P-42 **R.SOŁONIEWICZ, B.JANKIEWICZ**
Badania kinetyki elektrochemicznego utleniania węglowodanów.
- P-43 **K.ŚMIGIELSKI, J.GÓRA**
Elektrochemiczne metoksyłowanie 2-(1-hydroksyalkilo) furanu.

- P-44 **T.BŁASZCZYK, J.MCZAJKOWSKI, D.KAŻMIERCZAK**
Badania granicy faz rtęć - roztwory NaClO_4 w etanolu.
- P-45 **A.GRZEJDZIAK**
Charakterystyka układu $\text{Ag(II)} / \text{Ag(I)}$ w obecności piperydyny w wodzie.
- P-46 **A.GRZEJDZIAK**
Potencjometryczne badanie równowag zachodzących w układzie Ag(I) - aminy tetraazacykliczne w wodzie i w acetonitrylu.
- P-47 **MIGNACZAK, A.GRZEJDZIAK**
Układ Ag(II)/Ag(I) w obecności kwasu 2-pirydynokarboksylowego w wodzie.
- P-48 **MIGNACZAK, L.ŁESZCZYŃSKI**
Reakcje utleniania 2-podstawionych pochodnych anizolu cerem (IV) w wodnych roztworach kwasu nadchlorowego.
- P-49 **MIGNACZAK, P.URBANIAK**
Elektrochemiczna charakterystyka układu Co(III)/Co(II) w wodnych roztworach cyklicznych triamin.
- P-50 **M.TUROWSKA, D.KAŻMIERCZAK, T.BŁASZCZYK**
Wpływ położenia podstawnika hydroksylowego w hydroksykwasach benzoosowych na własności adsorpcyjne tych związków.
- P-51 **E.FRĄCKOWIAK**
Eksfoliacja interkalowanego grafitu.
- P-52 **B.FLESZAR, J.PŁOSZYŃSKA, Z.BYCKZKOWSKA**
Interpretacja zależności pojemności KER od temperatury w 0,1 m roztworze LiCl w oparciu o Model Polaryzacyjnej granicy faz metal - roztwór elektrolitu.
- P-53 **J.KOWALSKI, J.PŁOSZYŃSKA**
Utlenianie 2-metylnaftalenu na elektrodzie tytanowej pokrytej warstwą $\text{TiO}_2 / \text{RuO}_2$.
- P-54 **J.KOWALSKI, J.PŁOSZYŃSKA, Z.BYCKZKOWSKA, A.SOBKOWIAK**
Udział procesu depolaryzacji tlenowej w korozji stali ST-3 w środowisku kwasu solnego.
- P-55 **J.BIELIŃSKI, A.BIELIŃSKA**
Fotochemiczne osadzanie metali.
- P-56 **J.BIELIŃSKI, A.BIELIŃSKA, K.KRAJEWSKA**
Elektrochemiczne i bezprądowe osadzanie stopów Ni-Co-P .
- P-57 **EDOLBNAK-LEONOWICZ, E.PAŁOŚ, R.SZMAGIER**
Wieloskładnikowy wzorec do określania pH wody deszczowej.
- P-58 **Z.BORKOWSKA, A.TYMOSIAK**
Hydraty $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ jako elektrolity stałe.
- P-59 **G.JARZĄBEK**
Wyznaczanie współczynnika szorstkości gładkich elektrod stałych.
- P-60 **J.STAFIEJ**
Mikroskopowy opis granicy faz elektroda/elektrolit. Wybór zmiennej elektrycznej.
- P-61 **P.ŻÓŁTOWSKI**
Procesy powierzchniowe na elektrodzie z monokrystalicznego niklu w 0,1 M KOH przy małych nadpotencjałach wodoru.

- P-62 **B.PISARSKA**
Otrzymywanie wodorotlenku potasu metodą elektrolizy membranowej z jednoczesnym zagospodarowaniem odpadów.
- P-63 **M.CISZKOWSKA, Z.STOJEK**
Anodowe woltamperometryczne fale wody.
- P-64 **M.DONTEN, M.CISZKOWSKA, Z.STOJEK**
Badanie możliwości woltamperometrycznego oznaczania stężenia amoniaku przy użyciu elektrod tlenkowych.
- P-65 **K.DOBROWOLSKA, J.SOBKOWSKI**
Wpływ elektrolitu podstawowego na procesy adsorpcji i utleniania metanolu na elektrodzie platynowej.
- P-66 **J.S.JAWORSKI, P.ŁESZCZYŃSKI, M.K.KALINOWSKI**
Dynamiczny wpływ rozpuszczalnika na stałe reakcji z równania Hammetta dla elektroredukcji serii chloro- i bromobenzenów.
- P-67 **E.MUSZALSKA, R.BILEWICZ, J.BIERNAT**
Woltamperometryczne badania eterów koronowych zawierających grupę azoksy.
- P-68 **Ł.PAŁEŚKA, Z.KACZOROWSKI**
Współczesny stan badań energii przejścia jonów z wody do nitrobenzenu i 1,2-dichloroetanu.
- P-69 **P.K.WRONA, A.ŁASIA**
Pojemność warstwy podwójnej elektrody rodowej w roztworach 1N H₂SO₄ i 1M KOH.
- P-70 **Ł.ZAGÓRSKA, Z.KACZOROWSKI**
Badanie adsorpcji butanedioli na swobodnej powierzchni wody.
- P-71 **E.ZAŁEWSKA, Z.SZTUBA**
Badania elektrochemiczne stałych stopów układu Tl₂Te - Cu₂Te.
- P-72 **M.GROTOWSKA, W.WOJCIECHOWSKI, E.ŻDANOWICZ**
Własności elektryczne niektórych związków kompleksowych kobaltu (III).
- P-73 **R.KOŁODZIEJ, Z.ADAMSKI**
Siarczki metali w wodnych roztworach silnych reduktorów.
- P-74 **R.RADOMSKI, M.RADOMSKA, A.DANKOWSKI, K.SZAJKOWSKA, Z.WISIAŁSKI**
Zastosowanie elektrochemicznego miernika uniwersalnego EMU do oznaczania metali ciężkich.
- P-75 **B.ŻIÓŁEK**
Właściwości fizykochemiczne roztworów tlenku miedzi (I) w ciekłych krzemianach.
- P-76 **K.MĄDRY, A.DARKOWSKA**
Adsorpcja benzylidenoacetanu na kroplowej elektrodzie rtęciowej.
- P-77 **J.RZESZOTARSKA, M.PODSIADŁA, J.RANACHOWSKI**
Analiza sygnałów emisji akustycznej procesów fizykochemicznych.

Czwartek 11 września 1992 roku

Sesja popołudniowa - przewodniczący: Prof. dr hab. Antoni BUDNIOK

- 15⁰⁰ - 16⁰⁰ R- 3 **LWOJTCZAK**
Elektrochemiczny gradient protonów jako "metabolit pośredni" oksydacyjnej fosforylacji w mitochondriach.
- 16⁰⁰ - 17⁰⁰ R- 4 **BCZOCHRAJSKA**
Zastosowanie metod elektrochemicznych do badania związków biologicznie czynnych.

17⁰⁰ - 18⁰⁰ Zebranie organizacyjne sekcji elektrochemii PTCh.

Piątek 12 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa:

Przewodniczący: Prof. dr hab. Zbigniew KOCZOROWSKI

- 10⁰⁰ - 11⁰⁰ R- 5 **ANARĘBSKA**
Postęp w teorii i nowe techniki rozdzielania mieszanin z zastosowaniem membran jonowymiennych.
- 11⁰⁰ - 12⁰⁰ R- 6 **ASBARAŃSKI**
Badania procesów przeniesienia ładunku na ultramikroelektrodach w warunkach chronowoltamperometrii zmiennoprądowej.
- 10⁰⁰ - 13⁰⁰ R- 7 **BBDAMASKIN**
Widma impedancji elektrody idealnie polaryzowalnej przy specyficznej adsorpcji anionów.

Sesja popołudniowa - przewodniczący: Prof. dr hab. Jerzy SOBKOWSKI

Komunikaty

- 15 - 15¹⁵ K- 1 **ABUDNIOK**
Relaksacyjne metody badania elektrokryształizacji metali.
- 15¹⁵-15³⁰ K- 2 **R.DYLEWSKI, J.DYLEWSKA, A.KORCZYŃSKI**
Układy do małowatowego wytwarzania podchlorynu sodu metodą elektrochemiczną.
- 15³⁰ - 15⁴⁵ K- 3 **M.GONET**
Optymalizacja periodycznych elektrolizerów zbiornikowych.
- 15⁴⁵ - 16⁰⁰ K- 4 **A.KORCZYŃSKI, R.DZIK**
Aktywowanie elektrod tytanowych powłokami z tlenków metali nieszlachetnych.

16 ⁰⁰ - 16 ¹⁵	K- 5	KKOZIEL, MŁAPKOWSKI Wpływ stężenia anionów domieszkujących na mechanizm reakcji utleniania - redukcji polianiliny.
16 ¹⁵ - 16 ³⁰	K- 6	P.KULESZA Elektrochemia stałych ionomerów zawierających centra redoks o mieszanej wartościowości.
16 ³⁰ - 16 ⁴⁵	K- 7	ZLIBUŚ Wpływ hydratacji hydrofobowej na aktywność wody w roztworach.
16 ⁴⁵ - 17 ⁰⁰	K- 8	EŁODYGA-CHRUŚCIŃSKA Badania potencjometryczne reakcji tworzenia kompleksów w układach: Ag (I) -SCN ₂ H ₄ -X (Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻).
17 ⁰⁰ - 17 ¹⁵	K- 9	P.NOWAK Zastępczy układ elektryczny elektrody pirytowej w wodnych roztworach elektrolitów.
17 ¹⁵ - 17 ³⁰	K-10	KSZTYLER, A.BUDNIOK Charakterystyka początkowych etapów nukleacji niklu na GC elektrodzie.
17 ³⁰ - 17 ⁴⁵	K-11	K.WINKLER, A.SBARAŃSKI Wpływ rozpuszczalnika na kinetykę elektrowsprowadzenia p-dicyjanobenzenu i elektrowsprowadzenia niklocenu.
17 ⁴⁵ - 18 ⁰⁰	K-12	K.WINKLER, E.CIESZYŃSKA Efekt warstwy podwójnej w procesie tworzenia heterogennej amalgamatu żelaza.

S-6 R-1

MODELE POTENCJAŁU ADSORPCYJNEGO
SWOBODNEJ POWIERZCHNI ROZTWORÓW
WODNYCH

Zbigniew KOCZOROWSKI

Wydział Ch. mii Uniwersytetu Warszawskiego

Przedstawiono różne podejścia stosowane do teoretycznej oceny potencjału powierzchniowego swobodnej powierzchni czystej wody i jego zmian, nazywanych potencjałami adsorpcyjnymi, wywołanych adsorpcją dipolowych cząsteczek organicznych.

Główną uwagę skupiono na makroskopowym, wielowarstwowym modelu wykorzystującym równanie Helmholtza i makroskopowe parametry, jak stała elektryczna, molekularny moment dipolowy i stężenie powierzchniowe.

Przedyskutowano wybór tych parametrów oraz porównano doświadczalne i obliczone wartości potencjałów adsorpcyjnych dla różnych związków organicznych.

S-6 R-3

ELEKTROCHEMICZNY GRADIENT PROTONÓW JAKO
„METABOLIT POŚREDNI” OKSYDACYJNEJ FOSFORYLACJI
W MITOCHONDRiach

Lech WOJTCZAK

Instytut Biologii Doświadczalnej im. Nenckiego,
Warszawa

Mitochondria są tymi organellami komórkowymi, w których swobodna energia procesów oksydoredukcyjnych zostaje wykorzystana do syntezy adenosynotryfosforanu (ATP) z adenosynodwufosforanu i ortofosforanu. Zgodnie z „chemiosmotyczną” teorią oksydacyjnej fosforylacji funkcjonowanie mitochondrialnego „łańcucha oddechowego” powoduje powstanie elektrochemicznego gradientu protonów („siły protonomotorycznej”) po obu stronach wewnętrznej błony mitochondrialnej. Gradient ten, z kolei jest siłą napędową skierowanego do wnętrza organelli strumienia protonów poprzez kompleks syntetazy ATP, co w efekcie daje syntezę ATP.

Siła protonomotoryczna składa się z dwóch komponentów: elektrycznego potencjału transmembranowego (około 150 mV, ujemnego wewnątrz) i gradientu stężeń jonów H^+ (wewnętrzne pH wyższe od zewnętrznego o około jedną jednostkę = 60 mV). Intensywna synteza ATP i związane z nią otwarcie kanału protonowego syntetazy ATP powoduje obniżenie sumarycznej siły protonomotorycznej o 20-30 mV.

Siła protonomotoryczna nie tylko dostarcza energii dla syntezy ATP, lecz także, poprzez komponent ΔpH , dla transportu fosforanu i niektórych substratów oddechowych, a przez komponent elektryczny - dla translokacji ATP i ADP oraz akumulacji kationów nieorganicznych. Reguluje również stopień zasocjowania podjednostki inhibitorowej z syntetazą ATP. W ten sposób siła protonomotoryczna reguluje mitochondrialną syntezę ATP na kilka różnych sposobów.

W referacie przedstawione zostaną ponadto metody pomiaru obu komponentów siły protonomotorycznej mitochondriów oraz nowsze badania nad jej regulacją. Omówione będą również elektryczne właściwości wewnętrznej błony mitochondrialnej.

S-6 R-2

ELECTROCHEMISTRY OF HIGH TEMPERATURE
SUPERCONDUCTORS (HTSC)

O.A. PETRII

Department of Electrochemistry, Chemical Faculty,
Lomonosov Moscow University,
V-234, Moscow, GSP-3, 119899, Russia

The discovery (1986) of high temperature superconductors (HTSC) by Bednorz and Muller stimulated the development of new directions of the science and technology.

The main direction of electrochemical investigations is the electrochemical synthesis of HTSC materials:

- electrophoresis for suspensions of HTSC powders in aqueous, manaqueous and mixed solutions;
- electrodeposition of alloys and following oxidation of deposits at high temperature and/or their anodic oxidation;
- anodic oxidation of metallurgical alloys in manaqueous solutions with small additions of water or other oxygen donors;
- preparation of alloys from melts and their following oxidation;
- cathodic deposition of mixed hydroxides from aqueous solutions;
- electrochemical preparation of the components for following chemical reactions with formation of HTSC precursors;
- direct one step anodic deposition of Tl-Ba-Cu HTSC films.

The last method, developed in Moscow University allows to obtain the film with critical temperature $T_C \sim 45$ K and drying at comparatively low temperatures (100-150°C) gives $T_C \sim 80$ K - the highest known value for Tl-Ba-Cu - system. Recently we accomplished the detailed investigation of the composition of thallium containing deposits and optimised the conditions of electrosynthesis of Tl-Ba-Cu films.

S-6 R-2

The next direction in electrochemistry of HTSC is the electroanalysis of these materials for determination of different valent states of elements.

This direction is closely tied with the electrochemical investigations of HTSC degradation and the development of protection methods. Electrochemistry can suggest simple and reliable methods of HTSC protections from the environment influence: electrochemical deposition of Ag and Hg in sub-monolayer or multilayer, electrochemical deposition of polymer layers (for example polypyrrole film).

The investigations were undertaken to solve the fundamental experimental and theoretical question: what happens with electrode kinetic current when the superconducting state sets? The most important experimental result is that at a temperature near the critical temperature a 2-3-fold increase of current is observed.

During these investigations the new wonderful mixtures were found which are liquid at critical temperatures of HTSC. HTSC are semiconductors at room temperatures and are characterised by interesting photoelectrochemical behaviour. There are some investigations of HTSC as a solid electrolyte systems.

HTSC can also be used as oxide electrocatalysts at usual. This allows to correlate electronic properties and compositions of HTSC and thus it can be useful in the development of understanding of the superconductivity nature. Such attempts have already been undertaken, particularly in nonaqueous solutions and aqueous concentrated solutions the anodic region of potentials.

These show the important role of electrochemistry for investigation of the physics of HTSC and physical chemistry of its surface.

S-6 R-4

ZASTOSOWANIE METOD ELEKTROCHEMICZNYCH
DO BADANIA ZWIĄZKÓW BIOLOGICZNE
CZYNNYCH

Barbara CZOCHRAŁSKA
Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki,
Zakład Biofizyki IFD

Ogromny wzrost badań biochemicznych i medycznych w ostatnich latach stworzył konieczność ustalenia korelacji między własnościami strukturalnymi badanych związków a ich aktywnością biologiczną. Ponieważ przeniesienie energii i inne procesy systemów biologicznych są sprzężone z procesami przeniesienia elektronów można przy pomocy badań elektrochemicznych uzyskać informacje dotyczące poziomów energetycznych badanych związków poprzez potencjały red-ox, które mogą być pomocne w zrozumieniu i kontrolowaniu procesów energetycznych.

Mimo, że próby ściślejszej korelacji między procesami zachodzącymi na elektrodzie i zachodzącymi in vivo mają w wielu wypadkach charakter spekulatywny, ponieważ biologiczne systemy red-ox takie jak układy enzymatyczne są bardzo skomplikowane w porównaniu z reakcjami elektrodowymi, badanie mechanizmów elektrodowych red-ox związków biologicznie czynnych może pomóc w odnalezieniu takich zależności przy ustaleniu grup aktywnych biorących udział w reakcjach red-ox, badanie podstawników, warunków doświadczenia, wpływu protonacji itd.

Duże znaczenie ma tu polarografia. Zaletą metody polarograficznej w badaniach biologicznych jest to, że pozwala badać związki biologiczne w warunkach zbliżonych do warunków in vivo tj. w wodnych roztworach elektrolitów, przy zachowaniu pH, w funkcji temperatury. Znaczenie $E_{1/2}$ jest zwłaszcza ważne dla ustalenia korelacji z badaniami kwantowo-mechanicznymi, które z kolei mogą być skorelowane z

S-6 R-5

POSTĘP W TEORII I NOWE TECHNIKI
ROZDZIELANIA MIESZANIN Z ZASTOSOWANIEM
MEMBRAN JONOWYMIENNYCH

Anna NAREBSKA
Uniwersytet M. Kopernika w Toruniu
Instytut Chemii

Znane od lat sześćdziesiątych membrany jonowymienne stosowane były głównie do odsalania wód techniką elektrodializy. Lata ostatnie przyniosły ich wielokierunkowy rozwój związany

- z postępem chemii polimerów ogólnie,
- wykładniczo narastającymi zadaniami ochrony środowiska i poszukiwaniem ekonomicznych metod rozdzielania, usuwania i zateżniania składników mieszanin, oraz,
- nowymi technikami rozdziału, opartymi na reakcji grup funkcyjnych polimeru ze składnikami mieszanin.

Wymagania doskonałej selektywności i odporności na środowiska agresywne były impulsem do opracowania chemicznie odpornych membran z polimerów perfluorowych, trwałych w środowisku chloru, stężonych zasad oraz w wysokich temperaturach. Opracowane do tlenowo-wodorowych ogniw paliwowych, stosowane są obecnie w reaktorach elektrochemicznych.

Konieczność obniżenia kosztów odsalania wód doprowadziły do opracowania metod formowania membran dwuwarstwowych przepuszczalnych dla jonów jednowartościowych i nieprzepuszczalnych dla jonów dwuwartościowych (Mg^{2+} , Ca^{2+}).

Narastające restrykcje co do składu wód odpadowych doprowadziły do opracowania membran bipolarnych stosowanych do elektrochemicznego rozkładu soli na kwas i zasadę. Tą metodą, w połączeniu z innymi technikami, sole po neutralizacji wód kwaśnych lub alkalicznych są zwracane do ponownego użycia.

S-6 R-4

badaniami biologicznymi.

Ostatnio duże znaczenie przywiązuje się do badań elektrochemicznych związków stosowanych w chemioterapii takich jak związki antywirusowe i antyrakowe, które są zwykle modyfikowanymi nukleozydami.

Prezentowane wyniki i ich dyskusja ograniczać się będą do mechanizmów redukcji głównych zasad nukleinowych, oraz ich nukleozydów posiadających znaczenie w terapii chorób wirusowych.

S-6 R-5

Do nowych, w stadium badań laboratoryjnych, należą techniki oparte na selektywnych i odwracalnych reakcjach grup funkcyjnych ze składnikami mieszanin.

Rozwijanych jest kilka technik:

- wspomaganej dyfuzji (facilitated diffusion)
- transportu aktywnego II-go rodzaju (up-hill transport),
- transportu aktywnego I-go rodzaju, w którym reakcje chemiczne dostarczają energii na przenoszenie (active transport).

Postęp technologiczny w stosowaniu technik membranowych związany jest głównie z opanowaniem metod formowania zintegrowanych membran dwu- lub wielowarstwowych. Postęp w teorii dotyczy transportu z reakcją chemiczną, najbliższego w kinetycznych i termodynamicznych podstawach transportom w błonach naturalnych.

W referacie przedstawione będą główne kierunki rozwoju teorii i praktyki metod membranowych.

S-6 R-6

BADANIA PROCESÓW PRZENIESIENIA ŁADUNKU NA ULTRAMIKROELEKTRODACH W WARUNKACH CHRONOWOLTAMPEROMETRII ZMIENNOPRĄDOWEJ

A.SBARAŃSKI

*Department of Chemistry, University of
Saskatchewan, Saskatoon, Sask., S7N 0W0, Canada*

Pomiary kinetyki międzyfazowego przeniesienia ładunku są technicznie trudne. Na przykład wartości stałych utlenienia ferocenu publikowane w ciągu ostatnich 5 lat różnią się między sobą o trzy rzędy wielkości.

Zastosowanie ultramikroelektrod o średnicy mniejszej niż 50 μm umożliwiło badanie bardzo szybkich procesów elektrodowych, ale jednocześnie zwiększyło ryzyko otrzymania znacznych błędów systematycznych, związanych z nieodtworzalnością warunków na granicy fazowej. Z tego punktu widzenia chronowoltamperometria zmiennoprądowa jest szczególnie atrakcyjną techniką, ponieważ z jednego pomiaru pozwala otrzymać informacje o szybkości procesu elektrodowego, pojemności warstwy podwójnej, oporności elektrolitu i szybkości dyfuzji. Stosunkowo łatwo jest więc wykryć błędy związane z „nieidealnym” kształtem elektrody lub zanieczyszczeniem jej powierzchni.

W naszym laboratorium prowadzimy badania zmiennoprądowe w zakresie częstotliwości 1 kHz do 20 MHz. Wtórnik prądu z pasmem przenoszenia około 70 MHz są stosunkowo niedrogi i łatwe do skonstruowania. AC prąd jest analizowany za pomocą Lock-in Amplifiers albo metodą Transformacji Fouriera. Ta ostatnia metoda jest szczególnie atrakcyjna ponieważ pozwala wyznaczyć impedancję elektrody przy różnych częstotliwościach z jednego pomiaru; ponadto koszt aparatury jest znacznie niższy w porównaniu z kosztem lock-in amplifier. Szczegóły związane z układem pomiarowym będą podane w

S-6 R-6

referacie. W przypadku ultramikroelektrod pojemność warstwy podwójnej jest bardzo mała (kilka pF) i często bywa porównywalna z pojemnością przewodów elektrycznych („stray capacitance”) dlatego też admitancja otwartego obwodu musi być dokładnie wyznaczona i uwzględniona w obliczeniach. Pomiary w zakresie wysokich częstotliwości (> 1 MHz) wymagają specjalnej konstrukcji naczynka pomiarowego i elektrod jak również elektronicznej kompensacji prądów pojemnościowych. Obliczenia muszą także uwzględniać zmiany w impedancji wejściowej i czułości wzmacniacza prądu spowodowane zmianą częstotliwości.

Pomiary przy częstotliwościach poniżej 100 kHz były używane w badaniach kinetyki utleniania różnych metalocenów w rozpuszczalnikach niewodnych, włączając rozpuszczalniki o niskiej stałej dielektrycznej (np. ciekły dwutlenek siarki oraz benzen). Pomiary w zakresie wysokich częstotliwości były prowadzone w dobrze przewodzących roztworach. Początkowe rezultaty pomiarów kinetyki przeniesienia ładunku dla procesów $\text{H}_2^{2+}/\text{Hg}$ w 5M HClO_4 oraz $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ w 5M NaCl będą przedstawione.

Chronowoltamperometria zmiennoprądowa na ultramikroelektrodach wydaje się również bardzo obiecującą w badaniach kinetyki adsorpcji. Metoda ta była używana w badaniach adsorpcji wodoru na elektrodach platynowych (10 μm średnicy) w 5 M H_2SO_4 (20 do 100°C) i w badaniach kinetyki adsorpcji niektórych związków siarki na ultramikroelektrodach rtęciowych.

S-6 R-7

СПЕКТРЫ ИМПЕДАНСА ИДЕАЛЬНО-ПОЛЯРИЗУЕМОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ СПЕЦИФИЧЕСКОМ АДСОРБЦИИ АНИОНОВ.

Б.Б.Дамаскин

До настоящего времени при анализе электрохимического импеданса, связанного со специфической адсорбцией одного из компонентов раствора на идеально-поляризуемом электроде, применялась концепция фонового электролита. Согласно этой концепции химический потенциал электролита фона предполагается неизменным во всем объеме раствора, включая и слой двойного электрического слоя на поверхности электрода. В действительности это не так, поскольку колебания заряда электрода при малейшем на него переменной равности потенциалов вызывают изменение поверхностных концентраций ионов фонового электролита и соответствующие потоки этих ионов. Как было показано Б.М.Грефманом, строгое решение задачи о спектрах импеданса идеально-поляризуемого электрода в смешанных растворах типа



где только анион A_1^- обладает специфической адсорбируемостью, при любом соотношении концентраций O_1 и O_2 может быть выполнено путем введения комбинированной шкалы потенциалов

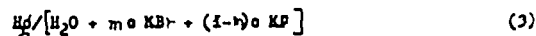
$$\Phi = t_1 E_0 + t_2 E_1 + t_3 E_2 \quad (2)$$

Здесь: t_1 , t_2 , и t_3 - миграционные числа переноса соответственно ионов K^+ , A_1^- и A_2^- , а E_0 , E_1 и E_2 - потенциалы рассматриваемого электрода относительно электродов сравнения, обратимых по этим ионам. Основная особенность шкалы потенциалов (2) состоит в том, что разность потенциалов между какими-либо двумя точками раствора, измеренная с помощью комбинированного электрода сравнения, определяется только омическим падением напряжения и не содержит вклада диффузионного потенциала. Эта особенность позволяет относительно

S-6 R-7

просто, пользуясь основным адсорбционным уравнением Гиббса и соотношениями связности Олмстедта, получить эквивалентную электрическую схему идеально-поляризуемого электрода в системах (1), выражения для параметров этой схемы на базе электрокапалярных данных и коэффициентов диффузии ионов K^+ , A_1^- и A_2^- , а также частотную зависимость омической и емкостной составляющих общего импеданса.

На основе полученных теоретических соотношений проведен анализ спектров импеданса в модельной системе



Установлено, что дисперсия измеряемой емкости в такого рода системах проявляется острее, нежели в бинарных растворах с той же концентрацией поверхностно-активного иона. В результате этого появилась возможность смешанного электролита с постоянной молярной силой без учета эффекта дисперсии измеряемой емкости электрода может приводить к существенному искажению значений спектров специфической адсорбции и к ошибочным значениям адсорбционных параметров. Одновременно проведена оценка ошибок, внесенных в трактовку спектров импеданса в системе (3) в рамках концепции фонового электролита. Так, например, показано, что при $m=0,1$ погрешности в параметрах эквивалентной электрической схемы, являющиеся этой концепцией, составляют 4-12%. Предложена методика получения равновесных значений емкости из импедансных измерений в системах типа (3).

S-6 K-1

RELAKSACYJNE METODY BADANIA
ELEKTROKRYSZTAŁIZACJI METALI

Antoni BUDNIOK

Instytut Fizyki i Chemii Metali,

Uniwersytet Śląski, Katowice Bankowa 12

Istotą relaksacji układu elektrochemicznego będącego w równowadze jest badanie odpowiedzi prądowej lub potencjałowej na krótki impuls zakłócający tą równowagę. Metodą galwanostatycznych i potencjostatycznych krzywych załączeniowych badano początkowe etapy procesu zarodkowania niklu na amorficznym podłożu węgla szklanego oraz na powierzchni monokrystalicznego srebra określając parametry procesu zarodkowania w zależności od rodzaju podłoża. Określono także czasy ładowania i pojemność elektrycznej warstwy podwójnej oraz czasy zarodkowania ośrodków nowej fazy.

Powstanie zarodka nowej fazy na obcym podłożu jest zgodne z teorią wzrostu kryształów związane z koniecznością osiągnięcia niezbędnego przesylenia, które odpowiada krytycznemu stężeniu adatomów na powierzchni elektrody (C^*), przy czym wzrost zachodzi przy stałym równowagowym stężeniu adatomów wynoszącym (C_e). Wartość krytycznego stężenia adatomów jest zależna od rodzaju podłoża i przez to stopień pokrycia powierzchni adatomami zarodkującej fazy zmienia się od kilku procent do całkowitego pokrycia powierzchni monowarstwą lub nawet kilkoma monowarstwami adatomów. Osiąganie tych wartości stężeń jest poprzedzone procesem ładowania warstwy podwójnej do pojemności równej (C_m). Znajomość tych parametrów zarodkowania pozwala na obliczenie szybkości (V_e) i współczynnika powierzchniowej dyfuzji adatomów (D_e) do miejsc tworzenia nowej fazy.

Na szczególną uwagę zasługuje możliwość określenia zależności między stężeniem powierzchniowym a stężeniem objętościowym roztworu.

S-6 K-2

UKŁADY DO MAŁOTONAŻOWEGO WYTWARZANIA
PODCHLORYNU SODU METODĄ
ELEKTROCHEMICZNĄ

Rafał DYLEWSKI, Janina DYLEWSKA

i Adam KORCZYŃSKI

Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej

Politechniki Śląskiej w Gliwicach

Podchloryn sodu jest silnym utleniaczem i w wyniku tego skutecznym środkiem dezynfekcyjnym. W przypadku niewielkiego i nieregularnego zapotrzebowania połączonego z koniecznością zapewnienia dużej pewności dysponowania nim /np. do utleniania cyjanków, do zapobiegania skażeniom bakteriologicznym i wirusowym/ kłopotliwe jest korzystanie z dostaw podchlorynu od producentów wielkoprzemysłowych.

Korzystnym rozwiązaniem tego problemu byłoby otrzymanie roztworu podchlorynu sodu w miejscu jego używania. Służyć temu ma proponowany układ, którego działanie polega na elektrolizie roztworu NaCl. Jest on prosty w budowie, może być obsługiwany przez niewykwalifikowanych pracowników.

Jedynymi surowcami są: techniczna sól /chlorek sodu/ i woda. Zastosowane tworzywo elektrod pozwala na stosowanie nie oczyszczonych solanek i na usuwanie osadów z powierzchni elektrod przez zmianę kierunku przepływu prądu. Przy stosowaniu solanki o stężeniu 20 g NaCl/dm³ można otrzymać roztwór o stężeniu chloru aktywnego 5,5-3,0 g/dm³ z wydajnością prądową odpowiednio 85-95 %.

S-6 K-1

Zależność ta pozwala na wyznaczenie parametru γ , którego sens fizyczny sprowadza się do określenia średniego cząstkowego ładunku adatomów. Wartość ta w badanym przypadku zarodkowania niklu na GC - elektrodzie wynosi 0.14 i oznacza, że adatomy niklu nie są całkowicie rozładowane i obciążone są jeszcze ładunkiem elektrycznym stanowiącym około 25% pierwotnego ładunku. Taki wynik nie jest zaskoczeniem, gdyż jony niklowe zwykle rozładowują się poprzez jon $NiOH_{ads}^+$.

Korzystając z faktu, że $C^* > C_e$ i po zastosowaniu równania Nernsta wyznaczono wartość nadpotencjału dyfuzji adatomów po powierzchni elektrody. Wartość ta jest zależna od gęstości prądu i wynosi 2 - 12 mV. Z zależności nadpotencjału od gęstości prądu wyznaczono wartości oporu elektrycznego powierzchniowej dyfuzji adatomów równą $R = 0.147 \Omega \text{ cm}^{-2}$.

Wykazano także możliwość badania wpływu substancji powierzchniowo - aktywnych oraz amorfizatorów na wartości parametrów procesu zarodkowania nowej fazy.

S-6 K-3

OPTIMALIZACJA PERIODYCZNYCH
ELEKTROLIZERÓW ZBIORNIKOWYCH

Maciej GONET

Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej

Politechnika Śląska, Gliwice

W ramach cyklu badań mających na celu sformułowanie podstaw teoretycznych optymalizacji układów stosowanych w syntezie elektrochemicznej rozpatrywano zasady optymalizacji wielkości i warunków pracy elektrolizera periodycznego. Jako kryterium optymalizacji przyjęto syntetyczny miernik efektywności ekonomicznej procesu.

Ze względu na zmienność parametrów układu w czasie zadanie optymalizacyjne ma postać całkową. Rozwiązano je metodami numerycznymi, wykorzystując zasadę maksimum Pontriagina.

Program obliczeniowy został napisany w języku Turbo-Pascal. Przykładowe obliczenia optymalizacyjne wykonano dla procesu elektrodredukcji kwasu szczawiowego do kwasu glioksalowego, którego model makrokinetyczny sformułowano wcześniej. Rezultatem obliczeń jest optymalna wielkość elektrody roboczej (przy zadanej wielkości produkcji) oraz gęstość prądu jako funkcja czasu trwania procesu.

Stwierdzono, że czas trwania szarży nie jest wielkością krytyczną, jeżeli instalacja jest projektowana na zadaną wielkość produkcji. Dobierając odpowiednio wielkość elektrolizera i program zmian gęstości prądu można uzyskać korzystne wskaźniki ekonomiczne przy czasach trwania szarży zmieniających się w dość szerokim zakresie.

Opracowany program obliczeniowy może być zaadaptowany do dowolnego procesu elektrosyntezy, którego kinetyka jest znana.

S-6 K-4

AKTYWOWANIE ELEKTROD TYTANOWYCH
POWŁOKAMI Z TLENKÓW METALI
NIEZSLACHETNYCH

Adam KORCZYŃSKI, Rafał DZIK
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechnika Śląska, Gliwice

Przeprowadzono badania aktywowania powierzchni tytanu tlenkami żelaza, rutenu i boru, metodą technicznego rozkładu ich związków w atmosferze powietrza.

Badania te wykazały, że w celu otrzymania dobrej jakościowo elektrody tytanowej niezbędne jest stosowanie warstwy pośredniej między tytanem i tlenkiem metalu niezslachetnego, którą mogą stanowić metale z grupy platynowców lub ich tlenki. Wymagania te dobrze spełnia warstwa dwutlenku rutenu w ilości ok. 0,6 mg/cm², zapewniając ciągłość pokrycia przy dostatecznie dużym stopniu rozwinięcia jej powierzchni.

Stwierdzono, że dodatek tlenku boru do tlenku żelaza lub żelaza-rutenu pozwala na otrzymanie powłok amorficznych, bardziej zwartych i mniej porowatych. Tak otrzymane powłoki w składzie: 20 % wag. dwutlenku rutenu - 77 % tlenku żelaza - 3 % tlenku boru wykazują zadowalającą aktywność i odporność w warunkach elektrolizy chlorku sodu. Wartość ich potencjału i trwałość przy gęstości prądu nie przekraczającej 1 kA/m² są porównywalne z odpowiednimi wartościami standardowych powłok tlenkowych rutenowo-tytanowych.

S-6 K-6

ELEKTROCHEMIA STAŁYCH JONOMERÓW
ZAWIERAJĄCYCH CENTRA REDOKS O MIESZANEJ
WARTOŚCIOWOŚCI

Paweł KULESZA
Pracownia Elektroanalizy Chemicznej, Wydział
Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Pojedyncze kryształy kwasu krzemo-12-wolframianowego są bardzo dobrymi układami modelowymi do badań elektrochemicznych w nieobecności ciekłego elektrolitu podstawowego. Takie ciała stałe mają ściśle zdefiniowaną strukturę (tetragonalną) oraz są dobrymi przewodnikami jonowymi bowiem zawierają ruchliwe przeciwjony (protony). W trakcie redukcji tworzą się tzw. heteropolikwasy, które charakteryzują się zdolnością do szybkiego przenoszenia elektronu „centrami redoks” o mieszanej wartościowości (W(VI,V)). Do pomiarów elektrochemicznych wykorzystano specjalny trójelektrodowy układ pomiarowy składający się z ultramikroelektrody węglowej, żelowej elektrody odniesienia (Ag/AgCl) oraz pierścieniowej elektrody pomocniczej. Pomiarów pulsowych z zastosowaniem bardzo krótkich (36 ms) i dłuższych pulsów (30 s) oraz woltamperometryczne pozwalają na scharakteryzowanie kryształu i wyznaczenie parametrów kinetycznych (efektywnego współczynnika dyfuzji, stałej szybkości przeniesienia elektronu), termodynamicznych, stężenia redoks i pośrednio gęstości układu oraz rozmiarów makrocząsteczki polikwasu. W komunikacie zostaną również omówione możliwości zastosowania elektrochemii ciała stałego do konstrukcji czujników analitycznych.

S-6 K-5

WPLYW STĘŻENIA ANIONÓW DOMIESZKUJĄCYCH
NA MECHANIZM REAKCJI UTLENIANIA-REDUKCJI
POLIANILINY

Krzysztof KOZIEŁ*, Mieczysław ŁAPKOWSKI**
*) Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
) Instytut Fizykochemii i Technologii Polimerów
POLITECHNIKA ŚLĄSKA GLIWICE

Metodę woltamperometrii cyklicznej użyczy do badania wpływu stężenia anionów domieszkujących na przebieg reakcji elektrochemicznego utleniania polianiliny. Jako elektrolit podstawowy stosowano heteropolikwas (HPA), których aniony ze względu na duże rozmiary nie domieszkują polimeru. Stężenie anionów domieszkujących (Cl⁻, ClO₄⁻ i innych) stopniowo zwiększano w zakresie 10⁻⁴ ÷ 10⁻¹ mol/dm³ przez dodawanie odpowiedniego kwasu. Badano również wpływ rodzaju elektrolitu, w którym prowadzona była synteza polianiliny oraz grubości warstwy polimeru na jego właściwości.

Stwierdzono, że polianilina wykazuje niewielką elektroaktywność w obecności HPA, co może być wytłumaczone reakcjami powierzchniowymi. Ze wzrostem stężenia anionów domieszkujących, elektroaktywność polianiliny zwiększa się - pojawiają się nowe piki, których potencjał i wysokość zależą od stężenia anionów. Przeprowadzono analizę otrzymanych wyników celem bliższego poznania mechanizmu domieszkowania polianiliny.

S-6 K-7

WPLYW HYDRATACJI HYDROFOBOWEJ
NA AKTYWNOŚĆ WODY W ROZTWORACH

Zofia LIBUŚ
Politechnika Gdańska, Katedra Chemii Fizycznej

W literaturze naukowej powszechnie wyrażany jest pogląd, że jony podlegające w roztworach wodnych hydratacji hydrofobowej wzmacniają wiązania wodorowe między cząsteczkami wody i tym samym usztywniają jej strukturę. Takie wnioski sformułowane są głównie na gruncie pomiarów entropii hydratacji, pojemności cieplnych, przewodnictwa elektrycznego, lepkości i innych własności roztworów wodnych soli alkaloamoniowych. Pogląd ten jest jednak trudny do utrzymania w świetle analizy wartości aktywności wody roztworów tych i innych soli o jonach zawierających grupy hydrofobowe.

Wyniki takiej analizy pragnę przedstawić w niniejszym wystąpieniu. Poddaliśmy jej roztwory halogenków tetraalkaloamoniowych oraz soli kwasów tłuszczowych, dla których wartości aktywności wody zostały zmierzone i opublikowane, oraz wyniki uzyskane we własnym zespole naukowym. Te ostatnie dotyczą głównie soli o hydrofobowych anionach.

Wszystkie przeanalizowane układy wykazują wzrost tzw. „molekularnej aktywności wody” a_w/c_w (a_w - aktywność wody, c_w - jej stężenie) ze wzrostem stężenia soli, co musi być skutkiem osłabienia wiązań woda-woda w wyniku pojawienia się jonów w roztworze. Ten niewątpliwie fakt zmusza do rewizji dotychczasowych poglądów na istotę hydrofobowej hydratacji.

S-6 K-8

BADANIA POTENCJOMETRYCZNE REAKCJI TWORZENIA KOMPLEKSÓW W UKŁADACH: Ag(I)-SCN₂H₄-SCN⁻-X(Cl⁻, Br⁻, J⁻)

Elżbieta ŁODYGA-CHRUŚCIŃSKA
Instytut Podstaw Chemii Żywności
Politechniki Łódzkiej

Reakcje tworzenia kompleksów w układach z trzema ligandami: Ag(I)-SCN₂H₄-SCN⁻-X badano metodą potencjometryczną w roztworze wodnym przy sile jonowej $\mu=1.0(\text{KNO}_3)$ w różnych temperaturach. Diagramy dominacji różnych kompleksów w układach z dwoma i trzema ligandami zostały wyznaczone w temp. 25°C i $\mu=1.0(\text{KNO}_3)$. Zmiany entalpii swobodnej dla reakcji koordynacji tiomocznika lub tiocyjanianu wskazują na wyższe powinowactwa dwukoordynacyjnych substratów, tzn. centralnego jonu metalu tworzącego kompleksy z dwoma ligandami, niż dla reakcji monokoordynacyjnych substratów. Ładunki jonowe zarówno substratu jak i grupy(ligandu) wchodzącego do sfery koordynacyjnej jonu centralnego nie są dominującymi czynnikami, które determinują sekwencje powinowactwa substratów do różnych ligandów. Została wyznaczona zależność pomiędzy poszczególnymi parametrami występującymi w równaniu Gibbsa-Helmholtza, zarówno dla sumarycznych jak i stopniowych reakcji tworzenia kompleksów Ag(I) z badanymi ligandami.

S-6 K-10

CHARAKTERYSTYKA POCZĄTKOWYCH ETAPÓW NUKLEACJI NIKLU NA GC-ELEKTRODZIE

Katarzyna SZTYLER, Antoni BUDNIOK
Instytut Fizyki i Chemii Metali,
Uniwersytet Śląski, Katowice Bankowa 12

W badaniach potencjostatycznych rejestrowano zależności prądu od czasu dla elektrolitu podstawowego i elektrolitu Wattsa. Stwierdzono, że po naładowaniu elektrycznej warstwy podwójnej prąd płynący przez granicę faz spada do zera i po pewnym czasie zaczyna ponownie wzrastać jako wynik faradajowskiego procesu akumulacji adatomów niklu na powierzchni elektrody. Scałkowanie tych oddzielnych przebiegów pozwala na określenie ładunku elektrycznej warstwy podwójnej, ilości ładunku elektrycznego związanego z pokryciem adatomami niklu (stężenie powierzchniowe), wyznaczenie czasu zarodkowania, nadpotencjału krystalizacji i pracy tworzenia zarodka. Jest to możliwe do wyznaczenia, ponieważ te dwa procesy są oddzielone od siebie w czasie. Otrzymane wartości są zależne od potencjału zastosowanego impulsu potencjostatycznego, a także są różne dla elektrolitu podstawowego i elektrolitu Wattsa. Obliczone wartości stężenia powierzchniowego adatomów zarodkującej fazy pozwoliły na oszacowanie wielkości nadpotencjału krystalizacji w granicach 10-20 mV. Analiza sumarycznego ładunku elektrycznego od czasu trwania impulsu charakteryzującego się odcięciem niezależności ładunku elektrycznego (stężenia powierzchniowego) od czasu.

S-6 K-9

ZASTĘPCZY UKŁAD ELEKTRYCZNY ELEKTRODY PIRYTOWEJ W WODNYCH ROZTWORACH ELEKTROLITÓW

Paweł NOWAK
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN
w Krakowie

Dla serii elektrod z monokryształów naturalnych piritów (FeS₂) o różnym pochodzeniu wykonano pomiary impedancji w szerokim zakresie częstotliwości, potencjału i dla różnych wartości pH roztworu. Wyniki pomiarów opisano przy pomocy zastępczego układu elektrycznego składającego się z oporności zastępczej reakcji faradajowskiej, elementu stałofazowego oraz impedancji dyfuzyjnej (Warburga). Element stałofazowy, którego impedancja wyraża się wzorem $Z = K(j\omega C)^{-\alpha}$ gdzie K i α to stałe, C to pojemność PWE a $j = \sqrt{-1}$, wyraża impedancję PWE dla elektrody szorstkiej. Stwierdzono, że w wielu przypadkach opisanie odpowiedzi impedancyjnej elektrod piritowych przedstawionym powyżej układem zastępczym jest niemożliwe. W szczególności dla kilku elektrod znaleziono wartości $\alpha < 0.5$, co jest sprzeczne z teorią pomiarów impedancyjnych na elektrodach szorstkich i porowatych. Przeanalizowano kilka innych możliwych układów zastępczych, biorąc pod uwagę wpływ własności półprzewodnikowych piritu na odpowiedź impedancyjną elektrod piritowych. Stwierdzono drastyczne różnice w wartościach oporności zastępczej reakcji faradajowskiej pomiędzy próbkami piritu o różnym pochodzeniu, które powiązano z różnicami w testurze powierzchni i w składzie stechiometrycznym próbki. Na podstawie wyników pomiarów potencjałów spoczynkowych i pomiarów impedancyjnych zaproponowano mechanizm korozji elektrody piritowej w nadtlenionych roztworach wodnych. Według tego mechanizmu proces ma charakter autokatalizacyjny, czynnikiem korozyjnym są jony żelazowe wytworzone przez utlenienie tlenem w roztworze jonów żelazowych uwolnionych w procesie korozji.

S-6 K-11

WPLYW ROZPUSSZCZALNIKA NA KINETYKĘ ELEKTROREDUKCJI p-DICYJANOBENZENU I ELEKTROUTLENIA NIKLOCENU

Krzysztof WINKLER, Andrzej BARAŃSKI
Instytut Chemii, Uniwersytet Warszawski, Filia
w Białymstoku i Departament of Chemistry,
University of Saskatchewan, Saskatoon, Kanada

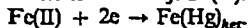
Badano wpływ rozpuszczalnika na kinetykę elektroredukcji p-dicyjanobenzenu (DCB) oraz elektROUTLENIA NIKLOCENU (Ni(Cp)₂). Stałe szybkości procesów elektrodowych wyznaczono metodą zmienoprądowej chronowoltamperometrii stosując ultramikroelektrody rtęciowe oraz platynowe. W analizie uwzględniono również wpływ potencjału ϕ_2 na kinetykę reakcji elektrodowych. W analizie efektu rozpuszczalnikowego zastosowano zaproponowaną przez Fawcetta metodę opartą na zależności $\ln(k_s TL^{\alpha}/\gamma^{1/2})$ od γ (TL - czas relaksacji dielektrycznej podłużnej, $\gamma = 1/\epsilon_{sp} - 1/\epsilon_s$). Metoda ta pozwoliła wyznaczyć iloczyn współczynnika transmisji i stałej równowagi tworzenia stanu poprzedzającego reakcję (κK_p) oraz odległość depolaryzatora od jego odbicia w materiale elektrody (R). Wartości κK_p dla DCB i Ni(Cp)₂, wyznaczone metodą wieloparametrowej regresji, wynoszą w przybliżeniu odpowiednio 10 i 100 pm, natomiast R jest równe 0.45 i 5 nm. Badano również wpływ rozpuszczalnika na entalpię aktywacji procesu elektrodowego. Opierając się na analizie zależności entalpii aktywacji od parametru γ wyznaczono wartości R wynoszące około 0.8 i 1.6 nm odpowiednio dla DCB i Ni(Cp)₂. Rząd uzyskanych wartości κK_p jest zgodny z przewidywanymi teoretycznymi wartościami (~60 pm). Wartości parametru R porównywalne z rozmiarami depolaryzatora pokazują, że efekt odbicia depolaryzatora w materiale elektrody nie może być pominięty w analizie danych kinetycznych.

S-6 K-12

EFEKT WARSTWY PODWÓJNEJ W PROCESIE
TWORZENIA HETEROGENNEGO AMALGAMATU
ŻELAZA

Krzysztof WINKLER i Ewa CIESZYŃSKA
Instytut Chemii, Uniwersytet Warszawski,
Filia w Białymstoku

Metodą polarograficzną badano wpływ budowy warstwy podwójnej na proces elektroredukcji Fe(II) :



Pomiary prowadzono w roztworach wodnych oraz w mieszaninach woda-DMF zawierających chlorki metali alkalicznych jako elektrolit podstawowy. Obserwowano istotny wpływ rodzaju elektrolitu podstawowego oraz składu mieszaniny H_2O -DMF na wartość współczynnika przejścia (α) elektroredukcji Fe(II) . Zarówno w roztworach wodnych, jak i w mieszaninach wodno-organicznych parametr α był znacznie wyższy niż 0.5. W roztworach wodnych zawierających różny elektrolit podstawowy α ulegał obniżeniu w szeregu $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$. W tej samej kolejności maleje promień hydratowanych jonów, a więc zmniejsza się odległość zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza (oHp) od powierzchni elektrody. Takie zachowanie sugeruje, że najwolniejszym stadium procesu elektrodowego jest przeniesienie pierwszego elektronu z elektrody na jon Fe^{2+} znajdujący się wewnątrz warstwy podwójnej. W mieszaninie woda-DMF obserwuje się dalszy wzrost współczynnika α w porównaniu z roztworem wodnym zawierającym ten sam elektrolit. Jest to, zgodnie z oczekiwaniem, spowodowane przesunięciem oHp w głąb roztworu. W mieszaninach H_2O -DMF, przy ułamkach molowych DMF przekraczających 0.1, wartość α w roztworach LiCl jest znacznie niższa dla pozostałych elektrolitów. W mieszaninach H_2O -DMF zmiany parametru α dobrze korelują ze zmianami pojemności warstwy podwójnej, która może być miarą odległości oHp od powierzchni elektrody.

S-6 P-2

BADANIE PRZEPUSZCZALNOŚCI JONÓW PRZEZ
MEMBRANY OTRZYMYWANE Z ŻYWICY
POLIESTRWEJ

D.FALKIEWICZ, H.MOLISAK-TOŁWIŃSKA
Z.FIGASZEWSKI
Instytut Chemii, Uniwersytet Warszawski
Filia w Białymstoku

Otrzymano membrany z nienasyconej żywicy poliestrowej (Polimal 103) modyfikowanej alkoholem etylowym i acetonem. Po uformowaniu membrany rozpuszczalniki usuwano przez odpowietrzanie.

Metodą chronoamperometryczną wyznaczono przenikalność elektryczną i przewodnictwo właściwe membran stosując jako elektrolit roztwór chlorku sodowego. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia rozpuszczalników w formowanej membranie rośnie przewodnictwo właściwe i maleje przenikalność elektryczna membran. Wyniki te sugerują, że dodatek alkoholu etylowego lub acetonu zwiększa porowatość badanych membran.

S-6 P-1

ZASTOSOWANIE CHRONOAMPEROMETRII
BADANIA MEMBRAN WYKONANYCH Z ŻYWIC
EPOKSYDOWYCH

Danuta FALKIEWICZ, Henryka TOŁWIŃSKA
Zbigniew FIGASZEWSKI
Instytut Chemii, Uniwersytet Warszawski,
Filia w Białymstoku
Al. J.Piłsudskiego 11/4, 15-443 Białystok

Otrzymano membrany z żywicy epoksydowej Epidian - 5 i oceniono wpływ na porowatość dodatku benzenu jako rozcieńczalnika. Za pomocą widma IR membran przeanalizowano możliwości umiejscawiania się benzenu w strukturze utwardzonej żywicy po odpowietrzaniu w ustalonym czasie (usuwanie benzenu) pod próżnią.

Zastosowano metodę chronoamperometryczną, gdyż daje ona możliwość oceny porowatości w warunkach pracy membrany. Na podstawie zmierzonych zależności zmian natężenia prądu w czasie wyznaczono przewodnictwo właściwe i współczynnik przenikalności elektrycznej membran w roztworze elektrolitu (0.1 M NaCl). Zależność przewodnictwa i przenikalności elektrycznej ma przebieg niemonotoniczny w badanym zakresie stężeń dodawanego benzenu.

Wyniki uzyskane w badaniach membran modyfikowanych benzenem ze względu na usieciowaną strukturę charakteryzują się niewielką porowatością. Porowatość nie jest jednakowa w całym badanym zakresie dodawanego benzenu. Strukturę membran oceniono metodą mikroskopii elektronowej i metodą densometryczną.

S-6 P-3

BADANIE EFEKTU FOTOELEKTRYCZNEGO
NA GRANICY MIĘDZYFAZOWEJ DWÓCH
NIEMIESZAJĄCYCH SIĘ OŚRODKÓW

Adam FRANKOWSKI, Irena CZEREPKO
i Zbigniew FIGASZEWSKI
Zakład Elektrochemii, Instytut Chemii,
Uniwersytet Warszawski, Filia w Białymstoku,
Aleja J.Piłsudskiego 11/4, 15-443 Białystok

Przeprowadzono badania efektów fotoelektrycznych indukowanych światłem na granicy faz: woda/1,2-dichloroetan. Faza wodna zawierała chlorek litu (LiCl) o stężeniu $5 \cdot 10^{-2}$ M zaś faza organiczna tetrafenyloboran tetrabutylamonowy (TBATPhB) w zakresie stężeń od $5 \cdot 10^{-2}$ M do $1 \cdot 10^{-7}$ M.

Badano wpływ kierunku oświetlenia granicy fazowej woda/1,2-dichloroetan oraz wpływ stężenia soli TBATPhB w 1,2-dichloroetan na wielkość powstającego efektu fotoelektrycznego.

Przeprowadzono również pomiary wpływu temperatury na wartość powstającej foto-SEM.

S-6 P-4

**BADANIA MECHANIZMU TWORZENIA NiS I NiSe
PODZAS ELEKTROREDUKCJI W UKŁADACH:
Ni(II)-TIOMOCZNIK I Ni(II)-SCN⁻**

Tomasz J. HRYN \SZKIEWICZ, Jan KOZŁOWSKI
i Tadeusz KROGULEC
Instytut Chemii Filii UW w Białymstoku

Podczas elektrowodukcji na elektrodach rtęciowych kompleksów ligandów zawierających siarkę bądź selen z takimi kationami jak: Ni(II), Co(II), Fe(II), Pd(II), Rh(III) reakcją redukcji kationów towarzyszy redukcja ligandów, co w konsekwencji prowadzi do osadzenia na elektrodzie siarczków bądź selenków tych metali. Badanie mechanizmu reakcji tworzenia się osadów jest bardzo utrudnione ze względu na równoległe reakcje elektrowodukcji kationów do amalgamatu bądź wolnego metalu. Metodą umożliwiającą wyznaczenie rzędowości reakcji tworzenia osadu jest „chronoaamperometria zmiennoprądowa sinusoidalna”. Jeśli proces elektrowodukcji prowadzi się przy potencjałach leżących ujemnie odpowiednich fal polarygraficznych, obserwowane na krzywych i_{ac} -t spadki prądu spowodowane są wyłącznie reakcją tworzenia osadu, a tym samym blokowaniem elektrody. Spośród badanych kationów jedynie w układach zawierających jony Ni(II) udaje się otrzymać krzywe umożliwiające dalszą analizę. Wcześniej tą metodą wyznaczono rzędowość reakcji prowadzącej do wytworzenia NiS w układzie Ni(II)-SCN⁻. Obecnie przeprowadzono badania w układach Ni(II)-tiomocznik i Ni(II)-selenocyaniany. Stwierdzono, że w obu układach rzędowości reakcji prowadzących do wytworzenia NiS i NiSe są równe jedności zarówno względem stężenia jonów Ni(II), jak i ligandów. Wyniki te umożliwiły zaproponowanie wiarygodnego mechanizmu katalizowanej elektrowodukcji badanych ligandów.

S-6 P-6

**ODKSZTAŁCENIA KROPEL ROTWORÓW TBATPHB
W NITROBENZENIE I 1,2-DICHLOROETANIE
ZAWIESZONYCH W WODNYCH ROZTWORACH POD
WPŁYWEM ZMIENNEGO POLA ELEKTRYCZNEGO**

Zbigniew ŁASZCZ i Zbigniew FIGASZEWSKI
*Zakład Elektrochemii, Instytut Chemii,
Filii Uniwersytetu Warszawskiego w Białymstoku
Al. J. Piłsudskiego 11/4, 15-443 Białystok*

Obserwowano i mierzono odkształcenia kropeł roztworów soli tetraalkilamonioowych w rozpuszczalnikach organicznych o wysokiej przenikalności elektrycznej takich, jak nitrobenzen i 1,2-dichloroetan. Krople były zawieszone w wodnych roztworach KCl. Stosowano pole elektryczne o różnych (niewielkich) częstotliwościach i natężeniach. Odkształcenia obserwowano dla kropeł o średnicach rzędu kilku mm i kropeł emulsji o rozmiarach mikroskopowych.

Dobrano optymalne stężenia soli, gdyż wielkość odkształceń zależy od przewodnictw elektrycznych obydwu faz, a więc od stężeń i rodzaju elektrolitów zawartych w rozpuszczalnikach.

Zaobserwowane odkształcenia znajdują swe odbicie w zależności impedancji badanych układów od częstotliwości pola elektrycznego.

S-6 P-5

**WPŁYW JONÓW HALOGENKOWYCH
NA POJEMNOŚĆ DWUWARSTWOWYCH MEMBRAN
LIPIDOWYCH**

Sławomir KALINOWSKI i Zbigniew FIGASZEWSKI
*Zakład Elektrochemii, Instytut Chemii, Filia Uniwersytetu
Warszawskiego w Białymstoku, Al. J. Piłsudskiego 11/4
15-443 Białystok*

Pojemność dwuwarstwowych membran lipidowych zależy od składu elektrolitu i od potencjału polaryzującego. Przeprowadzono pomiary pojemności membran polaryzowanych potencjałem liniowo zmieniającym się oraz polaryzowanych prostokątnymi impulsami. Jako elektrolit podstawowy stosowane były roztwory KCl, KBr i KJ o różnych stężeniach. Membrany tworzone były techniką Mullera-Rudina. Do formowania membran używana była lecytyna z żółtek jaj kurzych rozpuszczona w mieszaninie węglowodoru (oktan, dekan) z chloroformem lub butanolem.

Pojemność membran formowanych w obecności jonów chlorkowych była mniejsza, natomiast w obecności jonów jodkowych największa. Również efekt zmiany pojemności membran pod wpływem potencjału polaryzującego był największy, gdy w elektrolicie obecne były jony jodkowe.

W skład zestawu pomiarowego wchodził komputer PC/AT, specjalny interfejs do pomiarów pojemności membran i przetwornik cyfrowo-analogowy. Wyniki pomiarów były przechowywane na dysku i/lub rysowane na ploterze.

S-6 P-7

**BADANIE ELEKTROREDUKCJI CHLORKOWYCH
I TIOCYJANIANOWYCH KOMPLEKSÓW Ru(III) NA
ELEKTRODACH: RTĘCIOWEJ, PLATYNOWEJ
I WĘGLOWEJ.**

Agata SZULBORSKA, Krzysztof WINKLER,
Tadeusz KROGULEC
*Instytut Chemii, Uniwersytet Warszawski,
Filii w Białymstoku*

Badano elektrochemiczne zachowanie się kompleksów chlorkowych i rodankowych Ru(III). W przypadku kompleksów chlorkowych stwierdzono istotny wpływ wartości pH roztworu na uzyskiwane efekty, co wiązano zarówno ze zmianą składu kompleksów, jak i z pojawianiem się prądów katalitycznej redukcji jonów wodorowych. Chlorkowe kompleksy Ru(III) redukują się stopniowo, przy czym zarówno zaadsorbowane na powierzchni elektrody kompleksy rutenu jak i metaliczny ruten katalizują proces elektrowodukcji jonów wodorowych. Badanie kompleksów Ru(III) na elektrodzie rtęciowej jest utrudnione ze względu na możliwość przebiegu reakcji chemicznej redukcji jonów Ru(III) przez metaliczną rtęć. Z tego względu prowadzono porównawcze badania na elektrodzie rtęciowej i na niereagujących chemicznie ze związkami Ru(III) elektrodach węglowej i platynowej. Podczas elektrowodukcji tiocyanianowych kompleksów Ru(III) na elektrodzie rtęciowej redukcji jonów rutenu towarzyszy redukcja związanych w kompleks jonów SCN⁻, w wyniku czego na elektrodzie adsorbuje się osad siarczku rutenu, a w roztworze pojawiają się cyjankowe kompleksy rutenu. Udział reakcji elektrowodukcji jonów tiocyanianowych w całkowitej reakcji elektrodowej jest jednak niewielki (rzędu kilku procent).

S-6 P-8

**WPLYW PRZENIKALNOŚCI ELEKTRYCZNEJ FAZ NA
WARUNKI TRANSPORTU JONÓW
ACETYLOCHOLINY PRZEZ CIEKŁĄ GRANICĘ FAZ
POMIĘDZY WODĄ I NITROBENZENEM**

Wojciech S. WAWRZYŃCZAK,
Zbigniew FIGASZEWSKI
*Instytut Chemii, Uniwersytet Warszawski,
Filia w Białymstoku
15-440 Białystok, Al. J. Piłsudskiego 11/4*

Wykonano woltamperometryczne badania przeniesienia jonu acetylocholin (AcChol^+) przez granicę faz pomiędzy mieszaninami wody i glikolu propylenowego (PrGl) oraz nitrobenzenu i benzenu. Dodatek PrGl i benzenu odpowiednio w fazie wodnej i nitrobenzenowej zmieniał przenikalność elektryczną odpowiedniej fazy. Cykliczne chronowoltamperogramy zarejestrowano dla różnych szybkości polaryzacji (V) i dla różnych stężeń acetylocholin.

Analiza otrzymanych krzywych wskazuje na odwracalny charakter przejścia badanego jonu przez granicę faz, o czym świadczy liniowy przebieg zależności potencjału pikowego (E_p) od $\ln V$ i prądu pikowego (I_p) od $V^{1/2}$.

Zależności parametrów przejścia od stosunku przenikalności elektrycznych faz (EPR) wskazują, że jedynie prąd pikowy zależy w sposób istotny od tego parametru. Podano również prawdopodobne wytłumaczenie przebiegu zależności E_p od EPR.

S-6 P-10

**OCENA NIEKTÓRYCH ZWIĄZKÓW Z WIĄZANIEM
TLENKU POLIETYLENU JAKO INHIBITORÓW
ORGANICZNYCH KOROZJI CYNKU W ŚRODOWISKU
ALKALICZNYM**

Jerzy DOBRYSZYCKI, Maria CYRANKOWSKA,
Barbara SZCZEŚNIAK
*Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniwo
w Poznaniu*

Obecna praca jest częścią badań będących próbą wyeliminowania rtęci jako inhibitora korozji cynku w bateriach z elektrolitem alkalicznym. Rtg jako inhibitor tworzy warstwę amalgamatu na powierzchni cynku podwyższając nad napięcie wydzielania wodoru a tym samym obniżając korozyjność. Ma ona jednak zgubny wpływ na naturalne środowisko człowieka.

Skuteczna eliminacja rtęci wymaga zarówno wprowadzenia do cynku nieszkodliwych dodatków metalicznych jak i zastosowania organicznego inhibitora korozji cynku. Najbardziej obiecujące są związki zawierające w swojej cząsteczce łańcuch tlenku polietylenu.

W naszej pracy badano wpływ związków zawierających łańcuch tlenku polietylenu w polimerze oraz w eterach jako dodatek do roztworu elektrolitu. Badano charakter krzywych potencjodynamicznych oraz określono korozyjność cynku metodą wolumetryczną. Badania potencjodynamiczne prowadzono wobec amalgamowanej elektrody cynkowej w 7M KOH nasyconym cynkami przy szybkości zmiany potencjału 10mV/min. Korozyjność cynku badano w 10M KOH, mierząc szybkość wydzielania wodoru w $+45^\circ\text{C}$.

Wstępne wyniki wskazują, że niektóre z tych związków mają własności inhibujące korozję cynku i zostaną poddane dalszym badaniom.

S-6 P-9

**BADANIE KINETYKI SZYBKICH PROCESÓW
ELEKTRODOWYCH W ROZTWORACH O WYSOKIEJ
OPORNOŚCI METODĄ SINUSOIDALNEJ
ZMIENNOPRĄDOWEJ WOLTAMPEROMETRII**

Krzysztof WINKLER i Andrzej BARAŃSKI
*Instytut Chemii, Uniwersytet Warszawski,
Filia w Białymstoku i Departament of Chemistry,
University of Saskatchewan, Saskatoon, Kanada*

Zastosowanie ultramikroelektrod złotej oraz rtęciowej o promieniach 5 nm pozwoliło wyznaczyć metodą zmiennoprądowej woltamperometrii parametry kinetyczne procesów wymiany ładunku w układach ferrocen $^{+/+}$ ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) i p-dicyjanobenzen $^{0/-}$ (DCB) w środowisku benzenu. Jako elektrolit podstawowy stosowano w badaniach 0.5 M nadchloran tetraheksyloamoniowy. Przeprowadzono wstępne pomiary oporności roztworów benzenowych zawierających $(\text{Hx})_4\text{NClO}_4$ oraz pojemności warstwy podwójnej na granicy faz $\text{Hg}/\text{C}_6\text{H}_6$. Określono również optymalny do badań kinetycznych zakres zmian częstości potencjału. Analizując wyniki pomiarów zmiennoprądowych uwzględniono efekt pojemności własnej układu (stray capacitance). Standardowa stała szybkości elektrodredukcji DCB w benzenie nie zależy od stężenia depolaryzatora w roztworze i równa jest 0.25 cm/s. Stała szybkości procesów wymiany ładunku w układzie $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{+/+}$ ulega natomiast istotnemu obniżeniu, jeśli wzrasta stężenie ferrocenu w roztworze. Obserwowane zależności ks od stężenia depolaryzatora spowodowane są prawdopodobnie tworzeniem par jonowych pomiędzy produktami procesów elektrodowych, a jonami elektrolitu podstawowego.

S-6 P-11

**OGNIWO REZERWOWE AKTYWOWANE
TERMICZNIE - DOBÓR KATODY I ELEKTROLITU**

Stanisław TABAT, Jan D. MILEWSKI,
Alfred NOWACKI, Barbara SZCZEŚNIAK
*Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniwo
w Poznaniu*

W pracach badawczych nad bateriami aktywowanymi termicznie, w których przy nowoczesnych konstrukcjach czas przechowywania przed aktywacją może przekraczać 10 lat, ważnym zagadnieniem jest dobór właściwych materiałów elektrodowych i elektrolitu. Czas, w którym baterie te mogą dostarczyć energii elektrycznej, może wynosić w zależności od zastosowanego systemu elektrochemicznego i konstrukcji od kilku sekund dla baterii o dużej mocy do więcej niż 1 godz. przy niższych poborach prądu. Wśród zastosowań specjalnych stosowane są one w urządzeniach alarmowych np. przeciwpożarowych.

Ogniwo aktywowane termicznie składa się z anody i metalu alkalicznego - w pracach CLAiO stosowano wapń i stopy lit-glin; niskotopliwej soli elektrolitycznej osiagającej po stopieniu wysokie przewodnictwo jonowe - stosowano mieszaniny dwuskładnikowe LiCl-KCl oraz $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$; oraz katody, której podstawowym składnikiem jest depolaryzator z soli lub tlenku metalu. Przedmiotem badań fizykochemicznych w zakresie materiałów katodowych były: FeS_2 , V_2O_5 , WO_3 , CaCrO_4 i PbSO_4 . W pracy przedstawiono ponadto charakterystyki napięciowe ogniwo: $\text{PbSO}_4/\text{LiCl-KCl}/\text{Ca}$, $\text{CaCrO}_4/\text{LiCl-KCl}/\text{Ca}$, $\text{FeS}_2/\text{LiCl-KCl}/\text{LiAl}$, $\text{WO}_3/\text{LiCl-KCl}/\text{LiAl}$ oraz $\text{V}_2\text{O}_5/\text{LiCl-KCl}/\text{LiAl}$ w zależności od temperatury pracy /od 720 K/ i rezystancji obciążenia.

Osiągnięte wyniki uzasadniają kontynuację prac badawczych głównie nad ogniwami termicznymi systemów: $\text{PbSO}_4/\text{LiCl-KCl}/\text{Ca}$ i $\text{FeS}_2/\text{LiCl-KCl}/\text{LiAl}$.

S-6 P-12

**BADANIE PRZEWODNICTWA ELEKTRYCZNEGO
WODNYCH ROZTWORÓW SZCZAWIANU AMONU**

Halina FREJ, Agnieszka SZYMAŃSKA,
Lidia WACHAŁA
Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie
Instytut Chemii

Przeprowadzono pomiary przewodnictwa elektrycznego dla wodnych roztworów szczawianu amonu o zakresie stężeń 0,08-1,02M w stałych temperaturach od 20-60°C. Stosując równania korelacyjne Kohlrauscha, Lorentza i Onsagera ustalono zmianę przewodnictwa równoważnikowego roztworów w funkcji stężenia oraz obliczono graniczne przewodnictwo równoważnikowe w różnych temperaturach. Przeanalizowano także wpływ gęstości na przewodnictwo równoważnikowe roztworów. Z przeprowadzonych badań wynika, że przewodnictwo równoważnikowe wodnych roztworów szczawianu amonu (0,08-1,02M) maleje wraz ze wzrostem stężenia i gęstości, natomiast rośnie pod wpływem wzrostu temperatury. Przedstawione zmiany właściwości w/w roztworów są zgodne z podstawami teoretycznymi dla rozcieńczonych roztworów mocnych elektrolitów.

S-6 P-13

**BADANIE PROCESU ZARODKOWANIA SZCZAWIANU
AMONOWEGO METODĄ POMIARU
PRZEWODNICTWA ELEKTRYCZNEGO**

Jan KLIŚ
Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie
Instytut Chemii

Zarodkowanie, jako wstępny etap zjawiska krystalizacji odgrywa istotną rolę w procesie całego wzrostu kryształu. Badanie tego zagadnienia może być prowadzone wieloma metodami, m.in. poprzez pomiar przewodnictwa elektrycznego. Uzyskiwane w/w metodą wyniki pozwalają na wyznaczenie takich parametrów jak obszar metastabilny, napięcie powierzchniowe i inne. Dane eksperymentalne pozostają w dobrej zgodności z wartościami wyznaczonymi teoretycznie a także z danymi uzyskiwanymi innymi metodami jak np. pomiary: gęstości czy dylatometryczne. Istniejące rozbieżności wskazują na fakt, że założenie homogeniczności zarodkowania nie jest w pełni słuszne. Wartości energii powierzchniowej teoretyczne i eksperymentalne pozwalają przypuszczać, że w badanym procesie ma pewien udział zarodkowanie heterogeniczne.

S-6 P-14

**BADANIE ELEKTROCHEMICZNYCH WŁAŚNOŚCI
STOPU Li-Al OSADZANEGO Z ROZTWORÓW
γ-BUTYROLAKTONU**

Świetlana BIAŁŁOZÓR, Marek LIEDER
Politechnika Gdańska

Badano proces elektrolitycznego osadzania Li na glinie z roztworów LiCl, LiClO₄, LiBF₄ i LiAsF₆ w stężeniu 0,25 M w γ-butyrolaktonie. Stwierdzono, że w wyniku elektrolizy tworzy się w głównej mierze β-faza stopu Li-Al, jednakże pierwotnie na powierzchni Al powstaje stop o dużej zawartości Li. Na podstawie wyników badań woltametrycznych, chronoamperometrycznych oraz odtwarzalności procesu wielokrotnej polaryzacji katodowo-anodowej w warunkach stałoprądowych stwierdzono, że odtwarzalne wyniki otrzymuje się jedynie w roztworze LiAsF₆, podczas gdy w obecności pozostałych soli po pierwszych kilku cyklach polaryzacyjnych następuje pasywacja Al. Szybkość tworzenia β-fazy stopu LiAl z roztworu LiAsF₆ wynosi 1,5·10⁻⁷ gcm⁻²s⁻¹, zaś wydajność efektywna względem litu - 70%.

S-6 P-15

**POLIMEROWE ELEKTROLITY
Z POLIETYLENOIMINY W ZASTOSOWANIU
DO AKUMULATORÓW TYPU CYNK-BROM**

Bogdan CHACHULSKI, Carl Wilhelm SCHLAEPFER*)
Politechnika Gdańska
* University of Fribourg, Switzerland

W dwuetapowej reakcji polietylenoiminy z 1,2-dibromoe-tanem i bromkiem etylu otrzymano polimery o różnym stopniu usieciowania i różnej zawartości jonów bromkowych. Tak otrzymane polimery są nierozpuszczalne w wodzie oraz w wybranych rozpuszczalnikach organicznych i zawierają maksymalnie 50% atomów azotu w postaci czwartorzędowych grup amoniowych. Badano reakcję folii polimerowych z bromem (z fazy gazowej i z kilku rozpuszczalników organicznych). Przy pomocy woltametrii cyklicznej, wykorzystując modyfikowane polimerami elektrody Pt i C, określono własności typu redox oraz wartości przewodnictwa elektrycznego badanych polimerów. W badaniach przewodnictwa zastosowano również metodę spektroskopii impedancyjnej.

S-6 P-16

IZOPIESTYCZNE STUDIA WODNYCH ROZTWORÓW
TRIFLUOROOCETANÓW SODU I POTASU

Teresa GAMPE, Zofia LIBUŚ
Politechnika Gdańska, Katedra Chemii Fizycznej

Analiza aktywności wody roztworów, w których obecne są kationy lub aniony zawierające grupy hydrofobowe, doprowadziła nas do kontrowersyjnego wniosku, że jony te - wbrew powszechnym przekonaniom - zmniejszają stopień wzajemnego powiązania cząsteczek wody.

Z tego punktu widzenia zbadaliśmy wodne roztwory trifluoroocetanów sodu i potasu. Pomiary wykonaliśmy metodą izopiesticzną wyznaczając aktywności wody w całym dostępnym zakresie stężeń. Dane te posłużyły do obliczenia współczynników osmotycznych i aktywności.

Uzyskane wyniki potwierdzają nasze oczekiwania o osłabieniu struktury wody przez aniony trifluoroocetanowe. Burzą one strukturę wody, podobnie jak badane poprzednio jony etylosiarczanowe.

S-6 P-17

ENTALPIE PRZENIESIENIA JONÓW Ni(II) I Cu(II)
Z WODY DO MIESZANINY ACETONITRYL-WODA

Ewa KAMIENSKA-PIOTROWICZ,
Halina INEROWICZ
Politechnika Gdańska, Katedra Chemii Fizycznej

Entalpie przeniesienia indywidualnych jonów z rozpuszczalnika czystego do mieszanego stanowią termodynamiczną charakterystykę solwatacji jonów w mieszaninie. Odzwierciedlają one różnice w oddziaływaniach jon - rozpuszczalnik oraz w oddziaływaniach między cząsteczkami rozpuszczalnika w obu środowiskach.

W niniejszej pracy przedstawiono entalpie przeniesienia jonów Ni(II) i Cu(II) z wody do mieszaniny acetonitryl-woda w całym zakresie jej składu. Obliczono je z uzyskanych kalorymetrycznie entalpii przeniesienia odpowiednich nadchloranów oraz z wyznaczonych poprzednio entalpii przeniesienia jonu nadchloranowego (E.Kamińska-Piotrowicz, H.Inerowicz, J.Chem.Soc.Faraday Trans., 1990,86,3391). Otrzymane wyniki przedyskutowano łącznie z danymi dla jonu Co(II) w oparciu o własności koordynacyjne badanych kationów.

S-6 P-18

RÓWNOWAGI KOORDYNACYJNE ROZTWORÓW
SIARCZANÓW DWUWARTOŚCIOWYCH METALI
PRZEJŚCIOWYCH W MIESZANINACH
PIRYDYNA-WODA

Marek KLUCZKOWSKI
Politechnika Gdańska, Katedra Chemii Fizycznej

Zbadano widma adsorpcyjne roztworów siarczanów metali przejściowych soli typu MSO_4 (gdzie $M=Mn, Co, Ni, Cu$ i Zn) oraz zmierzono ich przewodnictwa w mieszanym rozpuszczalniku pirydyna-woda.

W roztworach o najniższych zawartościach wody, odpowiadających ze względów ograniczonej rozpuszczalności siarczanów, składowi $x_{py} = 0,4$, dominującą równowagą jest reakcja jonizacji kompleksowego elektrolitu $[Mpy_6]SO_4$. Zwiększając zawartość wody w układzie, stwierdzamy znaczną trwałość solwatów typu Mpy_6^{2+} w szerokim zakresie składów mieszanego rozpuszczalnika (szczególną trwałość wykazuje solwat $Nipy_6^{2+}$).

Przy bardzo niskich zawartościach pirydyny w układzie ($x_{py} < 0,1$), cząsteczki wody wnikają do sfery koordynacyjnej tworząc mieszane, pirydynowo-wodne kompleksy, co zostało jakościowo stwierdzone spektralnie w przypadku roztworów $CoSO_4$, $NiSO_4$ i $CuSO_4$.

Stałe reakcje jonizacji kompleksowego elektrolitu $[Mpy_6]SO_4$ wyznaczono z pomiarów konduktometrycznych oraz spektrofotometrycznych dla wybranych składów rozpuszczalnika mieszanego.

S-6 P-19

BADANIE ANODOWYCH WŁASNOŚCI NIKLU
W CYTRYNIANOWYCH ROZTWORACH
DO OSADZANIA STOPÓW Ni-W

Marek LIEDER, Świetlana BIAŁŁOZÓR
Politechnika Gdańska

Na podstawie przeprowadzonych badań quasipotencjostatycznych uzyskano parametry tafelowskie b_p , które zależą od stężeń wolframianów i jonów niklu oraz zakresu polaryzacji anodowej. Anodowe krzywe polaryzacyjne świadczą o tym, że nie ma podstaw do oczekiwań stałości powierzchni aktywnej badanych anod. Dlatego uzyskane wartości b_p należy traktować jako pozorne.

Zmiany szybkości procesu anodowego pod wpływem obecności różnych stężeń wolframianów w roztworze wskazują na ich bezpośredni udział w tworzeniu zaadsorbowanych związków przejściowych lub powstawaniu warstw pasywnych na niklu. Świadczą o tym także dane o czasie niezbędnym do ustalenia się potencjału korozyjnego, który przesuwiał się w stronę wartości dodatnich.

Przeprowadzone doświadczenia pokazały, że elektrochemiczne rozpuszczanie niklu w znacznej mierze uwarunkowane jest pasywacją jego powierzchni. Jony wolframianowe zdają się przesuwac dynamiczną równowagę pomiędzy przedpasywną i pasywną (ochronną) warstwą w kierunku tej ostatniej.

Najbardziej prawdopodobną przyczyną pasywacji jest tworzenie trudno rozpuszczalnych soli niklu, wskutek wzrostu powierzchniowego stężenia Ni^{+2} i zmniejszenia stężenia H^+ w warstwie dyfuzyjnej roztworu. Blokowanie części powierzchni elektrody, a w szczególności monoatomowych występow jest przypuszczalną przyczyną przedpasywacji.

S-6 P-20

PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE A STANY
KOORDYNACYJNE SOLI KOBALTU(II)
W ROZPUSZCZALNIKACH DONOROWYCH

Michał PILARCZYK, Lucyna KLINSZPORN
Politechnika Gdańska, Katedra Chemii Fizycznej

Wyznaczono przewodnictwa elektryczne roztworów chlorków, bromków i tiocyjanianów kobaltu(II) w rozpuszczalnikach takich jak dimetylosulfotlenek, heksametylofosforotriamid, węgiel propylenowy, dimetyloformamid i aceton. Okazuje się, że przebieg zmienności przewodnictwa elektrycznego ze stężeniem soli pozostaje w ścisłym związku ze stanem koordynacyjnym soli w roztworze. Pomiar przewodnictwa elektrycznego są zatem bardzo pomocne przy ustalaniu stanów koordynacyjnych soli w roztworze jako dane uzupełniające pomiary elektronowych widm absorpcyjnych. Jednocześnie w szeregu przypadków pozwalają wyznaczyć termodynamiczne stałe tworzenia powstających w badanych układach kompleksów koordynacyjnych.

S-6 P-21

RÓWNOWAGI JONIZACYJNE CHLORKÓW,
BROMKÓW I TIOCYJANIANÓW NIKLU(II)
W ROZPUSZCZALNIKACH DONOROWYCH

Michał PILARCZYK, Lucyna KLINSZPORN
Politechnika Gdańska, Katedra Chemii Fizycznej

Wyznaczono elektronowe widma absorpcyjne oraz przewodnictwo elektryczne chlorków, bromków i tiocyjanianów niklu(II) w rozpuszczalnikach takich jak: dimetyloformamid, dimetylosulfotlenek, N,N-dimetyloacetamid. Uzyskane wyniki pozwoliły na ustalenie rodzaju równowag jonizacyjnych ustalających się w badanych układach. Uzyskano ilościową charakterystykę badanych układów poprzez wyznaczenie termodynamicznych stałych tworzenia powstających kompleksów koordynacyjnych.

S-6 P-22

ELEKTROCHEMICZNE BARWIENIE TYTANU
PRĄDEM PRZEMIENNYM

Henryk STRZELECKI
Politechnika Gdańska, Katedra Chemii Fizycznej

Tytan, podobnie jak większość metali grup przejściowych, wykazuje w związkach chemicznych silne, różnorodne zabarwienie. Jako jeden z nielicznych metali posiada zdolność do tworzenia na swej powierzchni pasywnej warstewki tlenków, mocno związanych z osnową metalu. Tlenki te, w zależności od składu stechiometrycznego przyjmują różne zabarwienia.

Wykorzystując dane kinetyki procesu polaryzacji anodowej i katodowej tytanu w środowiskach utleniających, do procesu formowania tlenków tytanu zastosowano prąd przemienny o częstotliwości 50 Hz. Proces utleniania prowadzono w jednoskładnikowym roztworze NH_4BF_4 (140 g/dm³) w temperaturze 20°C z użyciem pomocniczej platynowej elektrody.

Duża różnorodność przyjmowanych stopni utleniania tytanu dawała możliwość tworzenia także tlenków niestechiometrycznych. Skład uzyskiwanych tlenków a tym samym i kolor uzależniony był od gęstości prądu stosowanego w przedziale od 0,27 A/cm² do 3 A/cm². Uzyskano następujące powłoki: $\text{TiO}_{1,0}$ (jasny brąz), $\text{TiO}_{1,12}$ (brąz), $\text{TiO}_{1,35}$ (ciemny brąz), $\text{TiO}_{1,5}$ (ciemnofioletowy), $\text{TiO}_{1,6}$ - $\text{TiO}_{1,9}$ (jasnoniebieski, stalowo niebieski, żółty, czerwony), TiO_2 (biały).

Ze względu na wysoką rezystancję elektryczną tlenków tytanu (półprzewodniki), anodowa polaryzacja prądem stałym nie dawała możliwości uzyskiwania powtarzalnych składów powłok tlenkowych. Duże gęstości prądu powodowały pękanie warstwy pasywnej.

S-6 P-23

SPEKTROFOTOMETRYCZNA METODA BADANIA
KOROZJI ZA POMOCĄ DIAZYN

Irena BARANOWSKA, Katarzyna BARSZCZEWSKA
*Katedra Chemii Analitycznej i Ogólnej
Politechnika Śląska Gliwice 44-101*

Przebadano zastosowanie wybranych diazyn 2,2'-bichinoksaliu (2,2'-BChx) i tieno-[2,3-b:4,5-b']bichinoksaliu (TBChx) do wczesnego wykrywania i oceny postępu korozji. Potencjały redoks obydwu czynników w środowisku stężonych kwasów wynoszą 0,4 V. Obserwacja postępu korozji opiera się na pomiarze stopnia przereagowania 2,2'-BChx lub TBChx z wodorem atomowym, który wydziela się podczas korozji metalu w roztworze kwaśnym. Reakcji tej towarzyszy powstawanie zabarwionych produktów, o wysokich molowych współczynnikach absorpcji. Spektrofotometryczny pomiar absorpcji roztworów badanych odczynników w w zakresie nadfioletu (forma utleniona 2,2'-BChx lub TBChx) lub światła widzialnego (forma zredukowana) jest podstawą ilościowego opisu procesu korozji. Obydwa odczynniki charakteryzują się odpornością na działanie stężonych kwasów i podwyższonej temperatury. Ustalono, że istnieje ścisła zależność pomiędzy nachyleniem prostej $A = f(t)$ a powierzchnią ulegającą korozji metalu. Wykazano, że prostoliniowa zależność opisująca zmianę absorpcji roztworu w czasie (t) występuje nie tylko w zakresie widzialnym $\lambda = 685\text{nm}$ i w nadfiolecie $\lambda = 360\text{nm}$. Badane odczynniki mogą znaleźć zastosowanie do badania bardzo małych powierzchni koordynujących w pierwszych minutach procesu, a po doborze odpowiedniej funkcji matematycznej, z odpowiednio wysokim współczynnikiem korelacji, do badania procesów długotrwałych.

S-6 P-24

ZMIANA STRUKTURY PRZEPON W ELEKTROLIZERZE DO PRODUKCJI CHLORU

Teresa BUCZEK, Alina DUKOWICZ,
Ginter NAWRAT, Adam KORCZYŃSKI
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej,
Politechnika Śląska

Zadaniem diafragmy w procesie produkcji chloru metodą przeponową jest rozdział gazowych produktów elektrolizy i zapobieganie przenikaniu katolitu do przestrzeni anodowej, przy zapewnieniu przesączania się roztworu z przestrzeni anodowej do katodowej z szybkością skorelowaną z obciążeniem prądowym elektrolizera. Diafragma powinna posiadać odpowiednią strukturę - porowatość i grubość oraz możliwie największą stabilność tych parametrów w czasie eksploatacji.

Wykonano badania, których celem było określenie przyczyn zmiany struktury diafragm azbestowych modyfikowanych teflonem w zależności od wielkości jednostkowego ładunku przepuszczonego przez diafragmę.

Stwierdzono, że od strony anolitu diafragma pokrywa się warstwą osadu zawierającego: wodorotlenki żelaza, siarczan wapniowy i tlenek miedziowy. Wewnątrz diafragmy, w jednych miejscach następuje wzrost szczelności wywołany wytrącaniem się wodorotlenków magnezu i wapnia, w innych zmniejszenie szczelności wynikające z destrukcji włókien azbestowych w zakwaszonej solance. Przy czym w warstwie przy katodzie wytrąca się głównie wodorotlenek magnezowy, ilość jego maleje w kierunku przestrzeni anodowej. Natomiast wodorotlenek wapniowy wytrąca się w części środkowej diafragmy, w miarę upływu czasu zwiększa się jego ilość również w części przykatodowej.

Skutkiem tych zjawisk jest stopniowa zmiana porowatości diafragmy, rozszerzenie się strefy alkalicznej w jej obrębie w kierunku przestrzeni anodowej, pogorszenie się wskaźników technicznych i ekonomicznych procesu - wzrost napięcia zaciłkowego elektrolizera, spadek wydajności prądowej, obniżenie zawartości chloru w gazie anodowym oraz chloranów w katolicie, a w efekcie tego wzrost zużycia jednostkowego energii elektrycznej.

S-6 P-26

WSKAŹNIKI EKSPLOATACYJNE ELEKTROLIZERÓW WYPOSAŻONYCH W ELEKTRODY STAŁOWYMIAROWE I DIAFRAGMY MODYFIKOWANE

Adam KORCZYŃSKI, Ginter NAWRAT,
Andrzej MAŁACHOWSKI, Maciej GONET
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechnika Śląska, Gliwice
Miroslaw ROSIŃSKI
Zakłady Chemiczne „Organika-Zachem” w Bydgoszczy

Wskaźniki eksploatacyjne elektrolizerów przeponowych zależą głównie od czasu eksploatacji diafragmy, co jest związane z osadzaniem się zanieczyszczeń i zmianami jej struktury, przy czym w istotny sposób ich wartość zależy od stanu wyjściowego diafragmy. Wyznaczenie średnich wartości wskaźników eksploatacyjnych w funkcji jednostkowego ładunku elektrycznego przepuszczonego przez diafragmę, decyduje o możliwości optymalizacji pracy poszczególnych elektrolizerów poprzez korelację przepływu solanki z obciążeniem prądowym elektrolizera i wielkością ładunku.

Stwierdzono występowanie dwóch, różnych pod względem osiąganych wskaźników eksploatacyjnych, okresów pracy elektrolizerów przeponowych w warunkach pracy instalacji elektrolizy solanki Z. Ch. „Organika-Zachem” w Bydgoszczy. W pierwszym okresie, trwającym do czasu przepływu ładunku elektrycznego ok. 5000 kAh/m², zawartość tlenu w gazie anodowym na ogół nie przekracza 3 % obj. a stężenie w katolicie 0,2 g/dm³. Po przekroczeniu tej wartości ładunku, zawartość tlenu w gazie anodowym stopniowo rośnie do ok. 10 % obj., a stężenie chloranu w katolicie do ok. 0,8 g/dm³ przy zachowanym stałym przepływie przez elektrolizer.

Uzyskane wyniki wskazują na zasadność zmniejszenia natężenia przepływu solanki w stosunku do wartości średniej w pierwszym okresie eksploatacji diafragmy i stopniowy jego wzrost w drugim okresie, który charakteryzuje się pogorszeniem wskaźników elektrolizy.

S-6 P-25

OCENA PRZYDATNOŚCI REAGENTÓW W PROCESIE REGENERACJI DIAFRAGM ELEKTROLIZERÓW DO PRODUKCJI CHLORU

Adam KORCZYŃSKI, Ginter NAWRAT,
Andrzej MAŁACHOWSKI, Teresa BUCZEK,
Alina DUKOWICZ
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechnika Śląska, Gliwice

W trakcie pracy elektrolizerów diafragmowych do produkcji chloru następuje nagromadzenie się zanieczyszczeń w diafragmie, w tym głównie związków magnezu, wapnia i żelaza, a także w przypadkach awaryjnych miedzi i niklu, które zmieniają jej strukturę. Zmiana struktury diafragmy narusza pożądane warunki wymiany masy przez diafragmę, co w konsekwencji powoduje wzrost intensywności przebiegu reakcji ubocznych i obniżenie sprawności procesu elektrolizy. Z tego względu diafragma nie może być dłużej eksploatowana niż to odpowiada jednostkowemu ładunkowi elektrycznemu ok. 10 000 kAh/m² i zawartości osadzonych w niej zanieczyszczeń, w przeliczeniu na czyste pierwiastki, ok. 50 g Mg/m², 70 g Ca/m² oraz 70 g Fe/m². Jest to poważny problem techniczno-ekonomiczny, szczególnie w przypadku modyfikowanych diafragm azbestowych o stosunkowo wysokim koszcie ich wytwarzania w porównaniu z diafragmami konwencjonalnymi. Stąd uzasadniona jest tendencja do przedłużenia czasu ich eksploatacji przez stosowanie procesu regeneracji polegającego na wymywaniu osadzających się w nich zanieczyszczeń.

W toku przeprowadzonych badań, w charakterze czynników przemylających zastosowano roztwory kwasu octowego, wersenianu sodu i trójfosforanu sodu o stężeniu 2,5 % wag. oraz solankę przemysłową zakwaszoną kwasem solnym do pH = 3 ÷ 4.

Stwierdzono, że przebadane roztwory pozwalają na ok. dwukrotne zwiększenie przepuszczalności poddanej regeneracji diafragmy. Pozostają jednak do rozstrzygnięcia skutki wpływu chemicznego działania tych czynników na strukturę azbestu.

S-6 P-27

WŁASNOŚCI ELEKTROCHEMICZNE PODSTAWIANYCH HETEROPOLIWOLFRAMÓW O STRUKTURZE DAWSONA

M.ŁAPKOWSKI i M.BARTH
Instytut Fizykochemii i Technologii Polimerów,
Politechnika Śląska, 44-100 Gliwice

Przeprowadzono szereg syntez heteropolianionów, w których jeden z jonów W⁶⁺ został zastąpiony jonem innego metalu. Badanymi połączeniami były P₂W₁₇O₆₁(X × OH)₂^{m-} × nH₂O, gdzie X oznacza Co²⁺, Fe³⁺, Mn³⁺. Otrzymane związki analizowano metodami elektrochemicznymi i spektroskopowymi. Wszystkie aniony charakteryzują się wieloetapowymi wieloelektronowymi odwracalnymi procesami utleniania-redukcji, przy czym pierwsze jednoelektronowe piki związane są z procesami redoks odpowiednich metali X heteropolianionu natomiast dwa kolejne dwuelektronowe układy utleniania-redukcji są odpowiedzialne za przyłączenie i odszczepienie elektronów do grup WO₃. Widoczne są też kolejne nieodwracalne wieloelektronowe piki redukcji powodujące rozkład badanych związków. Prezentowane heteropolianiony wykazywały właściwości redukcji elektrokatalitycznej w stosunku do H₂O₂ oraz NO₂.

S-6 P-28

OKREŚLENIE WPŁYWU DODATKU CYNKU DO TLENKOWYCH POWŁOK RUTENOWO-TYTANOWYCH NA WIELKOŚĆ POWIERZCHNI AKTYWNEJ I JEJ WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROCHEMICZNE

Andrzej MAŁACHOWSKI, Ginter NAWRAT,
Marek BARTH, Adam KORCZYŃSKI
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechnika Śląska, Gliwice

Poprawę jakości tlenkowych powłok rutenowych można uzyskać drogą modyfikacji jej składu podstawowego.

Przedmiotem badań było określenie wpływu dodatku cyny do tlenkowych powłok rutenowych oraz sposobu ich nakładania na właściwości fizykochemiczne powłok.

Wykonano serie elektrod przy założonej ilości rutenu i cyny w powłoce zmieniając liczbę formowań powłoki oraz temperaturę formowania.

Jakość elektrod określano na podstawie pomiaru: potencjału wydzielenia chloru w procesie elektrolizy chlorku sodu, pojemności różniczkowej elektrycznej warstwy podwójnej, szybkości przyrostu potencjału w warunkach testu siarczanowego oraz na podstawie obserwacji w mikroskopie skaningowym.

W wyniku badań ustalono, że obecność cyny oraz wzrost jej zawartości do określonego poziomu w powłoce wpływa korzystnie na jakość powłoki, powodując zwiększenie żywotności i obniżenie wartości potencjału wydzielenia chloru. Podobnie korzystnie na wzrost żywotności powłoki wpływa zwiększenie liczby jej formowań.

S-6 P-30

ELEKTROUTLENIANIE ALKOHOLI NA WARSTWACH KOMPOZYTOWYCH NA BAZIE NIKLU MODYFIKOWANYCH NiO i BN

Mariusz OLEKSY, Antoni BUDNIOK
Instytut Fizyki i Chemii Metali,
Uniwersytet Śląski, Katowice Bankowa 12

Elektrolityczne warstwy kompozytowe na bazie niklu otrzymywano w warunkach galwanostatycznych na podłożu miedziowym przy temperaturze 298 K w zakresie gęstości prądowych 0.1 - 0.2 A cm⁻² z elektrolitu typu Wattesa zawierającego zawieszinę tlenku niklu oraz azotku boru. Otrzymane warstwy kompozytowe charakteryzowały się optymalnym przyrostem masy składnika kompozytu i posiadały bardzo rozwiniętą morfologię powierzchni. Skład fazowy warstw kompozytowych określano metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich.

Warstwy te poddano cyklicznej polaryzacji katodowo - anodowej od potencjału wydzielenia wodoru do potencjału wydzielenia tlenu przez 1 godzinę w celu elektrochemicznego uaktywnienia składników kompozytu. Następnie metodą chronowoltamperometryczną przeprowadzono elektrochemiczną charakterystykę zachowania się tych warstw w 1 M roztworze KOH i porównano z analogicznymi zależnościami otrzymanymi w roztworach zawierających alkohole alifatyczne C₁ - C₄. Stwierdzono wpływ szybkości polaryzacji elektrody badanej na przebieg krzywej zależności j-E. Na tej podstawie przeprowadzono charakterystykę elektROUTLENIANIA alkoholi w środowisku alkalicznym.

S-6 P-29

ALKALICZNE UTLENIANIE ETANOLOAMINY NA POWIERZCHNI STOPÓW Cu-Ni

Jolanta NIEDBAŁA, Antoni BUDNIOK
Instytut Fizyki i Chemii Metali,
Uniwersytet Śląski, Katowice Bankowa 12

Badania elektROUTLENIANIA etanoloaminy prowadzono na stopowych elektrodach Cu-Ni różniących się zawartością miedzi i modyfikowanych przez 1 godzinę cyklami anodowo - katodowymi w alkalicznym 1 M roztworze KOH oraz porównawczo na polikrystalicznej miedzi przygotowywanej analogicznie. Tak otrzymane powierzchnie elektrod poddawano analizie fazowej na dyfraktometrze rentgenowskim stosując promieniowanie lampy kobaltowej.

Badania procesu elektROUTLENIANIA przeprowadzono metodą chronowoltamperometrii cyklicznej w roztworze zawierającym 0.1 M etanoloaminy + 1 M KOH. W oparciu o zależności prądu piku i potencjału piku utlenienia etanoloaminy w środowisku alkalicznym wyznaczono charakterystyczne parametry kinetyczne procesu elektrochemicznego. Wykazano wpływ składu chemicznego podłoża elektrody na przebieg procesu elektROUTLENIANIA. Stwierdzono, że ze wzrostem zawartości miedzi w stopie Cu-Ni wzrasta szybkość procesu elektROUTLENIANIA etanoloaminy, a maksymalna jej wartość jest większa od szybkości elektROUTLENIANIA na czystej miedzi. Wskazuje to na równoczesny udział tlenowych związków niklu w procesie elektROUTLENIANIA etanoloaminy.

S-6 P-31

POTENCJOMETRYCZNE I OPTYCZNE BADANIA REAKCJI KOORDYNACJI Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) I Cd(II) Z 1,2-DIALKILOIMIDAZOLAMI

Krystyna KURDZIEL
Instytut Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej
25-020 Kielce

Metodą potencjometryczną wyznaczono stałe trwałości kompleksów Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) i Cd(II) z 1-metylo-2-propyloimidazolem w roztworze wodnym. Badania prowadzono w temperaturze 298 K przy stałej sile jonowej roztworu 0,5 (KNO₃). W oparciu o wyznaczone krzywe tworzenia oraz analizę zmian kolejnych stałych tworzenia kompleksów następczych określono strukturę powstających połączeń kompleksowych. Dla Co(II) i Cu(II) posłużono się dodatkowo pomiarami spektrofotometrycznymi.

Przeprowadzone badania wykazały, że reakcom kompleksowania Co(II) i Zn(II) towarzyszy zmiana struktury sfery koordynacyjnej jonu centralnego z oktaedrycznej na tetraedryczną i ustalanie się w roztworze równowag pomiędzy obiema formami strukturalnymi. Trwałość badanych związków koordynacyjnych metali z 1-metylo-2-propyloimidazolem porównano z trwałościami odpowiednich połączeń 1,2-dimetyloimidazolu, 1-metylo-2-etyloimidazolu oraz 1-metylo-2-izopropyloimidazolu.

Wykazano, że zamiana podstawnika alkilowego w pozycji 2 pierścienia imidazolowego z metylowego, poprzez etylowy do propylowego nie ma decydującego wpływu na trwałość połączeń z metalami.

Natomiast podstawniki izopropylowe, wskutek zawady sterycznej, zdecydowanie obniża ilość kolejnych kompleksów następczych w roztworze wodnym.

S-6 P-32

**ZASTOSOWANIE WIRUJĄCEJ ELEKTRODY
DYSKOWEJ Z PIERŚCIENIEM DO BADANIA
NASTĘPCZYCH REAKCJI DYSPROPORCJONOWANIA**

Ewa MAŁYSZKO, Justyna SIKORA, Jan MAŁYSZKO
Instytut Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Kielcach

Badano elektrodredukcję jonów uranowych oraz p-nitroaniliny z roztworów wodnych na amalgamowanej elektrodzie srebrnej. Pomiarzy elektrochemiczne prowadzono metodami: chronowoltamperometrii cyklicznej oraz wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem (RRDE). Trwałość elektrodredukcji oceniano na podstawie zależności współczynnika ekranowania oraz współczynnika zbierania RRDE od częstotliwości obrotów.

Analiza uzyskanych wyników potwierdziła, iż uran(V), powstający w wyniku redukcji jonów uranowych, nie dysproporcjonuje w roztworach zawierających chlorki jako elektrolit podstawowy. W roztworach siarczanów i szczawianów reakcja dysproporcjonowania jonów U(V) zachodzi w znacznym stopniu wewnątrz roztworu.

Potwierdzono również doświadczalnie dysproporcjonowanie rodnika powstającego podczas redukcji p-nitroaniliny w roztworach wodnych, w zakresie pH 8÷12.

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, iż najlepszym kryterium potwierdzającym zachodzenie następnej reakcji dysproporcjonowania jest zależność względnego współczynnika ekranowania RRDE od częstotliwości obrotów. Pozwala ono stwierdzić homogeniczną reakcję dysproporcjonowania nawet w przypadkach, gdy nie da się tego ustalić metodą chronowoltamperometrii cyklicznej lub przez wyznaczenie współczynnika zbierania RRDE.

S-6 P-33

**CHEMISORPCJA TLENU NA PLATYNIE
ZE STĘŻONYCH ROZTWORÓW WODNYCH
NADCHLORANU SODOWEGO**

Mieczysław SCENDO, Jan MAŁYSZKO
Instytut Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Kielcach

Badano proces tworzenia i redukcji warstwy tlenku na powierzchni polikrystalicznej elektrody platynowej w zakwaszonych wodnych roztworach nadchloranu sodowego. Stężenie NaClO_4 zmieniano w zakresie $0.5 \div 9.6 \text{ mol dm}^{-3}$. Rejestrowano cykliczne krzywe woltamperometryczne stosując stacjonarną i wirującą elektrodę dyskową.

Na anodowych częściach krzywych obserwuje się charakterystyczny stopień, który odpowiada procesowi tworzenia tlenku platyny. Na katodowej gałęzi krzywej występuje dobrze wykształcony pik związany z redukcją wytworzonego tlenku. W miarę wzrostu stężenia NaClO_4 stopień anodowy przesuwa się w stronę potencjałów dodatnich, a jego wysokość znacznie maleje. W tych samych warunkach następuje również obniżenie piku katodowego wraz z przemieszczeniem w kierunku ujemnych potencjałów.

Zaobserwowane zmiany przypisano znacznemu obniżeniu aktywności wody wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu podstawowego w badanych roztworach. Stwierdzono eksperymentalnie, że istotną rolę w tworzeniu warstwy tlenkowej w wysoko stężonych roztworach NaClO_4 odgrywa szybkość transportu wody do powierzchni elektrody. Uzyskane wyniki potwierdzają wcześniejszą hipotezę o udziale wody jako źródła tlenu podczas anodowego tworzenia tlenków metali.

S-6 P-34

**CIENKOWARSTWOWE POLIKRYSTALICZNE
OGNIWO SŁONECZNE**

Walery SIENICKI
Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie

Według najnowszych prognoz naukowych nową generację ogniw słonecznych będą stanowiły fotoogniwa z zastosowaniem związków chemicznych w postaci polikrystalicznych cienkich warstw. Przykładem takiego fotoogniwa może być czterowarstwowy układ $\text{Cu}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{S}/\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$. Na miedzianą folię naniesiono przez utlenienie w tlenie cienką warstwę półprzewodzącą CuO , na którą położono poczynkowo elektrolitycznie warstwę miedzi. W następnym etapie warstwę naniesionej miedzi związano w procesie elektrolizy z siarką, co doprowadziło do utworzenia półprzewodnikowej cienkiej warstwy p- Cu_2S przykrywającej warstwę CuO . Z kolei metodą rozpylania alkoholowych roztworów InCl_3 i SnCl_4 na warstwę p- Cu_2S , nałożono przezroczystą półprzewodnikową warstwę tlenku indy domieszkowanego z cyną n- $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ uzyskując heterozłącze p-n. Fotoogniwo to charakteryzuje się dużą sprawnością przetwarzania energii świetlnej w energię elektryczną. Cienka warstwa n- $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ posiadająca przerwę energetyczną około 3,6 eV wykazuje bardzo dużą absorpcję światła w zakresie nadfioletu a ponadto spełnia rolę warstwy przeciwdrobnociowej. Warstwa p- Cu_2S o przerwie energetycznej około 1,2 eV absorbuje światło z zakresu widzialnego.

S-6 P-35

**INTERFEROMETRYCZNE BADANIA PRACY
AKUMULATORA OŁOWIOWEGO**

Jerzy CHMIEL, Alicja CIĘSZCZYK-CHMIEL
Wydział Chemii, UMCS, Lublin

Akumulator kwasowy stosowany jest od ponad stu lat i nawet dzisiaj zaliczany jest do najbardziej rozpowszechnionych źródeł prądu a ich konstrukcja i technologia produkcji są cały czas udoskonalane. Podstawowym problemem jest przedłużenie okresu ich użytkowania (obecnie akumulator kwasowy osiąga maksymalnie 300 cykli, zaś zasadowy 1500 cykli). Pomimo powszechnego stosowania tych źródeł prądu istniejące teorie pracy akumulatora kwasowego nie są spójne. Dlatego oprócz opracowywania nowych konstrukcji prowadzone są badania dotyczące modelowego i matematycznego opisu procesów fizykochemicznych zachodzących podczas pracy akumulatora ołowiowego. Jednym z podstawowych elementów opisu procesu ładowania czy rozładowania akumulatora jest znajomość rozkładu stężenia elektrolitu przy powierzchniach obu elektrod. Profile te można stosunkowo łatwo wyznaczyć doświadczalnie metodą interferometryczną. W pracy przedstawiono interferogramy i sporządzone na ich podstawie wykresy zmian stężeń kwasu siarkowego w zależności od odległości od powierzchni elektrod i czasu elektrolizy (zarówno podczas ładowania jak i rozładowania akumulatora).

S-6 P-36

OZNACZANIE RTĘCI METODĄ WOLTAMPEROMETRII INWERSYJNEJ Z ZASTOSOWANIEM AKTYWOWANEJ ELEKTRODY GRAFITOWEJ

Mieczysław KOROLCZUK

Wydział Chemii Uniwersytetu M.C.Skłodowskiej w Lublinie

Do oznaczeń rtęci metodą woltamperometrii inwersyjnej zastosowano elektrodę grafitową aktywowaną srebrem zamiast powszechnie stosowanych elektrod złotych lub elektrod grafitowych pokrytych filmem złota.

Według proponowanej procedury oznaczeń każdy pomiar składa się z etapu aktywacji elektrody, etapu nagromadzenia i etapu roztwarzania. W czasie pomiaru między poszczególnymi etapami utrzymano ciągłą polaryzację elektrod. Uzyskano liniową zależność prądu pikowego roztwarzania od stężenia rtęci w zakresie $1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-7}$ M.

Opracowana metodyka charakteryzuje się wysoką selektywnością pozwalającą na oznaczanie Hg^{2+} w obecności 10^3 -krotnego nadmiaru Cu^{2+} oraz 10^4 -krotnego nadmiaru Pb^{2+} , Ni^{2+} i Fe^{3+} .

S-6 P-37

BADANIE KINETYKI UTLENIANIA PIROGALOLU PRZY UŻYCIU SREBRNEJ, WIRUJĄCEJ ELEKTRODY DISK-PIERŚCIEN

Jarosław PENAR, Andrzej PERSONA, Kazimierz SYKUT

Wydział Chemii Uniwersytetu M.C.Skłodowskiej w Lublinie

Celem niniejszej pracy było sprawdzenie możliwości wykorzystania elektrody srebrnej do badania kinetyki utleniania związków organicznych jako układu generującego czynnik utleniający.

Badania przeprowadzono w 0.5 M roztworze winianu sodowego o pH=3.3. Jako czynnik utleniający zastosowano pirogalol. Układ był badany przy użyciu wirującej elektrody srebrny dysk-srebrny pierścień.

Roztwór winianu sodowego o pH=3.3 poddano weryfikacji eksperymentalnej pod względem przydatności jako elektrolitu podstawowego w badaniach kinetycznych. W tym celu przeprowadzono pomiary efektywności zbierania elektrody w powyższym układzie. Uzyskane wartości doświadczalne efektywności zbierania elektrody (N) wykazały dobrą zgodność z wartością teoretyczną (N_D) wynikającą z parametrów geometrycznych elektrody. Pomiary zostały przeprowadzone w zakresie niskich prądów anodowych w celu uniknięcia ewentualnej pasywacji elektrody przy prądach bliskich granicznemu prądowi dyfuzyjno-konwekcyjnemu. Generowane anodowo jony srebra wykorzystano do wyznaczenia stałej szybkości reakcji utleniania pirogalolu w środowisku kwaśnym. Reakcja ta, co stwierdzono eksperymentalnie, przebiega zgodnie z kinetyką pseudo-pierwszego rzędu. Do interpretacji ilościowej zastosowano symulację komputerową badanego procesu. Wykorzystując wygenerowaną krzywą roboczą oraz wartości eksperymentalne kinetycznej efektywności zbierania elektrody dla różnych stężeń pirogalolu wyznaczono stałą szybkości reakcji utleniania pirogalolu jonami srebra(I). Stała ta wynosi $25 \pm 3 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$.

Uzyskane wyniki pozwalają sądzić, że generowanie jonów srebra w odpowiednio dobranym elektrolicie podstawowym może być z powodzeniem wykorzystane w badaniach kinetyki utleniania związków chemicznych jonami srebra(I).

S-6 P-38

WPLYW PROCESÓW REDOX NA PRZEBIEG KRZYWYCH UZYSKIWANYCH W BADANIACH ELEKTROKAPILARNYCH

Bogusław SENCZYNA, Andrzej PERSONA

Wydział Chemii Uniwersytetu M.C.Skłodowskiej w Lublinie

Krzywe elektrokapilarne obrazują zmianę struktury warstwy przyelektrodowej wraz ze zmianą potencjału elektrody.

Celem niniejszej pracy było sprawdzenie czy zachodzący w pomiarowym zakresie potencjałów krzywej elektrokapilarnej proces redox znajduje odzwierciedlenie w jej przebiegu.

Pomiary wykonano przy pomocy skomputeryzowanego zestawu do wyznaczania napięcia powierzchniowego techniką pomiaru czasu trwania kropli KER pracującego w systemie on-line.

Podczas badań elektrokapilarnych z roztworów, w których ani substraty ani produkty zachodzącej reakcji redox nie adsorbują się specyficznie na rtęci i nie reagują z obecną w roztworze substancją powierzchniowo aktywną, nie zaobserwowaliśmy żadnych różnic w przebiegu krzywych elektrokapilarnych w stosunku do układu odniesienia (analogicznych roztworów bez układu redox). Zmiany przebiegu krzywych elektrokapilarnych związane z obecnością układu redox w zakresie potencjałów krzywej elektrokapilarnej stwierdziliśmy natomiast w przypadkach gdy:

- produkt lub substrat adsorbują się specyficznie na elektrodzie,
- produkt i substrat adsorbują się specyficznie na elektrodzie,
- produkty reakcji redox wpływają na obecną w roztworze nieczynną redoksymetrycznie substancję powierzchniowo-aktywną zmieniając formę jej występowania w roztworze badanym i sposób adsorpcji na elektrodzie.

Powyższe wyniki pozwalają na wyciągnięcie wniosku, że co prawda zachodząca w zakresie potencjałów krzywej elektrokapilarnej reakcja redox zawsze zmienia stan termodynamiczny układu, to nie zawsze znajduje to odzwierciedlenie w przebiegu krzywej elektrokapilarnej.

S-6 P-39

SOLWATACJA JONÓW W MIESZANINIE n-PROPANOL - WODA

Roman GRABOWSKI, Ewa HAWLICKA

Instytut Techniki Radiacyjnej Politechniki Łódzkiej

W mieszaninach n-propanol - woda oznaczono metodą radioizotopową, współczynniki samodyfuzji jonów jodkowych i sodowych w zależności od składu rozpuszczalnika dla kilku stężeń soli. Stwierdzono, że nawet niewielkie ilości n-propanolu powodują znaczne zmniejszenie współczynników samodyfuzji obu jonów co może być konsekwencją znacznego zwiększania lepkości rozpuszczalnika. Jednakże współczynniki samodyfuzji obu jonów maleją ze wzrostem x_p w całym zakresie składów mieszaniny mimo, iż jej lepkość osiąga wartość maksymalną dla $x_p \sim 0.26$, co wskazuje na preferencyjną solwatację jonów jednym ze składników rozpuszczalnika.

Promienie solwatowanych jonów obliczono z równania:

$$r_j = \frac{KT}{4\pi\eta_o D_j^\infty} + 0.0103 \epsilon_o$$

w którym D_j^∞ jest granicznym współczynnikiem samodyfuzji jonu, η_o - lepkością, natomiast ϵ_o - stałą dielektryczną rozpuszczalnika. Stwierdzono, że dla $x_p < 0.4$ promień jonu jodkowego jest niezależny od składu rozpuszczalnika i równy jego promieniowi krystalograficznemu. Dla większych stężeń n-propanolu promień jonu jodkowego monotonicznie wzrasta, jednakże zależność ta wykazuje ujemne odchylenie od addytywności, co świadczy o preferencyjnej hydratacji jonów jodkowych. Promień jonu sodowego w całym zakresie składu mieszaniny jest większy od promienia krystalograficznego, a jego zależność od x_p również odchyła się ujemnie od addytywności, co wskazuje na preferencyjną hydratację jonu sodowego.

Na uwagę zasługuje zmiana charakteru zależności $r_{Na} +$ od x_p , zaobserwowana dla $0.15 < x_p < 0.25$. Można przypuszczać, iż jest to skutkiem oddziaływań hydrofobowych pomiędzy składnikami rozpuszczalnika.

S-6 P-36

OSZCZEGÓLNE OZNACZANIE RTĘCI METODĄ WOLTAMPEROMETRII INWERSYJNEJ Z ZASTOSOWANIEM AKTYWOWANEJ ELEKTRODY GRAFITOWEJ

Mieczysław KOROLCZUK

Wydział Chemii Uniwersytetu M.C.Skłodowskiej w Lublinie

Do oznaczeń rtęci metodą woltamperometrii inwersyjnej zastosowano elektrodę grafitową aktywowaną srebrem zamiast powszechnie stosowanych elektrod złotych lub elektrod grafitowych pokrytych filmem złota.

Według proponowanej procedury oznaczeń każdy pomiar składa się z etapu aktywacji elektrody, etapu nagromadzenia i etapu roztrawiania. W czasie pomiaru między poszczególnymi etapami utrzymano ciągłą polaryzację elektrod. Uzyskano liniową zależność prądu pikowego roztrawiania od stężenia rtęci w zakresie $1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-7}$ M.

Opracowana metodyka charakteryzuje się wysoką selektywnością pozwalającą na oznaczanie Hg^{2+} w obecności 10^3 -krotnego nadmiaru Cu^{2+} oraz 10^4 -krotnego nadmiaru Pb^{2+} , Ni^{2+} i Fe^{3+} .

S-6 P-37

BADANIE KINETYKI UTLENIANIA PIROGALOLU PRZY UŻYCIU SREBRNEJ, WIRUJĄCEJ ELEKTRODY DISK-PIERŚCIEŃ

Jarosław PENAR, Andrzej PERSONA,

Kazimierz SYKUT

Wydział Chemii Uniwersytetu M.C.Skłodowskiej w Lublinie

Celem niniejszej pracy było sprawdzenie możliwości wykorzystania elektrody srebrnej do badania kinetyki utleniania związków organicznych jako układu generującego czynnik utleniający.

Badania przeprowadzono w 0.5 M roztworze winianu sodowego o pH=3.3. Jako czynnik utleniający zastosowano pirogalol. Układ był badany przy użyciu wirującej elektrody srebrny dysk-srebrny pierścień.

Roztwór winianu sodowego o pH=3.3 poddano weryfikacji eksperymentalnej pod względem przydatności jako elektrolitu podstawowego w badaniach kinetycznych. W tym celu przeprowadzono pomiary efektywności zbierania elektrody w powyższym układzie. Uzyskane wartości doświadczalne efektywności zbierania elektrody (N) wykazały dobrą zgodność z wartością teoretyczną (N_0) wynikającą z parametrów geometrycznych elektrody. Pomiary zostały przeprowadzone w zakresie niskich prądów anodowych w celu uniknięcia ewentualnej pasywacji elektrody przy prądach bliskich granicznemu prądowi dyfuzyjnokonwekcyjnemu. Generowane anodowo jony srebra wykorzystano do wyznaczania stałej szybkości reakcji utleniania pirogalolu w środowisku kwaśnym. Reakcja ta, co stwierdzono eksperymentalnie, przebiega zgodnie z kinetyką pseudo-pierwszego rzędu. Do interpretacji ilościowej zastosowano symulację komputerową badanego procesu. Wykorzystując wygenerowaną krzywą roboczą oraz wartości eksperymentalne kinetycznej efektywności zbierania elektrody dla różnych stężeń pirogalolu wyznaczono stałą szybkości reakcji utleniania pirogalolu jonami srebra(I). Stała ta wynosi $25 \pm 3 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$.

Uzyskane wyniki pozwalają sądzić, że generowanie jonów srebra w odpowiednio dobranym elektrolicie podstawowym może być z powodzeniem wykorzystane w badaniach kinetyki utleniania związków chemicznych jonami srebra(I).

S-6 P-38

WPLYW PROCESÓW REDOX NA PRZEBIEG KRZYWYCH UZYSKIANYCH W BADANIACH ELEKTROKAPILARNYCH

Bogusław SENCZYNA, Andrzej PERSONA

Wydział Chemii Uniwersytetu M.C.Skłodowskiej w Lublinie

Krzywe elektrokapilarne obrazują zmianę struktury warstwy przyelektrodowej wraz ze zmianą potencjału elektrody.

Celem niniejszej pracy było sprawdzenie czy zachodzący w pomiarowym zakresie potencjałów krzywej elektrokapilarnej proces redox znajduje odzwierciedlenie w jej przebiegu.

Pomiary wykonano przy pomocy skomputeryzowanego zestawu od wyznaczania napięcia powierzchniowego techniką pomiaru czasu trwania kropki KER pracującego w systemie on-line.

Podczas badań elektrokapilarnych z roztworów, w których ani substraty ani produkty zachodzącej reakcji redox nie adsorbują się specyficznie na rtęci i nie reagują z obecną w roztworze substancją powierzchniowo aktywną, nie zaobserwowaliśmy żadnych różnic w przebiegu krzywych elektrokapilarnych w stosunku do układu odniesienia (analogicznych roztworów bez układu redox). Zmiany przebiegu krzywych elektrokapilarnych związane z obecnością układu redox w zakresie potencjałów krzywej elektrokapilarnej stwierdziliśmy natomiast w przypadkach gdy:

- produkt lub substrat adsorbują się specyficznie na elektrodzie,
- produkt i substrat adsorbują się specyficznie na elektrodzie,
- produkty reakcji redox wpływają na obecną w roztworze nieczystą redoksymetrycznie substancję powierzchniowo-aktywną zmieniając formę jej występowania w roztworze badanym i sposób adsorpcji na elektrodzie.

Powyższe wyniki pozwalają na wyciągnięcie wniosku, że co prawda zachodząca w zakresie potencjałów krzywej elektrokapilarnej reakcja redox zawsze zmienia stan termodynamiczny układu, to nie zawsze znajduje to odzwierciedlenie w przebiegu krzywej elektrokapilarnej.

S-6 P-39

SOLWATACJA JONÓW W MIESZANINIE n-PROPANOL - WODA

Roman GRABOWSKI, Ewa HAWLICKA

Instytut Techniki Radiacyjnej Politechniki Łódzkiej

W mieszaninach n-propanol - woda oznaczono metodą radioizotopową, współczynniki samodyfuzji jonów jodkowych i sodowych w zależności od składu rozpuszczalnika dla kilku stężeń soli.

Stwierdzono, że nawet niewielkie ilości n-propanolu powodują znaczne zmniejszenie współczynników samodyfuzji obu jonów co może być konsekwencją znacznego zwiększenia lepkości rozpuszczalnika. Jednakże współczynniki samodyfuzji obu jonów maleją ze wzrostem x_p , w całym zakresie składów mieszaniny mimo, iż jej lepkość osiąga wartość maksymalną dla $x_p \sim 0.26$, co wskazuje na preferencyjną solwatację jonów jednym ze składników rozpuszczalnika.

Promienie solwatowanych jonów obliczono z równania:

$$r_j = \frac{kT}{4\pi\eta_s D_j^\infty} + 0.0103 \varepsilon_s$$

w którym D_j^∞ jest granicznym współczynnikiem samodyfuzji jonu, η_s - lepkością, natomiast ε_s - stałą dielektryczną rozpuszczalnika. Stwierdzono, że dla $x_p < 0.4$ promień jonu jodkowego jest niezależny od składu rozpuszczalnika i równy jego promieniowi krystalograficznemu. Dla większych stężeń n-propanolu promień jonu jodkowego monotonicznie wzrasta, jednakże zależność ta wykazuje ujemne odchylenie od addytywności, co świadczy o preferencyjnej hydratacji jonów jodkowych. Promień jonu sodowego w całym zakresie składu mieszaniny jest większy od promienia krystalograficznego, a jego zależność od x_p również odchyła się ujemnie od addytywności, co wskazuje na preferencyjną hydratację jonu sodowego.

Na uwagę zasługuje zmiana charakteru zależności r_{Na^+} od x_p , zaobserwowana dla $0.15 < x_p < 0.25$. Można przypuszczać, iż jest to skutkiem oddziaływań hydrofobowych pomiędzy składnikami rozpuszczalnika.

S-6 P-40

ELEKTROCHEMICZNA REDUKCJA
ANTRACHINONOSULFONIANIU AMONOWEGO

A.SOCHA, E.CHRZEŚCIAŃSKA,
R.KUŚMIEREK, Z.GORZKA
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej,
Politechnika Łódzka

Badania odzyskiwania antrachinonu z jego różnych sulfonowych pochodnych zawartych w ściekach przemysłowych, wykazały wysoką przydatność do tego celu metody elektrochemicznej. Jednym ze składników ścieków barwnikarskich są także sole kwasu antrachinonosulfonowego(I). Badania elektrochemicznej redukcji(I) wykonano metodami polarograficzną, chronowoltamperometrii cyklicznej i woltamperometrii pulsowej różnicowej. Jako katodę stosowano wiszącą kroplę rtęci i elektrodę kapiącą. Potencjał mierzono względem nasyconej elektrody kalomelowej. Pomiaru wykonano w roztworze NaOH i $(C_2H_5)_4NOH$ oraz mieszaninach H_3PO_4 i NaOH.

Stwierdzono, że redukcja(I) zachodzi w minimum trzech etapach. Przy potencjale około -680 mV (w NaOH) zachodzi dwuelektronowa redukcja układu chinonowego a reakcja jest quasiodwracalna. Przy potencjale około -1.82 V następuje odszczepienie grupy sulfonowej. Etapowi redukcji układu chinonowego towarzyszy adsorpcja. Potencjały $E_{1/2}$ fali dyfuzyjnej i adsorpcyjnej wyznaczone metodą polarograficzną zmieniają się wraz ze wzrostem pH. Wzrost pH powoduje zmniejszenie odwracalności reakcji redukcji formy zaadsorbowanej i wzrost odwracalności reakcji formy rozpuszczonej. Stwierdzono, że podczas preparatywnej redukcji(I) w zakresie potencjałów od -0.6 do -1.5 V w elektrolizerze umieszczonym w celi pomiarowej spektrometru EPR w reakcji powstają anionorodniki.

Badania zrealizowano w ramach projektu Nr 3 0093 91 01, PB882/3/91 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

S-6 P-42

BADANIA KINETYKI ELEKTROCHEMICZNEGO
UTLENIANIA WĘGLOWODANÓW

Rajmund SOŁONIEWICZ i Barbara JANKIEWICZ
Instytut Chemii Ogólnej Politechniki, Łódź

Utlenienie węglowodanów, np. glukozy, laktozy i maltozy do soli wywodzących się z nich kwasów (glukonianów, lakto- i maltobionianów) prowadzi się na drodze elektrochemicznej z udziałem soli bromkowych, które spełniają rolę przenośników tlenu (mediatorów). Proces utlenienia węglowodanu przebiega w roztworze, w wyniku działania generowanego anodowo bromu. Zbadano kinetykę reakcji kilku wybranych aldoz z bromem, ustalono wpływ warunków procesu (kwasowości roztworu i stężenia jonów bromkowych) na wielkość stałej szybkości reakcji. Przez porównanie szybkości elektrochemicznego generowania bromu i szybkości jego zużycia w reakcji z aldozą określono warunki prądowe prowadzenia procesu, przy założeniu, że stężenie wolnego bromu w roztworze węglowodanu poddawanego elektrouutlenieniu będzie stale utrzymywane na założonym poziomie. Regulacja natężenia prądu ma szczególne znaczenie przy elektrouutlenieniu węglowodanów o dużej masie molowej, np. frakcji oligoizomaltozy (dekstranu).

S-6 P-41

ELEKTROCHEMICZNE BADANIE WPLYWU
NaOH NA REDUKCJĘ DISULFONOWYCH POCHODNYCH
ANTRACHINONU

A.SOCHA, E.CHRZEŚCIAŃSKA,
T.M.PIETRZAK*, W.KWIATKOWSKI
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej,
Politechnika Łódzka
* Instytut Chemii, Uniwersytet Łódzki

Disulfonowe pochodne antrachinonu: antrachinono-1,5disulfonian sodowy (AQ-1,5), AQ-1,6, AQ-1,7, AQ-1,8 występują w ściekach przemysłowych produktów barwników. Podczas badań elektrochemicznej desulfonacji tych związków stwierdzono deszczepienie obu grup sulfonowych dla pochodnych AQ-1,5 i AQ-1,8 oraz jednej grupy dwu pozostałych. Podczas dłuższego przechowywania szczególnie AQ-1,6 i AQ-1,7 w roztworze NaOH stwierdzono wypadanie osadów. Stosując metodę polarograficzną woltamperometrii pulsowej różnicowej badano wpływ czasu kontaktu substratów z roztworem NaOH na zmianę prądu redukcji układu chinonowego.

Stwierdzono, że podczas tej reakcji następuje obniżenie prądu charakteryzującego reakcję elektroredukcji układu chinonowego oraz powstawanie nowego pików przy potencjale bardziej ujemnym dla AQ-1,6 i AQ-1,7. W przypadku AQ-1,8 zmiana prądu jest w granicach błędów metody a dla AQ-1,5 prąd nie obniża się. Na podstawie zmiany prądu w czasie wyznaczono stałą szybkość reakcji chemicznej tych substratów z jonami OH^- . Porównując badany układ ze znanym zachowaniem się antrachinonu w środowisku bezwodnym po dodaniu NaOH, zaproponowano tworzenie się addycyjnego kompleksu $(Sub)OH^-$. Korzystając z metody MNDO obliczono potencjał elektrostatyczny na zewnątrz cząsteczki. Z obliczeń tych wynika, że, powstawanie proponowanego kompleksu addycyjnego będzie bardzo trudne. Można stwierdzić że, im wyższy potencjał elektrostatyczny w lokalnych minimach na wprost atomów tlenu chinonowych tym większe oddziaływanie grupy OH^- z substratami. Metodą MNDO obliczono drogę reakcji jonu OH^- z oboma węglami. Zaproponowano że w wyniku wolniejszej reakcji powstałego kompleksu addycyjnego $(Sub)OH^-$ z (Sub) powstała anionorodniki.

Praca finansowana przez MEN, DNS-T/09/154/90-2 oraz KBN, Nr 3 0093 91 01, PB 882/3/91.

S-6 P-43

ELEKTROCHEMICZNE METOKSYLOWANIE
2-(1-HYDROKSYALKILO)FURANU

Krzysztof ŚMIGIELSKI, Józef GÓRA
Instytut Podstaw Chemii Żywności
Politechnika Łódzka

Określono optymalne warunki prowadzenia anodowego metoksyłowania 2-(1-hydroksyalkilo)furanu (stężenie substratu, stężenie NaOH, gęstość prądu, temperatura, przeprowadzony ładunek elektryczny). Ustalono, że produkt po reakcji elektrochemicznego metoksyłowania jest mieszaniną diastereoisomerów dimetoksy pochodnych, co jednak w żadnym stopniu nie wpływa na możliwość jego użycia - w tej postaci - do syntezy maltolu czy etylomaltolu. Wykazano przydatność do tego procesu elektrolizera z obwodem wtórnym (zmniejszenie zużycia energii elektrycznej).

S-6 P-44

BADANIA GRANICY FAZ RTĘĆ - ROZTWORY NaClO_4 W ALKOHOLU ETYLOWYM

Tadeusz BŁASZCZYK, Jan M. CZAJKOWSKI,
Danuta KAŻMIERCZAK
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej
Uniwersytetu Łódzkiego

Od szeregu lat budzi zainteresowanie nietypowe zachowanie się jonu ClO_4^- w roztworach wodnych i mieszanych, na rtęci i elektrodach stałych.

Przeprowadzone zostały badania własności granicy faz rtęć - roztwory NaClO_4 w bezwodnym i 96% alkoholu etylowym. Wykonano pomiary pojemności różniczkowej oraz p/z w roztworach o stężeniach NaClO_4 do $10^{-3} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ do $0.5 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ względem elektrody chlorosrebrowej w bezwodnym i 96% alkoholu etylowym. P/z wyznaczony metodą zanurzeniową istotnie (ok. 30 mV) różni się od potencjału minimum pojemności różniczkowej nawet dla rozcieńczonego roztworu elektrolitu ($10^{-4} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$), i nie ulega zmianie ze wzrostem stężenia. Fakt ten świadczy o braku specyficznej adsorpcji jonu ClO_4^- na rtęci. W oparciu o model Guy-Chapmana obliczono pojemność składowej rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej i pojemność warstwy Helmholtza. Podobnie jak w badaniach w glikolu etylowym i jego mieszaninach w wodzie, stwierdzono pewną niemonotoniczność przebiegu krzywej pojemności warstwy Helmholtza. Przyczyny tego zjawiska można szukać w tworzeniu się agregatów $(\text{ClO}_4)_2^{2-}$, tłumaczących też m.in. istnienie różnic pomiędzy p/z i potencjałem minimum pojemności różniczkowej.

S-6 P-46

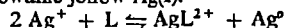
POTENCJOMETRYCZNE BADANIE RÓWNOWAG ZACHODZĄCYCH W UKŁADZIE $\text{Ag(I)}-\text{AMINY}$ TETRAAZAALICYKLIKOWE W WODZIE I W ACETONITRYLU

Andrzej GRZEJDZIAK
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej
Uniwersytetu Łódzkiego

Wyznaczono pH-metrycznie stałe protonowania tetraazacyklotetradecanu, tetraazatetrametylocyklotetradecanu oraz tetraazacyklopentadecanu:

Ligand	TACT	TATMCT	TACP
$\log K_1$	10.992	9.387	10.515
$\log K_2$	10.511	9.050	10.006
$\log K_3$	2.646	2.491	5.082
$\log K_4$	1.620	0.380	3.350

W obecności w.w. ligandów w roztworach wodnych zachodzi dysproporcjonowanie jonów Ag(I) :



Potencjometrycznie wyznaczono stałe równowagi tego procesu, wynoszące odpowiednio: $\log K_{\text{TACT}} = 12.775$, $\log K_{\text{TATMCT}} = 11.778$, $\log K_{\text{TACP}} = 15.056$. Wydzielono i ustalono skład kompleksów AgL^{2+} oraz wyznaczono λ_{max} absorpcji, wynoszące odpowiednio $\lambda_{\text{TACT}} = 440 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{TATMCT}} = 410 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{TACP}} = 450 \text{ nm}$. W acetonitrylu dysproporcjonowanie nie zachodzi a w przypadku TATMCT i TACP powstają kompleksy typu AgL o stałych tworzenia: $\log \beta_{\text{TATMCT}} = 9.580$, $\log \beta_{\text{TACP}} = 8.66$. $\log I_r \text{ AgTACP}(\lambda_{\text{max}}) = -3.39$.

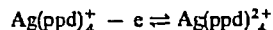
S-6 P-45

CHARAKTERYSTYKA UKŁADU Ag(II)/Ag(I) W OBECNOŚCI PIPERYDINY W WODZIE

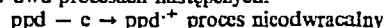
Andrzej GRZEJDZIAK
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej
Uniwersytetu Łódzkiego

Wyznaczono pH-metrycznie stałą protonowania piperydiny oraz skład i stałe tworzenia jej kompleksów z jonami Ag(I) . W odróżnieniu od pirydyny, przy stosunku molowym $\text{Ag:L} \geq 1:4$ powstają kompleksy o liczbie koordynacyjnej 4. Wartości stałych tworzenia kompleksów otrzymywane z pomiarów pH-metrycznych i potencjometrycznych wynoszą odpowiednio: $\log \beta_{01} = 2.90$, $\log \beta_{12} = 3.00$, $\log \beta_{23} = 1.93$, $\log \beta_{34} = 1.50$.

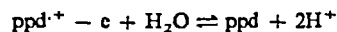
Pomiary chronowoltamperometryczne wykonane w zakresie potencjałów $\varphi = -600 + 1800 \text{ mV}$ vs $\text{Ag/0.01M AgNO}_3 + 0.1 \text{M KNO}_3$ wskazują, iż piperydyna nie stabilizuje 2+ stopnia utlenienia srebra i w roztworach wodnych nie istnieje układ red-ox:



Przy potencjałach $\varphi > 800 \text{ mV}$ następuje natopmiast utlenienie ligandu w dwu procesach następujących:



oraz



o potencjale formalnym $E_f^0 = 1.560 \text{ V}$ vs. NEW.

S-6 P-47

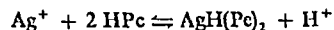
UKŁAD Ag(II)/Ag(I) W OBECNOŚCI KWASU 2-PIRYDYNOKARBOKSYLOWEGO W WODZIE

Maksymilian IGNA CZAK, Andrzej GRZEJDZIAK
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej
Uniwersytetu Łódzkiego

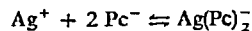
pH-metrycznie wyznaczono stałe protonowania kwasu 2-pirydynokarboksyłowego w wodzie: $\log K_1 = 5.44$, $\log K_2 = 1.59$.

Potencjometrycznie i pH-metrycznie ustalono równowagi kompleksowania jonów Ag(I) kwasem 2-pirydynokarboksyłowym oraz wyznaczono stałe tworzenia kompleksów w wodzie w zależności od pH środowiska:

dla $\text{pH} < 4$:

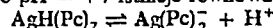


dla $\text{pH} \approx 7$:

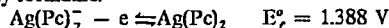


$\log \beta_{01} = 3.54$, $\log \beta_{02} = 6.08$.

W roztworach o $\text{pH} = 4-7$ istnieje równowaga:



Skład kompleksów ustalono poprzez analizę ilościową, alkacymetryczną oraz widma IR. Przy pomocy chronowoltamperometrii cyklicznej ustalono układy red-ox oraz wyznaczono ich potencjały formalne:



Zsyntezowano na drodze chemicznej i elektrodowo kompleks $\text{Ag(II)} - \text{Ag(Pc)}_2^0$.

Chelat AgH(Pc)_2^0 nie utlenia się elektrodowo do Ag(Pc)_2 w środowisku wodnym przy $\text{pH} < 4$.

S-6 P-48

**REAKCJE UTLENIANIA 2-PODSTAWIONYCH
POCHODNYCH ANIZOLU CEREM (IV) W WODNYCH
ROZTWORACH KWASU NADCHLOROWEGO**

Maksymilian IGNACZAK i Lech LESZCZYŃSKI
*Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej
Uniwersytetu Łódzkiego*

Określono wpływ poszczególnych reagentów na szybkość reakcji utleniania 2-metoksy-, 2-metylo-, 2-amino- i 2-hydroksy-pochodnych anizolu cerem(IV) w wodnych roztworach kwasu nadchlorowego. Wyznaczono rzędowość, stechiometrię reakcji i wyodrębniono niektóre produkty pośrednie. Wskazano na podobieństwa mechanizmów tych reakcji i reakcji odpowiednich pochodnych fenolu.

S-6 P-49

**ELEKTROCHEMICZNA CHARAKTERYSTYKA
UKŁADU Co(III)/Co(II) W WODNYCH ROZTWORACH
CYKLICZNYCH TRIAMIN**

M.IGNACZAK, P.URBANIAK
*Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej
Uniwersytet Łódzki, 90-136 Łódź*

Metodą woltamperometrii cyklicznej badano na elektrodzie rtęciowej, w wodnych roztworach nadchloranów procesy elektrodowe układów Co(III)/Co(II) w wodnych roztworach cyklizowanych triamin Co(III)/Co(II) , gdzie TRIAMINA = 1,4,7-triazacykononan, 1,4,7-triazacykloheksan, 1,4,7-triazacykloheptan.

Stwierdzono odwracalność oraz jednoelektronowość reakcji i wyznaczono wartość formalnych potencjałów red-ox. Potencjały te nie zależą od stężenia nadmiaru wolnego liganda i od pH roztworu. Zaobserwowano niewielki wpływ siły jonnej roztworu. Otrzymane wyniki świadczą, że proces red-ox zachodzi z zachowaniem wewnętrznej sfery koordynacyjnej.

S-6 P-50

**WPLYW POŁOŻENIA PODSTAWNIKA
HYDROKSYLOWEGO W HYDROKSYKWASACH
BENZOWYCH NA WŁASNOŚCI ADSORPCYJNE
TYCH ZWIĄZKÓW**

Maria TUROWSKA, Danuta KAŻMIERCZAK,
Tadeusz BŁASZCZYK
*Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej
Uniwersytetu Łódzkiego*

Przeprowadzono badania zjawiska adsorpcji następujących kwasów: kwas benzoowy, o-hydroksybenzoowy, m-hydroksybenzoowy i p-hydroksybenzoowy.

W prowadzonych badaniach wykonano pomiary pojemności różniczkowej podwójnej warstwy elektrycznej i napięcia powierzchniowego.

Na podstawie wykonanych pomiarów obliczono pojemność różniczkową, napięcie powierzchniowe, ładunek powierzchniowy, względny nadmiar powierzchniowy, swobodną energię adsorpcji.

Proces adsorpcji badanych związków opisano poprzez zastosowanie izotermi Frumkina.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów i obliczeń stwierdzono, że:

- badane kwasy silnie adsorbują się na rtęci;
- wprowadzenie grupy hydroksylowej do cząsteczki kwasu benzoowego zwiększa zdolności adsorpcyjne tych związków;
- położenie grup hydroksylowych w cząsteczce zmienia ich własności adsorpcyjne, jak również wpływa na orientację zaadsorbowanej cząsteczki na powierzchni elektrody.

S-6 P-51

EKSFOLIACJA INTERKALOWANEGO GRAFITU

Elżbieta FRĄCKOWIAK
Politechnika Poznańska

Przeprowadzono proces eksfoliacji interkalowanego grafitu oraz zbadano elektrochemiczne własności tego eksfoliowanego grafitu.

Interkalowany grafit (I i II/ etap) otrzymano stosując galwanostatyczną metodę elektrochemicznego utleniania przy użyciu stężonego i 12 M kwasu siarkowego.

Proces eksfoliacji prowadzono metodą termiczną w atmosferze argonu. Stosowano dwa sposoby termicznego traktowania: stopniowy wzrost temperatury próbki od temp. pokojowej do 550°C z szybkością 10°C/min, oraz gwałtowne podgrzewanie próbki do tej temp. w ciągu 1 min. Dla każdej eksfoliowanej próbki grafitu oszacowano wielkość ekspansji, której wartości wahały się od kilku do kilkudziesięciu. W przypadku krótkotrwałego termicznego traktowania uzyskano większą ekspansję.

Przeprowadzono również badania elektrochemicznej odwracalności eksfoliowanego grafitu metodą potencjodynamiczną 2 mV/s w stęż. H_2SO_4 . Stwierdzono, że eksfoliowane próbki miały zdolność do ponownej interkalacji.

Dzięki swej warstwowo rozszereżonej strukturze eksfoliowany grafit posiada interesujące własności fizykochemiczne tj. niską gęstość, rozwiniętą powierzchnię rzeczywistą, wysoki temperaturowy opór, co sprawia, że może on znaleźć szereg różnorodnych zastosowań.

Wyniki wykazały, że eksfoliowany grafit stanowi cenny materiał elektrodowy.

S-6 P-52

INTERPRETACJA ZALEŻNOŚCI POJEMNOŚCI RÓŻNICZKOWEJ KER OD TEMPERATURY W 0.1 M LiCl W OPARCIU O MODEL POLARYZACYJNY GRANICY FAZ METAL-ROZTWÓR ELEKTROLITU

Bolesław FLESZAR, Jolanta PŁOSZYŃSKA,
Zofia BYCZKOWSKA
Politechnika Rzeszowska, Zakład Chemii Ogólnej

Zbadano krzywe pojemności różniczkowej KER w 0.1 M LiCl w zakresie temperatur 283 - 343 K.

Otrzymane wyniki interpretowano w oparciu o równanie wynikające z modelu polaryzacyjnego granicy faz metal-roztwór elektrolitu (MP), postaci:

$$\ln(\Delta C_p) = a(E) + \Delta H(E)/RT$$

gdzie ΔC_p - różnica pojemności KER przy danym potencjale polaryzacji (E) i pojemności przy potencjale drugiego minimum krzywej; a - stała zależna od E i własności fizyko-chemicznych polaryzacyjnej warstwy elektrochemicznej; ΔH - zmiana entalpii adsorpcji anionów; R - stała gazowa; T - temperatura.

Zarówno zależność $a(E)$ jak i $\Delta H(E)$ opisują dwa odcinki liniowe, przecinające się przy potencjale $E_s = -0.64$ V wzgl. 0.1 M EK.

Równania poszczególnych odcinków mają postać:

$$\left. \begin{aligned} a &= 3.95 + 18.08(E - E_s) \\ \Delta H &= 1744 \cdot R - 3174 \cdot R(E - E_s) \end{aligned} \right\} \text{ dla } E \geq E_s$$

$$\left. \begin{aligned} a' &= -3.84 + 7.05(E - E_s) \\ \Delta H' &= 1710 \cdot R + 719 \cdot R(E - E_s) \end{aligned} \right\} \text{ dla } E \leq E_s$$

S-6 P-54

UDZIAŁ PROCESU DEPOLARYZACJI W KOROZJI STALI ST-3 W ŚRODOWISKU KWAŚU SOLNEGO

Jan KOWALSKI, Jolanta PŁOSZYŃSKA
Zofia BYCZKOWSKA, Andrzej SOBKOŃ
Politechnika Rzeszowska, Zakład Chemii Ogólnej

Korozyja stali w środowisku kwaśnym przebiega głównie z depolaryzacją wodorową ale nie można wykluczyć możliwości udziału depolaryzacji tlenowej w badanym procesie.

Zbadano udział depolaryzacji tlenowej w procesie korozyji stali ST-3 w 0.1 i 0.5 M HCl oraz wpływ 1-naftyloaminy na przebieg tego procesu. Stężenie inhibitora zmieniano w przedziale 0.01-0.30 % wag. Pomiary prowadzono w roztworach odtlenionych i niedotlenionych.

Szybkość korozyji obliczano na podstawie objętości wydzielonego wodoru oraz z ubytku masy badanej próbki.

W roztworach niedotlenionych obserwuje się większą szybkość korozyji, a wyliczony udział depolaryzacji tlenowej w ogólnym procesie korozyji wynosi 33.4% i 31.0% odpowiednio w 0.1 i 0.5 M HCl. Dodatek 1-naftyloaminy w ilości 0.2% wag. powoduje 10-krotne zmniejszenie szybkości korozyji, a dalsze zwiększanie stężenia inhibitora nie ma już praktycznie wpływu na szybkość korozyji badanej próbki. W obecności inhibitora udział procesu depolaryzacji tlenowej w ogólnym procesie korozyji praktycznie jest taki sam jak w przypadku roztworów bez 1-naftyloaminy.

S-6 P-53

UTLENIANIE 2-METYLONAFTALENU NA ELEKTRODZIE TYTANOWEJ POKRYTEJ WARSTWĄ TiO_2/RuO_2

Jan KOWALSKI, Jolanta PŁOSZYŃSKA
Politechnika Rzeszowska, Zakład Chemii Ogólnej

Elektrochemiczne utlenianie 2-metylonafталenu w lodowatym kwasie octowym (AcOH) przeprowadzono na elektrodzie tytanowej pokrytej warstwą tlenkową o składzie: 75% TiO_2 i 25% RuO_2 w 1 M LiAcO. Stężenie 2-metylonafталenu zmieniono w zakresie 0.02-0.05 M.

Elektrolizę prowadzono w elektrolizerze bezprzepływnym, przy potencjale anody + 1.05 V wzgl. nas. elektrody octanowej w lodowatym AcOH, w temp. 298 ± 0.5 K.

Do stężenia 2-MN wynoszącego 0.044 M obserwuje się zależność liniową między stężeniem tworzącego się 1-octanu-2-metylonafталenu a ubytkiem masy 2-metylonafталenu.

Po przepłynięciu ładunku, który odpowiada powstaniu 0.017 m 1-octanu-2-metylonafталenu dalszy przyrost stężenia produktu jest nieznaczny. Maksymalne wydajności materiałowa i prądowa otrzymywania 1-octanu-2-metylonafталenu wynoszą odpowiednio 39.4% i 49.1%.

Uzyskane wyniki wskazują, że utlenianie 2-metylonafталenu do 1-octanu-2-metylonafталenu na elektrodzie tytanowej pokrytej warstwą TiO_2/RuO_2 jest korzystniejsze niż na elektrodzie platynowej.

S-6 P-55

FOTOCHEMICZNE OSADZANIE METALI

Jerzy BIELIŃSKI, Alicja BIELIŃSKA
Z-d Technologii Ciała Stałego, Wydział Chemiczny
Politechniki Warszawskiej

Wykonano badania nad procesem bezprądowej (chemicznej) metalizacji dielektryków z wykorzystaniem fotochemicznej redukcji soli metali w roztworach wodnych i niewodnych.

Proces metalizacji chemicznej dielektryków i półprzewodników jest powszechnie stosowany w technologiach przemysłu elektronicznego, optycznego i innych dla wytwarzania kontaktów i ścieżek przewodzących (np. obwody drukowane). Proces metalizacji jest zwykle połączony z licznymi operacjami fotolitografii. Zastosowanie fotoosadzania metali pozwoliłoby znacznie uprościć proces technologiczny.

W badaniach stosowano roztwory zawierające sole metali (miedzi, niklu, kobaltu i in.) oraz sensybilizatory, zwykle organiczne związki aromatyczne. Roztwory (wodne, metanole) były poddawane ekspozycji UV (254-400 nm), w wyniku której na podłożu (kwarc, szkło) osadzał się metal (jako zarodki lub warstwa). Wykonano szczegółowe badania nad procesem fotoosadzania miedzi w których określono wpływ rodzaju i stężenia soli miedzi, rodzaju i stężenia sensybilizatora, czasu ekspozycji i innych parametrów na szybkość osadzania i jakość osadzanego materiału metalicznego. Zastosowano proces bezprądowej (katalicznej) miedziowania dla oceny katalicznych właściwości zarodków, co stanowi kryterium praktycznego użycia fotoosadzania w warunkach przemysłowych. Zaproponowany został wstępny model mechanizmu zachodzących procesów.

S-6 P-56

ELEKTROCHEMICZNE I BEZPRĄDOWE OSADZANIE
STOPÓW Ni-Co-P

Jerzy BIELIŃSKI, Alicja BIELIŃSKA,
Krystyna KRAJEWSKA
Zakład Technologii Ciała Stałego,
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Procesy elektrochemicznego i bezprądowego osadzania metali i stopów pozwalają na otrzymywanie nowych materiałów, których wytwarzanie na drodze metalurgicznej jest trudne lub niemożliwe. Przykładem tego są stopy typu Me-P o strukturze amorficznej lub drobnokrystalicznej, cechujące się cennymi właściwościami antykorozyjnymi, magnetycznymi i in.

Przeprowadzono badania nad procesami elektrochemicznego i bezprądowego (katalitycznego) osadzania stopów Ni-Co-P, w postaci warstw metalicznych, cechujących się cennymi właściwościami magnetycznymi (możliwość szerokich zmian siły koercji w zależności od składu stopu). Określono wpływ składu roztworu (stężenia soli Ni i Co, podfosforynu, związków buforujących i kompleksujących, pH) temperatury i gęstości prądu katodowego na skład stopów i wydajność procesu.

Analiza cząstkowych krzywych polaryzacji wydzielania składników stopu pozwoliła równocześnie na określenie charakteru procesów cząstkowych osadzania składników stopu i wydzielania wodoru z badanych roztworów. Stwierdzono preferencyjne osadzanie niklu w procesie elektrochemicznego i bezprądowego osadzania stopów w roztworach kwaśnych oraz preferencyjne wydzielanie kobaltu z roztworów alkalicznych. Otrzymane wyniki wskazują na podobny mechanizm wydzielania metali w obu rodzajach osadzania.

S-6 P-58

HYDRATY $(CH_3)_4NOH$ JAKO ELEKTROLITY STAŁE

Zofia BORKOWSKA i Agnieszka TYMOSIAK
Instytut Chemii Fizycznej PAN

Hydraty $(CH_3)_4NOH$ o zawartości 2,4,5,7,5 i 10 cząsteczek wody tworzą, w stanie stałym, związki klatratowe w których kation $(CH_3)_4N^+$ umieszczony jest w luce anionowej sieci krystalicznej utworzonej przez powiązane wiązaniami wodorowymi cząsteczki H_2O i jony OH^- . Struktura krystaliczna tych hydratów zależy od ilości wody. Temperatura topnienia zmienia się od 68°C dla hydratu 5-wodnego, do -20°C dla hydratu 10-wodnego.

Badania NMR, w przypadku klatratu 5-wodnego, wskazują na dużą ruchliwość protonu, można się więc spodziewać, że przewodnictwo elektryczne w stanie stałym będzie wystarczające do prowadzenia pomiarów elektrycznych. Jeśli tak, to związki te mogą być interesującymi elektrolitami stałymi, pozwalającymi na podjęcie próby powiązania własności elektrycznych i elektrochemicznych ze strukturą.

W komunikacie przedstawiono pomiary przewodnictwa $(CH_3)_4NOH \cdot 5H_2O$ w szerokim zakresie temperatury, obejmującym stały i ciekły elektrolit. Pomiary wykonano metodą spektroskopii impedancyjnej. Obniżenie temperatury powoduje przesunięcie widm impedancyjnych w kierunku niższych częstotliwości oraz zwiększenie oporu elektrolitu. Energia aktywacji przewodnictwa wynosi 0,2 eV i 0,3 eV w stanie ciekłym i stałym odpowiednio.

Przedyskutowano możliwość zastosowania wyżej wymienionych elektrolitów stałych w badaniach elektrochemicznych.

S-6 P-57

WIELOSKŁADNIKOWY WZORZEC DO OKREŚLANIA
pH WODY DESZCZOWEJ

Ewa DOŁBNIĄK-LEONOWICZ, Elżbieta PAŁOSZ,
Barbara SZMAGIER
Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości

Rejestracja składu wody deszczowej w celu oceny rozmiarów problemu „kwaśnych deszczy” w różnych rejonach świata objęta jest państwowymi i międzynarodowymi programami badań. Instytucje meteorologiczne poszczególnych państw pracują nad unifikacją tych pomiarów, gdyż wyniki otrzymywane w różnych laboratoriach posługujących się różnymi technikami pomiarowymi są często nieporównywalne między sobą.

W ramach takich prac unifikacyjnych w Laboratorium Elektrochemii PKNMIO opracowano wzorzec, który powinien być stosowany w prawidłowo wykonywanych pomiarach pH wody deszczowej.

Specyfika pomiarów pH wód deszczowych polega na tym, że są to roztwory bardzo rozcieńczone i w związku z tym może wystąpić znaczny błąd wynikający z dużego resztkowego potencjału dyfuzyjnego przy stosowaniu ogólnie dostępnych wzorców pH. Opracowany wzorzec jest zbilansowany składem (SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) i siłą jonową do wody deszczowej. Jego pH (4,3) wyznaczono na podstawie pomiaru SEM ogniwa wodorowo-chlorosrebrowego bez potencjału dyfuzyjnego w odniesieniu do państwowego wzorca jednostki pH i równolegle wykonano pomiar jego pH ogólnie stosowaną techniką pomiarową za pomocą ogniwa z przeniesieniem i pehametru. Różnica między wartościami pH wyznaczonymi tymi dwoma sposobami wynosiła ok. 0,1 pH. Poprawka określana w ten sposób powinna być stosowana w rutynowych pomiarach pH wody deszczowej.

Określono również wartość przewodności elektrycznej właściwej wzorca i za pomocą elektrody jonoselektywnej stężenie jonów F^- .

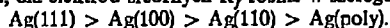
S-6 P-59

WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKA SZORSTKOŚCI
GŁADKICH ELEKTROD STAŁYCH

Grażyna JARZĄBEK
Instytut Chemii Fizycznej PAN

Powierzchnia elektrod stałych ma charakter heterogeniczny w odróżnieniu od elektrod ciekłych. Ponieważ powierzchniowe atomy ciała stałego są w warunkach normalnych nieruchome, a więc energia powierzchni i inne właściwości fizyczne zależą od tego jakim procesom materiał był poddany. Jednakże w określonych warunkach pomiarów elektrochemicznych obserwuje się pewną labilność powierzchniowych atomów elektrody np. złotej.

Istotnym problemem jest wyznaczanie tzw. współczynnika szorstkości, $R_f = A_{real}/A_{geom}$, gdzie A_{real} jest rzeczywistą, a A_{geom} geometryczną powierzchnią gładkiej elektrody stałej. W tym celu stosuje się m.in. metody oparte na procesach elektrochemicznych związanych z: (1) częściowym lub całkowitym przeniesieniem ładunku przez granicę faz, (2) ładowaniem lub rozładowaniem podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz elektroda/roztwór. Wyniki badań wskazują, że w przypadku stosowania metody (1) wyznaczona powierzchnia elektrody stałej jest równa geometrycznej, $R_f = 1$ czyli nie obserwuje się wpływu morfologii powierzchni elektrody. Wyznaczanie rzeczywistej powierzchni stałej metodami (2) prowadzi do odmiennych wniosków. Nawet dla elektrod monokrystalicznych $R_f > 1$. Na przykład, dla elektrod srebrnych R_f rośnie w szeregu:



Możliwe przyczyny wyżej wymienionych faktów doświadczalnych będą przedyskutowane.

S-6 P-60

MIKROSKOPOWY OPIS GRANICY FAZ ELEKTRODA/ELEKTROLIT. WYBÓR ZMIENNEJ ELEKTRYCZNEJ

Janusz STAFIEJ

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk,
ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Problem wyboru niezależnej zmiennej elektrycznej do opisu granicy faz elektroda/elektrolit ma bogatą historię w literaturze elektrochemicznej. W niniejszej prezentacji przeprowadzono jego dyskusję opierając się na podstawach termodynamiki statystycznej.

Pojemność różniczkowa granicy faz elektroda/elektrolit wyraża się jednoznacznie przez fluktuację ładunku po obu stronach granicy faz w ramach wielkiego zespołu kanonicznego. Zespół ten opisuje układ, w którym zmienną niezależną jest potencjał.

Wprowadzono pojęcie zespołu stałego jako szczególnego przypadku wielkiego zespołu kanonicznego. W zespole stałego ładunku, opisującym układ o ustalonej powierzchni, elektryczną zmienną niezależną jest gęstość powierzchniowa ładunku po obu stronach granicy faz. Fluktuuje moment dipolowy układu, jednakże pojemność różniczkowa nie wyraża się jednoznacznie przez fluktuację momentu dipolowego. Odwrotność pojemności różniczkowej można w tym przypadku interpretować jako powierzchniowy nadmiar polaryzowalności - różnicę dwóch związanych ze sobą wielkości bezwzględnych - polaryzowalności wnętrza umownie wybranej fazy powierzchniowej i jej objętości. Zauważmy, że obie wielkości można wyrazić w tych samych jednostkach. Wówczas objętość fazy powierzchniowej wyraża polaryzowalność odpowiedniego układu wypełnionego objętościową fazą przewodzącą, w warunkach równowagi termodynamicznej mającą właściwości idealnego przewodnika.

Na gruncie opracowanego podejścia rozpatrzono problem ujemnych pojemności w modelach opartych na zespole stałego ładunku.

S-6 P-61

PROCESY POWIERZCHNIOWE NA ELEKTRODZIE Z MONOKRYSTALICZNEGO NIKLU W 0,1 M KOH PRZY MAŁYCH NADPOTENCJAŁACH WODORU

Piotr ŻÓŁTOWSKI

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Elektrodę stanowił monokrystaliczny wałek ($\Phi \sim 10$ mm) o orientacji osi [111], [100], [110] lub [210]. Roztwór był płukany gazowym wodorem lub argonem. Świeżo wytrawioną czołową powierzchnią wałka dotykano powierzchni roztworu przy potencjale (E) - 0,3 V/RHE, i następnie trochę uodżono (tzw. *hangng meniscus electrode*). Dla tak przygotowanych elektrod mierzono prąd stały (i) w warunkach liniowej zmiany potencjału z szybkością 1 lub 10 mV/s w obszarze -0,45 - + 0,55 V/RHE i w tych samych warunkach admitancję układu przy dwóch częstotliwościach: 63,2 i 632 Hz.

Na zależnościach i/E w obszarze potencjałów ujemnych obserwowano krótki odcinek „tafelowski”, a w obszarze potencjałów +0,2 - +0,3 V maksimum anodowe; skrajne wartości potencjału dla tego maksimum (E_p^*) uzyskano odpowiednio dla ścian (100) i (111).

Na zależnościach pojemność elektryczna (c_p)/E przy częstotliwości 63,2 Hz wyróżniły się dwa obszary: plateau w pobliżu potencjału 0V i maksimum w pobliżu E_p^* , przypuszczalnie związane odpowiednio z procesami adsorpcji jonów OH^- i powstawania $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Na tych samych zależnościach przy częstotliwości 632 Hz wyróżniły się trzy obszary: szerokie maksimum w pobliżu potencjału -0,2 V, plateau w pobliżu potencjału 0V i minimum w pobliżu E_p^* przypuszczalnie związane odpowiednio z procesami adsorpcji wodoru, adsorpcji jonów OH^- i powstawania $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Zróznicowanie własności elektrod w funkcji orientacji krystalograficznej w obszarze potencjałów ujemnych było trudne do zauważenia; ujawniło się ono najlepiej na zależnościach kąta fazowego od potencjału.

S-6 P-62

OTRZYMYWANIE WODOROTLENKU POTASU METODĄ ELEKTROLIZY MEMBRANOWEJ Z JEDNOCZESNYM ZAGOSPODAROWANIEM ODPADÓW

Bożenna PISARSKA

Instytut Chemii Nieorganicznej

Jedną z najnowszych tendencji w dziedzinie procesu elektrolizy chlorków alkalicznych jest zastępowanie elektrolizy rtęciowej efektywną i nie zanieczyszczającą środowiska elektrolizą membranową. Badania przeprowadzone przez pracowników Instytutu potwierdziły możliwość otrzymywania wodorotlenku potasu o stężeniu 35 % o wysokiej czystości.

W wyniku przeprowadzonych prób dotyczących chemicznego oczyszczania solanki potasowej (I stopień) otrzymano dwa różne szlamy pofiltracyjne:

- szlam powstający podczas alkalicznego oczyszczania,
- szlam powstający podczas strącania siarczanów chlorkiem baru w środowisku kwaśnym.

Pierwszy z nich wykazuje swą przydatność dla celów rolnictwa nawóz potasowo-wapniowo-magnezowy, co znalazło swoje potwierdzenie w próbach aplikacyjnych przekazanych do Instytutu Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa.

Drugi natomiast jest 97 %-owym siarczanem baru, który byłby wykorzystywany do produkcji pigmentu.

Roztwory pochodzące z regeneracji kolumn jonitowych zastosowanych do grupy II stopnia oczyszczania solanki potasowej są zawracane do obiegu procesu elektrolizy membranowej.

Zagospodarowanie odpadów stanowi istotny element w poprawie ochrony środowiska.

S-6 P-63

ANODOWE WOLTAMPEROMETRYCZNE FALE WODY

Małgorzata CISZKOWSKA i Zbigniew STOJEK
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

W obszarze dodatnich potencjałów, na mikroelektrodach platynowych możliwe jest otrzymanie fal chronowoltamperometrycznych wody. Fale te są dobrze ukształtowane i odzwierciedlają w rozpuszczalnikach mniej elektroaktywnych niż woda, np. w acetonie. Do zarejestrowania fali wystarczy bardzo niewielki poziom elektrolitu podstawowego. W pracy stosowano 0,1 mmola/l LiClO_4 . Wysokość fali jest proporcjonalna do stężenia wody w dużym zakresie stężeń. Podobną liniową zależność wykazują fale rejestrowane techniką odwrotnej woltamperometrii pulsowej. W pracy wykazano, że możliwe jest szybkie oznaczenie wody w takich substancjach jak masło, olej i niektóre sole.

S-6 P-64

BADANIE MOŻLIWOŚCI WOLTAMPEROMETRYCZNEGO OZNACZANIA STĘŻENIA AMONIAKU PRZY UŻYCIU ELEKTROD TLENKOWYCH

Mikołaj DONTEN, Małgorzata CISZKOWSKA,
Zbigniew STOJEK
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Elektrody tlenkowe, ze względu na ich interesujące właściwości katalityczne, jakie wykazują w stosunku do wielu reakcji elektrodowych, cieszą się rosnącym zainteresowaniem elektroanalitików. W pracy wykazano, że przy użyciu tego typu elektrod możliwe jest otrzymanie wyraźnych, dobrze ukształtowanych sygnałów utleniania amoniaku i amin. Zbadano przydatność wybranych elektrod tlenkowych do ilościowego oznaczania stężenia amoniaku i amin metodami chronowoltamperometrii i woltamperometrii pulsowej. Stwierdzono liniową zależność pomiędzy wysokością sygnału utleniania amoniaku i amin, a ich stężeniem w próbce. Zbadano i przedyskutowano możliwość selektywnego oznaczania amoniaku i amin na elektrodach tlenkowych.

S-6 P-65

WPLYW ELEKTROLITU PODSTAWOWEGO NA PROCESY ADSORPCJI I UTLENIANIA METANOLU NA ELEKTRODZIE PLATYNOWEJ

Katarzyna DOBROWOLSKA i Jerzy SOBKOWSKI
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii

Wykorzystując metody chronowoltamperometrii cyklicznej oraz radiometryczną badano wpływ anionów elektrolitu podstawowego na zachowanie się metanolu na elektrodzie platynowej. Odmienne kształty krzywych chronowoltamperometrycznych są wynikiem zróżnicowanej adsorpcji jonów na powierzchni elektrody i ich konkurencji z cząsteczkami metanolu w zajmowaniu centrów adsorpcyjnych. Szybkość procesu elektroducenia maleje wskutek stopniowego blokowania powierzchni platyny przez produkty destrukcji cząsteczek metanolu powstające podczas chemisorpcji. Stwierdzono, że im wyższa jest energia adsorpcji anionów, tym niższa jest gęstość prądu utleniania metanolu.

Wpływ różnych anionów na stężenie powierzchniowe produktów chemisorpcji metanolu był badany metodą radiometryczną przy użyciu $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$. Zależność stężenia powierzchniowego chemisorbatu od potencjału elektrody była odmienna dla różnych anionów. Obecność chlorków wskutek wyjątkowo dużej energii adsorpcji na platynie powoduje, że metanol jest adsorbowany z głębi roztworu.

Zbadano także wpływ anionów na zachowanie się produktu chemisorpcji metanolu w roztworze kwasu siarkowego. Pomiar radiometryczny wykazał, że wymiana roztworu kwasu siarkowego na inny elektrolit podstawowy, przy zachowaniu stałości potencjału elektrody, nie powoduje zmiany stężenia powierzchniowego chemisorbatu. Zaobserwowano, że aniony nie powodują usuwania chemisorbatu metanolu z powierzchni platyny. Uwalnianie powierzchni elektrody od produktów chemisorpcji następuje wskutek ich anodowego utleniania do dwutlenku węgla. Tylko w wypadku roztworów zawierających jony chlorkowe zauważono spadek sygnału radiometrycznego, świadczący o wymianie zaadsorbowanych fragmentów cząsteczek metanolu na aniony chlorkowe. Utlenianie chemisorbatu w środowisku chlorków następuje w potencjałach wyższych od potencjału utleniania powierzchni platyny.

S-6 P-66

DYNAMICZNY WPLYW ROZPUSZCZALNIKA NA STAŁE REAKCJI Z RÓWNAŃ HAMMETA DLA ELEKTROREDUKCJI SERII CHLORO- I BROMOBENZENÓW

Jan S.JAWORSKI, Piotr LESZCZYŃSKI
i Marek K.KALINOWSKI
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego,
02-093 Warszawa

Dla elektrodowych procesów odwracalnych, gdy potencjały półfali mają sens termodynamiczny, obserwuje się zależność stałej reakcji p z równania Hammeta (opisującego zmiany $E_{1/2}$ w serii związków) od donorowo-akceptorowych właściwości rozpuszczalnika. Z kolei, dla nieodwracalnej redukcji *para*-podstawionych jodobenzenów rozpuszczalnik nie wpływa na wartość stałej p (J.S.Jaworski, A.Kacperczyk i M.K.Kalinowski, J.Phys.Org.Chem., 5, 1992).

Zbadano polargograficzne zachowanie serii *para*- i *meta*-podstawionych chloro- i bromobenzenów w 11 rozpuszczalnikach. Zmierzono dla większości układów potencjały $E_{1/2}$ odpowiadające nieodwracalnej redukcji 2-elektronowej przebiegającej z rozzerwaniem wiązania węgiel-halogen. Stwierdzono, że spełnione są równania Hammetta a p wyraźnie zmienia się z rozpuszczalnikiem, malejąc dla serii bromobenzenów od 1.3 w acetonie do 0.12 w metanolu. Wartości p wyraźnie maleją ze wzrostem czasu relaksacji dielektrycznej rozpuszczalnika. Dotychczas dynamiczny wpływ rozpuszczalnika na kinetykę procesów elektrodowych obserwowano tylko w przypadku prostego odwracalnego przeniesienia elektronu, bez towarzyszących reakcji chemicznych. Otrzymane wyniki wyjaśniono w oparciu o mechanizm redukcji.

S-6 P-67

WOLTAMPEROMETRYCZNE BADANIA ETERÓW KORONOWYCH ZAWIERAJĄCYCH GRUPĘ AZOKSY

Elżbieta MUSZALSKA, Renata BILEWICZ
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
Jan BIERNAT
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechnika Gdańska

Zsyntezowano i przebadano woltamperometrycznie kilka związków koronowych 13- i 20-członowych zawierających jedną lub dwie grupy azoksy oraz pierścienie benzenowe. Badania przeprowadzono technikami chronowoltamperometrii cyklicznej i normalnej polarografii pulsowej z użyciem statycznej elektrody rtęciowej. Parametry uzyskanych krzywych odniesiono do danych uzyskanych dla modelowego układu, jakim jest azoksybenzen. Z różnic potencjałów pików i fal redukcji wnioskowano o wpływie rozmiaru korony i podstawników w pierścieniu benzenowym na redukcję grupy azoksy.

S-6 P-68

WSPÓŁCZESNY STAN BADAŃ ENERGII PRZEJŚCIA
JONÓW Z WODY DO NITROBENZENU
I 1,2-DICHLOROETANUIwona PALESKA i Zbigniew KOCZOROWSKI
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Badania energii przejścia jonów z wody do rozpuszczalników organicznych mają znaczenie dla głębszego poznania i modelowania układów biologicznych, procesów ekstrakcji cieczowej, działania ciekłych elektrod jonoselektywnych i niektórych reakcji stosowanych w chemii organicznej.

Prezentowano zestawienie i dyskusję doświadczalnych i teoretycznych danych energii przejścia jonów z wody do nitrobenzenu i 1,2-dichloroetanu. Dane doświadczalne zaczerpnięto z wyników badań przeprowadzonych przez różnych autorów różnymi metodami, a dane teoretyczne z obliczeń modelowych Borna; Abrahama i Lisiego oraz Markina i Volkova.

S-6 P-69

POJEMNOŚCI WARSTWY PODWÓJNEJ ELEKTRODY
RODOWEJ W ROZTWORACH 1 N H_2SO_4 I 1 M KOHPiotr K. WRONA^{a)} i Andrzej LASIA^{b)}a) Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski,
Pasteura 1, 02-093 Warszawa, Polskab) Departement de chimie, Université de
Sherbrooke, Sherbrooke, Quebec, J1K 2R1,
Canada

Streszczenie

Zmierzone pojemności elektrody rodowej w wodnych roztworach 1 N H_2SO_4 i 1 M KOH w obszarze potencjałów bardziej dodatnich od potencjału wydzielania wodoru aż do potencjału wydzielania tlenu. Ten obszar potencjałów można podzielić na trzy części: (1) obszar przedpotencjałowego wydzielania wodoru (UPD), (2) wąski obszar warstwy podwójnej, oraz (3) obszar tworzenia warstwy tlenkowej. W obszarze (1) przedstawiono nową teorię przedpotencjałowego wydzielania wodoru na elektrodzie porowatej.

Wyniki otrzymane w obszarze bardziej dodatnich potencjałów opisano za pomocą układu zastępczego, w którym występują dwa równoległe połączone elementy stałofazowe (Constant Phase Elements (CPE)). Analiza otrzymanych elementów CPE pozwoliła na przypisanie jednemu z nich parametrów elektrody rodowej, a drugi ma cechy warstwy tlenku rodu.

S-6 P-70

BADANIA ADSORPCJI BUTANEDIOLI
NA SWOBODNEJ POWIERZCHNI WODYIrwin ZAGÓRSKA i Zbigniew KOCZOROWSKI
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Metodą kondensatora dynamicznego zmierzono zmiany potencjału powierzchniowego wodnych roztworów czterech izomerów butanedioli oraz różnice pomiędzy powierzchniowymi potencjałami butanedioli i czystej wody. Wykonane metodą pęcherzykową pomiary napięcia powierzchniowego umożliwiły wyznaczenie nadmiarów powierzchniowych oraz ustalenie zależności zmian potencjału powierzchniowego od liczby zaadsorbowanych cząsteczek. W oparciu o izotermę Frumkina określono parametry adsorpcji butanedioli.

S-6 P-71

BADANIA ELEKTROCHEMICZNE STAŁYCH STOPÓW
UKŁADU Tl_2Te-Cu_2Te Ewa ZALESKA, Zbigniew SZTUBA
Katedra i Zakład Chemii Analitycznej
Akademii Medycznej we Wrocławiu

Przeprowadzono badania elektrochemiczne serii stałych stopów Tl_2Te-Cu_2Te o ułamku molowym $0,05 \leq X_{Tl_2Te} \leq 0,90$ metodą pomiaru SEM ognii stężeńowych typu:

Tl ciekła elektroda odniesienia	-/-	0,58LiCl + 0,42KCl + 0,05TlCl stopione sole	/+/ $Tl_2Te_x -$ $-Cu_{2-x}Te_{1-x}$
			stała elektroda stopowa

Na podstawie otrzymanych wartości E i dE/dT dla przedziału temperatur: 633-893 K obliczono wartości cząstkowych molowych:

entalpii swobodnej ΔG_{Tl} , entropii ΔS_{Tl} i entalpii ΔH_{Tl} dla talu. Uważa się, że w układzie Tl_2Te-Cu_2Te tworzą się następujące związki trójskładnikowe: $Cu_2Tl_4Te_3$, $Cu_4Tl_2Te_3$ i Cu_6TlTe_3 .

S-6 P-72

WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE NIEKTÓRYCH ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH KOBALTU (III)

M. GROTOWSKA, W. WOJCIECHOWSKI,
E. ŻDANOWICZ
Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii
Pierwiastków Rzadkich, Politechnika Wrocł.
50-370 Wrocław

Badano właściwości elektryczne dwóch różnych związków kompleksowych kobaltu (III), o wzorach:
 $[(\text{NH}_3)_5\text{Co} \mu(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_4$ - I,
 $[(\text{NH}_3)_4\text{Co} \mu(\text{NH}_2\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ - II, w fazie stałej. Pomiarów elektrycznych przeprowadzono metodą TSB (Thermally Stimulated Discharge) dla kilku próbek polikrystalicznych (sprasowanych pod dużymi ciśnieniami) w zakresie temperatur między 150 - 300 K. Otrzymane wartości przewodnictwa właściwego σ zmieniały się od 10^{-7} do $10^{-14} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ w badanym zakresie temperatur. Z zależności $\ln \sigma = f(-1000/T)$ wyznaczono wartości energii aktywacji E_a , które wynosiły odpowiednio, 0,81 eV (I) i 0,68 eV (II). Celem niniejszej pracy było porównanie własności elektrycznych związków kompleksowych kobaltu, jedno- i dwurdzeniowych.

S-6 P-73

SIARCZKI METALI W WODNYCH ROZTWORACH SILNYCH REDUKTORÓW

Barbara KOŁODZIEJ, Zbigniew ADAMSKI
Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii
Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej

W pracy przedstawiono badania nad rozpuszczaniem siarczków naturalnych pirytu węglowego, sfalerytu z okolic Olkusza, jak i syntetycznych siarczków srebra miedzi i niklu w roztworach silnych reduktorów. Stosowano kwaśne roztwory chlorku tytanu(III) i chlorku chromu(II), których potencjały oksydacyjno-redukcyjne wynoszą odpowiednio:

$$E = 0.100 - 0.1182\text{pH} + 0.0591\lg[(\text{TiO}^{2+})/(\text{Ti}^{3+})]$$

$$E = -0.407 + 0.0591\lg[(\text{Cr}^{3+})/(\text{Cr}^{2+})]$$

Badano wpływ temperatury, stężenia kwasu, potencjału redoks roztworu na przebieg reakcji roztwarzania siarczków. Wykazano, że szybkość roztwarzania badanych siarczków jest nieporównywalnie większa niż szybkość ich roztwarzania w roztworach utleniaczy. Szczególnie jest to widoczne w reakcji rozpuszczania pirytów węglowych. W roztworach reduktorów nie zachodzi bowiem reakcja utleniania siarki siarczkowej do elementarnej. Zastosowanie roztworów reduktorów do rozpuszczania siarczków metali szlachetnych, Ag_2S , Cu_2S , pozwala na uzyskanie dwóch efektów w jednym procesie: pozbycia się siarki siarczkowej i wydzielenie srebra lub miedzi w postaci metalicznej. Czystość i wielkość ziaren uzyskanego srebra i miedzi określono na podstawie analizy metalograficznej, skaningowej i rentgenowskiej.

S-6 P-74

ZASTOSOWANIE ELEKTROCHEMICZNEGO MIERNIKA UNIWERSALNEGO EMU DO OZNACZANIA METALI CIĘŻKICH

Ryszard RADOMSKI, Maria RADOMSKA,
Michał DANKOWSKI, Krystyna SZAJOWSKA,
Zdzisław WISIAŁSKI
Instytut Chemii Organicznej i Fizycznej,
Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław

Zaprezentowano skonstruowany i wykonany w naszym Instytucie elektrochemiczny miernik uniwersalny EMU. Porównano granice oznaczalności, błąd pomiarowy i wzajemne wpływy przy oznaczaniu stężeń jonów metali (ołowiu, kadmu, cynku i miedzi) w roztworach wodnych metodami polarografii stało- i zmiennoprądowej, strippingu woltamperometrycznego i potencjometrycznego na grafitowych oraz stacjonarnych elektrodach rtęciowych. Podano możliwe zastosowania tych metod w laboratoriach ochrony środowiska. Zaproponowano procedurę doboru optymalnych parametrów podczas pomiarów wykonywanych elektrochemicznym miernikiem uniwersalnym EMU. Podano przykłady zastosowania takich metod numerycznych jak filtry cyfrowe i dekonwolucja pasm do poprawy dokładności i granicy oznaczalności w wymienionych pomiarach.

S-6 P-75

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE ROZTWORÓW TLENKU MIEDZI (I) W CIEKŁYCH KRZEMIANACH

Bożena ZIÓŁEK
Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii
Pierwiastków Rzadkich,
Politechnika Wrocławska

Wyznaczono doświadczalnie wartości przewodnictwa elektrycznego ciekłych mieszanin $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Cu}_2\text{O}$ oraz $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Cu}_2\text{O}$ w zależności od składu stopu i temperatury. Porównano przebieg izoterm przewodnictwa jego energii aktywacji z przebiegiem izoterm lepkości w podobnych stopach. Zebrano dane dotyczące dyfuzji niektórych jonów w badanych stopach tlenkowych. Dyskusja nad przebiegiem właściwości transportu w badanych układach tlenkowych świadczy o kationowym charakterze przenoszenia ładunku.

Wyznaczono aktywność tlenku miedzi (I) w ciekłym $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ w zależności od temperatury i stężenia tego tlenku. Duże wartości współczynnika aktywności tlenku miedzi (I), rosnące ze wzrostem jego stężenia w stopie tlenkowym odzwierciedlają tendencję układu do podziału na 2 niemieszające się fazy ciekłe: krzemianową i bogatą w Cu_2O .

S-6 P-76

ADSORPCJA BENZYLIDENOACETONU NA KROPELWEJ ELEKTRODZIE RTĘCIOWEJ

Kazimierz MĄDRY, Andrzej DARKOWSKI
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

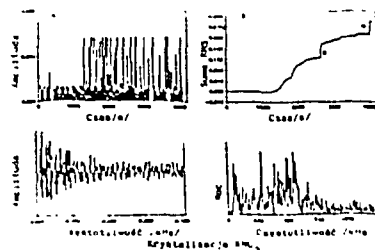
Prezentowana praca stanowi kontynuację badań mechanizmu elektrokryształizacji warstw cyny z roztworów siarczanych w obecności dodatków wyblyszających. Przeprowadzone próby pozwoliły stwierdzić, że spośród stosowanych związków, jedynie benzylidenoaceton (BA) ulega redukcji w zakresie potencjałów osadzania cyny. W badaniach polarograficznych stwierdzono występowanie fali adsorpcyjnej, której wysokość pozwoliła ilościowo oznaczyć wielkość adsorpcji produktu redukcji elektrodowej BA. Okazało się przy tym, że począwszy od stopnia zapełnienia powierzchni $\theta = 0,5$ w sposób skokowy zmieniają się współczynniki izotermi adsorpcji, co można interpretować dwójako: albo decydują tutaj względy geometryczne, albo przy tym pokryciu powierzchni rozpoczyna się reakcja między zaadsorbowanymi cząsteczkami produktu redukcji BA. Stwierdzono również, że wprowadzenie do roztworu drugiego związku - rokafeolu, powoduje zanik fal adsorpcyjnych przez jedną cząsteczkę BA. Wydaje się to świadczyć o tym, że zachodzi reakcja między rokafeolem i produktem pośrednim redukcji BA.

S-6 P-77

ANALIZA SYGNAŁÓW EMISJI AKUSTYCZNEJ PROCESÓW FIZYKOCHEMICZNYCH

J. RZESZOTARSKA, M. PODSIADŁA,
J. RANACHOWSKI
Wydział Chemii, UW

Prezentowana jest metoda emisji akustycznej (EA) do badania dynamiki procesów fizykochemicznych w zakresie wysokich częstotliwości do 1.2 MHz. Głównymi źródłami sygnałów emisji akustycznej w reakcjach chemicznych są przejścia fazowe, wydzielanie gazu, deformacje strukturalne. Przedstawiany układ pomiarowy pozwala na odseparowanie od szumów, magazynowanie i klasyfikację rzeczywistych sygnałów emisji akustycznej o amplitudzie nieco większej od napięcia progowego. Korelacja podstawowych parametrów sygnału EA z parametrami spektralnymi w funkcji temperatury pozwala na ukonkretnienie źródeł EA procesów indukowanych termicznie.



Kryształizacja KNO_3

SEKCJA VII
FORUM MŁODYCH

SEKCJA 7
FORUM MŁODYCH

Przewodniczący: Agnieszka SZKILADŹ
Sekretarz: Bożena BRZOZOWSKA
Miejsce obrad sekcji: Kolegium języka angielskiego ul. Liniarskiego 3

Czwartek 10 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa - przewodniczący: Prof. dr hab. J. JANIKOWA

10⁰⁰ Otwarcie obrad

10³⁰ - 11³⁰ Sesja plakatowa Kolegium języka angielskiego ul. Liniarskiego 3 sala kinowa nr 11

11³⁰ - 12⁰⁰ - Przerwa kawowa

12 ⁰⁰ - 12 ¹⁵	K1-P1	T.RADOMSKI, R.DOBRZENIECKA Sulfonylomoczniki - nowa klasa herbicydów
12 ¹⁵ - 12 ³⁰	K2-P2	B.BADEK, T.BĄK, R.GAWINECKI, D.RASAŁA Sole 4-(R-fenilo) -2,6-difenylopiryliowe i ich produkty reakcji z aminami.
12 ³⁰ - 12 ⁴⁵	K3-P3	J.WODONOS Próby otrzymywania hydroksyalkilowych pochodnych melaniny z melaniny i oksiranów.
12 ⁴⁵ - 13 ⁰⁰	K4-P4	A.SZKILADŹ, S.WITKOWSKI Badanie reakcji nitrowania i bromowania octanu α -tokoferolu oraz związków modelowych.
13 ⁰⁰ - 13 ¹⁵	K5-P5	W.MŁODAWSKA, E.OPOZDA Reakcje acylowania kompleksów [tetraaza[14]annuleno]niklu(II).
13 ¹⁵ - 13 ³⁰	K6-P6	J.KUCHARSKA, E.ROKASZEWSKI Izolacja kwasu chenodeoksycholowego z żółci ptasiej.

Sesja popołudniowa

15 ⁰⁰ - 15 ¹⁵	K7-P7	A.MAGNUSZEWSKA Bioamperometryczne wstrzykowo-przepływowe oznaczanie chlorowodorku promazyny.
15 ¹⁵ - 15 ³⁰	K8-P8	J.JAKUBIAK, M.NOWAKOWSKA Wypełnianie spękań pierwotnych malowideł sztalugowych metodą elektroforetyczną.
15 ³⁰ - 15 ⁴⁵	K9-P9	L.POLEWCZYŃSKA, S.POLASZEWSKA, T.SZYMAŃSKI, E.SZŁYK Badania stanu czystości wód Jezior Komurzyno w Ostrowitem woj. toruńskie
15 ⁴⁵ - 16 ⁰⁰	K10-P10	B.KĘCZKOWSKA, J.KULIG, B.BARSZCZ Nowy sposób buforowania pehametru.
16 ⁰⁰ - 16 ¹⁵	K11-P11	B.PACEWSKA, A.KLEPAŃSKA, Z.WENDA Program kolektory - analiza ścieków w głównych kolektorach MZRiP w Płocku.

16 ¹⁵ - 16 ³⁰	K12-P12	T.JARECKA, A.NOWAK Badania nad produkcją wysokooktanowych komponentów benzyn bezołowiowych w obecności nowego katalizatora "Ftałosorb".
16 ³⁰ - 16 ⁴⁵	K13-P13	P.GIŻYŃSKI, R.SZUL Dobór zintegrowanych wskaźników oceny efektywności procesu pirolizy w warunkach MZRIP.
16 ⁴⁵ - 17 ⁰⁰	K14-P14	J.PŁOCENIAK, M.PETZEL Analiza możliwości wykorzystania niektórych strumieni pirogazu jako nawrotów surowcowych.
17 ⁰⁰ - 17 ¹⁵	K15-P15	R.RUDZKA, L.DĄBEK Modyfikacja węgla aktywnego otrzymanego na bazie trocin.
17 ¹⁵ - 17 ³⁰	K16-P16	M.MALINOWSKA, M.REPELEWICZ Modyfikacja węgla aktywnego o symbolu N.
17 ³⁰ - 17 ⁴⁵	K17-P17	M.KURDZIEL Letnia szkoła chemii środowiska w UMEA, Szwecja.

Piątek 11 września 1992 roku

10⁰⁰ - 13³⁰ Dyskusja panelowa

Moderator dyskusji: Prof. dr hab. Jerzy JANIK

Główni dyskutanci: doc dr Jerzy HUBERT, dr Jan KRAWCZYK

Matematyczne modele procesów społecznych. Czy oscylacyjne reakcje chemiczne mają jakiś związek z procesami społecznymi?

15⁰⁰ - 16⁰⁰

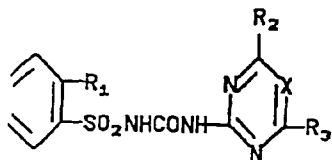
Prezentacja plakatów w Domu Technika ul. Marii SKŁODOWSKIEJ-CURIE 2

S-7 P-1

SULFONYLOMOCZNIKI - NOWA KLASA
HERBICYDÓW

Tycjan RADOMSKI, Regina DOBRZENIECKA
Politechnika Szczecińska

Sulfonylomoczniki stanowią nową grupę herbicydów wprowadzonych na rynek w ostatnim dziesięcioleciu. Wykazują one nadzwyczajną aktywność zarówno podczas stosowania przed- jak i powoschodowego. Budowę herbicydów sulfonylomocznikowych przedstawia następujący wzór:



Podstawnikami R_1 , R_2 i R_3 najczęściej są: R_1 - Cl, COOH, CO_2CH_3 ; R_2 i R_3 - CH_3 , OCH_3 oraz X - C, N. Pierwszym związkiem zastosowanym w praktyce był chłorsulfuron ($R_1 = \text{Cl}$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{OCH}_3$, X = N), aktywny składnik preparatu o nazwie Glean (Du Pont). Stosuje się go w uprawach zbóż. Dawki chłorsulfuronu wahają się od 5-30 g/ha w zależności od rodzaju chwastu i typu gleby. Obecnie na rynku znajduje się kilkadziesiąt preparatów sulfonylomocznikowych. Niskie dawki aplikacyjne na hektar powierzchni, niska toksyczność w stosunku do ssaków oraz szybki rozpad w glebie tych związków czynią je atrakcyjnymi z punktu widzenia środowiska naturalnego.

W naszym laboratorium podjęliśmy próby syntezy nowych sulfonylomoczników, polegające na modyfikacji cząsteczki tych związków przez wprowadzenie układu piroolidyny i guanidyny do fragmentu heterocyklicznego.

S-7 P-3

PRÓBY OTRZYMYWANIA HYDROKSYALKILOWYCH
POCHODNYCH MELAMINY Z MELAMINY
I OKSIRANÓW

Jolanta WODONOS
stud. III roku Wydziału Chemicznego
Politechniki Rzeszowskiej

Hydroksyalkilowe pochodne melaminy powstają jako produkty pośrednie podczas otrzymywania polieteroli s-triazynowych z melaminą i oksiranów. Na skalę laboratoryjną otrzymuje się je w reakcjach chlorku cyjanurowego z odpowiednimi aminoalkoholami (np. z etanolo- lub propanoloaminą). W niniejszej pracy podjęto próby otrzymania tych związków z melaminą i oksiranów przy stosunku molowym reagentów 1:1 - 1:6. Reakcje prowadzone w środowisku sulfotlenku dimetylu w zakresie temperatury 40-70°C w obecności wodorotlenku tetrabutylamoniowego jako katalizatora. Skład mieszanin poreakcyjnych analizowano metodami chemicznymi i spektroskopowymi.

Praca wykonana pod kierunkiem dr. inż. Jacka Lubczaka.

S-7 P-2

SOLE 4-(R-FENYLO)-2,6-DIFENYLOPIRYLIOWE I ICH
PRODUKTY REAKCJI Z AMINAMI

Bogumiła BADEK, Tomasz BĄK,
Ryszard GAWINECKI, Danuta RASAŁA
Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna
25-020 Kielce

4-Arylopirydyny są związkami trudno osiągalnymi, dlatego podjęto próbę znalezienia ogólnej metody ich syntezy. Wstępnie otrzymano sole 4-(R-fenilo)-2,6-difenylopiryliowe w wyniku kondensacji podstawionych benzaldehydów z acetofenonem w obecności kwasu nadchlorowego.

Nadchlorany piryliowe w reakcji z amoniakiem dają odpowiednie 4-arylo-2,6-difenylopirydyny. Wydajności reakcji są wysokie i tylko nieznacznie zależą od podstawnika ($R = \text{H}$, o-Cl, m-Cl, m- NO_2 , p-Me, p-OMe, p-NMe₂, p-CF₃, p-Cl, p-Br, p- NO_2 , p- CO_2Me).

4-(R-fenilo)-2,6-difenylopirydyny można też otrzymać z lepszą wydajnością, tzn. ok. 70%, w wyniku jednoetapowej kondensacji podstawionych benzaldehydów z acetofenonem w obecności octanu amonu w lodowatym kwasie octowym. W reakcji soli piryliowych z metyloaminą otrzymano nadchlorany 4-(R-fenilo)-2,6-difenylo-1-metylopirydyniowe.

Analiza elementarna oraz widma $^1\text{H-NMR}$ i $^{13}\text{C-NMR}$ potwierdzają budowę otrzymanych związków.

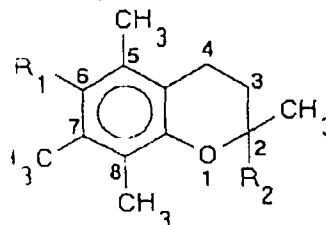
S-7 P-4

BADANIE REAKCJI NITROWANIA I BROMOWANIA
OCTANU α -TOKOFEROLU ORAZ ZWIĄZKÓW
MODELOWYCH

Agnieszka SZKŁADŹ, Stanisław WITKOWSKI
Instytut Chemii, Uniwersytet Warszawski,
Filia w Białymstoku

Witamina E pełni ważne funkcje w procesach komórkowych głównie jako antyutleniacz chroniący przed tworzeniem się produktów nieenzymatycznego utleniania lipidów. Mechanizm działania witaminy E nie został dotychczas dokładnie poznany.

W poszukiwaniach nowych analogów witaminy E podano octan α -tokoferolu (1) oraz związki modelowe: 6-acetoksy-2,2,5,7,8-pentametylochroman (2) i 2,2,5,7,8-pentametylochroman (3) reakcjom nitrowania (HNO_3 , CH_3COOH) oraz bromowania (NBS, CCl_4).



- 1: $R_1 = \text{AcO}$ $R_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$
2: $R_1 = \text{AcO}$ $R_2 = \text{CH}_3$
3: $R_1 = \text{H}$ $R_2 = \text{CH}_3$

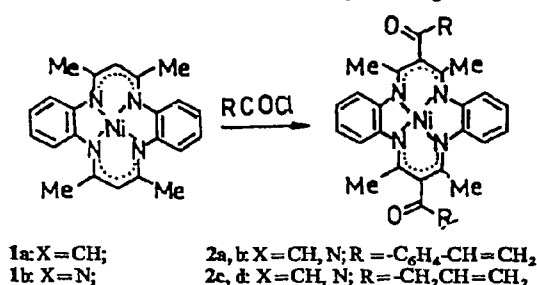
Stwierdzono wpływ grupy OH (octan) w pozycji C-6 na reaktywność grupy metylowej przy C-5 oraz grupy metylowej C-4.

S-7 P-5

REAKCJE ACYLOWANIA KOMPLEKSÓW
[TETRAAZA[14]ANNULENO]NIKLU(II)

Wioletta MŁODAWSKA, Ewa OPOZDA
Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna
25-020 Kielce

Celem pracy była synteza nowych kompleksów tetraaza[14]annulenu zawierających grupy 4-winylofenylowe lub allylowe umożliwiających poprzez reakcję polimeryzacji otrzymanie „matrycy” z udziałem kompleksów makrocyclicznych. Badania obejmowały syntezę związków 1a,b oraz opracowanie warunków acylowania tych kompleksów przy użyciu chlorków kwasu 4-winylobenzoesowego oraz winylooctowego.



S-7 P-6

IZOLACJA KWASU CHENODEOKSYCHOLOWEGO
Z ŻÓŁCI PTASIEJ

Joanna KUCHARSKA*, Edward ROKASZEWSKI
Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny,
Politechnika Rzeszowska, 35-959 Rzeszów

Hydroksypochodne kwasu cholanowego C₂₃H₃₉COOH stanowią surowce do syntezy leków, w tym hormonów. W postaci związanej, jako tzw. koniugaty z glicyną H₂N-CH₂-COOH lub tauryną H₂N-CH₂CH₂-SO₃H, występują one w żółci zwierzęcej. Z dwuwodorotlenowych pochodnych kwasu cholanowego duże znaczenie posiadają: kwas chenodeoksycholowy - 3α,7α-dihydroksy-5β-cholanowy i jego izomer - kwas ursodeoksycholowy - 3α,7β-dihydroksy-5β-cholanowy. Stosuje się je jako leki do rozpuszczania kamieni żółciowych. Kwas cheno stanowi główny składnik żółci ptasiej. Z 23 gęsiich woreczków żółciowych otrzymano 70 cm³ świeżej żółci. Oznaczono suchą pozostałość (21.7% wag). Wykonano analizę elementarną i widma 1H-NMR suchej pozostałości - oceniono udział koniugatów taurynowych kwasu cheno-. W wyniku zasadowej hydrolizy dwulfazowej (butanol - woda - NaOH) składników żółci, kolejnej ekstrakcji niskopolarnych zanieczyszczeń toluenem i ekstrakcji kwasu cheno- octanem etylu, otrzymano 2.57 g surowego kwasu o t.t. = 133 - 149°C. Po krystalizacji z acetonitrylu (40 ml) otrzymano 220 g kwasu w formie krystalograficznej o t.t. = 141 - 142°C.

* studentka III - go roku studiów.

S-7 P-7

BIAMPEROMETRYCZNE
WSTRZYKOWO-PRZEPŁYWOWE OZNACZANIE
CHLOROWODORKU PROMAZYNY

Beata MAGNUSZEWSKA
Instytut Chemii Filii Uniwersytetu Warszawskiego
w Białymstoku

Przeprowadzono badania dotyczące wykorzystania detekcji biamperometrycznej do wstrzykowo-przepływowego (FIA) oznaczania promazyiny (lek z grupy pochodnych fenotiazyny, stosowanych w leczeniu zaburzeń psychicznych). W opracowanym wstrzykowym układzie pomiarowym wykorzystano reakcję utleniania promazyiny przez sześciocyjanożelazian(III) potasu w środowisku kwaśnym. Tworzący się, w wyniku tej reakcji, jon sześciocyjanożelazianowy(III) sprawia, że pojawia się odwracalna para redoks Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻. W układzie dwóch, spolaryzowanych napięciem 100 mV, platynowych elektrod zaczyna płynąć prąd liniowo zależny od stężenia wytworzonego jonu Fe(CN)₆⁴⁻, wskutek czego pojawia się pik o wysokości proporcjonalnej do stężenia promazyiny we wstrzykiwanej próbce. Opracowana metoda pozwala na oznaczenie promazyiny w zakresie od 5 do 200 mg/l z precyzją około 1%. Maksymalną częstotliwość wykonywania analiz oszacowano na 40 próbek w ciągu godziny. Określono wpływ na wyniki analiz substancji najczęściej występujących w lekach obok promazyiny. Metodę zastosowano do oznaczania promazyiny w preparatach farmaceutycznych.

S-7 P-8

WYPEŁNIANIE SPEKAŃ PIERWOTNYCH
MALOWIDEŁ SZTALUGOWYCH METODĄ
ELEKTROFORETYCZNĄ

Julita JAKUBIAK, Maria NOWAKOWSKA
Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii,
Ingardena 3, 30-060 Kraków

Niniejsza praca prezentuje wyniki badań nad opracowaniem nowej metody naprawy spekań pierwotnych malowideł sztalugowych. Każde malowidło od strony technologicznej, ma budowę warstwową, na którą w uproszczeniu składają się: podobrazie (np. płótno), zaprawa (np. kredowo - klejowa), warstwa farb i werniks. Spekania pierwotne są obok sproszkowania i ubytków rodzajem uszkodzeń obejmujących grunt malowidła. Pochodzenie obrazu, jego wiek mają również wpływ na różnorodność arabesk spekań.

Proponowana metoda naprawy polega na elektroforetycznym wprowadzeniu cząstek zaprawy kredowej do wnętrza krakelurów przy pomocy specjalnie skonstruowanego układu elektrod. Podstawą fizykochemiczną tej metody jest większa penetracja cząstek kredy pod wpływem stałego pola elektrycznego do wnętrza spekań. Dodatkową zaletą tej metody jest lokalne osuszenie elektroosmotyczne, a nie na skutek działania temperatury. Porównanie zdjęć rentgenowskich modelowych krakelurów wypełnionych elektroforetycznie i mechanicznie wykazało znacznie większą jednorodność i gęstość, a zatem lepszą teksturę zaprawy wypełnionej elektroforetycznie. Z badań kinetyki procesu osadzania sedymentacyjnego i elektroforetycznego także można wnioskować o wyższej jakości metody elektroforetycznej. Wykazano ponadto, że twardość powłok naniesionych elektroforetycznie jest większa od uzyskanych metodami klasycznymi.

S-7 P-9

BADANIA STANU CZYSTOŚCI WÓD JEZIORA
KOMURZNO W OSTROWITEM WOJ. TORUŃSKIE

Iwona POLEWCZYŃSKA, Sylwia POLASZEWSKA,
Tomasz SZYMANSKI-SKŃCH, Edward SZŁYK
Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
Instytut Chemii, 87-100 Toruń

Celem podjętych badań było określenie stanu czynności oraz wpływ pracy aeratora mechanicznego na poprawę jakości wód jeziora.

Jezioro Komuržno narażone jest na ciągłą degradację ściekami z pobliskiej mleczarni odprowadzającej ścieki oczyszczone. Badania prowadzono przy wyłączonym oraz włączonym aeratorze. Oznaczano zawartość tlenu w pobliżu aeratora oraz ok. 50 m od niego. Zawartość tlenu badano do izobaty 9 m. Obliczono procent nasycenia tlenem badanych próbek.

Wyniki badań wykazują widoczny wpływ pracy aeratora na zawartość tlenu w wodzie. W punkcie przy aeratorze nastąpiło natychmiastowe wymieszanie wody i spadek zawartości tlenu prawie do zera. Przez cały okres badań nie zaobserwowano przyrostu tlenu w tym punkcie pomiaru. W drugim punkcie pomiaru zmiany były znacznie wolniejsze ale pojawiła się tendencja do podnoszenia warstwy beztlenowej ku powierzchni wody co po dłuższym czasie powinno doprowadzić do napowietrzania warstw przydennych w sposób naturalny. Wynika stąd wniosek o koniecznym długotrwałym natlenianiu wody jeziora Komuržno. Aby rekultywacja była efektywna konieczna jest ścisła kontrola pracy oczyszczalni ścieków, ponieważ mogą one ponownie zdegradować jezioro.

S-7 P-11

PROGRAM KOLEKTORY - ANALIZA ŚCIEKÓW
W GŁÓWNYM KOLEKTORZE MZRIP W PŁOCKU

Barbara PACEWSKA, Anna KLEPAŃSKA,
Zbigniew WENDA
Instytut Chemii, Wydział Budownictwa
i Maszyn Rolniczych, Politechnika Warszawska, Płock

Program KOLEKTORY został napisany w języku Turbo Pascal 5.5 z wykorzystaniem pakietu Turbo Baza na komputery kompatybilne z IBM PC. Program KOLEKTORY podaje opis głównych kolektorów ściekowych w Mazowieckich Zakładach Rafineryjnych i Petrochemicznych w Płocku pod kątem analizy ścieków wykonywanych dla tych kolektorów (dla analizowanych w ściekach: siarczków, fenoli, zawiesin, chemicznego zapotrzebowania tlenu, produktów naftowych). Program KOLEKTORY pozwala na zapis wyników analiz prowadzonych w laboratoriach ruchowych dla każdego dnia dla trzech zmian. Program KOLEKTORY pozwala na przegląd wyników analiz z dowolnego dnia, przegląd wyników analiz dowolnego zanieczyszczenia w wybranym dniu.

Program KOLEKTORY pozwala na poprawienie lub usunięcie zapisanych wyników. Wyniki zapisuje do plików o odpowiednich nazwach (styczeń, luty itd.).

S-7 P-10

NOWY SPOSÓB BUFOROWANIA PEHAMETRU

BKECZKOWSKA, J. KULIG, B. BARSZCZ
Instytut Chemii WSP, Kielce

Komisja IUPAC zaleciła nowy, standardowy sposób buforowania pehametru, nie na aktywność, lecz na stężenia jonów hydroniowych; polega on na analizie zależności $E=f(\text{pH})$ w trakcie potencjometrycznego miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą (mocnej zasady mocnym kwasem). Wartości pH oblicza się na podstawie analitycznych stężeń jonów hydroniowych w roztworze. Wielkość mierzonego potencjału układu, E , związana jest z wartością pH zależnością $E=A-B \times \text{pH}$; tak więc buforowanie sprowadza się do każdorazowego wyznaczenia parametrów A i B , które służą do obliczania stężenia jonów hydroniowych.

W celu zweryfikowania nowego sposobu buforowania wyznaczono stałe protonacji glicyny ($\log \beta_1 = 9.67$; $\log \beta_2 = 12.03$) uzyskując dobrą zgodność z wartościami otrzymanymi w innych laboratoriach testujących tę metodę.

S-7 P-12

BADANIA NAD PRODUKCJĄ
WYSOKOOKTANOWYCH KOMPONENTÓW BENZYN
BEZOŁOWIOWYCH W OBECNOŚCI NOWEGO
KATALIZATORA „FTALOORB”

T. JARECKA; A. NOWAK
Instytut Chemii i Ośrodka Naukowo-Dydaktycznego
Politechniki Warszawskiej w Płocku

Sytuacja ekologiczna - zatrucie człowieka i otaczającego go środowiska związkami ołowiu i toksycznymi tlenkami azotu i węgla, groźba efektu cieplarnianego i zwiększającego się stężenia ozonu przy powierzchni Ziemi w troposferze - zmusza do zwiększenia tempa badań na syntezę wysokooktanowych komponentów paliw.

Podstawowymi składnikami benzyn silnikowych nowej generacji - bezołowiowych o zawartości tlenu 2% i organicznej zawartości aromatów - są obecnie estry alkilowe.

Synteza estru etylowo-test-butylowego (ETB) w obecności nowego katalizatora „Ftałosorb” pozwala:

- zwiększyć bazę paliwową z wykorzystaniem surowca niepetrochemicznego,
- otrzymać wysokooktanowy komponent benzyn nietoksyczny, dobrze mieszający się z benzyną o wysokiej prężności par i liczbie oktanowej $L.O=118$, wyższej niż w przypadku estru metyloowo-test-butylowego,
- w procesie bezodpadowym dzięki wysokiej selektywności nowego katalizatora - termostabilnego sulfonationitu na nośniku nieorganicznym.

S-7 P-13**DOBÓR ZINTEGROWANYCH WSKAŹNIKÓW OCENY
EFEKTYWNOŚCI PROCESU PIROLIZY
W WARUNKACH MZRiP**

Piotr GIŻYŃSKI i Ryszard SZUL
*Politechnika Warszawska, WBiMR w Płocku
Instytut Chemii*

W sytuacji, gdy coraz większą rolę przy ocenie wartości produkcji odgrywają zmienne relacje cenowe między nakładami a uzyskami, celowym staje się poszukiwanie tych zależności w postaci zintegrowanych wskaźników oceny.

W pracy dyplomowej pt. „Analiza możliwości wykorzystania zintegrowanych wskaźników oceny efektywności procesu do optymalizacji procesu pirolizy” podjęto próbę analizy prawidłowości stosowanych ocen opłacalności procesu chemicznego, na przykładzie procesu pirolizy w MZKiP. Warto uświadomić sobie, że przy takiej skali produkcji jaka występuje w MZRiP, nawet niewielkie procentowo zmiany ilościowego, bądź jakościowego efektu procesu pirolizy, przynieść mogą bardzo duży efekt ekonomiczny.

Badania doświadczalne oceny produkcji w innych niż normalne warunkach pracy instalacji obejmują analizę porównawczą wyników pracy instalacji przy prowadzeniu procesu wg. założeń projektowych i w zoptymalizowanych warunkach uwzględniających realne możliwości techniczne instalacji. Przy optymalizacji procesu odstąpiono właśnie od standardowych mierników ilościowych zastępując je miernikami ekonomicznymi.

S-7 P-15**MODYFIKACJA WĘGLA AKTYWNEGO
OTRZYMANEGO NA BAZIE TROCIN**

Renata RUDZKA, Lidia DĄBEK
Instytut Chemii WSP w Kielcach

W pracy podjęto badania nad modyfikacją węgla aktywnego, otrzymanego na bazie trocin, depozytem węglowym pochodzącym z rozkładu różnych substancji organicznych. Otrzymano trzy serie węgla aktywnych zmodyfikowanych. Określono wpływ rodzaju wyjściowej substancji organicznej oraz ilości naniesionego depozytu węglowego na wybrane parametry struktury porowatej i odporność mechaniczną zmodyfikowanych węgla aktywnych.

S-7 P-14**ANALIZA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA
NIEKTÓRYCH STRUMIENI PIROGAZU JAKO
NAWROTÓW SUROWCOWYCH**

Jarosław PŁÓCIENIAK i Małgorzata PETZEL
*Politechnika Warszawska, WBiMR w Płocku,
Instytut Chemii*

W pracy dyplomowej pt. „Próba optymalizacji procesu pirolizy w sytuacji nawrotów surowcowych” przeanalizowano możliwości zwiększenia wydajności etylenu i propylenu w procesie poprzez stosowanie nawrotów surowcowych. Wobec mocy przerobowej instalacji pirolizy, podniesienie wydajności etylenu i propylenu nawet o ułamek procentu, stanowi znaczący uzysk.

Do ponownej przeróbki w procesie mogą być zawracane jedynie węglowodory parafinowe - węglowodory olefinowe nie mogą być nawracane ze względu na proces koksowania. Bezpośrednio do ponownej przeróbki, z instalacji pirolizy i z instalacji rozdzielania gazów, skierować można etan i propan. Oprócz etanu i propanu, można dodatkowo przyjmować jako nawroty zewnętrzne węglowodory C5, gaz z depentanizera, nieprzerobiony strumień z IFP, C5 i C9+ z IFP.

W badaniach wybrano jako nawrót surowcowy strumień etanu i propanu, przyjmując, iż strumień ten może stanowić najbardziej efektywne źródło etylenu i propylenu w procesie. Część doświadczalna obejmowała komputerową symulację procesu pirolizy, uwzględniającą techniczne możliwości przerobu instalacji. Do optymalizacji parametrów wykorzystano metodą simpleksów Nedlera.

S-7 P-16**MODYFIKACJA WĘGLA AKTYWNEGO O SYMBOLU N**

Małgorzata MALINOWSKA i Marta REPELEWICZ
Instytut Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Kielcach

Węgiel aktywny o symbolu N modyfikowano depozytem węglowym pochodzącym z rozkładu n-butanolu. Pirolizę butanolu prowadzono w 783 K w obecności azotu.

Dla otrzymanych próbek węgla wykonano badania dotyczące ich struktury porowatej, odporności mechanicznej na ścieranie oraz oznaczono stężenie powierzchniowych, kwasowych grup funkcyjnych (grupy karboksylowe, karbonylowe, laktonowe i fenolowe).

Parametry charakteryzujące strukturę porowatą takie jak: powierzchnia właściwa czy objętość porów, maleją ze wzrostem ilości naniesionego depozytu węglowego, natomiast odporność mechaniczna na ścieranie rośnie. Stężenia kwasowych grup powierzchniowych rosną ze wzrostem ilości naniesionego węgla, dla grup: karboksylowej i karbonylowej, obserwuje się stosunkowo duży ich wzrost.

S-7 P-17

LĘTNIA SZKOŁA CHEMII ŚRODOWISKA W UMEÅ
SZWECJA

Magdalena KURDZIEL

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Latem 1991 r. został zorganizowany w Szwecji przez Uniwersytet w Umeå cykl kursów dla nauczycieli akademickich i studentów wyższych uczelni krajów Europy Wschodniej. Tematyka zajęć obejmowała trzy równolegle prowadzone kursy przedmiotowe: chemia środowiska, ekonomia i demokracja polityczna. Uczestnicy pierwszego z kursów wysłuchali cyklu wykładów poświęconych chemii i ochronie środowiska w Szwecji i metodami ich rozwiązywania oraz zwiedzili szereg zakładów przemysłowych i laboratoriów analitycznych.

Poza charakterem szkoleniowym, spotkanie w Szwecji ludzi zajmujących się rozwiązywaniem problemów ekologicznych w krajach Europy Wschodniej, umożliwiło im zapoznanie się z wzrocowymi rozwiązaniami proekologicznymi i zwróciło uwagę na konieczność międzynarodowej współpracy w tej dziedzinie.

SEKCJA VIII

DYDAKTYKA I HISTORIA CHEMII

SEKCJA 8

DYDAKTYKA I HISTORIA CHEMII

Przewodniczący: Prof. dr hab. Andrzej BUREWICZ

Sekretarz: dr Włodzisław BERGANDY
dr Walentyna GRYC

Miejsce obrad sekcji: kolegium języka angielskiego, ul. Liniarskiego 3

Czwartek 10 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa - HISTORIA CHEMII

Przewodniczący sekcji: Prof. dr hab. Roman MIERZECKI

Przewodniczący sesji: Doc. dr hab. Romuald PIOSIK

Referaty sekcyjne

10 ⁰⁰ - 10 ¹⁵	R- 1	KZIEBORAK 70-lecie Chemicznego Instytutu Badawczego.
10 ³⁰ - 11 ⁰⁰	R- 2	R.MIERZECKI Rola Mariana Smoluchowskiego w ugruntowaniu poglądu o korpuskularnej teksturze materii (w 75-lecie śmierci M.Smoluchowskiego).
11 ⁰⁰ - 11 ³⁰	R- 3	R.SOŁONIEWICZ Działalność katedr chemii nieorganicznej uczelni polskich w okresie między- wojennym.
11 ³⁰ - 12 ⁰⁰	R- 4	W.BERGANDY Józef Rogaliński i nauczanie chemii w końcu XVIII wieku w Poznaniu.
12 ⁰⁰ - 12 ³⁰	R- 5	H.LICHOCKA Chemiczne poszukiwania leków naturalnych. Z dziejów chemii organicznej w Polsce w pierwszej połowie XIX wieku.
12 ³⁰ - 13 ⁰⁰	R- 6	R.MIERZECKI Historyczny rozwój pojęcia entropii.

Sesja popołudniowa - DYDAKTYKA CHEMII W SZKOLE WYŻSZEJ

Przewodniczący: Prof. dr hab. Andrzej BUREWICZ

15⁰⁰ Otwarcie obrad

15 ¹⁵ - 15 ⁴⁵	R- 7	ZMATYSIKOWA Początki dydaktyki chemii i perspektywy jej rozwoju.
15 ⁴⁵ - 16 ⁰⁰	K- 1	J.BEDNORZ Metodyka nauczania przedmiotu "Równowagi jonowe w wodnych roztworach elektrolitów".
16 ⁰⁰ - 16 ¹⁵	K- 2	M.FRĄCZAK, M.KRYSIAK Oscylacja pH w układzie: KJ_3 - Na_2SO_3 - $Na_2S_2O_3$ - H_2SO_4
16 ¹⁵ - 16 ³⁰	K- 3	A.BDEVRIES Programy komputerowe do nauczania chemii analitycznej.
16 ³⁰ - 17 ⁰⁰		Przerwa

Sesja plakatowa

Miejsce sekcji plakatowej: Dom Technika, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 2

17⁰⁰ - 18⁰⁰ Otwarcie sesji plakatowej

- P- 1 **BKOŹBIAŁ, M.MAŚLANKIEWICZ**
Aktywizujące formy przekazywania wiedzy chemicznej dla studentów kierunków biologicznych.
- P- 2 **BKOŹBIAŁ, M.MAŚLANKIEWICZ**
Przydatność wiedzy chemicznej na studiach biologicznych.
- P- 3 **J.LUBCZAK, R.LUBCZAK,**
Przewidywanie kierunku addycji elektrofilowej metodą analizy efektów przesunięć elektronowych i trwałości indywiduów chemicznych.
- P- 4 **J.PENAR, A.PERSONA, A.STAWIŃSKI**
Komputerowy zestaw programów na studencką pracownię specjalistyczną elektrochemii. Wirująca elektroda dysk-pierścieni.
- P- 5 **A.GALSKA-KRAJEWSKA, W.SZELĄGOWSKA**
Studia chemiczne a przygotowanie studentów w zakresie "Chemii środowiska" - tendencje zmian.
- P- 6 **A.GALSKA-KRAJEWSKA**
"Rolnictwo alternatywne" w świadomości studentów i nauczycieli chemii.
- P- 7 **L.NARUSZEWICZ**
Edukacja ekologiczna w szkole podstawowej.
- P- 8 **M.MIELNICZAK**
Emisja CO₂ do atmosfery a efekt cieplarniany. Realizacja zagadnienia na zajęciach chemii w poziomie podstawowym.
- P- 9 **E.KACZMAREK**
Zasada oczyszczania ścieków. Eksperyment szkolny.
- P-10 **Z.KLUZ, K.ŁOPATA, K.TYNOR, J.ZYGMUNT**
Zeszyty ćwiczeniowe - nowa forma pomocy dydaktycznej.
- P-11 **M.PÓŹNICZEK, Z.KLUZ, A.KARWAT**
Zastosowanie filmu w nauczaniu chemii.
- P-12 **H.GUŁIŃSKI, R.KASZEWSKI, A.BUREWICZ**
Wpływ struktury obrazu magnetowidowego na skuteczność nauczania zagadnień dotyczących wiązań chemicznych.
- P-13 **H.GUŁIŃSKA, N.MIRANOWICZ, A.BUREWICZ**
Przewidywanie struktury przestrzennej cząsteczek - program komputerowy dla szkół średnich i wyższych.
- P-14 **Z.KLOC**
Wpływ motywacji na przebieg procesu uczenia się chemii.
- P-15 **J.PIÓRO**
Międzynarodowa chemia a IUPAC.
- P-16 **LCZEREPKO, W.WOJTULEWSKA**
Nauczanie chemii w systemie blokowym.

Piątek 11 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa **PROBLEMATYKA EKOLOGICZNA W NAUCZANIU CHEMII**

Przewodniczący: dr Ryszard M. JANUŁ

10 ⁰⁰ - 10 ³⁰	R- 8	Z. WARMKE Rtęć w środowisku naturalnym.
10 ³⁰ - 10 ⁴⁵	K- 4	R. PIOSIK Pierwiastki farmakodynamiczne w układzie okresowym.
10 ⁴⁵ - 11 ⁰⁰	K- 5	Z. WARMKE, E. KACZMAREK Toksyczne właściwości związków ołowiu (II).
11 ⁰⁰ - 11 ³⁰		Przerwa
11 ³⁰ - 11 ⁴⁵	K- 6	R. SZUL, M. PETZEL Lokalizacja zagrożeń ekologicznych przy niepełnej informacji o systemie ściekowym jako temat zajęć na kierunku Technologia Chemiczna.
11 ⁴⁵ - 12 ⁰⁰	K- 7	M. PIETRUSZEWSKA Eksponowanie zagadnień ekologicznych przez cykliczne przedstawianie przebiegu reakcji chemicznych.
12 ⁰⁰ - 12 ¹⁵	K- 8	J. IWASZKIEWICZ-NOWAK, M. PIETRUSZEWSKA Propozycje doświadczeń związanych z ochroną środowiska w nauczaniu chemii.
12 ¹⁵ - 12 ³⁰	K- 9	M. SZYREJ Realizacja edukacji środowiskowej na lekcjach chemii.
12 ³⁰ - 12 ⁴⁵	K-10	C. PUCHAŁA Ochrona środowiska a nauczanie chemii na przykładzie województwa częstochowskiego.
12 ⁴⁵ - 13 ⁰⁰	K-11	J. W. PIÓRO Projekt reformy polskiej nomenklatury chemicznej.

Piątek 11 września 1992 roku

Sesja popołudniowa **PROBLEMY DYDAKTYKI I METODYKI CHEMII**

Przewodniczący: dr Zofia KLUZ

15 ⁰⁰ - 15 ³⁰	R-9	A. GAŁSKA-KRAJEWSKA Tematyka dysertacji doktorskich z dydaktyki w krajach zachodnich.
15 ³⁰ - 15 ⁴⁵	K-12	Z. NIRAŁ, K. WOJCIECHOWSKA Prace Zakładu Dydaktyki Chemii WSR-P Siedlce na tle XI Międzynarodowej Konferencji Dydaktyki w Yorku.
15 ⁴⁵ - 16 ⁰⁰	K-13	W. KAPIŃSKI Nowe programy nauczania chemii w szkołach zawodowych.
16 ⁰⁰ - 16 ³⁰		Przerwa

16 ³⁰ - 16 ⁴⁵	K-14	KSKROK Koncepcja pierwszego działu autorskiego programu chemii dla szkoły podstawowej.
16 ⁴⁵ - 17 ⁰⁰	K-15	KWOJCIECHOWSKA, ZNIBAZ Propozycja cyklu zadań chemicznych do działu programowego kl. VII, „Roztwory wodne”
17 ⁰⁰ - 17 ¹⁵	K-16	LPAWLISZCZE Metodologiczne aspekty integracji nauk jako elementy kształcenia średniego.
17 ¹⁵ - 18 ⁰⁰	Podsumowanie Sesji Plakatowej i obrad Sekcji	

S-8 R-1

70-LECIE CHEMICZNEGO INSTYTUTU
BADAWCZEGO

Kazimierz ZIEBORAK
Instytut Chemii Przemysłowej
im. Prof. Ignacego Mościckiego, Warszawa

Utworzona we Lwowie jesienią 1916 roku przez Ignacego Mościckiego i Kazimierza Klinga przy współudziale Władysława Szaynoka i Mariana Wieleżyńskiego spółka METAN przekształciła się następnie w stowarzyszenie CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY, pierwszy chemiczno-technologiczny instytut w Polsce. W wybranym 20 maja 1922 r. na zebraniu konstytuującym założycieli ChIB-u Zarządzie znaleźli się: Ignacy Mościcki jako dyrektor oraz Kazimierz Kling i Wacław Leśnianski. W skład 10-cio osobowego Kuratorium weszli m.in. trzej ministrowie rządu RP: Gabriel Narutowicz, Stefan Ossowski i Kazimierz Sosnkowski, szef sztabu gen. W.P. Władysław Sikorski, a także prezes Polskiego Tow. Chemicznego Jan Zawadzki. P.T.Chem. od początku patronowało idei utworzenia Instytutu Chemicznego, który skupił grono wybitnych chemików, a także przemysłowców i działaczy zainteresowanych rozwojem gospodarczym kraju. Od 1928 r. ChIB działał we własnej siedzibie w Warszawie, na Żoliborzu. Do wybitnych osiągnięć ChIB do 1939 r. należą: synteza „keru” kauczuku syntetycznego, prace nad wyzyskaniem krajowych surowców mineralnych, fizykochemią węgla i procesów koksowania. ChIB wykształcił katedrę inżynierów, którzy objęli kluczowe stanowiska w przemyśle chemicznym przyczyniając się do jego rozwoju i odbudowy po II-jej wojnie światowej. Tradycję badań technologicznych stosowanych podejmuje powołany w 1945 r. Instytut Przemysłu Chemicznego, a następnie w miarę rozwoju gospodarki szereg instytutów specjalistycznych, z największym z nich Instytutem Chemii Przemysłowej. W referacie naszkicowano genezę i rozwój chemiczno-technologicznych badań stosowanych w kraju.

S-8 R-3

DZIAŁALNOŚĆ KATEDR CHEMII NIEORGANICZNEJ
UCZELNI POLSKICH W OKRESIE
MIĘDZYWOJENNYM

Rajmund SOŁONIEWICZ
Instytut Chemii Ogólnej Politechniki, Łódź

Przedstawiono analizę historyczną działalności katedr chemii nieorganicznej i związanych z tą dyscypliną katedr chemii ogólnej w pięciu ośrodkach akademickich, istniejących w Polsce międzywojennej: Warszawie, Krakowie, Lwowie, Wilnie i Poznaniu. W latach 1918-1939 działało w tych ośrodkach łącznie zaledwie kilkunastu profesorów chemii nieorganicznej. Mimo skromnych możliwości katedry te uzyskały wiele ciekawych osiągnięć badawczych, publikowanych najczęściej w „Rocznikach Chemii”. Prace badawcze katedr i kierunki działalności dydaktycznej są ściśle związane z nazwiskami ich kierowników, którzy osiągnęli to stanowisko i tytuł profesora najczęściej w wieku 32-40 lat.

W referacie omówiono twórczość naukową i działalność dydaktyczną katedr chemii nieorganicznej (lub ogólnej), reprezentowanych przez ich kierowników. Tematyka badań była najczęściej fizykochemiczna, jedynie profesorowie: T.Miłobędzki, W.Jakób i częściowo A.Krause prowadzili prace związane bezpośrednio tematycznie z chemią nieorganiczną.

Ośrodek warszawski: Kazimierz JABŁCZYŃSKI (1869-1944), zajmował się fizyczną chemią nieorganiczną; Jan ZAWIDZKI (1866-1928), badacz kinetyki reakcji, głównie autokatalizacyjnych, historyk chemii; Tadeusz MIŁOBĘDZKI (1873-1959) badał związki fosforu; Walenty DOMINIK (1891-1944), chemik i technolog o wielostronnych zainteresowaniach.

Ośrodek krakowski: Tadeusz ESTREICHER (1871-1952), kriogenik, historyk chemii, językoznawca; Wilhelm STARONKA i Lucjan CZERSKI, badacze kinetyki

S-8 R-2

ROLA MARIANA SMOLUCHOWSKIEGO W UGRUNTOWANIU
POGLĄDU O KORPUKULARNEJ TEKSTURZE MATERII
(w 70-lecie śmierci M.Smoluchowskiego)

Roman MIERZECKI,
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Marian Smoluchowski urodził się w 1872 r. (120 lat temu) w Austrii. W 11. 1890-1894 studiował fizykę na Uniwersytecie Wiedeńskim pod kierunkiem J.Stefana i F.Exnera. Po stażu w laboratoriach w Glasgow, Paryżu i Berlinie w 1899 r. objął Katedrę Fizyki Teoretycznej na Uniwersytecie Lwowskim. W 1913 r. przeniósł się do Krakowa na Katedrę Fizyki Doświadczalnej. Zmarł 5 września 1917 r. w czasie epidemii czerwoności. Badania Smoluchowskiego dotyczyły w dużej mierze teorii kinetycznej gazów. Na podstawie tej teorii wyprowadził on w 1906 r. równanie na wielkość przesunięcia cząstki w ruchach Browna. Równanie to różniło się stałą od wyprowadzonego rok wcześniej na drodze statystycznej równania Einsteina. Na przełomie XIX i XX w. jako reakcja na przerosł mechanizm rozprzecznił się empiriokrytycyzm, odrzucający koncepcje atomistyczne. W Ostwald formułuje na tej podstawie tzw. energetyzm, zgodny z termodynamiką, negujący wnioski wynikające z atomizmu. Badania doświadczalne przesunięć cząstki w ruchach Browna rozpoczął w 1906 r. The Svedberg nie znając prac Smoluchowskiego. W następnym roku w swej rozprawie doktorskiej stwierdził zgodność swych wyników z teoretycznymi przewidywaniami Smoluchowskiego. Owa zgodność była dla Ostwalda tak przekonująca, że w opublikowanej w 1908 r. recenzji rozprawy Svedberga uznał realność atomistycznej tekstury materii.

W 11. 1910-1913 Smoluchowski sformułował teorię fluktuacji układu względem stanu równowagi, przewidując prawdopodobieństwo obserwacji różnych ilości cząstek w określonej objętości. I te wnioski teoretyczne przekazane przez Smoluchowskiego Svedbergowi zostały potwierdzone doświadczalnie.

Rozszerzeniem fluktuacji była stosowana do dziś Smoluchowskiego teoria koagulacji. W Krakowie Smoluchowski prowadził pomiary natężenia rozproszonego przez gazy światła.

S-8 R-3

reakcji, głównie w fazie gazowej.

Ośrodek lwowski: Stanisław TOŁŁOCZKO (1868-1935), fizykochemik, badacz reakcji fotochemicznych; Wiktor JAKÓB (1886-1971), zbadał związki kompleksowe molibdenu, wolframu i renu, zapoczątkował w Polsce systematyczne badania z zakresu chemii koordynacyjnej; Włodzimierz TRZEBIATOWSKI (1906-1982), badacz struktury ciał stałych.

Ośrodek wileński: Marian HŁASKO (1889-1941), badacz przewodnictwa elektrolitów.

Ośrodek poznański: w latach 1922-30 T.MIŁOBĘDZKI, następnie Alfons KRAUSE (1895-1972), badacz struktury wodorotlenków metali ciężkich i katalizy reakcji heterogenicznych; Stanisław GLIXELLI (1882-1952), badacz fizykochemii kolloidów.

S-8 R-4

JÓZEF ROGALIŃSKI I NAUCZANIE CHEMII
W KOŃCU XVIII WIEKU W POZNANIU

Wróciśława BERGANDY

Zakład Dydaktyki Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Józef Rogaliński (1728-1802), jezuita wykształcony w zakresie nauk ścisłych (matematyki i fizyki) w Paryżu, był profesorem wykładowcą przyrodznawstwa w poznańskim Collegium Jezuitów do r. 1773, zaś po sekularyzacji szkolnictwa zakonnego przez KEN, rektorem Szkoły Wojewódzkiej w Poznaniu. W Collegium Jezuitów stworzył on dobrze wyposażony gabinet fizyczny (Muzeum Fizyczne) ze zbiorami przyrządów, aparaturą do eksperymentów, a także kolekcję mineralogiczną. W latach 1765-76 wydawał podręcznik „Doświadczenia skutków rzeczy pod zmysły podpadających”, w I tomie którego pomieścił opisy eksperymentów chemicznych. Przedmiotem rozważań komunikatu jest analiza metodyczna i metodologiczna tych doświadczeń Rogalińskiego z rozdziału „Posiedzenie II, O rozłożeniu i podzielności ciał”, uzupełniona o przykłady słownictwa chemicznego autora oraz ilustracje z jego podręcznika przedstawiające aparaturę chemiczną i fizyczną. W ramach biografii naukowej Rogalińskiego omówione zostaną jego poglądy na budowę materii.

S-8 R-5

CHEMICZNE POSZUKIWANIA LEKÓW NATURALNYCH
Z DZIEJÓW CHEMII ORGANICZNEJ
W POLSCE

dr Halina LICHOCKA

Instytut Historii Nauki, Oświaty i Techniki PAN
Warszawa

Poszukiwanie nowych leków naturalnych, już od czasów Paracelsusa, sprowadzało się do wyodrębniania substancji biologicznie czynnych z surowców pochodzenia roślinnego, zwierzęcego i mineralnego. Stawało się ono jednoznaczne z próbami ustalania składu ciał występujących w przyrodzie, to zaś stanowiło domenę chemii. Następowala samodzielną integracją farmacji i chemii wokół przyrody jako wspólnej dziedziny poznania. Okres europejskiego Oświecenia uzyskał w historii farmacji nazwę „złotego wieku aptekarstwa” albowiem aptekarzem zawdzięcza nauka odkrycie wielu pierwiastków, wprowadzenie nowych technik laboratoryjnych i metod badawczych, wyizolowanie dziesiątków nieznanych wcześniej związków organicznych. Zwalaszcza wyodrębnienie morfiny z soku mاکowego miało dla chemii organicznej doniosłe znaczenie jako czynnik stymulujący badania materiałów roślinnych. Poszukiwanie następcy alkaloidów przyczyniło się do szybkiego narastania liczby odkryć substancji organicznych i wzbogacania metod analizy.

Uczestnictwo Polski w światowym nurcie badań naukowych było w epoce Oświecenia faktem zaistniałym pomimo braku niepodległego bytu politycznego i na przekór intencjom rządów zaborskich. Realizowało się ono poprzez liczne kontakty z ośrodkami akademickimi Europy i szybką recepcję najnowszych osiągnięć nauki. Sytuacja zmieniła się po stłumieniu powstania listopadowego i likwidacji większości polskich uczelni. Wiedzy w rozwoju chemii organicznej szczególnie zaznaczyła się rola laboratoriów przyaptecznych, zajmujących się m.in. badaniami eksperymentalnymi. Rezultatem tej działalności był bogaty dorobek piśmienniczy, na który złożyło się kilkadziesiąt publikacji dotyczących składu chemicznego roślin leczniczych i sposobów wykonywania analizy organicznej.

S-8 R-6

HISTORYCZNY ROZWÓJ POJĘCIA ENTROPII

Roman MIERZECKI

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Druga zasada termodynamiki wynika z rozważań teoretycznych nad działaniem maszyn cieplnych. Jej pierwszego sformułowania doszukują się historycy nauki w pracy L.S. Carnota z 1824 r. W ujęciu R. Clausiusa i W. Thomsona z 1854 r. pojawia się iloraz ilości ciepła Q zamienionego na pracę zewnętrzną przez temperaturę T . Ten iloraz jako miarę zdolności przemiany Clausius nazywa *Aequivalenzerh* wielkość równoważna. Badacz ten uważa, że doprowadzone do układu ciepło może być zamienione na pracę zewnętrzną lub wpłynąć na zmianę stanu wewnętrznego układu. W 1865 r. sumę zdolności owych przemian ciepła nazywa on entropią S od tropos (przemiana) i podaje wzór $dS = dQ/T$.

W 1882 r. H.v. Helmholtz określa pracę jako uporządkowany, a ciepło jako nieuporządkowany ruch. Entropia jest dla niego miarą zdolności przemiany ruchu nieuporządkowanego w uporządkowany. U Helmholtza pojawia się nieporządek ruchu, czyli zmiany położenia nie zaś nieporządek położenia.

Ze statystycznego rozważania L. Boltzmanna z 11. 1896-8 nad rozkładem energii wynika zależność $S = k \ln W$, gdzie W określa liczbę sposobów, w jaki dana energia sumaryczna może być zrealizowana. Wprowadzone jest przy tym pojęcie komórki fazowej, której liczba wymiarów oprócz 3 stopni swobody położenia obejmuje stopnie swobody ruchów translacyjnych, oscylacyjnych i rotacyjnych.

S-8 R-6

Podejście kwantowe określa rozmieszczenie dozwolonych stanów energetycznych oraz ich obsadzenie. Zmiana temperatury bez wykonania jakiegokolwiek pracy powoduje zmianę obsadzenia, wykonanie pracy bez zmiany temperatury powoduje zmianę rozmieszczenia stanów i dopasowanie ich obsadzenia. Oba te procesy powodują zmianę entropii i zachodzą często równocześnie.

We wszystkich ujęciach entropia związana jest z energią, czyli z możliwością zmiany stanu układu. Traktowanie entropii jako miary chaosu przestrzennego bez uwzględnienia stanów energetycznych układu jest zniekształceniem tego pojęcia.

S-8 R-7

POCZĄTKI DYDAKTYKI CHEMII I PERSPEKTYWY JEJ ROZWOJU

Zofia MATYSIKOWA

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii

Dydaktyka Chemii obejmuje wszystkie zagadnienia związane z procesem nauczania na wszystkich stopniach kształcenia. Można ją jednak podzielić na dydaktykę szkoły wyższej, dydaktykę szkoły podstawowej i średniej. Przedstawię tu jedynie początki oraz perspektywy rozwoju dydaktyki szkoły podstawowej i średniej.

Za ojca tej dydaktyki uważa się Jana Harabaszwskiego /1886-1943/. Początki jego działalności zbiegają się z okresem formowania szkoły w Polsce, po uzyskaniu niepodległości po jej rozbiorach.

Chemia z trudem torowała sobie drogę jako przedmiot nauczania w szkole, stanowiąc przez dłuższy czas jedynie część fizyki. O należne jej miejsce walczyło Polskie Towarzystwo Chemiczne a szczególnie jego Sekcja Dydaktyczna utworzona w 1924 r. Pierwszym przewodniczącym tej sekcji został Jan Harabaszwski /ówczesny adiunkt SGGW/. Założył on wzorcową Pracownię Dydaktyki Chemii przy Muzeum Oświaty i Wychowania w Warszawie oraz był inicjatorem zakładania Ośrodków Metodycznych na terenie całej Polski a także kursów wakacyjnych dla nauczycieli chemii. Ponadto ogłosił dwa pierwsze podręczniki dydaktyczne: *Metodykę Nauczania Chemii* w 1932 i *Dydaktykę Chemii* w 1936 r.

Dydaktykę Chemii można rozpatrywać jako przedmiot występujący w Planach Studiów uczelni kształcących nauczycieli, ale również jako dyscyplinę naukową. Jako przedmiot nauczania pojawiła się ona już w 1922 r na Uniwersytecie Jagiellońskim, a w 1926 r na Uniwersytecie Warszawskim.

S-8 R-8

RTEĆ W ŚRODOWISKU NATURALNYM

Zygmunt WARNKE

Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański

Wśród wielu czynników, które stanowią duże zagrożenie dla środowiska naturalnego znajdują się związki rtęci. Szczególnie toksyczne są jej organiczne pochodne, w tym też metylortęć(II). Procesy metylacji przebiegają na drodze biochemicznej i chemicznej. Szczególnie duże ilości tej groźnej dla człowieka substancji obserwuje się w organizmach ryb. Zauważono określone zależności pomiędzy stopniem jej bioakumulacji w tych organizmach i różnymi czynnikami środowiska wodnego. $\text{CH}_3\text{Hg(II)}$ jest jednym z najważniejszych związków krążących w biosferze i dlatego dużo uwagi poświęcono jej związkom kompleksowym z różnymi bioligandami lub ich składnikami.

Zagadnienia te, w bardzo zwięzłej formie, zostały tak przedstawione, aby mogły być wykorzystane w procesie dydaktycznym.

S-8 R-7

Po drugiej Wojnie Światowej Dydaktyka Chemii weszła do planów studiów chemicznych w uniwersytetach i WSP, potem SN i WSN. W 1954 r. powstały pierwsze Katedry lub Zakłady Dydaktyki Chemii. Rozpoczęły się prace badawcze z tej dyscypliny, zawiązały się zespoły badawcze, rosła kadra dydaktyków chemii zajmujących się profesjonalnie tą dyscypliną. Perspektywy rozwoju tej kadry nie były jednak pomyślne. Zgodę na uzyskanie stopni doktora lub doktora habilitowanego przyznano formalnie dopiero w końcu 1969 roku. Od tego czasu przeszło 20 dydaktyków uzyskało stopnia doktora nauk chemicznych lub pedagogicznych z zakresu dydaktyki chemii. Praktycznie nie można w Polsce przeprowadzić habilitacji w tej specjalności. Jest to jednak możliwe w USA, RFN i innych krajach. Aby więc przed kadra dydaktyków chemii rozwinęły się pomyślne perspektywy - trzeba walczyć o to. Sami dydaktycy chemii /w tym 3 profesorów i 3 doktorów nabilutowanych/ - nie są w stanie wygrać walki o rozwój tej dyscypliny. Chyba tylko pomoc Polskiego Towarzystwa Chemicznego może spowodować dalszy rozwój kadry dydaktyków chemii i tej interdyscypliny, wiążącej chemię z dydaktyką i innymi dziedzinami nauki np. logiką, socjologią, cybernetyką, a także psychologią i pedagogiką.

S-8 R-9

TEMATYKA DYSSERTACJI DOKTORSKICH Z DYDAKTYKI CHEMII - W KRAJACH ZACHODNICH

Anna GALSKA-KRAJEWSKA

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Dokonano przeglądu zagadnień stanowiących podstawę rozpraw doktorskich z dydaktyki chemii, wykonywanych w uniwersytetach Stanów Zjednoczonych, Kanady, Wielkiej Brytanii i in.

Usystematyzowano zebrane dane i wyodrębniono główne nurty badań. Materiał uzupełniono zestawem tematów prac doktorskich z dydaktyk nauk pokrewnych /przedmiotów przyrodniczych, fizyki i biologii/.

W Stanach Zjednoczonych przybywa rocznie około stu zakończonych rozpraw z wymienionych dziedzin.

S-8 K-1

METODYKA NAUCZANIA PRZEDMIOTU „RÓWNOWAGI JONOWE W WODNYCH ROZTWORACH ELEKTROLITÓW”

Joachim BEDNORZ
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej,
Politechnika Śląska, Gliwice

Problemy z równowag jonowych mogą być efektywnie rozwiązywane według jednolitego, czterostopniowego schematu opartego na metodzie termodynamicznej.

Etap I - Opis jakościowy roztworu elektrolitów w stanie równowagi (model stechiometryczny).

Etap II - Opis ilościowy (model matematyczny) wyprowadzony w oparciu o układ reakcji liniowo niezależnych, uzupełniony równaniami bilansów materiałowych poszczególnych składników roztworu oraz bilansem ładunku.

Etap III - Ocena kompletności modelu matematycznego pozwalająca na rozstrzygnięcie czy możliwe jest uzyskanie rozwiązania liczbowego czy też n-parametrycznego.

Etap IV - Rozwiązywanie modelu matematycznego.

Zastosowanie opracowanej metodyki w procesie nauczania pozwala na:

- pełniejsze zrozumienie przemian zachodzących w roztworach elektrolitów,
- usystematyzowanie toku rozwiązywania problemów, poprzez czytelne ujmowanie zależności między stężeniami składników i stałymi równowag chemicznych,
- jednakowo łatwą możliwość uzyskiwania rozwiązań nie tylko problemów prostych ale także złożonych, gdy w skład roztworu wchodzi kilka elektrolitów, a liczba ustalających się równowag jest duża.

S-8 K-2

OSCYLACJE pH W UKŁADZIE: $\text{KJO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$

Marek FRĄCZAK, Michał KRYSIAK
Instytut Chemii Podstawowej
Politechnika Szczecińska

Jeszcze 20 lat temu zjawisko oscylacji stężeń reagentów w czasie biegu reakcji było nieznaną ogółowi chemików (Noyes, 1990); dzisiaj istnieje nawet przeświadczenie (Orban, 1986), że oscylacje chemiczne w układach odległych od stanu równowagi są raczej regułą niż wyjątkiem. Wynika to ze wzrastającej liczby odkrywanych ostatnio oscylatorów chemicznych i znaczącego rozwoju teorii takich układów (Borman, 1991).

W tej sytuacji zachodzi pilna potrzeba zapoznania zainteresowanych chemią uczniów i studentów z „egzotycznym” zjawiskiem oscylacji chemicznych. Wśród możliwie łatwych do realizacji w formie pokazu lub ćwiczenia i jednocześnie bardzo efektownych oscylatorów chemicznych znajduje się podany w tytule komunikatu układ Landolta. Treścią komunikatu jest opis doświadczeń i prezentacja wyników badań tego układu. Podany jest również układ równań kinetycznych (ALTERNATOR), który może służyć do komputerowej symulacji obserwowanych oscylacji pH.

S-8 K-3

PROGRAMY KOMPUTEROWE DO NAUCZANIA CHEMII ANALITYCZNEJ

Arjen B. de VRIES
Rijks Hogeschool Groningen, Holandia

Opracowano dwa programy komputerowe z przeznaczeniem do wykorzystania w zajęciach laboratoryjnych z chemii analitycznej. Jeden z tych programów służy do symulacji pracy chromatografu gazowego, zaś drugi do symulacji pracy polarografu. Od kilku lat oba programy są z powodzeniem stosowane na uczelniach holenderskich. Przed wykonaniem ćwiczenia na prawdziwym chromatografie lub polarografie student zapoznaje się z daną metodą oznaczania przy użyciu symulacji komputerowej. W przypadku np. chromatografii gazowej jego zadaniem jest znalezienie optymalnych warunków rozdzielania zadanej mieszaniny związków poprzez dobór odpowiedniej kolumny, gazu nośnego, temperatury oraz szeregu innych parametrów. Naciśnięcie klawisza „enter” powoduje „wstrzyknięcie” próbki. W odróżnieniu jednak od rzeczywistego chromatografu, rozdziel próbki trwa kilka sekund. Dzięki temu wykonujący ćwiczenie ma możliwość przeprowadzenia w ciągu zajęć kilkudziesięciu analiz, przez co naocznie przekonuje się o skutkach zmian poszczególnych parametrów analizy. Bardzo ważnym elementem ćwiczenia jest pisemna instrukcja. Doświadczenie wskazuje, że postawienie przed studentem szeregu zadań do wykonania jest najlepszym sposobem efektywnego wykorzystania możliwości, jakie daje symulacja komputerowa. Warto także zwrócić uwagę na aspekt ekonomiczny zagadnienia: zarówno koszt inwestycyjny, jak i koszt eksploatacyjny chromatografu gazowego lub polarografu jest od kilku do kilkunastu razy wyższy od kosztu zakupu i eksploatacji komputera osobistego. O ile zainteresowanie programami symulacyjnymi byłoby dostatecznie duże, to istnieje możliwość spolszczenia obu programów i rozprowadzenia ich w Polsce.

S-8 K-3

Drugim zagadnieniem, które może być interesujące dla nauczycieli chemii jest wykorzystanie programów typu arkuszy kalkulacyjnych (ang. „work sheets”) do obliczeń chemicznych. Przykładem takiego programu jest 1-2-3 firmy Lotus. W powszechnym przekonaniu programy typu arkuszy kalkulacyjnych służą wyłącznie do rachunków w księgowości. Tymczasem programy te równie dobrze mogą być wykorzystane do obliczeń w chemii. Ich główną zaletą jest łatwość programowania obliczeń i wprowadzania danych. W porównaniu do tradycyjnego pisania programów w takich językach programowania jak Basic lub Turbo Pascal zysk na czasie jest kilkakrotny, zwłaszcza w przypadku początkujących. Z tego powodu uczelnie holenderskie rezygnują obecnie z nauczania studiujących kierunku chemiczne języków programowania na rzecz umiejętności posługiwania się arkuszami kalkulacyjnymi. W większości przypadków stanowią one wystarczająco skuteczne narzędzie do obliczeń chemicznych.

S-8 K-4

**PIERWIASTKI FARMAKODYNAMICZNE
W UKŁADZIE OKRESOWYM**

Romuald PIOSIK,
*Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii,
Zakład Dydaktyki Chemii*

Przy omawianiu właściwości chemicznych niektórych pierwiastków, za mało zwraca się uwagę na ich rolę w procesach życiowych. Spośród ogromnej liczby pierwiastków, które w organizmie człowieka spełniają ważne funkcje, wyróżnić i podzielić je można na kilka grup. Do pierwszej grupy zaliczymy podstawowe komponenty biochemii, czyli pierwiastki wchodzące w skład wszystkich związków organicznych, stanowiące podstawę procesów życiowych. Do nich zaliczymy węgiel, wodór, tlen i azot oraz siarkę. Wszystkie te pierwiastki dostarczane są organizmowi przez pokarm. Do drugiej grupy zaliczymy tzw. substancje mineralne albo elektrolity. W skład tej grupy wchodzi: sód, potas, chlor, magnez, wapń a także siarka i fosfor. Są one również pobierane wraz z pokarmem. Do trzeciej grupy zaliczymy pierwiastki śladowe, do których należą: miedź, molibden, cynk, mangan, kobalt, selen, jod, fluor, chrom i żelazo oraz w mniejszych ilościach cyna, krzem, wanad i nikiel. Spełniają one rozmaite funkcje w organizmie i przemianie materii. Do pierwiastków śladowych należą także: glin, arsen, bar, beryl, bor, brom, lit, niob, stront, tellur, tytan, cyrkon i inne, których charakter nie został jednocześnie określony. Ostatnią grupę stanowią pierwiastki ołów i rtęć, które należą do trujących, jednakże w organicznym stężeniu spełniają biochemiczne i fizjologiczne zadania. Bardziej szczegółowe omówienie funkcji poszczególnych pierwiastków w organizmie, przedstawione zostanie w Komunikacie.

S-8 K-6

**LOKALIZACJA ZAGROZEŃ EKOLOGICZNYCH PRZY
NIEPEŁNEJ INFORMACJI O SYSTEMIE ŚCIEKOWYM
JAKO TEMAT ZAJĘĆ PROJEKTOWYCH
W PROGRAMIE PODSTAW TECHNOLOGIA
CHEMICZNEJ NA KIERUNKU TECHNOLOGIA
CHEMICZNA**

Ryszard SZUL i Małgorzata PETZEL
*Politechnika Warszawska, WBiMR w Płocku,
Instytut Chemii*

Wobec istotnego i ciągle rosnącego zagrożenia ekologicznego w Polsce, absolwent kierunku Technologia Chemiczna powinien umieć je dostrzegać i mu przeciwdziałać.

Realizując przedstawiony program studenci zaznajamiają się ze skalą problemu zrzutu ścieków w dużym zakładzie petrochemicznym i poznają praktycznie jeden ze sposobów lokalizowania miejsc skażeń.

W trakcie zajęć, wykorzystując wyniki dostępnych analiz wykonanych w węzłach rozbudowanego systemu ściekowego oraz w centralnej oczyszczalni ścieków, opracowują uproszczony model matematyczny dopływu ładunków zanieczyszczeń z poszczególnych instalacji. W oparciu o niego, stosując dostępne techniki obliczeń komputerowych, lokalizacja prawdopodobne miejsca powstawania ponadnormatywnych skażeń. Rozwiązanie oparte o uproszczony model musi następnie zostać zweryfikowane poprzez analizy w wytypowanych miejscach.

S-8 K-5

**TOKSYCZNE WŁAŚCIWOŚCI ZWIĄZKÓW
OŁOWIU(II)**

Zygmunt WARNKE i Edward KACZMAREK
Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański

Głównymi związkami ołowiu(II), które dostają się do atmosfery są jego bromochlorki i tlenek (PbO). Do organizmu ludzkiego pierwiastek ten wprowadzany jest przede wszystkim z pożywieniem. Duża jego część gromadzi się w kościach w formie słabo rozpuszczalnych trójfosforanów. Jest on też jednak wiązany w różne przemiany biochemiczne. Między innymi inhibituje działanie takich enzymów jak anhidraza węglanowa, fosfataza kwasowa, fosfataza alkaliczna czy też ATPaza. Jego szkodliwe działanie wynika jednak szczególnie z faktu zaburzenia procesu syntezy hemu.

W komunikacie starano się przedstawić te zagadnienia w formie, w miarę prostych i przydatnych do celów dydaktycznych zapisów schematycznych.

S-8 K-7

**EKSPONOWANIE ZAGADNIEŃ EKOLOGICZNYCH
W NAUCZANIU CHEMII PRZEZ CYKLICZNE
PRZEDSTAWIANIE PRZEBIEGU REAKCJI
CHEMICZNYCH**

Maria PIETRUSZEWSKA
Instytut Chemii UMK Toruń

W komunikacie przedstawiono cykliczny charakter przemian chemicznych oraz jego rolę i znaczenie w nauczaniu chemii. Na podstawie analizy treści programu nauczania chemii w aspekcie cyklicznego przedstawiania procesów chemicznych ukazano możliwość kształcenia proekologicznego. Przedstawiono wyniki eksperymentu naturalnego, w którym zmienną było cykliczne przedstawienie przebiegu reakcji chemicznych. Analiza wyników tego eksperymentu wskazuje, że wyższym osiągnięciom uczniów w zakresie rozumienia procesów cyklicznych towarzyszą wyższe osiągnięcia w zakresie rozumienia i stosowania wiedzy ekologicznej. Przedstawienie przebiegu reakcji chemicznych jako procesów kołowych jest nowym elementem objaśniającym, zwłaszcza w początkowym nauczaniu chemii. Prowadzi uczniów do dobrego rozumienia chemicznego. Ukazując pojedyncze kroki reakcji w pewnym cyklu można doprowadzić uczniów do bardziej kompleksowego spojrzenia na przemiany chemiczne także w aspekcie energetycznym.

S-8 K-8

PROPOZYCJE DOŚWIADCZEŃ ZWIĄZANYCH
Z OCHRONĄ ŚRODOWISKA W NAUCZANIU CHEMII

Jolanta IWASZKIEWICZ-NOWAK
Maria PIETRUSZEWSKA
Instytut Chemii, Zakład Dydaktyki UMK Toruń

W komunikacie przedstawiono analizę treści nauczania chemii pod kątem możliwości wprowadzania zagadnień z ochrony środowiska naturalnego do poszczególnych jednostek lekcyjnych. Z analizy wynika, że na 80 godz. lekcyjnych 53 (tj. 66%) wykazuje możliwość propagowania tych zagadnień.

Zaprezentowano również ciekawsze sposoby realizacji zagadnień ekologicznych i dobór odpowiednich doświadczeń uczniowskich a także innych środków dydaktycznych umożliwiających realizację tych zagadnień w procesie nauczania chemii.

Prezentowano także wyniki eksperymentu naturalnego, w którym zmienną było ekspozowanie zagadnień ekologicznych na drodze doświadczeń uczniowskich.

Stwierdzono, że nasycenie treści nauczania problematyką ekologiczną poprzez doświadczenia uczniowskie wpływa dodatnio na poziom osiągnięć szkolnych uczniów z chemii.

S-8 K-10

OCHRONA ŚRODOWISKA A NAUCZANIE CHEMII NA
PRZYKŁADZIE WOJEWÓDZTWA
CZĘSTOCHOWSKIEGO

Czesław PUCHAŁA
Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna
w Częstochowie

Obecny stan środowiska przyrodniczego nakłada na cały system szkolny obowiązek systematycznego przekazywania wiedzy na temat jego ochrony. Wiedza ta powinna dotyczyć w pierwszym rzędzie zagrożeń najbliższego otoczenia, co angażuje emocjonalną stronę osobowości uczniów.

Województwo częstochowskie należy do zagrożonych ekologicznie. Wynika to z obecności wielu zakładów przemysłowych (m.in. Huta „Częstochowa”, Zakłady Chemiczne „ERG”, Zapalczarnia w Częstochowie, Zakłady Chemiczne „Rudniki”, Zakłady Cementowo-Wapiennicze „Rudniki”, Zakłady Papiernicze w Myszkowie). Minimalne działania inwestycyjne i spalanie coraz gorszych gatunków węgla są przyczyną przekroczenia na niektórych obszarach województwa częstochowskiego dopuszczalnych norm dla opadu pyłu. Stężenia pyłu zawieszonego, tlenków azotu i tlenków siarki. Stan wód województwa pogarsza się z roku na rok. Na znacznej długości rzek nie istnieje życie biologiczne lub jest bardzo ograniczone i zagrożone. Na podstawie badań fizykochemicznych do I klasy można zaliczyć 346 km, do II klasy 488 km, do III klasy - 287 km, a długości rzek nie odpowiadających normom wynosi 314 km.

S-8 K-9

REALIZACJA EDUKACJI ŚRODOWISKOWEJ
NA LEKCJACH CHEMII

Małgorzata SZYREJ
Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Częstochowa

Realizacja edukacji środowiskowej w ramach systemu oświaty, ogranicza się do omawiania zagadnień ekologicznych obecnych tylko w programach nauczania przedmiotów przyrodniczych. Mogą one i powinny stać się głównym elementem systemu edukacji środowiskowej pod warunkiem zmiany koncepcji ich nauczania.

Modyfikacja mogłaby iść w dwu kierunkach:

- integracja przedmiotów przyrodniczych poprzez tworzenie bloków tematycznych i omawianie zagadnień w ujęciu wielodyscyplinarnym,

- przeprofilowanie przedmiotu „Chemia” na „Chemię środowiska”, poprzez zmianę treści i metod nauczania.

W powyższej pracy przedstawiłam kilka propozycji metodycznych nauczania zagadnień ochrony środowiska na lekcjach chemii.

Warunkiem realizacji przedmiotu „Chemia środowiska” jest właściwe przygotowanie merytoryczne i metodyczne nauczycieli chemii już pracujących oraz studentów. Aktualny stan wiedzy w tej dziedzinie obrazują wyniki ankiety przeprowadzonej wśród nauczycieli chemii Częstochowy i Tarnowskich Gór (regiony zagrożenia ekologicznego). Kształcenie środowiskowe przyszłych nauczycieli chemii przedstawia analiza programów nauczania na kierunku Chemia w WSP w Częstochowie. Wśród wniosków podsumowujących pracę, znalazły się m.in.:

- konieczność dokształcania nauczycieli poprzez studia podyplomowe i kursy,
- stworzenie przy Ośrodkach Metodycznych bibliotek gromadzących autorskie programy nauczania, literaturę oraz pomoce dydaktyczne.

S-8 K-11

PROJEKT REFORMY POLSKIEGO NAZEWNICTWA
CHEMICZNEGO

Jan Wacław PIÓRO
AIS (Akademio Internacia de Sciencoj San Marino)

W ślad za wprowadzeniem przez Polskie Towarzystwo Chemiczne greckich afiksów wielokrotności, reformę należy rozszerzyć na następujące dziedziny: Afiksy i pierwiastki a potem kwasy oparte o te nazwy.

Należy przyjąć nazwy afiksów, pierwiastków i kwasów zgodnie ze stosowanymi nazwami przez większość narodów Świata.

Istnieje konieczność zmiany nazw 17 pierwiastków chemicznych zgodnie z ich rdzeniem łacińskim.

Należy przyjąć stosowane w literaturze zagranicznej afiksy międzynarodowe:

-id, -it, -at, -hipo, -(hi)per,

co prowadzi polskie nazewnictwo do właściwych nazw kwasów i soli:

sulfat, sulfit, fosfat, karbonat, chlorid, cianid, siarczany, ...

S-8 K-12

PRACE ZAKŁADU DYDAKTYKI CHEMII
WSR-P SIEDLCE NA TLE XI MIĘDZYNARODOWEJ
KONFERENCJI DYDAKTYKI CHEMII, W YORKUZofia NIRAZ, Krystyna WOJCIECHOWSKA
Wyższa Szkoła Rolniczo-Pedagogiczna, Siedlce

W sierpniu ub. roku, w Yorku (W. Brytania) odbyła się na miejscowym uniwersytecie, XI Międzynarodowa Konferencja Dydaktyki Chemii, organizowana przez IUPAC, Unesco oraz Królewskie Towarzystwo Chemiczne w W. Brytanii.

Głównym tematem było „Zbliżenie chemii do życia”. Wygłoszono 9 wykładów plenarnych, 12 sekcyjnych, 6 wieczorowych (o tematyce popularno-naukowej). Codziennie rano i po południu odbywały się seminaria i mikrosympozja.

Trzydniowa sesja posterowa prezentowała ok. 200 plakatów.

Wystąpienie naszego Zakładu zawierało dwa tematy posterowe: „Rola wojewódzkich konkursów chemicznych, w kształceniu uzdolnionej młodzieży” i „Nauczanie kinetyki chem., statyki i katalizy, w opinii nauczycieli studentów”. Autorami były Z. Niraz i K. Wojciechowska. Prezentowała Z. Niraz.

Prace te są częścią naszych szerszych badań, objętych tematem pt. „Czynniki efektywności procesu nauczania chemii”. Zajmujemy się w nim różnymi próbami usprawniania dydaktyki chemicznej, a więc doskonaleniem programów, metod i środków oraz form kształcenia.

Wyniki naszych badań prezentujemy na sesjach Sekcji Dydaktyki Chemii.

Szerzej o konferencji w Yorku i o naszych badaniach napiszemy w opracowaniu plakatowym, prezentowanym na Zjeździe, w Białymstoku.

S-8 K-14

KONCEPCJA PIERWSZEGO DZIAŁU AUTORSKIEGO
PROGRAMU CHEMII DLA SZKOŁY PODSTAWOWEJKrystyna SKROK
Wydział Chemii UMCS w Lublinie

Pierwszy dział opracowywanego programu chemii dla szkoły podstawowej będzie miał podstawowe znaczenie dla realizacji założeń tego programu, jak również w decydujący sposób określi jego strukturę. Wynika to z funkcji jaką pełnić będzie w tym programie teoria atomistyczno-cząsteczkowa, której podstawowe pojęcia, takie jak: atom, cząsteczka, pierwiastek, będą wprowadzane nieomal od pierwszych lekcji chemii, w zależności od potrzeby wynikającej z wytworzonej sytuacji dydaktycznej.

Koncepcja metodyczna realizacji omawianego działu polegać będzie na nawiązaniu, podczas analizy procesów fizycznych, jakim mogą ulegać niektóre substancje, do znanej uczniom z lekcji fizyki wiedzy o nieciągłości materii, a następnie podaniu tychże substancji przemianom chemicznym i wyjaśnianiu przebiegu obserwowanych przez uczniów procesów w świetle teorii atomistyczno-cząsteczkowej. Posłużą do tego między innymi następujące doświadczenia:

- rozpuszczanie cukru w wodzie;
- otrzymywanie cukru z jego wodnego roztworu;
- prażenie cukru;
- prażenie węgla (grafitu);
- ogrzewanie siarki i oziębianie jej par;
- spalanie siarki;
- prażenie skały wapiennej;
- porównanie zachowania się skały wapiennej wobec wody przed i po prażeniu;
- obserwacja powierzchni różnych metali przechowywanych w powietrzu;
- ogrzewanie metali przy dostępie powietrza;
- spalanie pyłu metalu np. glinu w powietrzu;

S-8 K-13

NOWE PROGRAMY NAUCZANIA CHEMII
W SZKOŁACH ZAWODOWYCHWiesław KARPIŃSKI
Uniwersytet Warszawski

W roku 1991 zakończono prace nad przygotowaniem nowych dokumentacji programowych dla wszystkich typów szkół zawodowych o profilu chemicznym (ZSZ, technika i PSZ). W dokumentacjach uwzględnione są nowe programy przedmiotu chemii, charakteryzującą się następującymi cechami: cele operacyjne ujęte są w kategoriach umiejętności intelektualnych i praktycznych; wynikają one ze szczegółowych charakterystyk kwalifikacyjnych absolwentów; dobór treści nauczania wynika z celów; treści są ustrukturalizowane pod względem logicznym; uwzględniono nowoczesne środki dydaktyczne, literaturę dla uczniów i nauczycieli; Wprowadzono wskazówki metodyczne dla nauczycieli, czas do ich dyspozycji i swobodny wybór ćwiczeń i pokazów.

W programach uwypuklono zagadnienia pragmatyczne, z którymi skorelowane są teorie chemiczne z uwzględnieniem nowoczesnych ujęć z zakresu chemii ogólnej, nieorganicznej, organicznej i fizycznej. Programy chemii są ściśle skorelowane z innymi przedmiotami nauczania. Szczególną uwagę zwrócono w nich na problemy ochrony środowiska naturalnego, chemię życia codziennego i BHP.

W roku 1991 podjęto próbną wdrażanie programów w 5 szkołach o profilu chemicznym,

Wyniki wdrożeń mają na celu udoskonalenie programów w aspekcie tworzenia minimów programowych. Ponadto dokonano diagnozy obecnie funkcjonujących podręczników oraz podjęto prace nad ich dostosowaniem do nowych programów oraz przygotowaniem środków dydaktycznych. Opracowano dokumentację programową dla zawodu technika-chemika o 13 specjalnościach i dla 5 zawodów robotniczych.

S-8 K-15

PROPOZYCJA CYKLU ZADAŃ CHEMICZNYCH DO
DZIAŁU PROGRAMOWEGO KL. VII
„ROZTWORY WODNE”Krystyna WOJCIECHOWSKA, Zofia NIRAZ
Lucyna MALIK
Wyższa Szkoła Rolniczo-Pedagogiczna, Siedlce

Prawidłowa realizacja programu chemii w szkole podstawowej wymaga przygotowania merytorycznego, metodycznego i formalnego nauczyciela do każdej jednostki lekcyjnej. Jednym z takich czynników, który należy uwzględnić w tym przygotowaniu jest taki dobór zadań chemicznych, aby również dzięki nim było możliwe spełnienie zakładanych uprzednio celów kształcenia. W procesie bowiem kształcenia chemicznego zadania o tematyce chemicznej są pomocne uczniom w zdobywaniu przez nich nowych wiadomości i umiejętności, ich utrwalaniu a także służą do sprawdzenia ich osiągnięć. Spełnienie tych funkcji jest możliwe wówczas, gdy zadania są adekwatne do zakładanych celów kształcenia. Korzystając z propozycji L. Nędzyńskiego i J. Mikulskiej opracowano cykl zadań do działu programowego kl. VII „Roztwory wodne”. Każde z zadań zaplanowanych do wykorzystania w pracy lekcyjnej i pracy domowej ucznia ma ściśle określone cele i funkcje. Przydatność tej formy przygotowania się do lekcji chemii sprawdzono w praktyce szkolnej.

S-8 K-16**METODOLOGICZNE ASPEKTY INTEGRACJI NAUK
JAKO ELEMENTY KSZTAŁCENIA ŚREDNIEGO**

Lora PAWLISZCZE
IO Krzepice

Harmonijnie rozwinięta umysłowość cechuje się tak zdolnością przekładania empirii na język pojęć, jak również wydolnością konceptualną wychodzącą poza zakres jednej nauki szczegółowej. Kształtowanie takiej umysłowości stanowi zadanie współczesnej szkoły. Skala problemu w obu aspektach kształcenia jest zasadniczo różna:

a) spełnienie pierwszego warunku domaga się zmian metodycznych w kierunku inicjacji mechanizmów poznawczych w toku nauczania,

b) natomiast drugiego-przebudowy struktury wiedzy nauczyciela w kierunku jej uniwersalizacji oraz znajomości zasad integracji informacji pochodzącej z różnych obszarów rzeczywistości.

Aczkolwiek każda nauka szczegółowa bada odrębny poziom organizacji materii, to jej empiria dotyczy:

a) specyficznych cech poziomu i w tej części nie poddaje się aktualnie integracji,

b) jak również, cechy tegoż poziomu, które nie wykluczają związków przyczynowych między ościennymi szczeblami organizacji materii. I w tej części pozwala na metodologicznie poprawną integrację.

W konsekwencji właśnie fizyka traktująca o funkcjonalności atomu jako zamkniętego elementu struktury materii stanowi bazę motywacyjną współczesnej chemii.

Otóż szeroko pojęte kształcenie intelektualne powinno względnie zdolność postrzegania: szczebli organizacji materii, ich podstawowych elementów strukturalnych, autonomiczność oraz granice zachowania tej autonomiczności, cech wspólnych ościennych szczebli organizacji materii.

S-8 P-2**PRZYDATNOŚĆ WIEDZY CHEMICZNEJ
NA STUDIACH BIOLOGICZNYCH**

Bogna KOŻBIAŁ, Maria MAŚLANKIEWICZ
Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice

Student nauk przyrodniczych musi posiadać spory zasób wiedzy chemicznej aby móc sprostać wymaganiom stawianym przez współczesną biologię. Dynamiczny rozwój nauk biologiczno-chemicznych wymaga opanowania i rozszerzenia wielu zagadnień z chemii organicznej a także nowoczesnych technik badawczych. Realizując powyższy cel włączono do ćwiczeń obejmujących podstawowe techniki laboratoryjne współczesne metody badawcze i identyfikacyjne związków organicznych, które biolog wykorzysta w swojej późniejszej pracy.

S-8 P-1**AKTYWIZUJĄCE FORMY PRZEKAZYWANIA WIEDZY
CHEMICZNEJ DLA STUDENTÓW KIERUNKÓW
BIOLOGICZNYCH**

Bogna KOŻBIAŁ, Maria MAŚLANKIEWICZ
Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice

Zasadniczą trudnością w dydaktyce chemii organicznej dla studentów kierunków biologicznych jest mały wymiar godzin wykładowych (15 godzin). Zważywszy ponadto na duże zróżnicowanie wiadomości wynoszonych ze szkół średnich - odpowiednie przygotowanie studentów do egzaminu kursowego jawi się dla nauczyciela akademickiego jako poważny problem. Aby sprostać temu zadaniu opracowano taki program zajęć laboratoryjnych, aby przy maksymalnym wykorzystaniu czasu wpieść w niego również rozszerzenie i utrwalenie materiału wykładanego. Szczególny nacisk zwrócono na te klasy związków organicznych, które biorą udział w przemianach biochemicznych.

S-8 P-3**PRZEWIDYWANIE KIERUNKU PRZEBIEGU ADDYCJI
ELEKTROFILOWEJ METODĄ ANALIZY EFEKTÓW
PRZESUNIĘĆ ELEKTRONOWYCH I TRWAŁOŚCI
INDYWIDUÓW CHEMICZNYCH**

Jacek LUBCZAK, Renata LUBCZAK
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska

W nauczaniu studentów podstaw chemii organicznej stosuje się dwa sposoby pozwalające określić kierunek danego typu reakcji organicznej:

- metodę analizy efektów przesunięć elektronowych w cząsteczkach substratów

- metodę określania trwałości indywiduów chemicznych powstających w najwolniejszej reakcji elementarnej.

Na przykładzie reakcji addycji elektrofilowych przedyskutowano wady i zakres stosowalności metod oraz zgodność przewidywań z wynikami eksperymentu, podając uzasadnienie termodynamiczne.

S-8 P-4**KOMPUTEROWY ZESTAW PROGRAMÓW NA
STUDENCKĄ PRACOWNIĘ SPECJALISTYCZNĄ
ELEKTROCHEMII. WIRUJĄCA ELEKTRODA
DYSK-PIERŚCIEŃ**

Jarosław PENAR, Andrzej PERSONA,
Adam STAWIŃSKI
Wydział Chemii Uniwersytetu M.C.Skłodowskiej w Lublinie

W niniejszej pracy przedstawiono dwa programy (typu PRELAB i POSTLAB) stanowiące uzupełnienie ćwiczenia eksperymentalnego realizowanego przez studentów na pracowni specjalistycznej z elektrochemii. W ćwiczeniu tym wyznaczana jest stała szybkości reakcji I rzędu przy użyciu wirującej elektrody dysk-pierścieni (RRDE). Program PRELAB składa się z dwóch modułów. Moduł pierwszy przedstawia teoretyczne podstawy stosowanej techniki pomiarowej. Moduł drugi zawiera dwa programy symulacyjne:

- program pierwszy symuluje wpływ szybkości wirowania elektrody dyskowej (RDE) na kształt profilów stężeńowych substancji elektroaktywnej w roztworze;

- program drugi symuluje proces typu EC I na RRDE (tzn. substancja generowana na dysku w drodze do elektrody pierścieniowej ulega reakcji chemicznej I rzędu), wyznaczając zależność prądu pierścienia od prądu dysku oraz profil stężenia substancji generowanej na dysku wzdłuż powierzchni elektrody dla różnych (wybranych przez użytkownika) prędkości wirowania elektrody i stałych szybkości reakcji.

Program POSTLAB jest rozwinięciem części eksperymentalnej ćwiczenia, w której wyznaczane są wartości kinetycznej efektywności zbierania elektrody (N_s) dla różnych stężeń reagenta c i przy różnych prędkościach wirowania elektrody ω . Program po wczytaniu danych z eksperymentu wyznacza liniową zależność XKT od c/ω (gdzie wartość parametru $XKT = k\omega^{-1}(\nu/D)^{1/2} \cdot 1.56$ są wyznaczane z wygenerowanej cyfrowo krzywej roboczej N_s od XKT). Wartość współczynnika kierunkowego uzyskanej prostej jest miarą szybkości badanej reakcji.

Uzyskane w powyższych programach dane są zapisywane w odpowiednich zbiorach i mogą być przeglądane w postaci wykresów pod standardowymi programami graficznymi.

S-8 P-6**„ROLNICTWO ALTERNATYWNE” W ŚWIADOMOŚCI
STUDENTÓW I NAUCZYCIELI CHEMII**

Anna GAŁSKA-KRAJEWSKA
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Przeprowadzono badania nauczycieli chemii i studentów IV r. chemii dotyczące m.in.:

- oceny stopnia przydatności chemizacji rolnictwa,
- znajomości tzw. upraw alternatywnych, bez stosowania środków chemicznych,
- opinii o realizacji tej tematyki w szkołach i na studiach chemicznych.

S-8 P-5**STUDIA CHEMICZNE A PRZYGOTOWANIE
STUDENTÓW W ZAKRESIE „CHEMII ŚRODOWISKA”
- TENDENCJE ZMIAN**

Anna GAŁSKA-KRAJEWSKA,
Wanda SZELAĞOWSKA
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

W ciągu pięciolecia 1988-1992 przeprowadzono badania studentów IV r. chemii, dotyczące samoceny ich przygotowania, uzyskanego podczas studiów, w zakresie tzw. chemii środowiska.

Stwierdzono m.in., że na zajęciach kursowych pogłębia się tendencja do preferowania chemii „czystej”, oderwanej od związków z życiem - w badanym okresie nastąpił trzykrotny wzrost liczby studentów wskazujących na bardzo rzadkie ukazywanie przez prowadzących zajęcia przydatności omawianej wiedzy w życiu.

Studenti wskazywali także na luki w przygotowaniu w zakresie chemii otoczenia, utrudniające im, w czasie praktyk szkolnych, realizację programu chemii nawet na poziomie szkoły podstawowej.

S-8 P-7**EDUKACJA EKOLOGICZNA W SZKOLE
PODSTAWOWEJ**

Leonarda NARUSZEWICZ
Szkoła Podstawowa w Starym Kurowie

Mając na uwadze kształcenie wrażliwości ekologicznej młodzieży szkoły podstawowej realizuję hasła programowe stosując zasadę korelacji.

Aby uatrakcyjnić zajęcia, stosuję różne formy pracy. Realizując elementy nauczania wielopoziomowego uwypuklam zagadnienia z najbliższego otoczenia.

Uczniowie klas VII i VIII dostrzegają problemy w skali kraju a nawet świata.

Zaangażowanie poszczególnych uczniów (na miarę ich możliwości) pozwala zmienić ich stosunek do przedmiotów przyrodniczych szkoły i środowiska.

S-8 P-8

EMISJA CO₂ DO ATMOSFERY A EFEKT CIEPLARNIANY. REALIZACJA ZAGADNIENIA NA ZAJĘCIACH CHEMII W POZIOMIE PODSTAWOWYM

Marian MIELNICZAK
Szkoła Podstawowa w Babimoście

Atmosfera jako warstwa gazów bezpośrednio sąsiadujących z biosferą, warunkuje jej istnienie. W ostatnim stuleciu owa powłoka gazowa nie tylko znacząco zmieniła swój obraz fizyczny, ale wyraźnie zaznaczyły się tego negatywne skutki. Jednym z gazów powietrza, którego ilość niebezpiecznie wzrasta jest dwutlenek węgla. CO₂ pełni rolę filtru jednokierunkowego przepuszczającego część widzialną widma na Ziemię, a zatrzymującego promieniowanie długofalowe podczerwone wypromieniowywane przez Ziemię. CO₂ absorbuje długie fale promieniowania cieplnego, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu temperatury powierzchni Ziemi i powietrza nad nią. Zjawisko to nazywamy efektem cieplarnianym.

W komunikacie przedstawię:

- historię badań nad emisją CO₂ do atmosfery,
- szczegółowe przyczyny zwiększającej się ilości CO₂ w powietrzu i obserwowane oraz przewidywane skutki,
- omówię sposób realizacji zagadnienia na zajęciach chemii i przedmiotów pokrewnych w poziomie podstawowym.

S-8 P-9

ZASADA OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW (Eksperyment szkolny)

Edward KACZMAREK
Uniwersytet Gdański, Zakład Dydaktyki Chemii

Przedstawiona propozycja jest próbą realizacji programu nauczania chemii w szkole z uwzględnieniem ochrony środowiska naturalnego. Jednym z elementów tej ochrony jest oczyszczanie ścieków. Założono, że z podstawowymi problemami tego zagadnienia, uczeń zapoznaje się w wyniku samodzielnie przeprowadzonych doświadczeń chemicznych. Do zobrazowania poszczególnych stopni oczyszczania ścieków wybrano i opracowano zestaw niezbyt skomplikowanych doświadczeń, możliwych do wykonania w przeciętnej pracowni szkolnej. Ścieki do doświadczenia (dla ułatwienia obserwacji i kontroli) są „sporządzane” z odpowiednio dobranych substancji, będące głównymi składnikami autentycznych ścieków oraz wody z naturalnego zbiornika np. stawu, która dostarcza niezbędnych mikroorganizmów żywych do oczyszczania biologicznego.

Łościowe ujęcie niektórych problemów z omawianego zagadnienia wspomaga niewielki program komputerowy.

S-8 P-10

ZESZYTY ĆWICZENIOWE - NOWA FORMA POMOCY DYDAKTYCZNEJ

Zofia KLUZ, Krystyna ŁOPATA,
Katarzyna TYNOR, Joanna ZYGMUNT
Zakład Metodyki Nauczania Chemii
Uniwersytetu Jagiellońskiego

Zeszyty ćwiczeniowe do nauczania chemii stanowią pomoc zarówno dla nauczycieli jak i dla uczniów:

- odciążają uczniów od przerysowywania schematów doświadczeń;
- zawierają bardzo różnorodne pytania, zagadki, rebusy, chemogramy, testy otwarte i zamknięte, pozwalające sprawdzić zrozumienie wiadomości i umiejętności ich stosowania w sytuacjach typowych i problemowych;
- ułatwiają samokontrolę uczniom.

W Zakładzie Metodyki Nauczania Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego opracowano zeszyty ćwiczeniowe z chemii dla uczniów klas VII i VIII. Stanowią one uzupełnienie i poszerzenie podręcznika:

Z.Kluz, K.Łopata: Chemia 7 i 8.

S-8 P-11

ZASTOSOWANIE FILMU W NAUCZANIU CHEMII

Michał PÓŹNICZEK, Zofia KLUZ,
Agnieszka KARWAT
Zakład Metodyki Nauczania Chemii
Uniwersytetu Jagiellońskiego

W związku z coraz szerszym zastosowaniem filmów w praktyce szkolnej pojawia się bardzo ważny problem ich właściwego wykorzystania. W Zakładzie Metodyki Nauczania Chemii UJ opracowano dwie audycje jako p.m.c. do realizacji materiału z działu „Związki węgla z wodorem” w klasie III LO. Pierwsza pt. „Dwa pierwiastki a tyle związków” stanowi wprowadzenie do działu poprzez ukazanie szerokiego zastosowania węglowodorów oraz ich olbrzymią różnorodność. Druga pt. „Węglowodory - lekcja powtórzeniowa” to propozycja przeprowadzenia lekcji powtórzeniowej w oparciu o przedstawione nagranie. Film zawiera szereg problemów stawianych uczniom: różnorodność węglowodorów, nazewnictwo, zjawisko izomerii, typy reakcji, którym ulegają węglowodory, wpływ katalizatorów na przebieg reakcji chemicznych. Audycja jest tak opracowana, że po kadrach filmów wprowadzających do jednego z wyżej wymienionych problemów uczniowie mają czas na przygotowanie odpowiedzi, po czym następuje rozwiązanie zadania wraz z uzasadnieniem. Do taśmy z nagraniem dołączony jest krótki przewodnik dla nauczyciela zawierający informacje i uwagi o sposobie wykorzystania filmów.

S-8 P-12

WPLYW STRUKTURY OBRAZU MAGNETOWIDOWEGO NA SKUTECZNOŚĆ NAUCZANIA ZAGADNIEN DOTYCZĄCYCH WIĄZAŃ CHEMICZNYCH

Hanna GULIŃSKA, Robert KASZEWSKI,
Andrzej BUREWICZ

Zakład Dydaktyki Chemii, Wydział Chemii UAM, Poznań

Program magnetowidowy „Wiązania chemiczne”, przygotowany w Zakładzie Dydaktyki Chemii UAM, omawia zagadnienia dotyczące wiązań jonowych, kowalencyjnych, kowalencyjnych spolaryzowanych i metalicznych, a także przedstawia właściwości związków chemicznych wynikające z posiadanych przez nie wiązań. Program zawiera również blok pytań i zadań problemowych w formie prezentacji doświadczeń, po rozwiązaniu których uczeń ma możliwość otrzymania prawidłowych odpowiedzi, a tym samym dokonania samokontroli.

W programie wykorzystano elementy grafiki komputerowej zrealizowanej na komputerze IBM z wykorzystaniem karty adaptera przetwarzającej cyfrowy sygnał komputera na sygnał analogowy systemu telewizyjnego PAL (opcja video : computer only). Zastosowana karta umożliwia także miksowanie obrazu telewizyjnego z komputerowym (opcja overly lub genlock - generowanie częstotliwości pracy karty przez sygnał telewizyjny).

Zawarte w programie animacje, plansze i wykresy przedstawiające poszczególne problemy w sposób poglądowy i atrakcyjny przyczyniają się w znacznym stopniu do podniesienia efektywności nauczania tak trudnych zagadnień, jakimi są wiązania chemiczne.

Prowadzone badania pedagogiczne wykazały, że zastosowanie określonej struktury filmu wpływa nie tylko na wzrost stopnia zapamiętania poszczególnych problemów, ale także na poprawność samodzielnego działania praktycznych uczniów.

Program jest przeznaczony dla studentów chemii, ale może być wykorzystywany także przez uczniów szkół średnich, szczególnie na zajęciach pozalekcyjnych.

S-8 P-14

WPLYW MOTYWACJI NA PRZEBIEG PROCESU UCZENIA SIĘ CHEMII

Zofia KLOC

Wydział Chemii UMCS w Lublinie

Motywacja jest zespołem czynników wewnętrznych pobudzających jednostkę do działania i ukierunkowujących jej aktywność. Ma ona zasadniczy wpływ na zapoczątkowanie, przebieg oraz efekty końcowe procesu uczenia się. Oprócz czynników oddziałujących na całość procesu uczenia się, niezależnie od nauczanego przedmiotu, można wyróżnić czynniki, które występują tylko na lekcjach danego przedmiotu np. chemii.

W nauczaniu chemii mogą wystąpić czynniki wpływające zarówno dodatnio jak i ujemnie na motywację uczniów. Do czynników, które z dużym prawdopodobieństwem wpływają dodatnio na ten proces należą między innymi: zainteresowania wywołane przez obserwację i wykonywanie doświadczeń chemicznych, a także możliwość posłużenia się zdobytą wiedzą chemiczną do wyjaśniania zjawisk spotykanych w życiu codziennym. Natomiast najprawdopodobniej ujemnie wpływają także czynniki jak: konieczność zapamiętania znacznej liczby informacji, złożona struktura i abstrakcyjny charakter dużej części wiedzy chemicznej oraz negatywne nastawienie uczniów do chemii, z jakim wielu z nich rozpoczyna naukę tego przedmiotu.

Analiza literatury wykazuje niedostatek badań odnoszących się do problematyki motywacji w nauczaniu chemii. Dlatego celowym wydaje się podjęcie takich badań, które dostarczyłyby obiektywnych informacji o rzeczywistym znaczeniu czynników motywacyjnych na przebieg i efekty procesu uczenia się chemii.

S-8 P-13

PRZEWIDYWANIE STRUKTURY PRZESTRZENNEJ CZĄSTECZEK - PROGRAM KOMPUTEROWY DLA SZKÓŁ ŚREDNICH I WYŻSZYCH

Hanna GULIŃSKA, Nikodem MIRANOWICZ,
Andrzej BUREWICZ

Zakład Dydaktyki Chemii, Wydział Chemii, UAM, Poznań

Program komputerowy „Konstrukcja cząsteczek według koncepcji VSEPR”, opracowany w Zakładzie Dydaktyki Chemii UAM w Poznaniu, umożliwia przewidywanie struktury przestrzennej cząsteczek na podstawie ich wzoru stechiometrycznego.

Program opiera się na założeniach koncepcji VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion).

Program ma charakter uczący, narzędziowy, kontrolny. Umożliwia realizację takich zadań jak:

1. Wyjaśnianie zasad stosowania koncepcji VSEPR jako metody ułatwiającej prowadzenie prostych analiz strukturalnych.
2. Doskonalenie umiejętności stosowania tej metody jako narzędzia pozwalającego na określenie struktury związków oraz przewidywanie ich właściwości fizyko-chemicznych.
3. Przedstawienie otrzymanych struktur w formie chromatogramu.

Program można niezależnie wykorzystywać do przewidywania budowy przestrzennej, ustalania wzorów elektronowych lub przedstawiania wzorów elektronowych przy okazji ustalania stereostruktury. Program jest przeznaczony zarówno dla uczniów szkół średnich jak i dla studentów. Może być wykorzystywany na lekcjach, zajęciach seminaryjnych i ćwiczeniach oraz w czasie indywidualnej pracy.

Badania pedagogiczne prowadzone na II roku chemii UAM dowodzą, że korzystanie z programu przyczynia się w znacznym stopniu do podniesienia efektywności nauczania, przy czym wzrost ten był większy w przypadku korzystania z jego wersji narzędziowej, w porównaniu z wersją uczącą programu.

S-8 P-15

MIĘDZYNARODOWA CHEMIA A IUPAC

Jan Wacław PIÓRO

AIS (Akademia Internacia de Ciencias San Marino)

Od czasu I Międzynarodowej Konferencji Chemicznej w Karlsruhe 1860 omawiającej nazewnictwo chemiczne trwał aż do teraz ciągle ulepszany (1892, 1930) system nazw chemicznych. Od roku 1940 naukowcy IUPAC rozpoczęli zmieniać nazewnictwo a publikacje poczęły się ukazywać od 1970 roku. To doprowadziło stopniowo do nowych ustaleń burzących dotychczasowe. Nowe nie są jednak lepsze. Istnieje tendencja do eliminowania wszelkich afiksów, nowe nazwy kwasów nieorganicznych i organicznych nie są lepsze.

Przyjęto amerykański system wliczania atomu węgla grupy karboksylowej do nazwy łańcucha węglowodoru. Konsekwencje są negatywne. Wyeliminowano prawie słowo „karboksil”. IUPAC nie opracował kompleksowo stosowanych w chemii liczb. IUPAC zawsze wprowadza angliczmy. Zalecenia IUPAC jako wprowadzające nazewnictwo mniej regularne i racjonalne należy odrzucić.

S-8 P-16**NAUCZANIE CHEMII W SYSTEMIE BLOKOWYM**

Irena CZEREPKO, Wiesława WOJTULEWSKA
*Instytut Chemii, Uniwersytet Warszawski,
Filia w Białymstoku*

W roku szkolnym 1991/92 w Katolickim LO w Białymstoku prowadzono nauczanie chemii systemem blokowym. Do bloku przyrodniczego, oprócz chemii, należy biologia oraz geografia fizyczna z elementami geologii.

Praca w systemie blokowym polega na korelacji i uzupełnianiu się treści nauczania przedmiotów w obrębie tego samego bloku, jak również pomiędzy blokami (blok matematyczno-fizyczny).

Przedstawiono propozycję programu nauczania chemii w klasie pierwszej w bloku przyrodniczym oraz wskazano powiązanie z innymi przedmiotami.

Przeprowadzono wstępne próby weryfikacji efektywności nauczania chemii metodą blokową w porównaniu z programem tradycyjnym.

SEKCJA IX

CHEMIA I PRZEMYSŁ -

TECHNOLOGIE CZYSTE

EKOLOGICZNIE

SEKCJA 9

CHEMIA I PRZEMYSŁ - TECHNOLOGIE CZYSTE EKOLOGICZNE

Przewodniczący: dr inż. Zbigniew SZTABERT

Sekretarz: mgr inż. Paweł REJEWSKI

mgr inż. Krzysztof WERNER

Miejsce obrad sekcji: Wydział Humanistyczny Filii UW, ul. Liniarskiego 4

Czwartek 10 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa - przewodniczący: Dr hab. inż. Sławomir PODSIADŁO

sekretarz: mgr inż. Paweł RAJEWSKI

10⁰⁰ Otwarcie obrad, ZSZTABERT

- 10¹⁵ - 11⁰⁰ R- 1 J.POLACZEK, M.BOROWIAK
Technologie bezodpadowe w przemyśle chemicznym - strategia i taktyka.
- 11⁰⁰ - 11⁴⁵ R- 2 J.KAPKO
Perspektywy małotonażowej produkcji w warunkach bardzo małych zakładów.
- 11⁴⁵ - 12³⁰ R- 3 J.MYSZKOWSKI, J.ZIENKO, E.MILCHERT
Otrzymywanie użytecznych produktów z odpadów przemysłu organicznego.
- 12³⁰ - 12⁴⁵ K- 1 J.RAKOCZY, J.MICHAŁEK, O.VOGT
Odwodornienie cykloheksanolu do cykloheksanonu na ciekłym cynku i jego stopach.
- 12⁴⁵ - 13⁰⁰ K- 2 Z.NIEWIADOMSKI, J.SZADOWSKI
Cykliczne imidy jako zamienniki rakotwórczej benzydyny w syntezie barwników bezpośrednich.
- 13⁰⁰ - 13¹⁵ K- 3 M.LEWANDOWSKI, Z.FOLTYNOWICZ, B.MARCINIEC
Płatyna w membranie polimerowej jako katalizator hydrosililowania olefin.

Sesja popołudniowa: prezentacja plakatów: - sekretarz: dr inż. Zbigniew SZTABERT

Miejsce sesji: Dom Technika, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 2.

Sesja plakatowa

15⁰⁰ - 18⁰⁰

15 ⁰⁰ - 16 ³⁰	P- 1	do	P-30	Dyżur autorów plakatów
16 ³⁰ - 18 ⁰⁰	P-31	do	P-58	Dyżur autorów plakatów

P- 1 W.CZAJKOWSKI
Nowe barwniki do włókien celulozowych.

P- 2 K.BŁUS
Synteza i własności barwników kwasowych pochodnych
1-fenyl-3-metylopirazolu-5.

P- 3 Z.BORUSZCZAK
Synteza i własności pigmentów monoazowych pochodnych 3-metylopirazolu-5.

- P- 4 J.CELEJEWSKI, G.BEKIERZ, H.POSKROPKO
Etery alkilowe glikoli etylenowych otrzymywane z alkoholi z syntezy OXO.
- P- 5 H.POSKROPKO, G.BEKIERZ, J.CELEJEWSKI
Etery monoalkilowe glikoli etylenowych - produkcja i zastosowanie jako niskotoksyczne rozpuszczalniki do wyrobów użytkowych.
- P- 6 MKUCHARSKI, JLUBCZAK, RLUBCZAK
Beźciecikowa technologia syntezy metakrylanu hydroksypropylu.
- P- 7 BBKŁOPOTEK, AKŁOPOTEK
Synteza i zastosowanie siarczanobetaliny.
- P- 8 RGOGOLIN, EMAĆKOWSKA
Chlorki jako czynnik eliminujący chlor w procesie chlorowania związków organicznych.
- P- 9 S.ŻAK, J.GACA
Chlorowanie amin aromatycznych układem: chlorek metalu - nadtlenuk wodoru w środowisku kwaśnym.
- P-10 R.BOGOCZEK, EKOCIOŁEK-BALAWĘJDER
Rozkład cyjanów w wodnych roztworach za pomocą makromolekularnych chloramin.
- P- 11 RKOŻBIAŁ
Badania nad odręciowaniem zużytego katalizatora do syntezy chlorku winylu.
- P-12 HKONECZNY, LKOTLARSKI
Otrzymywanie chlorku amonu metodą zasadową przy produkcji sodu amoniakalnej.
- P-13 J.ZIENKO, MANTOSZCZYSZYN
Perspektywy związków chloro- i chlorowcoorganicznych (freonów) w aspekcie efektu cieplarnianego.
- P-14 M.WOŹNIAK, J.RAKOCZY, KRUTKOWSKI, BSZPAKIEWICZ
Wpływ disiarczku węgla i aniliny na przebieg syntezy cykloheksyloliu z cykloheksenu i siarkowodoru w fazie gazowej.
- P-15 WKANIA, MSOPA
Utleniające odwodornienie etylobenzenu do styrenu na modyfikowanym tlenku glinu.
- P-16 EMILCHERT, W.PAŹDZIOCH, W. GOC
Ekologicznie bezpieczne procesy epoksydowania.
- P-17 MWOJCIECHOWSKA, JBARTOSZEWICZ
Katalizatory monowarstwowe $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ i $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CuO}/\text{MgF}_2$.
- P-18 MWOJCIECHOWSKA, WGUT, SŁOMNICKI
Selektywne utlenianie toluenu i ksylenu na katalizatorze $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgF}_2$.
- P-19 MWOJCIECHOWSKA, VSZYMANDERSKA, WGUT
Struktura powierzchni preparatów WO_3/MgF_2 .
- P-20 ZDZIEWIECKI, PHYDZIK
Poszukiwania układów do utleniającego odwodornienia alkiloaromatów, nie zawierających jonów metali o podwyższonej toksyczności.

- P-21 **ZDZIEWĘCKI, MLIAGIELLO**
Układ katalizator-reagent pozwalający na zmniejszenie występowania szkodliwych substancji w utleniającym odwodornieniu alkiloaromatów.
- P-22 **ZDZIEWĘCKI, E.OZDOBA**
Analiza zalet i wad wynikających z usunięcia lub zastąpienia chromu w katalizatorze produkcji styrenu przez mniej toksyczne substancje.
- P-23 **RDZIEWIĘCKA, ZDZIEWĘCKI**
Dobór nośników do katalizatorów tlenkowych redukcji NO_x .
- P-24 **SFISZER, ASZATON, KJASTULEK, AMACIONGA**
Wpływ nośnika na aktywność w procesie utleniania węglowodorów nasyconych w fazie ciekłej.
- P-25 **ZWIETRZYŃSKA-LALAK, AFABISZ, J.LALAK, BTKACZ**
Badania struktury katalizatorów do uwodornienia wyższych alkoholi.
- P-26 **RFIEDOROW, JADAMIEC, W.PRZYSTAJKO, W.WASIAK**
Otrzymywanie eteru metylowo-tert-butyłowego na katalizatorach super kwasowych.
- P-27 **PDYLA, KSTAŃCZYK, L.SOBOLEWSKI, M.WIATOWSKI, W.KISIELOW**
Hydropiroliza węgla
- P-28 **KSTAŃCZYK**
Wpływ typu węgla na reaktywność karbonizatu z hydropirolizy w spalaniu i zgazowaniu.
- P-29 **MPETZEL, RSZUL**
Koszty skażenia ekologicznego jako jeden z elementów oceny procesu pirolizy.
- P-30 **A.ADAMCZYK, R.ĆWIK, J.DĘBSKI, Z.PĄGOWSKI**
Estry metylowe kwasów oleju rzepakowego jako ekologiczny substytut oleju napędowego.
- P-31 **A.JAROSIŃSKI**
Rozdział pierwiastków radioaktywnych w procesie bezodpadowej przeróbki fosfogipsu poapatytowego.
- P-32 **A.WÓJCIAK, W.PRĄDZYŃSKI**
Intensyfikacja procesu delignifikacji drewna przy udziale ultradźwięków.
- P-33 **B.TORZEWSKI, U.LUKIEWSKA**
Wyodrębnienie i charakterystyka lignin z roztwarzań drewna brzozy metodą kwasu octowego.
- P-34 **B.TORZEWSKI, M.CIARA**
Roztwarzanie drewna sosnowego metodą "MD-ORGANOSOLV"
- P-35 **B.TORZEWSKI, S.PIASECKI**
Badania nad odmydłaniem ługów czarnych powarzelnych z roztwarzań drewna sosnowego metodą siarczanową.
- P-36 **J.ŁECKA, Z.MORZE**
Wpływ wilgotności powietrza na adsorpcję i desorpcję formaldehydu przez płyty wiórowe.
- P-37 **S.PROSZYK**
Badania nad możliwościami wykorzystania pyłu ze szlifowania skór garbowanych chromowo jako wypełniacza klejów mocznikowych do drewna.

- P-38 **R.WÓDZKI, D.KŁOS**
Transport i separacja amin w membranach polimerowych.
- P-39 **K.WERNER, D.ADAMSKA-RUTKOWSKA, Z.SZTABERT**
Dynamika aktywności złoza biofiltracyjnego.
- P-40 **T.ZARĘBA**
Modyfikacja składu i technologii otrzymywania ceramiki PZT w aspekcie wyeliminowania emisji tlenu ołowiu.
- P-41 **E.MBULEWICZ, A.PELC**
Krzemianowe materiały ognioochronne.
- P-42 **L.GLIŃSKA, A.DUKOWICZ**
Dewitryfikowane materiały o własnościach bioaktywnych.
- P-43 **B.DZIEWĘCKA, E.WCISŁO, Z.DZIEWIĘCKI**
Możliwości oznaczania stężeń WWA w pyłe zawieszonym wokół wytwórni mas bitumicznych.
- P-44 **J.KROP**
Badanie kwasowości roztworów fosforanów amonowych.
- P-45 **M.TUREK, W.GNOT, J.MROWIEC**
Korygowanie stężeń jonów wapnia i jonów siarczanowych w procesie utylizacji solanek kopalnianych.
- P-46 **J.OZONEK, L.POLLO**
Oddziaływanie energetyczne w procesie syntezy ozonu.
- P-47 **E.OZDOBA, A.WOLNIEWICZ**
Badanie krajowych tlenków żelaza pod kątem możliwości zastosowania ich przy produkcji taśm magnetycznych.
- P-48 **E.OZDOBA, A.WOLNIEWICZ**
Badanie maghemitów stosowanych do wytwarzania taśm magnetycznych.
- P-49 **W.SZLEZYNGIER**
Chemiczna modyfikacja polipropylenu.
- P-50 **B.CZUPRYŃSKI**
Zastosowanie poliuretanów w gorzelni rolniczej.
- P-51 **J.MICIUKIEWICZ, F.DOMKA**
Miejsca aktywne w katalizatorach molibdenowych do procesu amoksydacji.
- P-52 **A.DARKOWSKI, K.MĄDRY**
Zastosowanie włókien węglowych do oczyszczania powietrza z tlenków azotu.
- P-53 **B.SZCZEŚNIAK**
Nowoczesne, ekologicznie czyste technologie i wyroby w przemyśle chemicznych źródeł prądu
- P-54 **G.WÓJCIK**
Bezpieczny ekologicznie akumulator zasadowy - nowoczesne źródło prądu o dużej pojemności właściwej.
- P-55 **J.KWAŚNIK, A.NOWACKI, J.D.MILEWSKI, T.PUKACKA, B.SZCZEŚNIAK**
Prace badawcze nad ołowiowo-kwasowym akumulatorem stacjonarnym szczelnym.

- P-56 G.MŁYNAREK, J.KUNICKI, A.NOWACKI
Prace nad częściowym zastąpieniem związków kadmu związkami żelaza w akumulatorach Ni - Cd
- P-57 Z.BRUDKA, J.DOBRYSZYCKI, B.SZCZEŚNIAK
Ocena elektrochemicznie czynnych materiałów katodowych opartych na dwutlenku manganu w ogniwach z elektrolitem chlorkowym.
- P-58 M.CYRANKOWSKA, B.SZCZEŚNIAK
Wpływ ołowiu, indu i bizmutu jako inhibitorów metalicznych na korozję anod cynkowych baterii galwanicznych z elektrolitem alkalicznym.

Piątek 11 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa - przewodniczący: Prof. dr hab.inż. Jerzy MYSZKOWSKI
sekretarz: mgr inż.Krzysztof WERNER

(Referenci proszeni są o pozostawienie od 3 do 5 minut na pytania i odpowiedzi)

- 10⁰⁰ - 10⁴⁵ R- 4 Z.GREGOROWICZ
Nauka a przemysł.
- 10⁴⁵ - 11³⁰ R- 5 P.PREJEWSKI
Komputerowe metody projektowania - szybkie narzędzie dla wdrażania bezodpadowych technologii.
- 11³⁰ - 12⁰⁰ K- 4 S.PODSIADŁO
Nowe materiały ceramiczne - zmierzch szkodliwego hutnictwa.
- 12⁰⁰ - 12¹⁵ K- 5 J.OZONEK, S.FIJAŁKOWSKI, L.POLLO
Modułowe ujęcie problemów funkcjonowania systemu instalacji do produkcji ozonu.
- 12¹⁵ - 12³⁰ K- 6 Z.FLORIAŃCZYK, G.ROKICKI, L.ŁUKASIK
Schnące na powietrzu farby i lakiery o ograniczonej emisji rozpuszczalników organicznych.
- 12³⁰ - 12⁴⁵ K- 7 Z.ŁAZOWSKI, A.ZAWADZKA, J.GUBERSKA
Ekologiczne kompozycje epoksydowe do zabezpieczenia powierzchni zbiorników stosowanych w przemyśle spożywczym.
- 12⁴⁵ - 13⁰⁰ K- 8 J.ŁECKA, Z.MORZE
Wpływ rodzaju utwardzacza na emisje formaldehydu z klejowej żywicy moczynkowo-formaldehadowej.
- 13⁰⁰ - 13¹⁵ K- 9 A.WÓJCIAK, W.PRĄDZYŃSKI
Badania nad pobudzeniem procesu hydrolizy polisacharydów drzewnych w polu ultradźwiękowym.

Sesja popołudniowa - przewodniczący dr inż. Jerzy POLACZEK
sekretarz: mgr inż. Krzysztof WERNER

(Referanci proszeni są o pozostawienie od 3 do 5 minut na pytania i odpowiedzi)

- 15⁰⁰ - 15⁴⁵ R- 6 R.BOGOCZEK, E.KOCIOLEK-BALAWEJDER
Sorbent dla chloru, bromu i jodu.

-
15 ⁴⁵ - 16 ³⁰	R- 7	W.KISIEJOW, L.SOBOLEWSKI, K.STAŃCZYK, P.DYLA Perspektywiczne wykorzystanie węgla z uwzględnieniem ochrony środowiska w oparciu o proces hydropirolizy.
16 ³⁰ - 16 ⁴⁵	K-10	W.MULAK, A.HUEBNER, D.WAWRZAK Ługowanie pirytów węglowych.
16 ⁴⁵ - 17 ⁰⁰	K-11	J.ZIEŃKO, M.MANTOSZCZYSZYN Utylizacja odpadów chloro i chlorowcoorganicznych.
17 ⁰⁰ - 17 ¹⁵	K-12	A.JAROSIŃSKI, W.NATANEK, K.JAROSIŃSKA Przydatność odpadów chromowych w aspekcie ich przeróbki na związki chromu.
17 ¹⁵ - 17 ³⁰	K-13	J.KUBIAK, Z.NAJZAREK Utylizacja odpadów przemysłowych w procesie wytwarzania cementu portlandzkiego.
17 ³⁰		Dyskusja problemów bezodpadowych technologii oraz współpracy nauki i przemysłu.
18 ⁰⁰		Zamknięcie obrad.

S-9 R-1

TECHNOLOGIE BEZODPADOWE W PRZEMYSŁE CHEMICZNYM - STRATEGIA I TAKTYKA

Jerzy POLACZEK i Marek BOROWIAK
Instytut Chemii Przemysłowej
01-793 Warszawa, ul. Rydygiera 8

Powstawanie odpadów i produktów ubocznych w procesach chemicznych jest wynikiem nieselektywności tych procesów, które często prowadzone są w wysokich temperaturach i przy dużych stężeniach substratów, w celu zwiększenia szybkości reakcji. Negatywną konsekwencją reakcji ubocznych jest zwiększenie zużycia energii i surowców, złożoność procesów wydzielania i oczyszczania produktów, ograniczenie mocy przerobowej i wzrost kosztów inwestycyjnych, konieczność transportu, składowania i/lub unieszkodliwiania odpadów, powstawanie zagrożeń ekologicznych i wreszcie utrudnienia rynkowe zbytu pełnej gamy produktów. We współczesnych badaniach w chemii przemysłowej strategicznym celem stają się technologie bezpieczne procesowo i czyste ekologicznie.

Ograniczenie lub całkowite wyeliminowanie reakcji ubocznych może być osiągnięte w praktyce przemysłowej przez odpowiedni dobór warunków prowadzenia procesu, zwłaszcza stosowanie łagodnych temperatur i małych stężeń surowców (tak by reakcje przebiegały w pobliżu swoich stanów równowagi termodynamicznej), stosowanie selektywnych katalizatorów charakterystycznych dla procesów biokatalitycznych poczynając od immobilizowanych naturalnych enzymów, w tym także i enzymów modyfikowanych inżynierią genetyczną oraz syntetycznych analogów centrów aktywnych tych enzymów (chemia kompleksów, chemia supramolekularna) a kończąc na niebiałkowych analogach enzymów (inżynieria materiałowa). Ważną rolę gra tu również właściwe wykorzystanie nowoczesnych rozwiązań inżynierskich i aparaturowych, umożliwiających ciągłe odprowadzanie produktów reakcji i recykling produk-

S-9 R-1

tów ubocznych, a także wykorzystanie energooszczędnych procesów wydzielania i oczyszczania produktów.

Opracowanie nowych bezodpadowych technologii jest zadaniem złożonym, zwłaszcza że spełniać one również muszą wymogi ekonomicznej opłacalności produkcji i to zarówno pod względem nakładów inwestycyjnych, jak też kosztów własnych procesu wytwarzania.

Referat zostanie zilustrowany przykładami technologii bezodpadowych oraz praktycznych działań w kierunku modernizacji procesów przemysłowych.

S-9 R-2

PERSPEKTYWY MAŁOTONAŻOWEJ PRODUKCJI W WARUNKACH BARDZO MAŁYCH ZAKŁADÓW

Jerzy KAPKO
Zarząd Główny SITPChem i Wydział Chemiczny
Politechniki Krak.

Produkcję bardzo małych przedsiębiorstw chemicznych charakteryzować mogą dwa skrajne przypadki: (1) Produkcja gotowych artykułów rynkowych wykorzystująca proste i nieliczne operacje jednostkowe (ogrzewanie, mieszanie, mielenie itp.) i (2) Produkcja skomplikowanych związków o ostrych wymogach czystości. Obie działalności obciążone są innymi problemami organizacyjnymi. W zakładach pierwszego rodzaju sprawy chemiczne schodzą na dalszy plan wobec działalności na rzecz walki o klienta (atrakcyjny wygląd, kolorowe etykiety itp.) Często produkcja sprowadza się do konfekcjonowania (specjalne lakiery, farby epoksydowe, kleje, paliwa dla modelarzy silnikowych). Chemik nie musi mieć kwalifikacji menedżera, a więc musi z takim specjalistą współdziałać, tym bardziej, że dochodzą sprawy sprzedaży inne niż wtedy, gdy pośrednikiem była hurtownia.

W przedsiębiorstwach drugiego rodzaju chemik musi być równocześnie menedżerem, ponieważ charakter artykułu wymaga wysokiej fachowości. Nową dziedzinę, bardziej wymagającą niż chemikalia stanowią odczynniki diagnostyczne, niezbędne w testach medycznych, biologicznych itp. Wszystkie uzgodnienia z odbiorcami wymagają znajomości chemii na dobrym poziomie, ponieważ towar ten ma zastąpić odczynniki zagraniczne lub stać się przedmiotem eksportu. Taką produkcję może podjąć tylko rutynowany praktyk w syntezie organicznej, otrzaskany w czytaniu oryginalnych publikacji, patentów. Pożądana czynna znajomość angielskiego.

S-9 R-2

Dla obu omawianych przypadków korzystne jest uruchamianie produkcji w ośrodkach przemysłowych i uniwersyteckich, niestety. W tych bowiem ośrodkach można łatwiej korzystać z konsultacji i pomocy fachowców. Nawet tak prostą produkcję jak woda destylowana, powinien zaprojektować inżynier, który wykorzysta lepiej ciepło odbierane destylatowi do podgrzewania wody. A co dopiero instalacja wymagająca prawdziwego reaktora, elementów ze stali nierdzewnej, przepływomierzy, termopar itp.

Produkcja artykułów chemicznych związana jest z zagrożeniem dla środowiska. Sprawy te są jednak obecnie tak rozeznane, że można je traktować jako mniej kłopotliwe niż np. zabezpieczenie podaży surowców o niezmiennym zawsze składzie.

Dla przykładu omówione zostaną problemy następujących asortymentów: odrdzewiacza, lakiery specjalne, barwniki do przezroczystych polimerów, masa do formowania i utwardzania (modelina), kredki, kity trwale pływające, farby do malowania na szkło, kleje, środki do usuwania plam, środki do mycia rąk, kreda, ałun, chemikalia fotograficzne i inne.

S-9 R-3

OTRZYMYWANIE UŻYTECZNYCH PRODUKTÓW Z ODPADÓW PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO

Jerzy MYSZKOWSKI, Jarosław ZIENKO,
Eugeniusz MILCHERT
Katedra Technologii Organicznej Politechnika Szczecińska.

W przemyśle wielkiej syntezy organicznej powstaje szereg produktów ubocznych, które najczęściej jako odpady są spalane, w wyniku czego cenna masa organiczna jest bezpowrotnie stracona. Zarówno w czasie syntezy tlenku propylenu metodą chlorową, jak i syntezy epichlorohydryny powstaje w dużych ilościach (5 ÷ 7 tys. t/r) 1,2-dichloropropan oraz 1,3-dichloropropan. Stwierdzono, że 1,2-dichloropropan można przetworzyć w szereg użytecznych związków takich jak 1,2-diaminopropan, polipropylenopoliaminy, polialkilenopoliaminy, tionouretany (korektory flotacji rud siarczkowych metali kolorowych), metylotauryna. 1,2-dichloropropan może być stosowany jako katalizator polimeryzacji HCHO w fazie ciekłej. Z 1,3-dichloropropanu można otrzymać 1,3-diaminopropan, 1,3-dihydroksypopropan i chlorek alilu.

W czasie syntezy epichlorohydryny powstają także duże ilości 1,2,3-trichloropropanu (ok. 1000 t/r). Można z niego otrzymać alkohol chloroallilowy, chloroalliloaminę i alkohol propargilowy. 1,2,3-trichloropropan można wykorzystać także do syntezy trioalkoholu 2-chloroallilowego oraz nitylu kwasu 2-chlorowinylooctowego.

1,2,3-trichloropropan z chlorkiem alilu i wielosiarczkiem tworzy tiokol. 1,2,3-trichloropropan może być używany jako środek ściągający przy otrzymywaniu kauczków polisiarczkowych.

W wytwórni bazwodnika stalowego powstają duże ilości niedogonu zawierającego bezwodnik stalowy. Opracowano metodę wykorzystania tego odpadu do syntezy stalanu dialilu.

S-9 R-3

W wytwórni chlorku winylu powstają ubocznie duże ilości (ok. 1000 t/r) 1,1,2-trichloroetanu. Opracowano destylacyjną metodę wydzielenia tego związku, a także warunki jego odchlorowodorowania do chlorku winylidenu. Ustalano też optymalne warunki syntezy 1,1,1-trichloroetanu (metylochloform) w wyniku addycji HCl do chlorku winylidenu. Na życzenie Zakładów Azotowych „Włocławek” opracowano wspólnie założenia projektowe do wykorzystania odpadowego 1,1,2-trichloroetanu do chlorku winylidenu i 1,1,1-trichloroetanu.

S-9 R-4

NAUKA A PRZEMYSŁ

Zbigniew GREGOROWICZ
Politechnika Śląska, 44-100 GLIWICE
Katedra Chemii Analitycznej i Ogólnej

W ostatnich latach wiele artykułów w prasie codziennej i czasopismach naukowo-technicznych oraz referatów wygłoszonych na zjazdach i sympozjach naukowych dotyczyło form współpracy pomiędzy instytucjami naukowymi a zakładami przemysłowymi. Obie strony czegoś innego oczekiwały i oferowały propozycje nie zawsze odpowiadające oczekiwaniom partnera. Niespójny system ekonomiczno-organizacyjny gospodarki państwa uniemożliwiał praktycznie rozwój nauk technicznych jak również samego przemysłu.

Biorąc udział w pracach II Kongresu Nauki Polskiej w zespole Prezydium Komitetu Chemii Analitycznej miałem możliwość obserwacji powstawania i kształtowania kierunków priorytetowych rozwoju nauki polskiej. Niestety nie można było otrzymać z kręgów rządowych jakichkolwiek wiążących danych dotyczących przemysłu i gospodarki kraju. Jak w takich warunkach można było rozsądnie planować prace badawcze w uczelniach technicznych i instytutach naukowych.

Utworzony w późniejszych latach Komitet Nauki i Techniki usiłował wspomagać (stymulować) rozwój współpracy ośrodków naukowych z przemysłem.

Ośrodki przemysłowe często w sposób tylko formalny akceptowały współpracę w podejmowanej problematyce badawczej ośrodków naukowych, z góry nie myśląc o jej wdrożeniu. Do tego dochodziły również przypadki niemożności realizacji ze względu na brak finansów, środków materiałowych lub przerobów budowlanych.

S-9 R-4

Przykładowo w Instytucie Chemii Analitycznej i Ogólnej Politechniki Śląskiej zrealizowana została w latach 1985-89 praca badawcza dotowana przez KNiT pod tytułem „Opracowanie technologii otrzymywania polichlorku glinu jako koagulantu do uzdatniania wód i ścieków” w ramach CPBR 3.3. Spełniała ona wszystkie wymogi stawiane nowoczesnym technologiom.

1. Nawiązywała jakościowo do standardu otrzymanego produktu w wysoko uprzemysłowionych krajach (Japonia).
2. Wykorzystywała jako substrat uciążliwy odpad wielkoprzemysłowy z przerobu katalizatorów zawierających metale szlachetne.
3. Technologia była bezodpadowa.
4. Wytwarzany produkt był wielokrotnie lepszy od dotychczas stosowanych koagulantów.

Wychodząc naprzeciw potrzebom przemysłu jak również problemom ochrony środowiska została ona zrealizowana we wszystkich formach projektowania.

Instytut Chemii Analitycznej i Ogólnej wszedł w kontakt z jednym z najbardziej zainteresowanych przemysłów - papierniczym stosującym koagulanty do bardzo uciążliwych ścieków. Wszystkie próby techniczne wykazały wysoką przydatność nowego koagulantu. Umożliwił on opracowanie nowej technologii w papiernictwie dzięki zastosowaniu nowego koagulantu.

Technologia powyższa nie została wdrożona ze względów ekonomiczno-inwestycyjnych.

S-9 R-5

KOMPUTEROWE METODY PROJEKTOWANIA - SZYBKE NARZĘDZIE DLA WDRAŻANIA BEZODPADOWYCH TECHNOLOGII

Paweł REJEWSKI

*Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego -
Warszawa*

Aktualny stan techniki światowego przemysłu chemicznego wymaga od krajowych placówek naukowo - badawczych i projektowych całkowitej zmiany sposobu podejścia do zagadnień projektowania nowych procesów, jak również wszelkiego typu przedsięwzięć modernizacyjnych. Zmiana ta jest wymuszona nie tylko dotychczasowym poziomem zacofania technicznego i technologicznego krajowych procesów, lecz także, co jest nie mniej ważne, koniecznością dostosowania techniki projektowania procesów technologicznych do wymagań europejskich i światowych, zwłaszcza w przedsięwzięciach restrukturyzacji przemysłu chemicznego z udziałem firm zagranicznych. Należy z całym naciskiem podkreślić, iż przystępowanie do negocjacji z kontrahentem zagranicznym, na podstawie procesu zaprojektowanego tradycyjnymi metodami, aktualnie jest w przeważającej większości wypadków pozbawione sensu.

Wymagania kontrahentów zagranicznych stawiane projektom koncepcyjnym, procesowym i technicznym obejmują zagadnienia, traktowane w tradycyjnych metodach bardzo pobieżnie z powodu braku możliwości technicznych, narzędzi projektowanych i czasu, choć dotyczą one najistotniejszych faz projektowania tj:

- wykonania bilansów materiałowych i energetycznych procesu w wielu wariantach, umożliwiających zdefiniowanie optymalnej topologii procesu (wykonania analizy i syntezy procesu)

- Wykonania schematów technologiczno-pomiarowych o wysokiej wiarygodności odwzorowania układu połączeń

S-9 R-6

SORBENT DLA CHLORU, BROMU I JODU

Romuald BOGOCZEK,

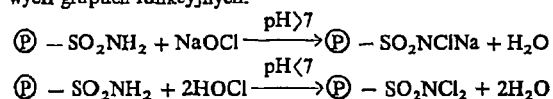
Elżbieta KOCIOŁEK-BALAJEJDER

*Katedra Technologii Przemysłu Chemicznego
Akademia Ekonomiczna, 53-345 Wrocław
ul. Komandorska 118/120*

W wielu zakładach przemysłu chemicznego realizujących procesy przebiegające z udziałem chloru (elektroliza NaCl, produkcja chlorku winylu, fluorochloroweglowodorów, TiO₂ metodą chlorkową) powstają roztwory i ścieki zawierające chlor i podchloryn, których uzdatnienie naraża wiele problemów technologicznych.

Tradycyjne metody uzdatniania takich roztworów polegają na dodaniu środków redukujących rozpuszczalnych w tych środowiskach (np. hydrazyna, siarczyny sodowej). Wadą tych metod jest stosunkowo mała szybkość reakcji, a także konieczność stosowania nadmiaru odczynników, które z kolei również mogą zanieczyszczać środowisko.

W niniejszej pracy przedstawiono nową metodę usuwania z roztworów aktywnego chloru, która polega na chemicznym związaniu jonów OCl⁻ z makroporową, syntetyczną żywicą o szkieletie polistyrenu/diwinylbenzenowym i sulfoamidowych grupach funkcyjnych:



W środowiskach o wystarczająco dużym stężeniu i zawartości jonów OCl⁻ podane reakcje przebiegają ze 100%-ową wydajnością w normalnej temperaturze w ciągu kilku minut.

Badania prowadzono metodą stacjonarną i kolumnową kontaktując żywicę sulfonylaminową (o zawartości ok. 4,0 mmol/g grup -SO₂NH₂) z rozcieńczonymi roztworami pod-

S-9 R-5

między operacjami jednostkowymi i układów regulacji automatycznej procesu.

- Wszechstronnej analizy ekonomicznej technologii - analiza rynku, koszt aparatury, nakłady inwestycyjne, koszty wytwarzania, efektywność ekonomiczna procesu (czas zwrotu, % zwrotu nakładów inwestycyjnych).

Wykonanie w/w prac w rozsądnym czasie jest praktycznie niemożliwe bez zastosowania przez zespoły projektowe nowoczesnych narzędzi komputerowego wspomagania projektowania, do których należą przede wszystkim:

- systemy flowsheetingowe - narzędzia komputerowego wspomagania wykonywania bilansów materiałowych i cieplnych procesów chemicznych - przykładowe oprogramowanie firm światowych - CHEMCAD, CC-THERM, ASPEN, HYSIM

- systemy projektowania układów orurowania, przestrzennego rozmieszczenia aparatury i schematów technologiczno-pomiarowych - przykładowe oprogramowanie firm światowych 2D3D-PIPE, CADPIPE

- systemy oceny kosztów i ekonomiki procesów chemicznych - przykładowe oprogramowanie firm światowych - PRICE, CHEMCOST, COMFAR, CEM-ZAT.

W referacie przedstawione zostaną efekty, jakie można osiągnąć za pomocą wykorzystania nowoczesnych narzędzi projektowania procesów chemicznych, na przykładzie zastosowania systemu flowsheetingowego CHEMCAD, oprogramowania CADPIPE i systemów Cost Engineering PRICE, CHEMCOST w trakcie bieżących prac projektowych I.C.H.P. związanych z modernizacją procesów i aktualizacją projektów procesowych dla zleceniodawców zagranicznych.

S-9 R-6

chlorynów zawierającymi chlor aktywny w stężeniu nie większym niż 0,05 M/dm³. Metodą stacjonarną, pracując przy niedomiarze jonów OCl⁻ w stosunku do stechiometrii, określono powinowactwo jonów podchlorynowych w stosunku do żywicy sulfonamidowej. Badania prowadzone metodą kolumnową polegały na przepuszczeniu przez złożę żywicy roztworów podchlorynów z różnymi prędkościami przepływu. W odbieranych frakcjach oznaczano zawartość aktywnego chloru.

Grupy funkcyjne żywicy sulfonamidowej wiążąc chlor aktywny przekształcają się w grupy N-chlorosulfonamidowe. Chcąc nadać żywicy początkową aktywność należy ją zregenerować w drodze redoksydacji. Najkorzystniej jest jednak wykorzystać złożę żywicy obsadzonej aktywnym chlorem do przeprowadzenia pożytecznych reakcji chemicznych, np. utlenienia, chlorowania lub dezynfekcji.

Wyniki badań wskazują, że żywica sulfonamidowa nadaje się do „głębokiego” oczyszczania roztworów od aktywnego chloru. W odróżnieniu od metod stosujących nieorganiczne czynniki redukcyjne, ta nadaje się szczególnie do uzdatniania roztworów rozcieńczonych. W proponowanej metodzie do uzdatnianego roztworu nie wprowadza się żadnych substancji chemicznych.

Prezentowana metoda może być realizowana w laboratoriach i większych instalacjach w celu oczyszczania wody wodociągowej oraz roztworów analitycznych i przemysłowych.

Podobne do opisanych wyżej badań wykonano z wykorzystaniem wodnych roztworów bromu i jodu.

S-9 R-7

PERSPEKTYWICZNE WYKORZYSTANIE WĘGLA Z UWZGLĘDNIENIEM OCHRONY ŚRODOWISKA W OPARCIU O PROCES HYDROPIROLIZY

Włodzimierz KISIEŁOW, Ludwik SOBOLEWSKI,
Krzysztof STĄNCZYK
Zakład Karbochemii PAN, Gliwice

W poszukiwaniu lepszego sposobu wykorzystania węgla pod względem ekologicznym i ekonomicznym rozpoczęto przed kilku laty w Zakładzie Karbochemii PAN badania nad hydropirolizą węgla, czyli wylewaniem w obecności wodoru pod zwiększonym ciśnieniem. Podstawowym założeniem było przy tym, że hydropiroliza nie będzie ukierunkowana na maksymalny uzysk produktów ciekłych, lecz ma to być jedynie wstępny proces przeróbki węgla przed wykorzystaniem go w energetyce. W przeciwieństwie do odsiarczania spalin, które usuwa skutki spalania węgla, hydropiroliza eliminuje przyczyny powstawania szkodliwych substancji. Jest to niewątpliwie właściwsze podejście do zagadnienia ochrony środowiska. Obok korzyści ekologicznych celem tak pomyślanej hydropirolizy, prowadzonej w stosunkowo łagodnych warunkach technologicznych, jest uzyskanie produktów ciekłych i gazowych tylko z najbardziej reaktywnych składników węgla. Przy takim założeniu ilość tych produktów nie jest wprawdzie duża, ale dzięki poprzestaniu na płytkiej przeróbce węgla z małym zużyciem wodoru, sprawność energetyczna hydropirolizy może dochodzić do 80%, a więc jest znacznie wyższa niż w procesach upłynniania lub zagazowania węgla, w których dąży się do głębokiej lub nawet całkowitej przeróbki organicznej substancji węgla. Produktami hydropirolizy jest półkoks, ciecz węglowa, gaz średniokaloryczny i woda wylewna. Wydajności i właściwości tych produktów zależą w bardzo dużym stopniu od rodzaju przerabianego węgla i od parametrów hydropirolizy.

S-9 R-7

Podobnie jak piroliza, hydropiroliza jest procesem rodnikowym, w którym przenośnikami reakcji są rodniki węglowodorowe i wodorowe, powstające w pierwszym stadium procesu. Ogólnie rzecz biorąc, w procesie pirolizy konkurują ze sobą dwa rodzaje reakcji, pierwotne reakcje rozkładu substancji węgla i wtórne reakcje rekombinacji, kondensacji i polimeryzacji powstałych rodników. Nie ma kompletnych danych dotyczących ciepła reakcji hydropirolizy, jednak na podstawie dostępnych wyników badań można wnioskować, że jest to proces słabo egzotermiczny. Ciepło reakcji nie jest wystarczające dla osiągnięcia temperatury reakcji, w związku z czym konieczne jest doprowadzenie niewielkiej ilości ciepła.

Celem sprawdzenia koncepcji przetwórstwa węgla w oparciu o hydropirolizę opracowano ekspertyzę techniczno-ekonomiczną przyszłościowej przemysłowej instalacji hydropirolizy w oparciu o światowe ceny paliw i energii oraz dane doświadczalne uzyskane na aparaturze laboratoryjnej. Ekspertyza ta wykazała, że hydropiroliza może być procesem wysokoopłacalnym zarówno przy przerobie węgla kamiennego jak i brunatnego. Opracowano również ekspertyzę na temat przydatności półkoku dla trzech wariantów wytwarzania energii w układzie parowo-gazowym. Potwierdziła ona słuszność koncepcji energetycznego przetwórstwa węgla.

Uzyskane dotychczas wyniki pozwoliły na zaprojektowanie instalacji wielolaboratoryjnej ze złożem fluidalnym pracującej w sposób ciągły, przerabiającej 2 kg węgla na godzinę.

Kontynuacja prac na instalacji ciągłej pozwoli na opracowanie podstaw technologicznych procesu hydropirolizy węgla.

S-9 K-1

ODWODORNIEC CYKLOHEKSANOLU DO CYKLOHEKSANONU NA CIEKŁYM CYNKU I JEGO STOPACH

J. RAKOCZY, J. MICHAŁEK, O. VOGT.
*Instytut Chemii i Technologii Organicznej
Politechniki Krakowskiej*

W procesie utleniania cykloheksanu do cykloheksanonu otrzymuje się znaczne ilości cykloheksanolu, z którego przez kataliczne odwodornienie również można otrzymać cykloheksanon. Jako katalizatory w omawianej reakcji najczęściej stosowane są cynk i miedź. Ponadto proces odwodornienia cykloheksanolu katalizują praktycznie wszystkie metale ósmej grupy oraz wiele tlenków metali.

Celem pracy było zbadanie własności nowego typu katalizatorów. Reakcję odwodornienia cykloheksanolu prowadzono w fazie ciekłej barbotując surowiec przez warstwę ciekłego cynku lub jego stopów. Badano również wpływ wodoru na przebieg badanego procesu.

Badania prowadzono w szklanym mikroreaktorze przepływowym w zakresie temperatur 420-470°C. Stwierdzono, że:

a - ciekły cynk i jego stopy są aktywnymi katalizatorami reakcji odwodornienia cykloheksanolu do cykloheksanonu, a selektywność tego typu katalizatorów jest analogiczna jak cynku w fazie stałej.

b - przepływ wodoru przez strefę reakcji zwiększa aktywność kataliczną cynku.

c - za pośrednictwem stopionego metalu można do strefy reakcji doprowadzić ciepło.

d - uzyskane wyniki wskazują na możliwość praktycznego wykorzystania katalicznych własności ciekłego cynku lub jego stopów w procesie odwodornienia cykloheksanolu.

S-9 K-2

CYKLICZNE IMIDY JAKO ZAMIENNIKI RAKOTWÓRCZEJ BENZYDINY W SYNTEZIE BARWNIKÓW BEZPOŚREDNICH

Zbigniew NIEWIADOMSKI, Jerzy SZADOWSKI
Instytut Barwników Politechniki Łódzkiej

Problem poszukiwania bezpośrednich barwników nie oparty na rakotwórczej benzydynie wydaje się nadal aktualny. Zbadano możliwość wprowadzenia do cząsteczek prostych barwników azowych reszt cyklicznych imidów jako elementów zapewniających silną asocjację. Zastosowano odpowiednie składniki czynne podczas syntezy rozpuszczalnych w wodzie barwników monoazowych, disazowych i trisazowych. Stwierdzono, że badane barwniki monoazowe wykazują znaczne powinowactwo do włókien celulozowych pomimo niewielkich rozmiarów cząsteczek dorównując klasycznym trisazowym barwnikom, nie zawierającym reszt imidowych. Zawdzięczają one swoje szczególnie wysokie powinowactwo do włókien celulozowych zdolności do asocjacji za pośrednictwem wiązań wodorowych.

W oparciu o wyniki badań rysują się możliwości otrzymywania nowych praktycznie użytecznych barwników bezpośrednich w sposób prosty i ekologicznie bezpieczny.

S-9 K-3

PLATYNA W MEMBRANIE POLIMEROWEJ JAKO
KATALIZATOR HYDROSILIOWANIA OLEFIN

Mariusz LEWANDOWSKI, Zenon FOLTYNOWICZ,
Bogdan MARCINIEC
Zakład Chemii Metaloorganicznej Wydział Chemii
UAM w Poznaniu

Znane w reakcjach hydrosilowania heterogenizowane na SiO_2 kompleksy platyny mają ograniczoną odporność na wymywanie metalu w trakcie procesu katalitycznego [1]. Zwiększenie tej odporności uzyskano poprzez wytworzenie otoczki polimerowej zabezpieczającej przed wymywaniem kompleksu platyny związany z podłożem poprzez grupy koordynujące (PPh_3 , NH_2 , SH) równoczesnym utrzymaniem wysokiej aktywności katalitycznej. Sposób wytwarzania membrany polimerowej stanowi przedmiot zgłoszenia patentowego. Uzyskane katalizatory wykazywały wysoką efektywność katalityczną oraz stabilność w czasie długotrwałej pracy w trakcie hydrosilowania acetyleny [2].

W komunikacie przedstawione zostaną wyniki testów katalitycznych w/w katalizatorów w reakcji hydrosilowania alkenów gazowych (etylen, propylen), ciekłych (C_6 - C_{18}) i związków alilowych prowadzących do otrzymania krzemooorganicznych monometrów i środków sprzęgających.

- [1]. B.Marciniec ed. „Comprehensive Handbook on Hydrosilylation”, Pergamon Press, Oxford 1992 Chapter 2
- [2]. B.Marciniec, Z.Foltynowicz, M.Lewandowski Appl. Organometall. Chem., (w druku).

S-9 K-5

MODUŁOWE UJĘCIE PROBLEMÓW
FUNKCJONOWANIA SYSTEMU INSTALACJI
DO PRODUKCJI OZONU

Janusz OZONEK, Stefan FIJAŁKOWSKI, Iwo POLLO
Katedra Technologii Chemicznej Politechniki Lubelskiej

W pracy omówiono sposób systemowego podejścia do analizy funkcjonowania przemysłowych instalacji do produkcji ozonu.

Prezentowano model typowej, rzeczywistej instalacji, dzieląc w nim samostne, charakterystyczne moduły: przygotowanie gazu substratowego, zasilanie elektryczne, ozonator oraz chłodzenie ozonatora. W efekcie pozwoliło to na sformułowanie opisu energetycznego i egzergetycznego pozwalającego wykrywać i szacować źródła najistotniejszych strat energii i egzergii w systemie.

Uzyskany model może służyć między innymi do racjonalizowania konstrukcji całych instalacji oraz do optymalizacji warunków użytkowania instalacji.

Praca wykonana w ramach grantu KBN.

S-9 K-4

NOWE MATERIAŁY CERAMICZNE - ZMIERZCH
SZKODLIWEGO HUTNICTWA

Sławomir PODSIADŁO
Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska
00-664 Warszawa, ul. Noakowskiego 3

Azotek krzemu jest nowym materiałem, który w postaci spieków wykazuje bardzo interesujące właściwości. Ma niską gęstość, wysoką twardość oraz wytrzymałość mechaniczną a parametry te nie ulegają pogorszeniu do temperatury 1300°C .

Z azotku krzemu oraz wywodzącej się zeń ceramiki SiAlON wytwarza się obecnie elementy dla: hutnictwa, metalurgii, przemysłu motoryzacyjnego oraz przemysłu lotniczego.

Koszt surowców do otrzymywania azotku krzemu jest bardzo niski, są to bowiem krzemionka oraz azot z atmosfery zaś technologie produkcji są czyste ekologicznie. Można przypuszczać, że jeszcze w tym stuleciu wyroby z ceramiki Si_3N_4 i SiAlON wypę stopy metali z bardzo wielu zastosowań.

S-9 K-6

SCHNĄCE NA POWIETRZU FARBY I LAKIERY
O OGRANICZONEJ EMISJI ROZPUSSZCZALNIKÓW
ORGANICZNYCH

Zbigniew FLORIAŃCZYK, Gabriel ROKICKI,
Leszek ŁUKASIK
Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny,
Zakład Syntezy i Przetwórstwa Polimerów

Farby i lakiery stanowią, ze względu na emisję rozpuszczalników organicznych, znaczne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Zagrożenie to można zmniejszyć przez wprowadzenie do produkcji wyrobów wodorozcieńczalnych.

Opracowano metodę otrzymywania alkidowych schnących na powietrzu żywic wodorozcieńczalnych i wyrobów na ich podstawie z wykorzystaniem do syntezy bezwodnika kwasu benzofenonotetrakarboksylowego oraz produktów reakcji kwasu fumarowego lub bezwodnika maleinowego z nienasyconymi kwasami tłuszczowymi olejów roślinnych.

Prezentowano sposób syntezy żywic i wytwarzania wyrobów, porównano własności użytkowe i emisję rozpuszczalników organicznych z odpowiednimi wartościami dla wyrobów rozpuszczalnikowych. Przedyskutowano zalety i wady obu typów farb i lakierów.

S-9 K-7

EKOLOGICZNE KOMPOZYCJE EPOKSYDOWE DO ZABEZPIECZANIA POWIERZCHNI ZBIORNIKÓW STOSOWANYCH W PRZEMYSŁE SPOŻYWCZYM

Zbigniew ŁAZOWSKI, Anna ZAWADZKA,
Jadwiga GUBERSKA
Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa

W przemyśle spożywczym i w budownictwie występuje znaczne zapotrzebowanie na nietoksyczne kompozycje epoksydowe do wytwarzania ochronnych powłok zbiorników metalowych, rur, aparatury i konstrukcji betonowych. Stosowane w kraju do tych celów importowane kompozycje epoksydowe są kosztowne, a nieliczne produkty krajowe są kłopotliwe w stosowaniu i pracochłonne, ponieważ wymagają wielokrotnego nakładania powłok dla uzyskania potrzebnej grubości i płukania ich w celu usunięcia toksycznych substancji wydzielających się z powłok w procesie utwardzania.

W celu zapewnienia odbiorcom wartościowego produktu, w Instytucie Chemii Przemysłowej opracowano dwuskładnikową, bezrozpuszczalnikową kompozycję epoksydową do wytwarzania nietoksycznych powłok ochronnych, utwardzanych w temperaturze normalnej.

Opracowano analityczne metody oznaczania emisji substancji chemicznych z utwardzonych powłok epoksydowych i przeprowadzono w tym zakresie badania właściwości różnych epoksydowych powłok.

W wyniku badań stwierdzono dobrą jakość opracowanej kompozycji epoksydowej.

S-9 K-9

BADANIA NAD POBUDZANIEM PROCESU HYDROLIZY POLISAHARYDÓW DRZEWNYCH W POLU ULTRADŹWIĘKOWYM

Adam WÓJCIAK, Włodzimierz PRADZYŃSKI
*Instytut Chemicznej Technologii Drewna
Akademia Rolnicza w Poznaniu*

Proces hydrolizy rozcieńczonymi kwasami należy do podstawowych metod chemicznego przerobu drewna. Opublikowane do tej pory wyniki badań nad intensyfikacją procesu hydrolizy drewna przy pomocy energii ultradźwiękowej opierały się na analizie zmian w wyodrębnionych z drewna układach węglowodanowych (celuloza, hemiceluloza), a samo drewno było tematem stosunkowo nielicznych opracowań.

W niniejszej pracy dokonano oceny możliwości wykorzystania pola ultradźwiękowego niskiej częstotliwości jako czynnika obniżającego zużycie kwaśnego katalizatora oraz przyspieszającego proces hydrolizy węglowodanów drzewnych. Obróbkę ultradźwiękową trocin sosnowych prowadzono w 1% wodnym H_2SO_4 przy użyciu dezintegratora UDM-10 (PL). Trociny nadźwiękowano przez 2 godz. w temp. 20°C stosując fale o amplitudzie 40µm. W trocinach oznaczono celulozę (Seiferta), skład frakcji węglowodanowej (GLC). W roztworach: skład frakcji węglowodanowej (GLC) oraz zawartość furfuralu i jego pochodnych (UV).

Stwierdzono, że wprowadzenie ultradźwięków ułatwiają przenikanie reagentów w głąb ścian komórkowych, ale silne wiązania chemiczne i trudno dostępna struktura sprawiają, że celuloza nie ulega większej degradacji. Mniejsza odporność hemiceluloz wiąże się z mniejszym SP oraz niewielkim poziomem orientacji strukturalnej. Uzyskane rezultaty mogą być traktowane jako wyjściowe do dalszych badań uwzględniających inne parametry obróbki drewna.

S-9 K-8

WPLYW RODZAJU UTWARDZACZA NA EMISJĘ FORMALDEHYDU Z KLEJOWEJ ŻYWICY MOCZNIKOWO-FORMALDEHYDOWEJ

Janina ŁECKA, Zbigniew MORZE
Akademia Rolnicza w Poznaniu

Rodzaj i właściwości mieszaniny klejowej w decydującej mierze określają właściwości płyt wiórowych, a zwłaszcza ilość emitowanego przez nie formaldehydu.

Badaniom poddano żywicę mocznikową niskoformaldehydową. Jako utwardzacze do żywicy stosowano: chlorek amonu, siarczan amonu, fosforan amonu oraz utwardzacze mieszane stanowiące roztwory wodne chlorku amonu, mocznika i urotropiny, w ilości 0,2 do 10%. Stwierdzono, że wszystkie stosowane utwardzacze powodują ograniczenie emisji formaldehydu w stopniu tym większym im większa jest ich dodawana ilość. Jednakże, wzrost ilości utwardzacza powyżej 2% wpływa niekorzystnie na takie właściwości żywicy jak: czas żelowania, nasiąkliwość, spęczniecie, a zwłaszcza ilość substancji wymywalnych w wodzie.

Największe obniżenie emisji formaldehydu - bez pogarszania właściwości spolikondensowanej żywicy - uzyskano stosując 2% dodatek fosforanu amonu lub mieszaninę 1% chlorku amonu i 2,5% mocznika.

S-9 K-10

ŁUGOWANIE PIRYTÓW WĘGLOWYCH

Władysława MULAK, Agnieszka HUEBNER
*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków
Rzadkich, Politechnika Wrocławska
Dorota WAWRZAK
Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna
w Częstochowie*

Piryty stanowią główne źródło zasilania polskich węgeli kamiennych. Powoduje to skażenie środowiska naturalnego na skutek emisji SO_2 do atmosfery. W przeciwieństwie do prowadzonych ostatnio powszechnie badań nad hydrometalurgicznymi metodami odsiarczania węgla kamiennych w warunkach utleniających celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości ługowania piritów węglowych w warunkach redukujących. Próbkę piritów węglowych zostały wyselekcjonowane z młynowych odpadów węglowych elektrociepłowni „Siersza”. Ługowanie prowadzono w rozcieńczonych roztworach kwasu solnego z dodatkiem $SnCl_2$, Na_2SO_3 oraz sproszkowanych metali przejściowych. Zbadano wpływ temperatury, wielkości ziaren pirytu, stężenia reduktorów na stopień wyługowania żelaza z pirytu.

Najlepsze rezultaty wyługowania żelaza uzyskano w 2M roztworach kwasu solnego w obecności sproszkowanego chromu. W czasie 15 min ługowania w temperaturze 80°C do roztworu przechodzi 95% żelaza zawartego w pirycie węglowym.

S-9 K-11

UTYLIZACJA ODPADÓW CHLORO-
I CHLOROWCOORGANICZNYCH

Jarosław ZIENKO, MANTOSZCZYSZYN
Katedra Technologii Organicznej Politechniki Szczecińskiej

Metody likwidacji odpadów chlorowcoorganicznych polegają przede wszystkim na spalaniu. Jednak podczas spalania powstają toksyczne chlorowane dioksyny, benzofurany. Wadą spalania jest to, że masa organiczna jest bezpowrotnie tracona, a powstający HCl jest silnie zanieczyszczony. Na życzenie ZA „Włocławek” i NZPO „Rokita” opracowano technologię oczyszczania powstającego HCl z zanieczyszczeń organicznych. Pozwala to otrzymać kwas solny I-gatunku. Innym rozwiązaniem jest katalityczne utlenianie w obecności siarczków metali alkalicznych. Wadą tego rozwiązania jest powstawanie ścieków zawierających Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Me^{++} .

Perspektywną metodą likwidacji toksycznych odpadów wydaje elektrochemiczne utlenianie chlorowcoorganiki. Proces prowadzi się w elektrolizerze zawierającym roztwór AgNO_3 w HNO_3 , przedzielonym jonowymienną membraną z sulfonowanego fluoropolimeru. Katoda wykonana jest z tytanu lub stali nierdzewnej, a anoda z tytanu powłoczonego platyną. Zaletą procesu jest przebieg w warunkach ciśnienia atmosferycznego i temp. poniżej 100°C .

Utlennianie odpadków chlorowcoorganicznych można prowadzić także za pomocą H_2O_2 w obecności FeCl_2 . Proces zachodzi w temp. $100\div 140^\circ\text{C}$ pod ciśn. 5 atm.

S-9 K-13

UTYLIZACJA ODPADÓW PRZEMYSŁOWYCH
W PROCESIE WYTWARZANIA CEMENTU
PORTLANDZKIEGO

Jan KUBIK, Zbigniew NAJZAREK
Wyższa Szkoła Inżynierska, Opole

Wzrastająca ilość organicznych odpadów przemysłowych staje się poważnym problemem. Utylizacja w przemyśle cementowym umożliwia odwrócenie obecnego trendu ich gromadzenia. W cementowniach odpady te można stosować jako paliwo lub odpadki technologiczne. Warunki pieca cementowego, a zwłaszcza temperatura, intensywne mieszanie dużych ilości alkalicznych reagentów oraz znaczny czas ich kontaktu w metodzie mokrej powodują korzystne utlenianie siarki i poliarénów, a także wiązanie metali ciężkich. Mielenie klinkieru cementowego można intensyfikować różnymi dodatkami, działanie których badano i wybrano wodne glikole, dostępne i osłabiające aglomerację pyłu cementowego. Opisano próbę przemysłową użycia odpadowego, wodnego glikolu, a także próbę adaptacji teorii mieszanin Bowena do opisu przepływu i rozdrabniania pyłu cementowego.

S-9 K-12

PRZYDATNOŚĆ ODPADÓW CHROMOWYCH
W ASPEKcie ICH PRZERÓBKI NA ZWIĄZKI CHROMU

Andrzej JAROSIŃSKI, Wojciech NATANEK,
Krystyna JAROSIŃSKA*
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej,
Politechnika Krakowska, 31-155 Kraków
* Instytut Metalurgii Metali Nieżelaznych,
Akademia Górniczo-Hutnicza, 30-059 Kraków

W pracy tej przedstawiono ocenę przeróbki pogalwanicznych odpadów chromowych na chromian sodu, stanowiący półprodukt do otrzymywania wielu związków chromu. W badaniach stosowano namiary sporządzone z odpadów pochromowych o zawartości $\text{Cr}_2\text{O}_3 \geq 20\%$ oraz technicznego tlenku wapnia. Stwierdzono, że stopień utlenienia Cr(III) do Cr(VI) zależy od temperatury procesu oraz składu namiaru. Maksymalny stopień utlenienia uzyskano w temperaturze 900°C , który wynosił 82%. Dalszy wzrost temperatury prowadzi do tworzenia się oksychromitu wapnia - $\text{Ca}_5\text{Cr}_6\text{O}_{24}$, którego obecność przyczynia się do obniżenia stopnia utlenienia chromu. Stopień rozkładu niezależnie od temperatury wygrzewania dla wsadów o stosunku molowym $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{CaO} = 1:1$ wynosił około 24,4%. W celu przeprowadzenia związków chromu do roztworu spieki ługowano wodą nasyconą dwutlenkiem węgla.

Rozpatrywano także możliwości wykorzystania powyższych odpadów do produkcji standardowego garbnika - chromalu.

Proces wytwarzania chromalu składał się z następujących etapów - ługowanie osadów roztworami kwasu siarkowego, eliminacja związków żelaza na drodze ekstrakcji, neutralizacja roztworu do pH 3,5, otrzymanie stałego chromalu w suszarce rozpyłowej.

Stwierdzono realne możliwości wytworzenia chromalu powyższym sposobem.

S-9 P-1

NOWE BARWNIKI DO WŁÓKIEŃ CELULOZOWYCH

Wojciech CZAJKOWSKI
Instytut Barwników Politechniki Łódzkiej

W ramach prac nad eliminacją szkodliwych substancji z produkcji barwników (fosgen, benzydyna) wykonano syntezę nowych, dwufunkcyjnych komponentów sprzęgających pochodnych 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazyny, w której dwa atomy chloru podstawiono resztami kwasów aminonafthosulfonowych (kwasu 6-amino-1-naftolo-3-sulfonowego oraz kwasu 7-amino-1-naftolo-3-sulfonowego). Otrzymane półprodukty zastosowano do syntezy disazowych i tetrakisazowych barwników bezpośrednich zwykłych oraz kompleksowanych z solami miedzi. Zbadano przydatność otrzymanej grupy barwników do barwienia włókien bawełnianych i określono odporności użytkowe wybarwień.

S-9 P-2

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI BARWNIKÓW
Kwasowych pochodnych
1-FENYLO-3-METYLOPIRAZOLONU-5Kazimierz BLUS
Instytut Barwników Politechniki Łódzkiej

W trakcie aplikacji barwników przez włókno część barwników zostaje w kąpeli farbiarskiej trafiając do ścieków. Dlatego też poszukuje się barwników o wysokim powinowactwie do włókien praktycznie ilościowo wyciągających z kąpeli farbiarskiej.

Zsyntezowano grupę żółczeni kwasowych pochodnych 1-fenylo-3-metylopirazolonu-5, zawierających w cząsteczce jedną lub dwie grupy arylosulfonamidowe. Barwniki te mogą być stosowane do barwienia włókien poliamidowych i wełny z kąpeli słabo kwaśnych. Stwierdzono dodatni wpływ ugrupowania sulfonamidowego na szereg właściwości aplikacyjnych i użytkowych.

S-9 P-3

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI PIGMENTÓW
MONOAZOWYCH POCHODNYCH
3-METYLOPIRAZOLONU-5Zygmunt BORUSZCZAK
Instytut Barwników Politechniki Łódzkiej

Przeprowadzono badania nad zastosowaniem 3-metylopirazolonu-5, jako składnika biernego, w syntezie żółtych pigmentów monoazowych. Syntezę pigmentów przeprowadzono w reakcji sprzęgania zdiazowanych amin aromatycznych: chloro-, dichloro-, trichloro-, nitro- i chloronitroanilin z 3-metylopirazolonem w wodzie, w obecności buforu octanowego. Badania właściwości użytkowych otrzymanych pigmentów pozwoliły wyselekcjonować pigmenty o właściwościach porównywalnych do produkowanych pigmentów pochodnych anilidów kwasu acetylooctowego. Opracowana metoda syntezy charakteryzuje się niskimi kosztami produkcji i nie jest uciążliwa dla środowiska.

S-9 P-4

ETERY ALKILOWE GLIKOLI ETYLENOWYCH
OTRZYMYWANE Z ALKOHOLI Z SYNTEZY OXOJerzy CELEJEWSKI, Gerard BEKIERZ,
Halina POSKROBKO
Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”
w Kędzierzynie-Koźlu

Izobutanol i 2-etyloheksanol są produktami uzyskiwanymi w syntezie OXO z propylenu i gazu syntezowego w Zakładach Azotowych „Kędzierzyn”.

W pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych nad oksyetylenowaniem izobutanolu i 2-etyloheksanolu z zastosowaniem różnych katalizatorów i przy różnych stosunkach molowych reagentów. W wyniku wstępnych rozdziałów destylacyjnych oksyetylatów otrzymano etery izobutyłowe glikoli etylenowych oraz etery izooktyłowe glikoli etylenowych.

Produkty te posiadają własności rozpuszczalników charakteryzujących się między innymi dobrą mieszalnością z wodą dzięki czemu mogą być stosowane w produkcjach nowoczesnych wodorozcieńczalnych farb i lakierów oraz jako środki zwilżające w górnictwie i w produkcji wyrobów rynkowych.

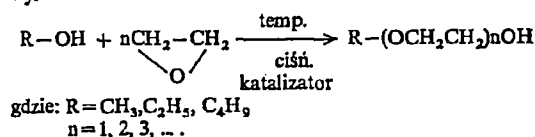
S-9 P-5

ETERY MONOALKILOWE GLIKOLI ETYLENOWYCH
- PRODUKCJA I ZASTOSOWANIE JAKO
NISKOTOKSYCZNE ROZPUSZCZALNIKI
DO WYROBÓW UŻYTKOWYCHHalina POSKROBKO, Gerard BEKIERZ,
Jerzy CELEJEWSKI
Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”
w Kędzierzynie-Koźlu

Etery monoalkilowe glikoli etylenowych o sumarycznym wzorze chemicznym $R-(OCH_2CH_2)_nOH$, gdzie $R=CH_3$ -, C_2H_5 -, C_4H_9 -, $n = 1, 2, 3$... są cennymi rozpuszczalnikami. Dzięki obecności w cząsteczce dwóch grup funkcyjnych - eterowej i hydroksylowej, etery glikoli posiadają rozpuszczalność charakterystyczną zarówno dla eterów jak i alkoholi. Właściwości te pożądate są w rozpuszczalnikach stosowanych w produkcji farb i lakierów, atramentów czy środków czyszczących. Stosowane są także jako środki przeciwzamarzające w paliwie lotniczym, składniki płynów do systemów hydraulicznych oraz jako związki pośrednie w syntezach chemicznych.

Etery glikoli są czystymi cieczami o słabym, przyjemnym zapachu, mieszalne całkowicie z wodą i większością rozpuszczalników organicznych.

Podstawową, przemysłową metodą otrzymywania eterów monoalkilowych glikoli etylenowych stosowaną w świecie i w Polsce jest addycja tlenku etylenu do alkoholu. W przypadku otrzymywania eterów rozpuszczalnikowych stosowane są alkohole - metylowy, etylowy, n-butylowy, rzadziej izopropylowy.



S-9 P-6

BEZŚCIEKOWA TECHNOLOGIA SYNTEZY
- METAKRYLANU HYDROKSYPROPYLU

Mieczysław KUCHARSKI, Jacek LUBCZAK,
Renata LUBCZAK
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska

Metakrylan hydroksypropylu stanowi jeden z podstawowych surowców używanych do otrzymywania kompozycji lakierniczych wodorozpuszczalnych i wodorozcieńczalnych, uretanoestrów i monomerów sieciujących. Proponowana technologia syntezy wykorzystuje reakcję kwasu metakrylowego z tlenkiem propylenu w układzie bez rozpuszczalnika. Otrzymany surowy produkt oczyszcza się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Przedgon zawierający głównie katalizator i niewielkie ilości produktu zawraca się do syntezy (istnieje również możliwość rozdzielania obu składników ze względu na ograniczoną wzajemną mieszalność), z pogonu składającego się z inhibitora i podpolimeryzowanego surowca można wyekstrahować inhibitor polimeryzacji i również zawrócić go do reakcji.

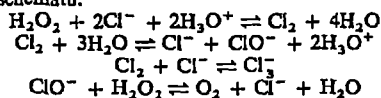
S-9 P-8

CHLORKI JAKO CZYNNIK ELIMINUJĄCY CHLOR
W PROCESIE CHLOROWANIA ZWIĄZKÓW
ORGANICZNYCH

Romuald GOGOLIN, Ewa MAĆKOWSKA
Akademia Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy

Przeprowadzono badania nad zastosowaniem mieszaniny $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_3\text{O}^+$ jako aktywnego czynnika chlorującego niektóre aminy aromatyczne. Zastosowanie tego układu jest znacznie korzystniejsze z punktu widzenia ochrony środowiska, dzięki eliminacji gazowego chloru, rozpuszczalników organicznych oraz odpadów smolistych powstających w obecnie stosowanych metodach chlorowania.

W celu wytypowania czynnika chlorującego przebadano układ $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$ produkty. Bez udziału odbiorcy produktów utleniania reakcje przebiegają prawdopodobnie według schematu:



Przebieg powyższych reakcji w zależności od narzuconych warunków ich prowadzenia analizowano metodami: potencjometryczną i chromatografią cienkowarstwową.

Temat realizowano z grantu PB-1090/69/91.

S-9 P-7

SYNTEZA I ZASTOSOWANIE SIARCZANOBETAINY

Beata B. KŁOPOTEK, Alojzy KŁOPOTEK
Instytut Chemii Przemysłowej
im. Prof. I. Mościckiego, Warszawa

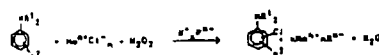
Synteza siarczanobetainy w postaci 35-40% roztworów wodnych 3-(N,N-dipolioksyetyleno-N-alkiloamonio)-2-hydroksypropylo-1-siarczanu o wzorze $\text{RR}_1\text{R}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OSO}_3^-$, gdzie: R oznacza łańcuch alkilowy $\text{C}_{16} - \text{C}_{22}$, R_1 i R_2 łańcuchy oksyetylenowe o sumarycznej średniej zawartości 8 grup oksyetylenowych lub 3-(N,N-dipolioksyetyleno-N-alkiloamonio)-2-hydroksypropylo-1-siarczanu o wzorze $\text{RR}_1\text{R}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OSO}_3^-$, gdzie R oznacza łańcuch alkilowy $\text{C}_{10} - \text{C}_{14}$, R_1 i R_2 - łańcuchy oksyetylenowe o sumarycznej średniej zawartości 15 grup oksyetylenowych obejmuje dwa stadia. Pierwsze stadium polega na działaniu 1-chloro-2,3-epoksypropanem na trzeciorzędową aminę tłuszczową w środowisku wodnym w temperaturze 95°C w czasie 9 godzin, zaś drugie stadium na działaniu 10-11% wodnym roztworem kwaśnego siarczanu sodowego na otrzymaną w pierwszym stadium czwartorzędową sól amoniową w temperaturze $50-60^\circ\text{C}$ w czasie 0,5 godziny. Otrzymane produkty są amfotycznymi związkami powierzchniowo czynnymi o jednoczesnych właściwościach antyelektrostatycznych, zmiękcżających i mikroobójczych. Mogą być stosowane same lub w kompozycji z innymi związkami powierzchniowo czynnymi (anionowymi, kationowymi i niejonowymi) jako podstawowe składniki środków antyelektrostatyczno-zmiękcżających, szamponów do włosów i płynów kąpielowych, środków do prania delikatnych tkanin oraz preparatów dezynfekujących.

S-9 P-9

CHLOROWANIE AMIN AROMATYCZNYCH
UKŁADEM: CHLOREK METALU NADTLENEK
WODORU W ŚRODOWISKU KWAŚNYM

Śławomir ŻAK, Jerzy GACA
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
ATR Bydgoszcz

W celu wyeliminowania chloru i rozpuszczalników organicznych z procesów chlorowania amin aromatycznych przeprowadzono badania nad reakcją chlorowaniem tych związków w wodzie przy pomocy chlorków metali i nadtlenku wodoru w środowisku kwaśnym (schemat 1).



Schemat 1

gdzie:

- R^1 : $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{COCH}_3$,
- R^2 : $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$,
- Me^{+} : Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ,
- R^{+} : Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , CH_3COO^- .

Przebadano wpływ: rodzaju stosowanego chlorku metalu, stężenia jonów hydronowych i rodzaju kwasu na wydajność procesu chlorowania różnych amin, kierunek podstawienia chloru oraz czystość powstających produktów.

Wytypowano optymalny układ chlorek metalu nadtlenek wodoru, dla którego przeprowadzono badania optymalizacyjne.

Przebadano wpływ podstawników na szybkość reakcji chlorowania i konkurencyjnej reakcji utleniania. Stwierdzono możliwość efektywnego zastąpienia gazowego chloru w procesie chlorowania wytypowanej grupy amin aromatycznych badanymi układami chlorującymi.

Temat realizowano z grantu PB-1090/69/91.

S-9 P-10

ROZKŁAD CYJANKÓW W WODNYCH ROZTWORACH
ZA POMOCĄ MAKROMOLEKULARNYCH
CHLORAMIN

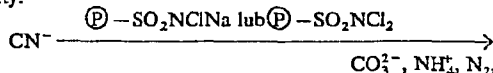
Romuald BOGOCZEK,
Elżbieta KOCIOLEK-BALAWEJDER
Katedra Technologii Przemysłu Chemicznego
Akademia Ekonomiczna, 53-345 Wrocław
ul. Komandorska 118/120

Podjęto próbę unieszkodliwiania rozcieńczonych roztworów cyjankowych wykorzystując reakcję utlenienia jonów CN^- chlorem aktywnym zawartym w grupach funkcyjnych syntetycznych żywicy. Żywice te będące kopolimerami styrenu i 20% diwinylobenzenu o strukturze makroporowatej mają następującą budowę:

$\textcircled{P} - SO_2NCIN_3$, $\textcircled{P} - SO_2NCl_2$, $\textcircled{P} = (St-co-DWB)$ i stanowią wielkocząsteczkowe odpowiedniki Chloraminy T i Dichloraminy T. Żywica N-chlorosulfonamidowa zawiera 2,7 mmol/g aktywnego chloru, a N,N-dichlorosulfonamidowa odpowiednio 5,2 mmol/g.

Żywice te kontaktowano w temp. 20°C w sposób wsadowy i kolumnowy z wodnymi roztworami cyjanków o stężeniu 0,005-0,05 mol KCN/dm³ stosując reagenty w różnym stosunku molowym. Przebieg reakcji badano wykorzystując analityczne metody ilościowe i jakościowe.

Wyniki badań wskazują, że cyjanki w kontakcie z żywicami chlorosulfonamidowymi przekształcają się w nietoksyczne produkty:



a uzdatnione roztwory w korzystnych warunkach zawierają poniżej 0,01 mg CN^- /dm³.

Żywice po utracie aktywności utleniającej regenerują się za pomocą podchlorynów.

S-9 P-12

OTRZYMYWANIE CHLORKU AMONU METODĄ
ZASADOWĄ PRZY PRODUKCJI SODY
AMONIAKALNEJ

Henryk KONECZNY, Leszek KOTLARSKI
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Biuro Studiów, Projektów i Realizacji
Inwestycji „Biprokwas” Kraków Sp. z o.o.

Opracowano nową metodę technologiczną otrzymywania chlorku amonu (salmiaku) z roztworu pokarbonizacyjnego przy produkcji sody amoniakalnej. Zasadą metody jest krystalizacja chlorku amonu w obniżonej temperaturze z pominięciem uciążliwej dla środowiska operacji zateżenia roztworu, w której występuje trudna do opanowania emisja sublimującego salmiaku.

Metoda, przygotowana w skali wielkolaboratoryjnej, umożliwia wznowienie w Polsce produkcji chlorku amonu, zaniechanej w Krakowskich Zakładach Sodowych, w ramach likwidacji tego Zakładu, ze względu na zagrożenie ekologiczne miasta Krakowa.

Zaletą jaką jest zwiększenie czystości środowiska wynika ze schematu ideowego.

Ewentualna produkcja salmiaku zmniejsza także ilość chlorków w ściekach odprowadzanych z fabryk sody do Wisły.

S-9 P-11

BADANIA NAD ODRĘTĘCIOWANIEM ZUŻYTEGO
KATALIZATORA DO SYNTETY CHLORKU WINYLU

Bogna KOŻBIAŁ
Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice

Wymywalność wodą związków rtęci z katalizatora stosowanego do syntezy chlorku winylu w temperaturze otoczenia jest bardzo mała. Jednak przy długotrwałym działaniu wody na katalizator złożony na składowiskach wymywane związki rtęci stwarzają zagrożenie dla środowiska. W celu odzyskania katalizatora stosowanego do syntezy chlorku winylu przeprowadzono jego ekstrakcję wodą oraz wybranymi rozpuszczalnikami organicznymi w różnych zakresach temperatur. Stosowana metoda ekstrakcji nie przyniosła zadowalających rezultatów i nie może być stosowana do odzyskiwania katalizatora. Przeprowadzono próby eliminacji związków rtęci ze zużytego katalizatora na drodze termicznej. Metodą termiczną udało się wyeliminować 99,97% zawartej w węglu rtęci oraz jej związków.

S-9 P-13

PERSPEKTYWY PRZEMYSŁU ZWIĄZKÓW CHLORO-
I CHLOROWCOORGANICZNYCH (FREONÓW)
W ASPEKcie EFEKTU CIEPLARNIANEGO

Jarosław ZIEŃKO, M. ANTOSZCZYŻYŃ
Katedra Technologii Organicznej Politechniki Szczecińskiej

Związki chlorowcoorganiczne powodują niszczenie ochronnej warstwy ozonu w stratosferze przyczyniając się do efektu cieplarnianego. Na indeksie (Konwencja Montrealska) ujęto: freon-11 ($CFCl_3$), freon-12 (CF_2Cl_2), freon-22 (CHF_2Cl), freon-112 ($CF_2Cl-CCl_3$), freon-113 ($CF_2Cl-CFCl_2$), freon-114 (CF_2Cl-CF_2Cl), freon-115 (CF_3-CF_2Cl), halon-1211 (CF_2ClBr), halon-1301 (CF_3Br), halon-2402 (CF_2Br-CF_2Br), CH_3CCl_3 , $CHCl_3$, CCl_4 .

Ocenia się, że freony/halony mają 16 % udziału w niszczeniu warstwy ozonowej.

Postanowienia Konwencji Montrealskiej wywołały zakłócenia równowagi rynkowej produkcji $CHCl_3$, CCl_4 , CH_2Cl_2 . Nastąpił niedobór C_2Cl_4 (PER), z powodu wykorzystania do prod. freonu-134a (CH_2F-CF_3), freonu-142b (CH_3-CF_2Cl) i freonu-141b (CH_3-CFCl_2). Obserwuje się zmniejszenie udziału freonów, jako środka porotwórczego, w produkcji poliuretanów. Zużycie freonów do produkcji pianek twardych zredukowano do połowy. Trwają intensywne badania nad możliwością stosowania wyłącznie CO_2 jako środka porotwórczego.

S-9 P-14

WPŁYW DISIARCZKU WĘGLA I ANILINY
NA PRZEBIEG SYNTETY CYKLOHEKSYLOTIOŁU
Z CYKLOHEKSENU I SIARKOWODORU
W FAZIE GAZOWEJ

Marian WOŹNIAK, Jan RAKOCZY,
Kazimierz RUTKOWSKI, Barbara SZPAKIEWICZ
Instytut Chemii i Technologii Organicznej
Politechniki Krakowskiej

W przemysłowych metodach wytwarzania cykloheksylo-
tiolu wykorzystuje się głównie proces elektrofilowej addycji
siarkowodoru do cykloheksenu w obecności katalizatorów typu
Friedel-Craftsa lub siarczków metali.

Celem pracy było określenie wpływu dodatku disiarczku
węgla i aniliny na przebieg syntezy cykloheksylo-
tiolu oraz zbadanie czy surowcem może być odpadowy siarkowódor
z Zakładów Chemicznych „Organika” w Żarowie, zawierający
3% mol. disiarczku węgla i 0,1% mol. aniliny.

Przeprowadzono badania nad otrzymaniem cykloheksylo-
tiolu na katalizatorze „Co-Mo” produkowanym w kraju i stosowa-
nym w procesach odsiarczania frakcji naftowych w Mazo-
wieckich Zakładach Rafineryjnych i Petrochemicznych w Płocku.

Na podstawie wyników badań stwierdzono, że w procesie
syntezy cykloheksylo-
tiolu z cykloheksenu i siarkowodoru po-
stępują obok głównego produktu reakcji również produkty
uboczne (cykloheksan i benzen). Siarkowódor o tej zawartości
zanieczyszczony może być zastosowany do syntezy cyklohek-
sylo-
tiolu. Domieszki aniliny i CS₂ stabilizują aktywność katali-
zatora „Co-Mo” na wyższym poziomie niż w przypadku
stosowania czystych surowców.

S-9 P-15

UTLENIAJĄCE ODWODORNIEC ETYLOBENZENU
DO STYRENU NA MODYFIKOWANYM TLENKU
GLINU

Włodzimierz KANIA, Maria SOPA
Wydział Chemii Uniwersytetu A. Mickiewicza, Poznań

Zastosowanie tlenku glinu jako katalizatora w procesie
utleniającego odwodornienia etylobenzenu pozwala w odpo-
wiednio dobranych przez nas warunkach (zwiększenie ob-
ciążenia oraz stosunku surowca do powietrza) na uzyskanie
znacznie wyższej wydajności styrenu w porównaniu z rezul-
tatami opisanymi w literaturze. Modyfikacja tlenku glinu
kwasami nieorganicznymi daje dalsze możliwości uzyskania
lepszego wydajności styrenu np. zastosowanie katalizatora boro-
glinowego o stosunku atomowym B/Al=0,1 podwyższa
w 500°C wydajność styrenu o około 35% (26mmol/g). W przy-
padku katalizatorów siarkoglinowych już w temperaturze
400°C uwidacznia się pozytywny wpływ impregnacji kwasem
siarkowym. Zastosowanie katalizatora o stosunku atomowym
S/Al=0,075 pozwala uzyskać wzrost wydajności styrenu z 3,25
dla czystego tlenku glinu do 8,36 mmol/g. Jednakże w tem-
peraturze 450°C odnotowano słabszy efekt impregnacji kwasem
siarkowym - tylko 19% (z 17,7 do 21,10 mmol/g) - katalizator
okazał się nietrwały. Udało nam się wyjaśnić, że przyczyną tego
zjawiska jest ubytek siarki z katalizatora. W produktach reakcji
stwierdzono obecność siarkowodoru. Zastosowanie jako czyn-
nika utleniającego powietrza wzbogaconego w tlen (do 25%)
spowodowało znaczne obniżenie konwersji całkowitej oraz
wydajności styrenu. Zastąpienie powietrza dwutlenkiem siarki
powoduje dezaktywację katalizatora wskutek blokowania po-
wierzchni wydzielającą się w znacznej ilości siarką.

S-9 P-16

EKOLOGICZNIE BEZPIECZNE PROCESY
EPOKSYDOWANIA

Eugeniusz MILCHERT, Waldemar PAŹDZIOCH,
Waldemar GOC
Katedra Technologii Organicznej
Politechniki Szczecińskiej

Wprowadzenie pierścienia oksiranowego do związku or-
ganicznego metodami wodoronadtlenkowymi nabiera coraz
większego znaczenia. Nowe ekologicznie bezpieczne techno-
logie epoksydowania polegają na zastosowaniu wodorotlenku
t-butylu (WNTB), etylobenzenu lub nadtlenku wodoru. Wiele
prac dotyczy tej reakcji z chlorkiem alilu.

Epoksydowanie WNTB prowadzi się w temperaturze
90÷120°C, pod ciśnieniem autogenicznym, przy stosunku
molekowym: chlorek alilu: WNTB: katalizator=10÷20:1:0,001.
Otrzymuje się produkt z selektywnością 80 %mol, przy podob-
nej konwersji WNTB. Na przykładzie epoksydowania chlorku
alilu za pomocą WNTB pokazano wpływ parametrów na
przebieg reakcji.

Jeszcze korzystniejsze jest stosowanie H₂O₂ jako czynnika
epoksydującego. W tym wypadku epoksydowanie prowadzi się
w dwufazowej mieszaninie woda-dichloroetan w środowisku
kwaśnym w obecności jonów WO₄²⁻ i FCr₂³⁺ i soli amoniowej.

S-9 P-17

KATALIZATORY MONOWARSTWOWE
Cr₂O₃/MgF₂ i Cr₂O₃-CuO/MgF₂

Maria WOJCIECHOWSKA,
Jarogniew BARTOSZEWICZ
Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Zbadano aktywność katalityczną dwóch serii preparatów
uzyskanych metodą impregnacji fluorku magnezu. Do prepara-
tyki katalizatorów typu Cr₂O₃/MgF₂ użyto roztworu azotanu
chromowego, natomiast preparaty serii Cr₂O₃-CuO/MgF₂ uzy-
skano przez kolejną impregnację MgF₂ roztworem azotanu
chromowego a następnie azotanu miedziowego. Reakcjami
testowymi były: rozkład izopropanolu, izomeryzacja butenu-1,
kraking kumenu, oraz dehydrogenacja cykloheksanu. Zaobser-
wowano wyraźne różnice w aktywnościach badanych prepara-
tów. Np. w reakcji rozkładu izopropanolu do acetonu kataliza-
tory Cr₂O₃-CuO/MgF₂ były znacznie aktywniejsze niż
Cr₂O₃/MgF₂. Aktywność ta, pomimo początkowego, krótko-
trwałego obniżenia, utrzymywała się na wysokim, stabilnym
poziomie w porównaniu z katalizatorami Cr₂O₃/MgF₂ dla
których obserwowano wyraźny spadek aktywności. Centrami
odpowiedzialnymi za przebieg omawianej reakcji były centra
zasadowe czyli redox. Mogły nimi być jony tlenkowe w kom-
pleksach chromowo-tlenowych czy miedziowo-tlenowych lub
jony fluorkowe w species fluorowo-miedziowych oraz jony Cr
czy Cu na niższym stopniu utlenienia.

S-9 P-18

SELEKTYWNE UTLENIANIE TOLUENU I KSYLENU
NA KATALIZATORZE V_2O_5/MgF_2

Maria WOJCIECHOWSKA, Wanda GUT,
Sławomir ŁOMNICKI
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
Wydział Chemii, Zakład Technologii Chemicznej,
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Stosując badania spektroskopowe w podczerwieni mogliśmy uzyskać informacje dotyczące natury związków przejściowych tworzących się na powierzchni katalizatora podczas reakcji utleniania toluenu i ksyleny. Eksperymenty prowadzono na katalizatorze wanadowym osadzonym na nośniku nie tlenkowym, a mianowicie na fluoru magnezu. Stąd ten był obecny tylko w poliedrach VO_x . Celem tych badań była identyfikacja związków przejściowych i wyjaśnienie mechanizmu reakcji utleniania toluenu i ksyleny. Prace nasze koncentrowały się na obserwacji pasm IR w zakresie $1300-1800\text{ cm}^{-1}$ podczas reakcji prowadzonej w temperaturach od 25°C do 200°C . Widma IR benzaldehydu i o-toluolaldehydu służyły jako wzorce do identyfikacji związków przejściowych tworzących się w badanej reakcji. Na podstawie analizy widm IR stwierdzono, że adsorpcja toluenu i ksyleny na katalizatorze V_2O_5/MgF_2 zachodzi poprzez boczny łańcuch węglowy. Zaproponowano również mechanizm omawianej reakcji. Produktem reakcji utleniania toluenu był kwas benzoesowy, a ksyleny - bezwodnik ftalowy.

S-9 P-20

POSZUKIWANIA UKŁADÓW DO UTLENIAJĄCEGO
ODWODNIENIA ALKILOAROMATÓW, NIE
ZAWIERAJĄCYCH JONÓW METALI
O PODWYŻSZONEJ TOKSYCZNOŚCI

Zygmunt DZIEWIĘCKI, Piotr HYDZIK
Instytut Chemii WSP w Kielcach

Spośród katalizatorów proponowanych dla produkcji styrenu utleniającego odwodornienia najbliższy zastosowania w skali technicznej wydaje się być katalizator oparty na tlenkach wanadu, sugerowany w kilku patentach, dla którego przeprowadzono w niektórych krajach próby w skali 1/8 technicznej. Z punktu widzenia ochrony środowiska katalizator ten może jednak budzić pewne zastrzeżenia ze względu na toksyczność; nie wykluczone jest przedostawanie się toksycznych związków wanadu do poprodukcyjnych odpadów wodnych. Jak wykazały wstępne badania, katalizator ten w znacznie mniejszym stopniu nadawałby się do realizacji utleniającego odwodornienia innych alkiłoaromatów. W związku z tym przeprowadzono badania innych układów, spośród których katalizatory oparte na niemodyfikowanych zeolitach, lub zeolitach modyfikowanych jonami metali o stosunkowo niewielkiej toksyczności (m.in. Zn, Fe, czy Ni) okazały się obiecujące z punktu wymagań ochrony środowiska. Katalizatory te nie powodują pojawiania się w odpadach gazowych tlenku węgla, w odpadowej fazie wodnej zaś nie stwierdzono obecności jonów metali ciężkich.

S-9 P-19

STRUKTURA POWIERZCHNI PREPARATÓW
 WO_3/MgF_2

Maria WOJCIECHOWSKA,
Violetta SZYMENDERSKA, Wanda GUT
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Zakład Technologii Chemicznej Wydziału Chemii
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Techniką IR obserwowano różnice w strukturze powierzchni monowarstwowych preparatów WO_3/MgF_2 uzyskanych w środowisku alkalicznym i środowisku kwasowym. Na obu rodzajach katalizatorów rejestrowano izolowane tetraedyczne wolframowe kompleksy i uwodnione tetraedry WO_4^{2-} , natomiast na katalizatorach kwasowych notowano dodatkowo strukturę $WO_3 \cdot xH_2O$.

Przedstawiono model tlenowo-wolframowych struktur tworzących się na powierzchni tych preparatów. Obecność kompleksów $WO_3 \cdot xH_2O$ była przyczyną wyższej aktywności preparatów uzyskanych w środowisku kwasowym. Wykazały one wysoką aktywność w reakcjach wymagających silnych centrów kwasowych. Źródłem centrów protonowych były: grupy OH związane z tetraedycznymi wolframowymi kompleksami, hydroksyle obecne w ugrupowaniach $WO_4^{2-} \cdot H_2O$ oraz grupy OH wbudowane w strukturę $WO_3 \cdot xH_2O$. Obok centrów protonowych znajdowały się na powierzchni badanych preparatów również centra kwasowe Lewisa. Były nimi koordynacyjnie nienasycone jony wolframu.

S-9 P-21

UKŁAD KATALIZATOR-REAGENTY POZWALAJĄCY
NA ZMNIEJSZENIE WYSTĘPOWANIA
SZKODLIWYCH SUBSTANCJI W UTLENIAJĄCYM
ODWODNIENIU ALKILOAROMATÓW

Zygmunt DZIEWIĘCKI, Marzena JAGIEŁŁO
Instytut Chemii WSP w Kielcach

Realizacja utleniającego odwodornienia pochodnych etylobenzenu prowadzi do pojawiania się następujących typów zanieczyszczeń:

- tlenku węgla powstałego w wyniku reakcji ubocznych,
- zanieczyszczeń pojawiających się w fazie wodnej w wyniku wymywania niektórych składników katalizatora przez wodę tworzącą się jako drugi produkt reakcji,
- zanieczyszczeń odpadowych wód przez niektóre z użytych substratów.

Dotychczas proponowane układy katalizator-reagenty nie pozwalały na istotne zmniejszenie udziału powyższych zanieczyszczeń. Pozwala na to nowy układ, w którym toksyczne katalizatory (oparte m.in. na tlenkach wanadu, bądź antymonianach) zastąpiono innymi (zawierającymi np. bardzo trudno rozpuszczalne oksysole metali przejściowych) pozwalającymi na równoczesne dopalanie CO, oraz na realizację utleniającego odwodornienia pochodnych etylobenzenu z mniej toksycznymi grupami (np. chlorowymi zamiast nitrowych, cyjanowych czy aminowych). Stosując katalizatory oparte na fosforanach niklu uzyskano znaczące zmniejszenie emisji CO.

S-9 P-22

**ANALIZA ZALET I WAD WYNIKAJĄCYCH
Z USUNIĘCIA LUB ZASTĄPIENIA CHROMU
W KATALIZATORZE PRODUKCJI STYRENU PRZEZ
MNIJ TOKSYCZNE SUBSTANCJE**

Zygmunt DZIEWIĘCKI, Elżbieta OZDOBA
Instytut Chemii WSP w Kielcach

Eliminacja toksycznych związków chromu ze składu klasycznego, żelazowo-chromowo-potasowego katalizatora przemysłowej produkcji styrenu była od lat proponowana w rozmaitych patentach, a nawet czasowo realizowana w różnych wytwórniach styrenu w świecie. Jednakże znaczne pogorszenie żywotności (jak również i innych cech) takich katalizatorów zmusiło te wytwórnie do powrotu do katalizatorów zawierających chrom. Wstępne nasze badania wykazały, że możliwe jest zmniejszenie zawartości chromu w katalizatorze, nie powodujące istotnego pogorszenia właściwości tego katalizatora. Chcąc ten problem bliżej wyjaśnić, wykonaliśmy serię doświadczeń mających na celu wyjawienie, jak zamiana chromu na inne składniki (np. tlenki niklu, molibdenu czy wolframu) będzie wpływać na charakterystykę katalizatora. Nie zaobserwowano pogorszenia stabilizacji fazy aktywnej katalizatora, stwierdzono pewne zmiany w kwasowości powierzchni katalizatora, nie powodujące jednakże ani pojawienia się nadmiernych ilości ubocznych produktów krakingu w mieszaninie poreakcyjnej, ani wzrostu zanieczyszczeń niepożądanych z punktu widzenia ochrony środowiska.

S-9 P-24

**WPLYW NOŚNIKA KATALIZATORÓW
HETEROGENNYCH NA ICH AKTYWNOŚĆ
W PROCESIE UTLENIANIA WĘGLOWODORÓW
NASYCONYCH W FAZIE CIEKŁEJ**

Stefania FISZER, Alina SZATON,
Katarzyna JASIULEK, Arkadiusz MACIONGA
Katedra Technologii Chemicznej Węgla i Ropy Naftowej

W procesie utleniania koncentratów węglowodorów parafinowych w postaci stałej parafiny oraz modelowego węglowodoru n-parafinowego (n-heksadekanu) w fazie ciekłej stosowano jako katalizatory heterogenne układy zawierające jony metali o zmiennej wartościowości (Mn^{2+} lub Co^{2+}) naniesione na nośnik zeolitowy względnie związane z matrycami polimerowymi. Stosowanie katalizatorów heterogennych umożliwia całkowite usunięcie katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej, co eliminuje obecność metali w środkach smarowych, otrzymywanych na bazie produktów utleniania węglowodorów. Na podstawie oznaczenia zawartości produktów kwasowych utleniania oraz stopnia przemiany surowca węglowodorowego stwierdzono zróżnicowanie aktywności katalizatorów w zależności od typu nośnika, w tym przede wszystkim od budowy matrycy polimerowej.

S-9 P-23

**DOBÓR NOŚNIKÓW DO WYBRANYCH
KATALIZATORÓW TIENKOWYCH REDUKCJI NO_x**

Brygida DZIEWIĘCKA¹⁾, Zygmunt DZIEWIĘCKI²⁾

¹⁾Instytut Ochrony Środowiska, Katowice,

²⁾Instytut Chemii WSP w Kielcach

Aktywnymi składnikami badanych katalizatorów były tlenki takich metali przejściowych, jak żelazo, nikiel, kobalt, mangan i chrom. Wstępne testy wykazały, że efektywność tych składników może wzrosnąć po osadzeniu ich na nośnikach. Czysty tlenek glinu bądź nieznacznie obniżał, albo nieomal nie wpływał na efektywność katalizatorów. Czysta krzemionka zaledwie nieznacznie podwyższała aktywność niektórych tlenków (np. Fe, Ni) nie wpływając na efektywność innych. Najbardziej przydatne okazały się nośniki glinokrzemianowe. Spośród badanych naturalnych ziem krzemionkowych i okrzemkowych, oraz materiałów ilastych, najefektywniejszym okazał się odpowiednio przygotowany nośnik bentonitowy. Podwyższenie efektywności tlenków niklu obserwowano także wtedy, gdy osadzono je na nośnikach krzemionkowych i okrzemkowych zawierających tlenki żelaza. Wielkość tego podwyższenia uzależniona była od zawartości tlenków żelaza w nośniku.

S-9 P-25

**BADANIA STRUKTURY KATALIZATORÓW
DO UWODORNIA NIA WYŻSZYCH ALKOHOLI**

Z.WIETRZYŃSKA LALAK, A.FABISZ,
J.LALAK, B.TKACZ
*Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”
Kędzierzyn-Koźle*

Badano skład fazowy, wielkość krystalitów CuO, strukturę porowatą tlenkowych katalizatorów Cu—Zn—Cr w zależności od struktury różnie preparowanych prekatalizatorów Cu—Zn. Celem badań było znalezienie optymalnych warunków preparacji katalizatorów.

S-9 P-26

**OTRZYMYWANIE ETERU
METYLOWO-TERT-BUTYLOWEGO
NA KATALIZATORACH SUPER
Kwasowych**

Ryszard FIEDOROW, Jan ADAMIEC,
Wiesław PRZYSTAJKO i Wiesław WASIAK
Wydział Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza
w Poznaniu

Stosowanie benzyn bezołowiowych może przyczynić się w istotny sposób do zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska naturalnego metalami ciężkimi. Tendencja do podwyższania stopnia sprężenia w silnikach (dla zwiększenia sprawności silnika) stawia jednak wymóg wysokiej liczby oktanowej tych benzyn. Jednym ze sposobów spełnienia tego wymagania jest dodawanie do nich eteru metylowo-*tert*-butylowego (MTBE) lub innych eterów mieszanym. W przemyśle katalizatorami syntezy tych eterów są silne kwasowe żywice jonowymienne (sulfonowane kopolimery styrenu i diwinylobenzenu), które są nieregenerowalne. W naszych badaniach podjęliśmy próbę syntezy MTBE na katalizatorach tlenkowych, domieszkowanych siarczanami w celu generowania na ich powierzchni centrów superkwasowych, umożliwiających prowadzenie tej reakcji w stosunkowo niskich temperaturach (80-100°C). Wprowadzenie jonów siarczanowych (5% mas.) wywołało spektakularny wzrost aktywności katalitycznej od zerowej lub znikomo niskiej na czystych tlenkach do dość wysokiej, choć nieco niższej od aktywności żywicy Amberlyst-15. Szczególnie aktywnymi okazały się siarczanowane tlenki cyrkonu, cyny, żelaza, tytanu i glinu. Otrzymane rezultaty przedyskutowano w oparciu o wyniki pomiarów kwasowości wymienionych katalizatorów.

S-9 P-28

**WPLYW TYPU WĘGLA NA REAKTYWNOŚĆ
KARBONIZATU Z HYDROPIROLIZY W SPALANIU
I ZGAZOWANIU**

Krzysztof STAŃCZYK
Zakład Karbochemii, Polska Akademia Nauk, Gliwice

Hydropiroliza węgla umożliwia otrzymanie dużej ilości smoły węglowej, jednak pod względem wagowym głównym produktem tego procesu jest karbonizat. Jest to paliwo bezdymne o obniżonej, w porównaniu z węglem, zawartości siarki i azotu, dlatego rozpatruje się możliwość zastosowania hydropirolizy jako wstępnej obróbki węgla przed spalaniem. Wśród wielu badań nad reaktywnością karbonizatów węglowych niewiele uwagi poświęcono karbonizatom z hydropirolizy. Właściwości tych karbonizatów i ich reaktywność w spalaniu czy zgazowaniu muszą być dobrze poznane w celu właściwego zaprojektowania parametrów procesu i odpowiedniego doboru węgla.

Celem przedstawionych badań było określenie wpływu typu węgla na właściwości i reaktywność karbonizatów z hydropirolizy. W reaktorze o stałym złożu wykonano hydropirolizę 8 węgli (węgle brunatne i kamienne typu 31, 32 i 33) i określono właściwości fizyczne otrzymanych karbonizatów. Metodą termogravimetryczną określono ich reaktywność w spalaniu i zgazowaniu parą wodną i dwutlenkiem węgla.

Najbardziej reaktywne są karbonizaty z węgla brunatnych i reaktywność maleje ze wzrostem stopnia uwęglenia węgla. W procesie hydropirolizy z węgla eliminowana jest siarka w ilości 47-82%, głównie w formie siarkowodoru.

S-9 P-27

HYDROPIROLIZA WĘGLA

Piotr DYLA, Krzysztof STAŃCZYK,
Ludwik SOBOLEWSKI, Marian WIATOWSKI,
Włodzisław KISIEŁOW
Zakład Karbochemii PAN, Gliwice

Stosowane i będące w opracowaniu najnowsze technologie otrzymywania paliw ciekłych, gazowych i paliwa bezdymnego, opierając się głównie na reakcjach termicznego rozkładu ropy naftowej i węgla.

Jedną z odmian pirolizy jest hydropiroliza polegająca na działaniu na węgiel wodorem pod zwiększonym ciśnieniem w zakresie temperatur charakterystycznym dla procesu wytworzenia.

W procesie hydropirolizy badano węgle kamienne, reprezentujące całą skalę uwęglenia-węgli wydobywanych w Polsce. Proces prowadzono w ciśnieniowym reaktorze przepływowym ze stałym złożem węgla. Stosowano temperatury od 500°C do 800°C i ciśnienia wodoru od 1 do 5 MPa.

Określono wpływ stopnia uwęglenia węgla oraz temperatury i ciśnienia wodoru na wydajność i skład karbonizatu, smoły i gazu.

Stwierdzono znaczne różnice w wpływie parametrów procesu na wydajność i skład głównych produktów z hydropirolizy węgla brunatnych, nisko-, średnio i wysokouwęglonych węgli kamiennych.

Szczególnie wyraźne różnice występują w składzie grupowym i frakcyjnym smoł oraz w stopniu odsiarczania karbonizatów.

Określono wpływ wilgoci i stopnia utlenienia węgla na efektywność procesu hydropirolizy. Zbadano reaktywność karbonizatów w procesach spalania i zgazowania.

Przeprowadzone badania stanowią kompleksową ocenę węgla pod kątem ich wykorzystania jako ekologicznie czystego źródła surowców chemicznych i energii.

S-9 P-29

**KOSZTY SKAŻENIA EKOLOGICZNEGO JAKO JEDEN
Z ELEMENTÓW OCENY PROCESU PIROLIZY**

Małgorzata PETZEL i Ryszard SZUL
Politechnika Warszawska, WBiMR w Płocku,
Instytut Chemii

Najogólniejszym z mierników oceny procesu jest zysk wynikający z jego prowadzenia. Pamiętając, iż zysk to różnica pomiędzy dochodami otrzymanymi w wyniku procesu, a kosztami poniesionymi na jego prowadzenie, nie wolno zapominać, iż poza oczywistymi elementami kosztów jakimi są koszty surowca, koszty mediów energetycznych, itp. w ocenie kosztów procesu uwzględniać należy również (choć są one trudno mierzalne) koszty skażenia ekologicznego lub co jest bardziej prawidłowe - koszty zapobiegania jemu.

Elementami zagrożenia ekologicznego w procesie pirolizy są zarówno produkty gazowe jak i produkty ciekłe. Spośród produktów gazowych zagrożenie ekologiczne mogą powodować gazy otrzymywane w wyniku odkoksowania pieca, zaś spośród produktów ciekłych - ścieki otrzymane przy odsiarczaniu gazów (proces mycia ługowego i alkacydowego), obiegowa woda chłodząca oraz kondensat pary procesowej.

S-9 P-30

ESTRY METYLOWE KWASÓW OLEJU
RZEPAKOWEGO JAKO EKOLOGICZNY SUBSTYTUT
OLEJU NAPĘDOWEGOA.ADAMCZYK¹⁾, R.ĆWIK,
J.DĘBSKI²⁾, Z.PĄGOWSKI³⁾¹⁾ Agro-Diesel Warszawa²⁾ Zakłady Azotowe Kędzierzyn-Koźle³⁾ Instytut Lotnictwa Warszawa

Przeprowadzono, w skali przemysłowej, próby syntezy estrów metylowych kwasów oleju rzepakowego. Transestryfikację prowadzono metodą niskotemperaturową. Wyniki prób potwierdziły szereg zalet tej metody: niskie zużycie energii, nieskomplikowane rozwiązania aparaturowe, możliwość stosowania surowego oleju rzepakowego o stosunkowo wysokiej liczbie kwasowej. Otrzymany produkt charakteryzował się niską zawartością wolnych kwasów tłuszczowych (lk poniżej 0.3 mg KOH/g), niską zawartością glicerydów (suma glicerydów poniżej 1.5%) oraz całkowitym brakiem mydeł i gliceryny. Badania przeprowadzone na hamowni wykazały brak różnic w mocy oraz bardzo znaczny spadek zadymienia spalin w stosunku do oleju napędowego. Stężenie składników toksycznych w spalinach estrów metylowych jest znacznie niższe niż w spalinach ropopochodnego oleju napędowego. Zawartość głównych zanieczyszczeń spada o:

CO - ok. 20%
CH - ok. 30%
NO_x - ok. 6%
C - ok. 60%
SO₂ - ok. 12 razy

Aktualnie, oparty na estrach metylowych kwasów oleju rzepakowego, ekologiczny substytut oleju napędowego „E-KOI” poddawany jest badaniom eksploatacyjnym.

S-9 P-32

INTENSYFIKACJA PROCESU DELIGNIFIKACJI
DREWNA PRZY UDZIALE ULTRADŹWIĘKÓW
CZYNNYCHAdam WÓJCIĄK, Włodzimierz PRADZYŃSKI
Instytut Chemicznej Technologii Drewna
Akademia Rolnicza w Poznaniu

Wzrastające wymogi w zakresie ochrony środowiska stworzyły przesłanki do podjęcia badań nad ograniczeniem zużycia chemikaliów w trakcie roztwarzania drewna. Jako czynnik stymulujący rozkład drewna i delignifikację substancji drzewnej wykorzystano energię pola ultradźwiękowego niskiej częstotliwości.

Nadźwiękawianie trocin drzewnych prowadzono w 8% wodnym NaOH przy użyciu dezintegratora UDM-10 (PL). Stosowano amplitudę fali 48 μm. Obróbkę prowadzono przez 2h w temp. 20°C. Po nadźwiękowaniu w trocinach oznaczono zawartość ligniny (Tappi) i celulozy (Seifert), a w roztworach - substancji ligninowych (UV). W badaniach eksplikacyjnych nadźwiękawiano preparat ligniny dioksynowej (15 min.). Ligninę analizowano metodą filtracji żelowej (Sephadex G-50; eluent - dimetyloformamid:woda (1:1)). Składnikiem chemicznym drewna najbardziej podatnym na degradację ultradźwiękową była lignina. Zawartość celulozy nie ulegała istotnym zmianom. Filtracja żelowa dowiodła ogólnego wzrostu polidispersji nadźwiękowanej ligniny oraz możliwości rozrywania wiązań w makrocząsteczce ligniny w wyniku zjawisk kawitacyjnych występujących w polu ultradźwiękowym.

S-9 P-31

ROZDZIAŁ PIERWIASTKÓW RADIOAKTYWNYCH
W PROCESIE BEZODPADOWEJ PRZERÓBK
FOSFOGIPSU POAPATYTOWEGO

Andrzej JAROSIŃSKI

Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej,
Politechnika Krakowska, 31-155 Kraków

Jednym z racjonalnych sposobów przetworzenia fosfogipsu poapatytowego jest jego przerób na koncentrat ziem rzadkich oraz anhydryt z jednoczesnym odzyskiem związków fosforu. O przydatności spoiw otrzymanych z odpadów fosfogipsowych decyduje między innymi zawartość pierwiastków radioaktywnych.

W niniejszej pracy przedstawiono rozdział pierwiastków radioaktywnych w procesie bezodpadowej przeróbki fosfogipsu poapatytowego oraz wyznaczono współczynniki kwalifikacyjne f_1 i f_2 , określające wymagania w zakresie dopuszczalnych stężeń budowlanych. Zgodnie z krajowymi zaleceniami współczynniki te nie mogą przekroczyć następujących wartości: $f_1 \leq 1$ i $f_2 \leq 185$ Bq/kg.

Stwierdzono, że w uzyskanym fosfogipsie po wylugowaniu pierwiastków ziem rzadkich następuje obniżenie stężenia ^{40}K oraz ^{216}Ra , a współczynniki kwalifikacyjne wynoszą $f_1 = 0,25$ i $f_2 = 16,08$. Dalsza przeróbka fosfogipsu, mająca na celu jego krystalizację do $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$, prowadzi do całkowitej eliminacji niepożądanych pierwiastków radioaktywnych (^{40}K , ^{216}Ra , ^{228}Th).

S-9 P-33

WYODRĘBNIANIE I CHARAKTERYSTYKA LIGNIN
Z ROZTWARZAŃ DREWNA BRZOZY METODĄ
KWASU OCTOWEGOBernard TORZEWSKI, Urszula ŁUKIEWSKA
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
ATR w Bydgoszczy

Od szeregu lat znaczną część potencjału badawczego placówek naukowych angażuje się do opracowania odpowiednich, nieszkodliwych dla otoczenia metod przerobu drewna na masy celulozowe. Jedną z metod, która problem ten wydaje się rozwiązywać w zadowalającym stopniu jest metoda zwana „Acetosolv”. Lignina otrzymana w tym procesie może być uważana za interesujący surowiec do wykorzystania.

Celem niniejszej pracy było wyodrębnienie lignin z cieczy powarzelnich z roztwarzań drewna brzozy metodą „Acetosolv” i określenie ich właściwości. Badania obejmowały: wyodrębnienie lignin z cieczy powarzelnich z roztwarzań drewna brzozy przy zmiennych parametrach gotowania (stężenie kwasu octowego, czas gotowania, moduł cieczowy, ilość dozowanego katalizatora) oraz analizę elementarną, termogravimetryczną i spektrofotometryczną lignin, a także oznaczenie grup funkcyjnych w otrzymanych preparatach ligninowych, oznaczenie ich mas cząsteczkowych i rozpuszczalności.

Stwierdzono istotny wpływ parametrów roztwarzania metodą „Acetosolv” na właściwości otrzymanych lignin.

S-9 P-34

ROZTWARZANIE DREWNA SOSNOWEGO METODĄ „MD-ORGANOSOLV”

Bernard TORZEWSKI, Maria CIARA
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
ATR w Bydgoszczy

Stosowane obecnie przemysłowe metody roztwarzania drewna na masy celulozowe oddziałują niekorzystnie na środowisko naturalne. Stąd, od wielu lat prowadzi się intensywne prace nad opracowaniem nowych technologii. Największe zainteresowanie budzą metody z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych, w tym przede wszystkim metoda „MD-Organosolv”.

Zbadano wpływ warunków roztwarzania zrębków sosnowych metodą „MD-Organosolv” na wskaźniki procesu z uwzględnieniem czasu roztwarzania i ilości dozowanych chemikaliów (alkoholu metylowego, wodorotlenku sodowego, antrachinonu) w stosunku do bezwzględnie suchego drewna. Stwierdzono, że w optymalnych warunkach procesu (alkohol metylowy - 35%, wodorotlenek sodowy - 15%, antrachinon - 0,2%, temperatura roztwarzania 170°C, czas 80-100 minut) uzyskuje się masy celulozowe z wydajnością 43-44% o liczbie Kappa 15-16. Stopień regeneracji alkoholu metylowego wynosi 0,88. Stwierdzono również, że warunki procesu wywierają wpływ na zawartość grup metoksylowych w ligninach wyodrębnionych z cieczy powarzelnych; przy wzroście ilości dozowanego NaOH w stosunku do drewna, zawartość grup metoksylowych maleje.

S-9 P-36

WPŁYW WILGOTNOŚCI POWIETRZA NA ADSORPCJĘ I DESORPCJĘ FORMALDEHYDU PRZEZ PŁYTY WIÓROWE

Janina ŁECKA, Zbigniew MORZE
Akademia Rolnicza w Poznaniu

Zbadano właściwości sorpcyjne płyty wiórowej poddanej oddziaływaniu powietrza o różnej zawartości formaldehydu. Stwierdzono, iż płyta wiórowa posiada zdolność adsorpcji znacznych ilości formaldehydu.

Badania przeprowadzone w komorze klimatycznej z regulowaną wilgotnością, temperaturą i wymianą powietrza wykazały, iż zaadsorbowany formaldehyd płyta wiórowa emituje do otoczenia przez długi okres czasu. Intensywność tej emisji jest uzależniona od wilgotności otoczenia i nawet po upływie jednego miesiąca wielkość jej przekracza pięć do dwudziestokrotnie poziom określony przed adsorpcją formaldehydu. Wzrost wilgotności powietrza otaczającego płytę intensyfikuje w znacznym stopniu proces desorpcji formaldehydu.

S-9 P-35

BADANIA NAD ODMYDLANIEM ŁUGÓW CZARNYCH POWARZELNYCH Z ROZTWARZAŃ DREWNA SOSNOWEGO METODĄ SIARCZANOWĄ

Bernard TORZEWSKI, Stanisław PIASECKI*
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
ATR w Bydgoszczy
* Zakłady Celulozowo-Papiernicze w Kwidzynie

Do badań użyto ługów czarnych przemysłowych ZCP w Kwidzynie. Odmydlenie prowadzono metodą odstawiania. Badano wpływ następujących parametrów procesu odmydlenia: temperatury i czasu oraz zawartości suchej substancji w ługu. Przebieg procesu odmydlenia oceniono w oparciu o oznaczenia zawartości substancji ekstrakcyjnych w ługach wyjściowych oraz po określonym czasie odmydlenia.

Stwierdzono, że dla ługów o zawartości około 22% suchej substancji (s.s.) odmydlenie przebiega efektywnie z dużą szybkością do 8 godzin odstawiania. Przedłużenie czasu odstawiania do 24 godz. oraz zmiany temperatury w zakresie 70-90°C nie powodują istotnych różnic stopnia odmydlenia. Dla ługów o zawartości około 33% s.s. odmydlenie w początkowej fazie odstawiania - do 6 godzin - przebiega wolniej, zachodzi jednak w całym badanym przedziale czasowym i prowadzi do pełniejszego wydzielenia mydeł. Ze wzrostem temperatury ługu stopień odmydlenia wzrasta. Optymalna temperatura odmydlenia dla tych ługów wynosi 90°C, czas odstawiania powinien wynosić minimum 8 godzin. Próby dalszego odmydlenia ługu zagęszczonego - końcowego produktu zagęszczania na wyparce próżniowej, po dwóch stopniach odmydlenia - zawierającego około 50% s.s. wykazały, że odmydlenie tych ługów w warunkach przemysłowych jest technologicznie nieuzasadnione.

S-9 P-37

BADANIA NAD MOŻLIWOŚCIAMI WYKORZYSTANIA PYŁU ZE SZLIFOWANIA SKÓR GARBOWANYCH CHROMOWO JAKO WYPEŁNIACZA KLEJÓW MOCZNIKOWYCH DO DREWNA

Stanisław PROSZYK
Wydział Technologii Drewna AR w Poznaniu

Badania przydatności pyłu prowadzono w układzie relatywnym przy użyciu mąki żytniej typ 800 jako wypełniacza wzorcowego. Sporządzano masy klejowe z żywicy mocznikowej Silekol M-1 oraz utwardzacza MZ przy zróżnicowanych stopniach ich wypełnienia. Badano właściwości sporządzanych mas klejowych w stanie ciekłym (pH, zawartość wolnego formaldehydu, czas żelowania, właściwości reologiczne), w postaci utwardzonych warstw (naprężenia wewnętrzne) oraz spoin klejowych (wytrzymałość doraźna, wodoodporność, testy starzeniowe).

Na podstawie rezultatów przeprowadzonych badań i przyjętych kryteriów ich oceny sformułowano następujące wnioski: - Pył ze szlifowania skór garbowanych chromowo spełnia aktywną rolę w procesie utwardzania żywicy Silekol M-1 wyrazem czego jest skracanie czasów jej żelowania w temperaturze 100°C oraz obniżanie poziom niezwiązane go formaldehydu w ciekłej żywicy.

- Pył ze szlifowania może być substytutem mąki żytniej stosowanej dotychczas powszechnie w charakterze wypełniacza klejów mocznikowych.

- Jako optymalną dla technologii okleinowania elementów meblowych oraz produkcji sklejk uznano masę klejową o składzie:

żywica mocznikowa Silekol M-1	100 cz.m.
utwardzacz MZ	2,5 cz.m.
pył ze szlifowania skór	15 cz.m.

S-9 P-38

TRANSPORT I SEPARACJA AMIN W MEMBRANACH POLIMEROWYCH

Romuald WÓDZKI, Dariusz KŁOS
Instytut Chemii UMK, Toruń

Membrany polimerowe z jonowymi grupami funkcyjnymi stanowią aktywną przegrodę umożliwiającą transport i separację substancji organicznych o charakterze kwasów i zasad. Przeprowadzono badania transportu amin alifatycznych (etyloamina, propyloamina, n-butyloamina, trimetyloamina, trietyloamina) w membranach jonoselektywnych zawierających grupy karboksylowe, tj. w membranach otrzymanych z interpolimeru polietylen/kwas poliakrylowy (Politechnika Wrocławska) oraz membranach Flemion (Asahi, Japonia), syntetyzowanych na podłożu polimeru nadfluorowanego.

Stacjonarne strumienie amin (patrz TAB.) pozwalają stwierdzić, że w przypadku membrany Flemion szybkość transportu rośnie zgodnie z ich szeregiem homologicznym. Obserwowane różnice stanowią podstawę do separacji wybranych amin w procesie dializy.

amina (0.01 M)	Strumień (mol/cm ² s)	
	PE/PAA	Flemion
etyloamina	3.5 · 10 ⁻¹¹	3.2 · 10 ⁻¹²
propyloamina	6.2 · 10 ⁻¹¹	5.5 · 10 ⁻¹¹
n-butyloamina	1.3 · 10 ⁻¹¹	1.0 · 10 ⁻¹⁰

S-9 P-40

MODYFIKACJA SKŁADU I TECHNOLOGII OTRZYMYWANIA CERAMIKI PZT W ASPEKcie WYELIMINOWANIA EMISJI TIENKU OŁOWIU

Teresa ZAREMBA
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechnika Śląska, Gliwice

Tworzywa typu PZT wykazujące własności ferroelektryczne są materiałami polikrystalicznymi na bazie roztworów stałych cyrkonianu i tytanianu ołowiu dla ceramiki PZT w zależności od składu chemicznego osiąga wartości 1200-1340°C. W temperaturach tych występuje już wyraźnie problem lotności PbO, powodującej obniżenie zagęszczenia spieków, naruszenie ich przewidywanej technologicznie stechiometrii oraz zmiany własności piezoelektrycznych, mechanicznych i innych. Aby temu zapobiec prowadzi się spiekanie ceramiki PZT w atmosferze par PbO.

Zbadano możliwość otrzymywania ferroelektrycznej ceramiki perowskitowej opartej na roztworach stałych z układu trójskładnikowego PbZrO₃-PbTiO₃-K_{0,5}TiO₃ (w skrócie PZ-PT-KBT).

Zastosowanie modyfikatora tytanianu potasowo-bismutowego powoduje, że ceramika PZ-PT-KBT spieka się w korzystnie niskich temperaturach 950-1050°C, w których jest trwała termicznie, tj. nie rozkłada się z powstawaniem lotnego PbO. Określono niektóre własności elektryczne uzyskanych spieków w zależności od ich składu. Wyniki badań stanowią podstawę opracowania nowych materiałów ceramicznych dla elektroniki (ceramika kondensatorowa, piezoceramika).

S-9 P-39

DYNAMIKA AKTYWNOŚCI ZŁOŻA BIOFILTRACYJNEGO

K.WERNER, D.ADAMSKA-RUTKOWSKA,
Z.SZTABERT
Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa

Metody biologiczne oczyszczania gazów charakteryzują się niskimi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi. Przy zastosowaniu filtrów biologicznych można usuwać z gazów takie substancje jak: alkohole, aldehydy, ketony, estry, benzen, toluen, ksylen, fenol, anilinę, pirydynę, merkaptan metylu, dwusiarczek węgla, akrylonitryl, dwuchlorometan i wiele innych. W przypadku niektórych substancji, do osiągnięcia pełnej wydajności filtru niezbędny jest okres adaptacji biologicznej złoża filtracyjnego tzn. przystosowania mikroorganizmów (droga doboru naturalnego) do rozkładu danego związku. Proces ten można przyspieszać przez wprowadzenie do złoża określonych szczepów mikroorganizmów.

Badania adaptacji biologicznej złoża filtracyjnego wykonano w IChP przy zastosowaniu biofiltru w postaci szklanej kolumny o średnicy 0,15 m i wysokości warstwy złoża 1 m. Jako złożo zastosowano ziemię ogrodniczą zmieszaną z torfem w stosunku 1:1. Zawartość zanieczyszczeń (pary butanolu i toluenu) na wlocie i wylocie filtru oznaczano za pomocą chromatografu gazowego „Perkin-Elmer” 8500. Stężenia wlotowe zanieczyszczeń regulowano w trakcie badań zwiększając je stopniowo. W efekcie, po 20-dniowej adaptacji uzyskano zdolność oczyszczania gazu równą 33 g(węgla)/m³h dla toluenu i 47 g/m³h dla butanolu. Są to wyniki przewyższające średnie wartości spotykane w literaturze.

S-9 P-41

KRZEMIANOWE MATERIAŁY OGNIOOCHRONNE

E.M.BULEWICZ, A.PELC
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechnika Krakowska

Szkło wodne zestalone w postaci płyty, wzmocnione odpowiednią włókniną i dodatkowo zmodyfikowane innymi substancjami może posłużyć do wytwarzania ochronnych płyt termoizolacyjnych na przedmioty narażone na działanie ognia (drewno, metal).

Opracowano recepturę płyt krzemianowych na bazie szkła wodnego i żelu krzemionkowego z dodatkiem włókniny szklanej lub bawełnianej.

Wykonano próbne płyty krzemianowe z dodatkiem waty mineralnej uzyskanej z przeróbki żużla wielkopięcowego. Wata ta zawiera około 40% krzemionki i mogłaby być wykorzystana jako zamiennik żelu krzemionkowego i włókniny szklanej, co dałoby znaczne oszczędności ekonomiczne.

Ochronne płyty sporządzane według podanego przepisu w kontakcie z ogniem ulegają spęcznieniu do stałej piany (warstwa termoizolacyjna) i nie wydzielają toksycznych składników.

S-9 P-42

DEWITRYFIKOWANE MATERIAŁY
O WŁASNOŚCIACH BIOAKTYWNYCH

Izabela GLIŃSKA, Alina DUKOWICZ
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechnika Śląska

W poszukiwaniu nowych materiałów, które mogłyby być przydatne jako substytuty naturalnych tkanek kostnych, a więc mogłyby znaleźć zastosowanie kliniczne jako materiały protetyczne i implantacyjne, przeprowadzono badania nad otrzymywaniem szkłoceramiki wykazującej chemiczną zgodność z organizmem żywym.

Badania dotyczyły szkłoceramiki zawierającej w osnowie szklistej zdyspergowane fazy krystaliczne: miki fluorosilopitową (głównie $K_2Mg_6[Al_3Si_6]F_4$) oraz fazy fosforanowe (głównie apatyt fluorowy $Ca_5[PO_4]_3F$). Fazy powyższe pełnią odmienne role. Płatkowe, łupliwe kryształy miki fluorosilopitowej tworzą w osnowie szklistej fazę ciągłą, skutecznie hamując rozprzestrzenienie się spekań i wzmacniającą tworzywo, natomiast fazy fosforanowe zbliżają ten rodzaj szkłoceramiki do naturalnej tkanki kostnej i ich zadaniem jest nadanie dewitryfikatom aktywności biologicznej, tj. zdolności do trwałego łączenia się z kością.

Przeprowadzono badania nad otrzymywaniem szkłoceramiki na drodze dewitryfikacji szkła o różnym składzie. Otrzymano szkłoceramikę litą oraz materiały porowate przez spiekanie sproszkowanych szkieł. Oznaczono ich własności oraz strukturę. Przeprowadzono badania odporności dewitryfikatów na działanie wody oraz roztworu symulującego osocze krwi. Szkłoceramika lita i porowata wykazała korzystne własności fizykochemiczne oraz wysoką odporność chemiczną na działanie zastosowanych środowisk.

S-9 P-44

BADANIE KWASOWOŚCI ROZTWORÓW
FOSFORANÓW AMONOWYCH

Jadwiga KROP
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechnika Śląska

Jedną z nowszych technologii oczyszczania gazów odlotowych od amoniaku jest obiegowa metoda fosforanowa polegająca na selektywnej absorpcji amoniaku w roztworach fosforanów amonowych, a następnie na desorpcji czystego amoniaku z uzyskanych roztworów poabsorpcyjnych.

Dla opracowania modelu termodynamicznego równowagi ciecz-para układu $H_3PO_4 - H_2O - NH_3$ konieczne są informacje nt. równowagowych prężności par amoniaku i wody nad roztworami o różnych stężeniach i temperaturach. Jednak dopiero uzupełnienie tych informacji o wartości pH roztworów wystarczy dla opracowania wiarygodnego modelu termodynamicznego.

Mając powyższe na uwadze wykonano pomiary pH dla roztworów fosforanów amonowych o stosunku amoniaku do kwasu fosforowego X_A od 1,0 do 2,5 oraz o stosunku wody do kwasu fosforowego X_W od 15 do 150 w temperaturach od 20° do 80°C.

Wyniki pomiarów przedstawiono w formie tabelarycznej i graficznej oraz w formie wygodnych do zastosowania wzorów korelacyjnych zależności pH od stosunków X_A i X_W oraz od temperatury.

S-9 P-43

MOŻLIWOŚĆ OZNACZENIA STĘŻEŃ WWA W PYŁE
ZAWIESZONYM WOKÓŁ WYTWÓRNI
MAS BITUMICZNYCH

Brygida DZIEWIECKA¹⁾, Eleonora WCISŁO¹⁾,
Zygmunt DZIEWIECKI²⁾

¹⁾ Instytut Ochrony Środowiska, Katowice

²⁾ Instytut Chemii WSP w Kielcach

Analiza zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w pyłach znajdujących się w otoczeniu jednej z wytwórni mas bitumicznych w kraju wykazała, że stężenia WWA mają charakter dynamiczny, osiągając znaczne wartości w okresach intensywnej produkcji i dużo mniejsze w okresach pozostałych. W okresie intensywnej produkcji stężenia WWA w pyłach można wystarczająco dokładnie określić stosując wychwytywanie pyłów na filtrach z włókna szklanego, rozdział WWA za pomocą kolumnowej chromatografii cieczowej i detekcję spektrofotometryczną. W innych okresach może być korzystniejsze zwiększenie czasu wychwyty pyłu oraz zmodyfikowanie sposobu poboru prób, szczególnie wtedy gdy chodzi o dokładność oznaczenia stężeń bardziej lotnych WWA. Np. oznaczenie stężeń pirenu będzie dokładniejsze gdy użyje się filtrów szklanych z czopami z gąbki poliuretanowej, zmniejszającymi ucieczkę tego węglowodoru.

S-9 P-45

KORYGOWANIE STĘŻEŃ JONÓW WAPNIA I JONÓW
SIARCZANOWYCH W PROCESIE UTYLIZACJI
SOLANEK KOPALNIAŃYCH

Marian TUREK, Witold GNOT, Julita MROWIEC
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechnika Śląska, Gliwice

Obecne w solankach kopalnianych jony wapnia i jony siarczanowe komplikują proces utylizacji tych solanek i obniżają jakość wytwarzanego chlorku sodu. W instalacji pracującej przy KWK „Dębieńsko” koryguje się stężenia jonów wapnia i jonów siarczanowych do proporcji odpowiadających siarczanowi wapnia przez wprowadzenie siarczanu sodu, a w trakcie zatężenia stosuje się selektywną krystalizację chlorku sodu i siarczanu wapnia. Wadą tego sposobu jest konieczność stosowania drogiego siarczanu sodu. Ponadto jego wprowadzenie zwiększa ilość wydzielanego siarczanu wapnia, którego wartość użytkowa jest niewielka.

W celu uzyskania proporcji odpowiadających siarczanowi wapnia, autorzy proponują usuwanie części jonów wapnia za pomocą węglanu sodu, kwasu fosforowego lub jego soli. Uzyskane odpowiednio węglan lub fosforan wapnia mogą znaleźć zastosowanie do celów nawozowych i paszowych. Zaletą proponowanego sposobu jest również zmniejszenie ilości wydzielanego siarczanu wapnia. Rozwiązanie to przewidziane zostało w technologii utylizacji solanki kopalnianej zaoficrowanej przez Politechnikę Śląską i Główny Instytut Górnictwa Kopalni Węgla Kamiennego „Czechot”.
Rozwiązanie to zostało zgłoszone do opatentowania.

S-9 P-46

ODDZIAŁYWANIA ENERGETYCZNE W PROCESIE
SYNTEZY OZONU

Janusz OZONEK, Iwo POLLO
Katedra Technologii Chemicznej Politechniki Lubelskiej

Znaczna część energii elektrycznej (ok. 80-90%) wykorzystywanej w procesie syntezy ozonu zamieniana jest na ciepło, które obniża sprawność energetyczną jak i wskaźniki technologiczne. Znajomość rozprywu strumienia ciepła w strefie reakcyjnej ozonatora oraz zmniejszenie jego wydzielania staje się istotnym problemem, tym bardziej, że wpływa ono w sposób zdecydowany na wydajność procesu syntezy ozonu.

W pracy przedstawiono bilanse energetyczne związane z procesami zachodzącymi w szczelinie wydławowej ozonatora oraz z wymianą ciepła w układzie chłodzenia. Uwzględniono procesy chemiczne oraz zjawiska fizyczne zachodzące w obszarze wydławowań.

Otrzymane wyniki przydatne mogą być zarówno do lepszego zrozumienia zjawisk zachodzących w trakcie procesu generowania ozonu jak i wykorzystane przy projektowaniu czy modernizacji instalacji do wytwarzania ozonu.

Praca wykonana w ramach grantu KBN.

S-9 P-47

BADANIE KRAJOWYCH TLENKÓW ŻELAZA POD
KĄTEM MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA ICH PRZY
PRODUKCJI TAŚM MAGNETYCZNYCH

Elżbieta OZDOBA
WSP Instytut Chemii, Kielce
Andrzej WOLNIEWICZ
ZWCh Stilon, Gorzów Wlkp

Poster przedstawia badania chemiczne i instrumentalne tlenków i hydroksytlenków następujących polskich producentów: ZCh z Bydgoszczy, PZ Blanco z Prochowic, KZFIL z Bliżyna, Zakładów z Kłomnic koło Częstochowy, ZA z Tarnowa oraz ZWCh Stilon z Gorzowa Wlkp. przy czym ten ostatni preparat jest maghemitem wytworzonym w geotytu firmy Bayer. Do wytwarzania taśm magnetycznych może być użyty tlenek żelaza ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ lub Fe_3O_4) wykazujący dużą anizotropię kształtu, niewielki rozrzut wielkości ziaren i małą zawartość siarczanów, co w przypadku przemiany getytu do magnetycznych tlenków żelaza zmniejsza emisję SO_2 do atmosfery. Wyniki badań przedstawione są w tabelkach. Z przeprowadzonych badań wynika, że z wytwarzanych w kraju tlenków żelaza tylko hydroksytlenek produkcji firmy Blanco z Prochowic może znaleźć zastosowanie przy otrzymywaniu taśm magnetycznych.

S-9 P-48

BADANIE MAGHEMITÓW STOSOWANYCH DO
WYTWARZANIA TAŚM MAGNETYCZNYCH

Elżbieta OZDOBA
WSP Instytut Chemii, Kielce
Andrzej WOLNIEWICZ
ZWCh Stilon, Gorzów Wlkp

W pracy został omówiony ekologicznie czysty proces przemiany getytu w maghemit według schematu $\alpha\text{FeO} \cdot \text{OH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, który jest jeszcze ciągle podstawowym związkiem stosowanym do technicznego wytwarzania taśm magnetycznych. Surowcem wyjściowym był getyt typu 7110 produkcji firmy Bayer. Maghemit ten otrzymywany na instalacji produkcyjnej w Stilonie został porównany z siedmioma maghemitami różnych producentów. Badanie próbek obejmowało analizę chemiczną i instrumentalną. Do określenia powierzchni właściwej została zastosowana metoda BET. Zdjęcia mikroskopowo-elektronowe i określenie wielkości ziaren zostały wykonane na mikroskopie elektronowym JEM 74. Analiza derywatograficzna została przeprowadzona na derywatografie węglarskiej typ OD-102. Na podstawie fazowej analizy rentgenograficznej obliczono wielkości komórki elementarnej. Zmierzone właściwości magnetyczne maghemitów i określono parametry elektroakustyczne taśm z tych maghemitów wytworzonych. Metody badawcze zastosowane w pracy nie pozwalają na jednoznaczne stwierdzenie takich różnic między maghemitami, na podstawie których można by wskazać, które z właściwości magnetycznych lub fizykochemicznych są odpowiedzialne za zmianę parametrów elektroakustycznych taśm wytworzonych z tych maghemitów.

S-9 P-49

CHEMICZNA MODYFIKACJA POLIPROPYLENU

Włodzisław SZLEZYNGIER
Politechnika Rzeszowska

Na podstawie danych z literatury stwierdzono, że poliolefiny zawierają w swych makrocząsteczkach pewną ilość nienasyconych wiązań podwójnych, dzięki czemu istnieje możliwość ich modyfikacji chemicznej za pomocą szczyplenia reaktywnych grup funkcyjnych.

Celem niniejszej pracy było szczyplenie grup hydroksymetylowych pochodzących z 3 wybranych krajowych żywic alkilofenolowoformaldehydowych na makrocząsteczkach polipropylenu typ J-400 oraz określenie niektórych właściwości fizykochemicznych, cieplnych i przetwórczych tak zmodyfikowanego polipropylenu (tab. 1).

Szczyplenie grup $-\text{CH}_2\text{OH}$ prowadzono w ugniatarce plastografu Brabendera w temperaturze 185°C w obecności chlorku cynowego.

Analizując dane zawarte w tab. 1 stwierdzono, że spośród 3 żywic fenylowych użytych do modyfikacji polipropylenu stosunkowo największą reaktywność wskazuje rezolowa żywica alkilo-fenilo-formaldehydowa typ BA-1, natomiast najkorzystniejsze właściwości przetwórcze ma kompozycja polipropylenu modyfikowana żywicą alkilofenilowo-formaldehydową typ C-7.

S-9 P-50

ZASTOSOWANIE POLIURETANÓW
W GORZELNI ROLNICZEJ

Bogusław CZUPRYŃSKI

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego

Do pracy gorzelni rolniczej potrzebna jest energia cieplna. Duże ilości ciepła traconego wskutek wymiany z otoczeniem w parniku, kolumnie odpedowej, na rurociągach mogą być ograniczone poprzez zmniejszenie współczynnika przenikania ciepła. Zmniejszenie współczynnika przenikania ciepła osiągnąć można instalując na parniku, kolumnie odpedowej, rurociągach izolację cieplną.

Jako izolację cieplną można zastosować obecnie najlepszy materiał izolacyjny, jakim jest sztywna pianka poliuretanowo-poliizocyjanurowa (PUR-PIC). Izolację cieplną z pianki można otrzymać na miejscu jej zastosowania.

Sztywne pianki PUR-PIC otrzymuje się w reakcji (przez zmieszanie) poliizocyjanianu (składnik A) z poliiolem w obecności środków pomocniczych (składnik B).

Współczynnik przewodnictwa cieplnego sztywnej pianki PUR-PIC wynosi około 0,023 W/m × K.

Zastosowanie sztywnej pianki PUR-PIC w gorzelni rolniczej pozwoli na zaoszczędzenie około 20% energii cieplnej.

S-9 P-51

MIEJSCA AKTYWNE W KATALIZATORACH MOLIBDENOWYCH DO PROCESU AMOKSYDACJI

Jan MIČUKIEWICZ, Florian DOMKA

Zakład Kinetyki i Katalizy, Wydział Chemii UAM,
60-780 Poznań, ul. Grunwaldzka 6

W pracy podjęto próby zastosowania metody impulsów prostokątnych (technika N.A.R.P. - wg A.Miyamoto) oraz niskotemperaturowej adsorpcji tlenu do wstępnego testowania wieloskładnikowego katalizatora molibdenowego, stosowanego w procesie amoksydacji propylenu. Ponadto przebadano wpływ dodatkowo wprowadzonych do tego katalizatora tlenków fosforu, boru, potasu i cezu na jego właściwości fizyczne i katalityczne.

Stwierdzono, że 3% dodatek tlenku fosforu lub tlenku boru wpływa znacznie na wzrost stężenia początkowego grup Me=O, a także na wzrost aktywności katalitycznej w reakcji amoksydacji propylenu a zarazem na niekorzystne obniżenie selektywności w kierunku akrylonitrylu. Tlenek potasu powoduje obniżenie aktywności katalizatora i równoczesny wzrost selektywności. Tlenek cezu natomiast wpływa inhibującą na aktywność katalityczną. W rezultacie przeprowadzonych badań stwierdzono, że optymalny katalizator do procesu amoksydacji propylenu można otrzymać po wprowadzeniu do wieloskładnikowego katalizatora molibdenowego K₂O i P₂O₅ w ilości po 3%. Wykazano również przydatność metody N.A.R.P. łącznie z niskotemperaturową adsorpcją tlenu do oceny charakteru ugrupowań powierzchniowych katalizatorów w molibdenowych oraz wpływu dodatków na te katalizatory. Obydwie te metody mogą okazać się przydatnym testem w ocenie katalizatorów molibdenowych stosowanych w procesie amoksydacji propylenu.

S-9 P-52

ZASTOSOWANIE WŁÓKIEŃ WĘGLOWYCH DO OCZYSZCZANIA POWIETRZA Z TLENKÓW AZOTU

Andrzej DARKOWSKI, Kazimierz MĄDRY

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Aktywowane włókna węglowe mają 8-15 razy większą pojemność dynamiczną w porównaniu z sorbentami stałymi, opartymi o węgiel aktywny. Ponadto w następstwie dużej powierzchni właściwej, włókna węglowe charakteryzują dużą szybkość sorpcji. Już przy małych ciśnieniach cząstkowych NO₂ obserwuje się istotne zapełnienie adsorbenta, co wskazuje na domiację porów o małych średnicach.

Badano zdolność włóknistych materiałów węglowych, otrzymanych z prekursora poliakrylowego bądź wiskozowego, do oczyszczania powietrza, zawierającego od 1 do 6 ppm NO_x. W zależności od szybkości przepływu gazów i rodzaju zastosowanego materiału włóknistego uzyskuje się 96-100% stopień oczyszczenia. Badania sorpcji tlenków azotu w czasie wykazały, że w zależności od stężenia początkowego, są one całkowicie pochłaniane w czasie od 6 do 45 minut. Zdolność pochłaniania tlenków azotu przez 1 g materiału włóknistego kształtuje się na poziomie 9-12 mg. Regeneracja zużytego materiału włóknistego polega na odmywaniu zaadsorbowanych tlenków azotu 1n roztworem NaOH, płukaniu wodą i suszeniu w temperaturze 383 K.

S-9 P-53

NOWOCZESNE, EKOLOGICZNIE CZYSTE TECHNOLOGIE I WYROBY W PRZEMYŚLE CHEMICZNYCH
ŹRÓDEŁ PRĄDU

Barbara SZCZEŚNIAK

Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw w Poznaniu

Wśród coraz wyższych wymagań jakościowych dotyczących wydajności masowej i objętościowej nowych baterii i akumulatorów - jako źródeł zasilania nowoczesnych, przenośnych urządzeń elektronicznych, zwiększenia ich czasu magazynowania i czasu pracy, bezobsługowości i szczelności, jednym z najważniejszych walorów użytkowych, decydujących o rozwoju produkcji poszczególnych rodzajów chemicznych źródeł prądu stało się stopniowe eliminowanie z technologii ich wytwarzania składników szkodliwych dla środowiska naturalnego. Kierunki rozwoju tej gałęzi na świecie oraz konieczność dostosowania się do coraz ostrzejszych wymogów EWG spowodowały podjęcie tak ukierunkowanych prac również w Polsce. W pracy omówiono kierunki rozwoju przemysłu baterii pierwotnych - nowe technologie baterii z anodą cynkową alkalicznych i z elektrolitem solnym eliminujące dotychczas stosowany inhibitor korozji cynku - rtęć, oraz nowoczesne technologie wysokowydajnych ogniw z anodą litową. W zakresie baterii wtórnych omówiono nowy, szczelny akumulator zasadowy bez kadmu z elektrodą ujemną opartą na wodorkach metali i nowoczesne stacjonarne akumulatory kwasowo-ołowiowe, bezobsługowe z rekombinacją gazów.

Przedstawiono również najnowsze światowe osiągnięcia w zakresie nowych technologii recyklingu zużytych akumulatorów oraz działania na rzecz wykorzystania tych osiągnięć również w Polsce.

S-9 P-54

BEZPIECZNY EKOLOGICZNIE AKUMULATOR ZASADOWY - NOWOCZESNE ŹRÓDŁO PRĄDU O DUŻEJ POJEMNOŚCI WŁAŚCIWEJ

Grażyna WÓJCIK

Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw w Poznaniu

Ze względu na dużą toksyczność kadmu używanego jako surowiec w będących obecnie w powszechnym użytku ak. Ni-Cd, od 1980 r. wzrosło na świecie zainteresowanie pracami badawczymi mającymi na celu opracowanie ak., który nie zawierałby surowców toksycznych, o parametrach elektrycznych przynajmniej na poziomie parametrów wykazywanych przez ak. Ni-Cd. Szczególnie zainteresowanie tą tematyką wykazywały ośrodki badawcze następujących firm: w USA - Ovonic Battery Company, Philips; w Japonii - Sanyo, Sharp, Matsushita; w RFN - Hoppecke. W wyniku podjętych prac badawczych wytypowano, jako stwarzający największe szanse powodzenia ak. zasadowy niklowo-wodorowy. Dalsze prace skupiły się wokół opracowania składu i metod preparatyki stopu odwracalnie adsorbującego wodór przy stosunkowo niskich ciśnieniach równowagowych, opartego na bazie struktury LaNi_5 lub TiNi . Stopy te po rozdrobnieniu i naniesieniu na podłoże niklowe były wykorzystywane jako elektroda ujemna w testowanych ak. niklowo-wodorowych, charakteryzujących się pojemnością właściwą wyższą o ok. 1/3 od ak. Cd-Ni, przy zachowaniu tej samej żywotności cyklicznej. Systematyczne badania literaturowe udowodniły, że kontynuowanie niedawno podjętych w CLAiO prac badawczych, ukierunkowanych na opracowanie technologii produkcji elektrody odwracalnie adsorbującej wodór pozwoliłoby na wyeliminowanie z produkcji ak. Ni-Cd i zastąpienie go przez bezpieczny ekologicznie ak. niklowo-wodorowy o wyższej pojemności.

S-9 P-56

PRACE NAD CZĘŚCIOWYM ZASTĄPIENIEM ZWIĄZKÓW KADMU ZWIĄZKAMI ŻELAZA W AKUMULATORACH Ni-CdGrażyna MŁYNAREK, Jerzy KUNICKI,
Alfred NOWACKI*Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw w Poznaniu*

W przemyśle akumulatorowym trwają prace nad częściowym lub całkowitym zastąpieniem trujących związków kadmu związkami żelaza. CLAiO opracowało wymagania fizykochemiczne na surowiec żelazowy i obecnie prowadzi badania w kierunku opracowania technologii produkcji masy ujemnej. Przejście z układu Ni-Cd do układu Ni-Cd/Fe stwarza wiele problemów takich jak: gorsze parametry akumulatorów w niskich temp., konieczność doboru właściwych ekspanderów do elektrody ujemnej; wyższe samowyladowanie elektrod kadmowo-żelazowych. Problem stanowi również sposób aktywacji zw. żelaza i dobór odpowiedniego aktywatora. W związku z powyższym w ostatnim okresie w CLAiO przebadano wpływ różnych ekspanderów na poprawę pracy zw. żelaza w masie ujemnej, między innymi wpływ grafitu, sadzy, żelaza, metalu, lepiszcza itd. oraz trwają intensywne prace nad doбором właściwego aktywatora i sposobu jego wprowadzania do masy. Ocenę postępu w/w prac prowadzimy metodami: rentgenowską analizą strukturalną oraz elektrochemicznie - metodą potencjodynamiczną i w półogniwach.

S-8 P-55

PRACE BADAWCZE NAD OŁOWIOWO-KWASOWYM AKUMULATOREM STACJONARNYM SZCZELNYMJerzy KWAŚNIK, Alfred NOWACKI,
Jan Dominik MILEWSKI, Teresa PUKACKA,
Barbara SZCZEŚNIAK*Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw w Poznaniu*

Produkowane aktualnie w Polsce akumulatory stacjonarne są akumulatorami o konstrukcji otwartej z elektrolitem płynnym, charakteryzującej się wydzielaniem gazów H_2 i O_2 na zewnątrz. Wadami ich są: konieczność nadzoru i obsługi, polegającej na okresowym uzupełnianiu poziomu elektrolitu wodą oraz korozja elementów zewnętrznych akumulatora na skutek emisji gazów oraz aerozolu roztworu kwasu siarkowego.

Światowy postęp w unowocześnianiu tych akumulatorów polega na szczelnym ich zamknięciu z wykorzystaniem zjawiska rekombinacji gazów w porach specjalnego separatora lub w żelowanym elektrolicie. Gotowe wyroby są bezobsługowe, niewylewne i szczelne. Dzięki tym zaletom akumulatory mogą pracować w dowolnej pozycji oraz mogą być instalowane w biurach bez potrzeby zapewnienia im odrębnych pomieszczeń o specjalnych wymogach.

Dotychczasowe prace badawcze CLAiO i uzyskane wyniki w zakresie efektywności rekombinacji gazów uzależnione m.in. od rodzaju stopu ołowiu na kratki elektrodowe, proporcji mas aktywnych dodatnich i ujemnych oraz od jakości specjalnego wysokoabsorbującego separatora z mikrowłókien szklanych są podstawą do dalszych prac badawczo-rozwojowych, mających doprowadzić do uruchomienia w Polsce produkcji tego rodzaju akumulatorów.

Praca jest realizowana w ramach projektu badawczego KBN nr 8 0303 91 01.

S-9 P-57

OCENA ELEKTROCHEMICZNE CZYNNYCH MATERIAŁÓW KATODOWYCH OPARTYCH NA DWUTLENKU MANGANU W OGNIWACH Z ELEKTROLITEM CHLORKOWYMZdzisław BRUDKA, Jerzy DOBROSZYCKI,
Barbara SZCZEŚNIAK*Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw w Poznaniu*

W pracach badawczo-technologicznych nad nową generacją baterii galwanicznych typu Leclanché z chlorkiem cynku zamiast chlorku amonu korozji cynku zastępującymi rtec dużą rolę odgrywa dobór surowców, z czym wiąże się opracowanie nowych wymagań i metodyki oceny materiałów elektrodowych.

Przedmiotem badań są m.in. dwutlenki manganu różnego pochodzenia: syntetyczne - otrzymywane elektrochemicznie lub chemicznie na skalę przemysłową a także rudy naturalne tzw. braunsztyny. Oprócz pełnej charakterystyki składu chemicznego, ważną rolę odgrywają takie parametry fizykochemiczne jak aktywność elektrochemiczna związana z zawartością grup wodorotlenowych wbudowanych w strukturę, skład fazowy, uziarnienie i inne.

Najnowsze produkty znanych firm zagranicznych: japońskich, australijskiej, belgijskiej oraz wybrane rudy poddano badaniom fizykochemicznym i wykonano testowe serie ogniw z elektrolitem ZnCl_2 ; porównano je z ogniwami z chlorkiem amonu. Przedmiotem oceny były takie parametry jak: napięcie i czas pracy baterii, powstawanie wycieków w podwyższonej temperaturze w tzw. warunkach tropikalnych powodujących przyspieszenie i nasilenie procesów korozji. Wytypowano surowce oraz metody oceny szczególnie przydatne przy opracowywaniu nowej generacji ogniw, docelowo bezrtęciowych.

S-9 P-58

**WPLYW OŁOWIU, INDU I BIZMUTU JAKO INHIBITORÓW METALICZNYCH NA KORÓZJĘ ANOD CYNKOWYCH BATERII GALWANICZNYCH Z ELEKTROLI-
TEM ALKALICZNYM**

Maria CYRANKOWSKA, Barbara SZCZEŚNIAK,
Jadwiga SOBKOWIAK
Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw w Poznaniu

Konieczność stosowania rtęci jako inhibitora korozji niestabilnego termodynamicznie cynku w bateriach galwanicznych stwarza problemy ekologiczne. Jednym z kierunków prac mających na celu ograniczenie zawartości rtęci w bateriach, bez pogorszenia ich własności eksploatacyjnych, jest zastępowanie rtęci nowymi inhibitorami metalicznymi.

Celem omawianej pracy było wytypowanie metalicznych inhibitorów korozji nanoszonych na powierzchnię cynku z ograniczonym udziałem rtęci oraz zastosowanie ich w technologii wytwarzania baterii alkalicznych.

Badania korozji proszku cynku w 40% roztworze KOH zagęszczonym karboksymetylocelulozą, wykonano w oparciu o metodę gazomierniczą. Inhibitory korozji wprowadzono do elektrolitu lub nanoszono w postaci amalgamatów. Przebadano następujące układy metali: Hg; Pb; Hg+Pb; Hg+Pb+In; Hg+Pb+In+Bi. Badania korozyjne potwierdziły inhibitujący wpływ ołowiu i indu na korozję proszku cynku, umożliwiając obniżenie zawartości rtęci w masie anodowej z 5% do 2%. Badania elektryczne próbnej partii miniaturowych baterii srebrowych SR44, z anodą inhibitowaną ołowiem (0,1%) i indem (0,03%) wykazały pełną przydatność zastosowanej technologii.

SEKCJA X

NOWE KIERUNKI BADAŃ

W NAUCE O POLIMERACH

SEKCJA 10

CHEMIA I TECHNOLOGIA POLIMERÓW Nowe kierunki badań w nauce o polimerach

Przewodniczący: Prof. dr hab. Stanisław PENCZEK

Sekretarz: dr Andrzej DUDA

Miejsce obrad sekcji: Akademia Medyczna, ul. Mickiewicza 2

Czwartek 10 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa - przewodniczący: Doc. dr inż. Witold TROCHIMCZUK

10⁰⁰ - Otwarcie obrad

Referat sekcyjny

- 10⁰⁰ - 10⁴⁵ R- 1 S. SŁOMKOWSKI, T.BASIŃSKA, B.MIKSA, D.KOWALCZYK
Lateksy i mikrosfery poli (styren/akroleina). Synteza, własności, zastosowanie do immobilizowania białek.

Komunikaty

- 10⁵⁰ - 11¹⁰ K- 1 A.NIERASZKIEWICZ
Biodegradowalne kopolimery tereftalanu etylenowego.
- 11¹⁰ - 11³⁰ K- 2 Ł.SZOSLAND, J.DUDKIEWICZ
Estrowe pochodne chityny: synteza i własności butyrylochityny.
- 11³⁰ - 11⁵⁰ K- 3 Z.BRZOŹOWSKI, K.NONIEWICZ
Synteza kopolimeru graft kopolii (skrobia/akryloamid), w układzie redox Ce^{+4} , Ce^{+3} .
- 11⁵⁰ - 12⁰⁵ Przerwa

Referat sekcyjny

- 12⁰⁵ - 12⁴⁰ R- 2 W.KURAN, T.LIŚTOŚ
Reakcje polimeryzacji epoksydów i ich kopolimeryzacji z CO_2 i węglanami alkenów wobec katalizatorów koordynacyjnych.

Komunikat

- 12⁴⁰ - 13⁰⁰ K- 4 M.ŚCIBIOREK, J.CHOJNOWSKI
Synteza i właściwości poli-permetylooksyheksasilenu i jego kopolimerów z polisiloksanem.
- 13⁰⁰ - 15⁰⁰ Przerwa

Sesja popołudniowa - przewodniczący: Prof. dr hab. Witold KURAN

Referat sekcyjny

- 15⁰⁰ - 15³⁵ R- 3 K.SZCZEGOT
Polimeryzacja etylenu wobec katalizatorów tytanowo-magnezowych nowej generacji.

Komunikaty

- 15³⁵ - 15⁵⁵ K- 5 J.JUTKO, M.WRÓBLEWSKA, P.SOBOTA
Struktura krystaliczna i własności kompleksów tytanu z estrami.
- 15⁵⁵ - 16¹⁵ K- 6 K.CZAJA, B.DAWIDOWSKA
Pseudo-żyjąca polimeryzacja etylenu wobec metaloorganicznych kompleksów tytanu z ligandami donorowymi.
- 16¹⁵ - 16³⁵ K- 7 J.MAŚLIŃSKA-SOLICH, W.TUREK, A.MACIONGA
Aktywność polimerycznych katalizatorów w reakcji testowej.

Sesja plakatu

Miejsce sesji: Dom Technika u. Marii Skłodowskiej-Curie 2

godz. 16⁴⁵

- P- 1 M.BAŚKO, K.BRZEZIŃSKA, P.KUBISA
Zastosowanie metody ³¹P-MRJ do badania struktury aktywnych centrów w polimeryzacji kationowej eterów winylowych.
- P- 2 K.CZAJA, B.DAWIDOWSKA
O naturze centrów aktywnych w metaloorganicznych, tytanowych katalizatorach polimeryzacji etylenu immobilizowanych na żelu glinowym.
- P- 3 K.SZCZEGOT, Z.SIBELSKA-WIERCIGROCH
Koncepcja natury centrum aktywnego w katalizatorze tytanowym do polimeryzacji etylenu naniesionym na dichlorek magnezowy modyfikowany tetrahydrofuranem.
- P- 4 K.CZAJA
Dezaktywacja kompleksowych katalizatorów metaloorganicznych.
- P-5 M.HENECZKOWSKI
Badania kinetyki reakcji MDI z 1-propanolem wobec litowców.
- P- 6 W.KURAN, T.LISTOŚ
Kopolimeryzacja oksiranów z dioksolanonami jako nowa metoda syntezy polieterowęglanów.
- P- 7 D.RADUCHA, Z.FLORIAŃCZYK, A.KOZERA
Kopolimeryzacja ditlenku siarki z tlenkiem propylenu i siarczkiem propylenu.
- P- 8 W.KURAN, T.LISTOŚ, R.WANIUK
Nowe poliwęglany krzemooorganiczne.
- P- 9 K.RÓZGA, J.CHOJNOWSKI
Synteza i własności liniowych polidimetylosiloksanów podstawionych funkcjami elektrodonorowymi w grupach bocznych.
- P-10 E.BIAŁECKA-FLORIAŃCZYK, T.GANICZ, W.STAŃCZYK
Synteza grzebieniowych polimerów ciekłokrystalicznych opartych na łańcuchu polikarbosilanowym.

- P-11 **ARYTEL, MKUCHARSKI**
Kopolimeryzacja metakrylanu metylu z N-fenyloimidem.
- P-12 **EBORTEL, EWITEK**
Nowy polimer rozpuszczalny w wodzie:
poli(maleinian-co -styrenosulfonian sodu).
- P-13 **ELMASŁOWSKI, BCZUPRYŃSKI**
Badania nad syntezą i zastosowaniem związków wielowodorotlenowych na bazie olejów roślinnych.
- P-14 **ZBRZOZOWSKI, LZADROŻNA, TKOWALCZYK, JMATUSZEWSKI**
Alilowe pochodne fenoli i bisfenoli jako monomery i czynniki sieciujące.
- P-15 **ZBRZOZOWSKI, BJÓŻWIK, TFIRLĄG, K.CIAK, MPIOTROWSKA**
Badania nad otrzymywaniem i własnościami polifenylfosforanów UV-czułych.
- P-16 **BMASIULANIS, KGOSTAŃSKI**
Syntezy i właściwości poli (uretanoimidów) z poli (oksytetrametyleno)glikolu.
- P-17 **BMASIULANIS, CFALKOWSKI**
Badania nad syntezą i właściwościami światłoczułych poli(uretanoimidów).
- P-18 **BTARASIUK, WPODKOŚCIELNY**
Kompozycje poliuretanoakrylowe utwardzane UV do specjalnych zastosowań, a szczególnie w technice światłowodowej.
- P-19 **AŻMICHORSKA-GOTFRYD**
Kompozycje furfurylowo-metanowe.
- P-20 **ZWIRPSZA, AKOPERKIEWICZ**
Dyspersje poliuretanów kondensacyjnych.
- P-21 **ZBRZOZOWSKI, LSŁOWNIKOWSKA, AMRÓZ**
Otrzymywanie polimerowych materiałów ziarnistych o ściśle określonym zakresie rozmiarów.
- P-22 **PPENCZEK, JREJDYCH, MSLAWECKI**
Rozcieńczalniki aktywne do żywic epoksydowych.
- P-23 **EWARDZIŃSKA, EWOJTYŃSKA, JZAKRZEWSKI**
Plastyfikator do termoodpornego poli (chlorku winylu) do celów medycznych.
- P-24 **JPIELICHOWSKI, JPOLACZEK, APROCIĄK**
Badania nad wyeliminowaniem freonu ze sztywnych pianek poliuretanowych.
- P-25 **JPIELICHOWSKI, RCHRZĄSZCZ, APROCIĄK, JPOLACZEK**
Zastosowanie chromatografii żelowej i cieczowej w analizie surowców i półproduktów do syntezy poliuretanów.
- P-26 **VHAGEN, LERBEN, AŻUK, EANDRZEJEWSKA, JJĘCZALIK**
Stabilizacja poliolefin olioksyetylenosulfidem i ditioacetalami.
- P-27 **EANDRZEJEWSKA, PKUSCH, MANDRZEJEWSKI**
Termoliza poli(dimetakrylanów).
- P-28 **KJPIELICHOWSKI**
Kinetyczna analiza procesu termicznej degradacji PCW.

- P-29 **A.KAMIŃSKA, M.ŚWIĄTEK**
Wpływ drugiego polimeru na stabilność termiczną i fotochemiczną PMM w mieszaninach PMM/PS i PMM/POW.
- P-30 **J.WROŃSKA, J.IZBICKA**
Badanie efektów radiacyjnych w kompozytach ze wzmocnieniem hybrydowym metodą EPR.
- P-31 **M.ŚWITAŁA-ŻELIAZKOW**
Zastosowanie FTIR spektroskopii do badań kopolimerów styrenu z kwasami.
- P-32 **J.PIELICHOWSKI, J.RUSEK, J.POLACZEK**
Przewodnictwo elektryczne kompozytu poliuretanowo-grafitowego.
- P-33 **L.HUPPENTHAL, D.STASZEWSKA, M.LEWITT**
Nowa metoda oznaczania stałych K i a w równaniu Marka-Houwinka. Stałe dla poli(winylo piroolidonu).
- P-34 **R.MIECZKOWSKI**
Równanie określające obszar rozpuszczalności polistyrenu.
- P-35 **J.ŁUKASZCZYK, E.ANIOŁKOWSKA**
Modyfikacja szybkości uwolnienia biocydu z nośnika polimerowego poprzez enkapsulację.

Piątek 11 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa przewodniczący: Prof. dr hab. Zbigniew FLORIAŃCZYK

Referaty sekcyjne

- 10⁰⁰ - 10³⁵ R- 4 **W.TROCHIMCZUK**
Otrzymywanie i struktura wzajemnie przenikających się sieci polimerów.
I. Polietylen/poli(styren-co-diwinylbenzen).
- 10³⁵ - 11¹⁰ R- 5 **Z.K.BRZozowski, L.ZADROŻNA, E.ŁATO**
Badania nad otrzymywaniem poliarylanów z bocznymi grupami alilowymi.

Komunikaty

- 11¹⁰ - 11³⁰ K- 8 **G.ROKICKI, E.ŚZYMAŃSKA**
Badania nad syntezą i właściwościami bezstyrenowych nienasyconych żywic poliestrowych z grupami eteroalilowymi.
- 11³⁰ - 11⁵⁰ K- 9 **E.ANDRZEJEWSKA, A.VOELKEL, M.ANDRZEJEWSKI**
Badanie powierzchni usieciowanych polimerów metodą odwróconej chromatografii gazowej.
- 11⁵⁰ - 12⁴⁰ Przerwa

Referat sekcyjny

12⁰⁰ - 12⁴⁰ R- 6 P.PENCZEK, K.C.FRISCH, B.SZCZEPANIAK
Poliuretany ciekłokrystaliczne.

Komunikaty

12⁴⁰ - 13⁰⁰ K-10 I.DANIEWSKA, L.MAKARUK, K.DĄBROWSKI
Synteza i badania ciekłokrystalicznych poliestroamidów.

13⁰⁰ - 13²⁰ K-11 M.MUCHA
Ruchliwość cząstek polimerów ciekłokrystalicznych na podstawie badań relaksacji dielektrycznej.

13²⁰ - 15⁰⁰ Przerwa

Sesja popołudniowa - przewodniczący: Doc. dr hab. Stanisław SŁOMKOWSKI

Referat sekcyjny

15⁰⁰ - 15³⁵ R- 7 Z.WIRPSZA
Poliuretany kondensacyjne.

Komunikaty

15³⁵ - 15⁵⁵ K-12 B.WANDELT
Zastosowanie fluorescencji ekscimerowej do badania rozdziału faz w roztworze poli(metakrylanu fenylu).

15⁵⁵ - 16¹⁵ K-13 J.JZBICKA, M.BRZOSKI
Nieniszczące badania kompozytów polimerowych.

16¹⁵ - 16³⁵ K-14 Z.LISIEWSKA, Z.MODRZEJEWSKI
Badania nad rozkładem termoksydacyjnych nowych materiałów polimerowych.

S-10 R-1

LATEKSY I MIKROSFERY POLI(STYREN/AKROLEINA)
SYNTEZA, WŁASNOŚCI, ZASTOSOWANIE
DO IMMOBILIZOWANIA BIAŁEK

Stanisław SŁOMKOWSKI, Teresa BASIŃSKA,
Beata MIKSA, Dorota KOWALCZYK
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
PAN, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

Lateksy i mikro sfery polimerowe zdolne do wiązania białek i innych związków biologicznie czynnych stały się jednym z ważnych narzędzi współczesnej diagnostyki i terapii medycznej, badań jakości żywności, diagnostyki chorób roślin i zwierząt. Lateksy i mikro sfery są również wykorzystywane w biologii i w medycynie w badaniach podstawowych (np.: badania receptorów błon komórkowych, selekcja komórek, fagocytoza).

W wykładzie zostanie omówiona synteza lateksów i mikro sfery poli(styren/akroleina) otrzymywanych zarówno bez użycia środków powierzchniowo czynnych jak również przy zastosowaniu poli(winylopirolidonu) (niejonowego środka powierzchniowo czynnego). Przedstawione zostaną zależności parametrów charakteryzujących lateksy i mikro sfery (średnica, polidispersja, ładunek powierzchniowy, skład chemiczny powierzchni) od warunków syntezy. Omówione będą sposoby modyfikowania powierzchni lateksów i mikro sfery otrzymywanych bezpośrednio podczas polimerizacji oraz ich zdolność do wiązania albuminy i gamma globuliny ludzkiej. Scharakteryzowane będą przemiany jakim podlegają wspomniane białka wskutek oddziaływań z lateksami i mikro sfierami.

S-10 R-3

POLIMERYZACJA ETYLENU WOBEC
KATALIZATORÓW TYTANOWO-MAGNEZOWYCH
NOWEJ GENERACJI

Krzysztof SZCZEGOT
Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Opole

Odkrycia w dziedzinie katalizy metaloorganicznej Karla Zieglera i Giulio Natty przyczyniły się do zdumiewającego rozwoju chemii polimerów i kauczków syntetycznych, a postęp w dziedzinie stereospecyficznej polimerizacji α -olefin do znacznego rozszerzenia pola samej katalizy.

Katalizatory Zieglera-Natty do polimerizacji olefin są wykorzystywane w różnych procesach produkcyjnych, zarówno w zawieszinie jak i w fazie gazowej. W historii badań tych katalizatorów został osiągnięty ogromny postęp w ilości polimeru uzyskiwanego z jednego grama metalu przejściowego (głównie tytanu). Bardzo istotna ich innowacja dokonana została z chwilą odkrycia wysoce aktywnych katalizatorów otrzymywanych w oparciu o pochodne tytanu, dichlorek magnezowy i związki glikoorganiczne. Przez naniesienie na dichlorek magnezowy, „aktywowany” organicznymi zasadami Lewisa, tytan został wykorzystany w znacznie większym stopniu jako centra aktywne, przyczyniające się w ten sposób do znacznego podwyższenia ogólnej szybkości polimerizacji. Jako zasady Lewisa wykorzystuje się estry kwasów organicznych, etery, fenole, aminy itp. Istnieją trzy sposoby otrzymywania katalizatorów tytanowo-magnezowych: insercja tytanu w defekty sieci krystalicznej nośnika; tworzenie stałych roztworów (współwytrącanie lub współkrystalizacja); zakotwiczenie tytanu poprzez grupy funkcyjne nośnika. Zostaną one omówione na przykładzie trzech różnych typów pochodnych magnezu, tj. dichloru magnezowego, alkilowych i halogenoalkilowych

S-10 R-2

REAKCJE POLIMERYZACJI EPOKSYDÓW I ICH KOPOLIMERYZACJI Z CO_2 I WĘGLANAMI ALKILENÓW
WOBEC KATALIZATORÓW KOORDYNACYJNYCH

Witold KURAN, Tomasz LISTOŚ
Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

Śród reakcji polimerizacji tlenków olefin na uwagę zasługują reakcje ich kopolimeryzacji z CO_2 i cyklicznymi węglanami, zwłaszcza prowadzone wobec katalizatorów koordynacyjnych. Niektóre tylko bowiem katalizatory koordynacyjne są zdolne do jednoczesnego otwarcia pierścienia oksiranowego i uaktywnienia wiązania $\text{C}=\text{O}$. Do takich katalizatorów należą przede wszystkim tlenowe związki metaloorganiczne zawierające skondensowane centra metaliczne, które otrzymuje się w reakcjach alkilometali z fenolami wielowodorotlenowymi.

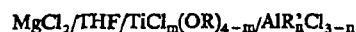
Wykazano, że kopolimeryzacja tlenków olefin z CO_2 może prowadzić do wielkocząsteczkowych kopolimerów o różnej zawartości CO_2 (polieterowęglanów alkenów) sięgającej nawet 50% molowych (poliwęglanów alkenów).

Natomiast kopolimeryzacja tlenków olefin z węglanami alkenów prowadzi do oligomerycznych eterowęglanów alkenów. Stwierdzono również, iż w niektórych układach mogą powstawać ortospirowe węglany alkenów.

Otrzymane wyniki pozwalają na przydyktowanie aspektów związanych z nowymi metodami syntezy polimerów jak również dotyczących mechanizmu reakcji przebiegających w badanych układach.

S-10 R-3

pochodnych magnezu oraz tlenowych pochodnych magnezu. Interesującą grupę katalizatorów tytanowo-magnezowych nowej generacji stanowią układy katalityczne



($\text{R} = \text{C}_3 - \text{C}_8$; $m = 4 - 0$; $\text{R}' = \text{Et}$, i - Bu ; $n = 2, 3$) otrzymywane na podstawie dichloru magnezowego „aktywowanego” tetrahydrofuranem, tj. w postaci kompleksu $[\text{MgCl}_2(\text{THF})_2]$ lub produktu mielenia MgCl_2 w środowisku tetrahydrofuranu (przy różnych stosunkach molowych $\text{MgCl}_2:\text{THF}$). Będą omówione kolejno:

- 1) Znaczenie dichloru magnezowego jako nośnika skutecznie działających katalizatorów tytanowych polimerizacji olefin.
- 2) Prekursory katalizatorów do polimerizacji etylenu - kompleksowe związki tytanowo-magnezowe zawierające tetrahydrofuran.
- 3) Katalizator polimerizacji etylenu na podstawie $[\text{MgCl}_2(\text{THF})_2]$ i tetrachloru tytanu.
- 4) Katalizatory polimerizacji etylenu na podstawie $[\text{MgCl}_2(\text{THF})_2]$ i alkoksylowych pochodnych tytanu.
- 5) Kinetyczna charakterystyka polimerizacji etylenu wobec katalizatorów tytanowo-magnezowych zawierających tetrahydrofuran jako wewnętrzną zasadę Lewisa.
- 6) Znaczenie tetrahydrofuranu jako wewnętrznej i zewnętrznej zasady Lewisa.
- 7) Koncepcje natury centrów aktywnych polimerizacji etylenu.
- 8) Charakterystyka otrzymanych polietylenów w zależności od składu katalizatora i warunków polimerizacji.

Katalizatory tytanowe na nośniku magnezowym „aktywowanym” tetrahydrofuranem polimerizują etylen z dużymi szybkościami. Mogą być wykorzystane w produkcji polietyleny wysokiej gęstości na dużą skalę.

S-10 R-4

OTRZYMYWANIE I STRUKTURA WZAJEMNIE PRZENIKAJĄCYCH SIĘ SIECI POLIMERÓW. I. POLIETYLEN/POLI(STYREN-CO-DIWINYLOBENZEN)

Witold TROCHIMCZUK

*Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych,
Zakład Fizykochemii Polimerów,
Politechnika Wrocławska*

Syntetyzowano układy wzajemnie przenikających się sieci polimerów (Interpenetrating Polymer Networks - IPN) typu: sieć 1 - semikrystaliczny polimer (polietylen - PE); sieć 2 - amorficzny polimer (kopolimer styrenu i diwinylobenzenu - poli(St-co-DWB) metodą interpolimeryzacji przy użyciu nadlenku benzoilu jako inicjatora.

Doświadczenia prowadzono w układzie izolowanym w żelu PE o małej gęstości.

Określono stopień przereagowania w zależności od czasu, stężenia nadlenku benzoilu w żelu PE i zawartości diwinylobenzenu w mieszaninie monomerów w 333, 343 i 353 K.

Stwierdzono, że po tym samym czasie reakcji i w określonej temperaturze zmniejsza się on wraz ze zwiększaniem zawartości DWB i zwiększa się wraz z podwyższaniem temperatury przy stałej zawartości DWB.

Stwierdzono, że interpolimeryzacja przebiega analogicznie jak przy wytrąceniowej polimeryzacji z usieciowaniem, np. w n-oktanie, przy czym wzrost łańcucha następuje wewnątrz wytrąconej fazy kopolimeru dla małych zawartości DWB i na jej powierzchni, dla dużych zawartości czynnika sieciującego.

Badania metodą skaningowej mikroskopii elektronowej, po uprzednim trawieniu w stęż. kwasie azotowym, pozwoliły na stwierdzenie heterogeniczności uzyskanych układów IPN.

S-10 R-5

BADANIA NAD OTRZYMYWANIEM POLIARYLANÓW Z BOCZNYMI GRUPAMI ALLILOWYMI

Zbigniew K. BRZOZOWSKI, Irmína ZADROŻNA,
Elżbieta LATO
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej,
ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

W Zespole Polimerów Specjalnych od wielu lat prowadzone są prace nad syntezą, własnościami i zastosowaniem polimerów bisfenolowych.

Nowym zapoczątkowanym kierunkiem badawczym są prace na poliarylanach z ugrupowaniami allilowymi w łańcuchu bocznym zdolnymi do reakcji termo i fotosieciowania przy użyciu inicjatorów.

Poliarylany otrzymano w wyniku reakcji polikondensacji międzyfazowej 2,2-bis(3-allilo-4-hydroksyfenilo)propanu, 2,2-bis(4-hydroksyfenilo)propanu i dichloru izofołailu przy zachowaniu różnych stosunków molowych bisfenoli. Otrzymany polimer wytrącono z warstwy organicznej w postaci włókien. Budowę otrzymanego polimeru potwierdzono za pomocą badań spektroskopowych (IR, ¹H NMR). Wykonane badania derytograficzne wykazały termoodporność wytworzonego polimeru do 260°C, a występowanie endotermicznego pików przy temp. 420°C wykazuje na zjawisko termicznego sieciowania grup allilowych.

Wytrącone z użyciem allilobisfenoli poliarylany charakteryzują się znaczną masą cząsteczkową oraz termoodpornością, a widma UV/VIS wskazują na maksimum absorpcji w zakresie dalekiego UV, co potwierdza koncepcję fotosieciowania ich przy użyciu odpowiednich fotoinicjatorów.

S-10 R-6

Poli(St-co-DWB) występuje w postaci kulistych mikrosfer o wielkości 100-300 nm i dużym stopniu powiązania pomiędzy sobą.

Struktura krystaliczna określona metodą rentgenografii szerokokątnej zmienia się nieznacznie w wyniku powstania interpolimeru. Zwiększa się nieco stopień krystaliczności i wielkość kryształitów.

Przyczyną zwiększenia się stopnia krystaliczności może być wypłukiwanie się fazy zolu podczas spęczniania PE w monomerach, natomiast zależność od zawartości DWB nie jest jasna.

Uzyskane układy typu IPN zostały zastosowane jako materiały bazowe do syntezy aktywnych membran polimerowych.

S-10 R-6

POLIURETANY CIEKŁOKRYSTALICZNE

Piotr PENCZEK*, Kurt C. FRISCH†,
Barbara SZCZEPANIAK*

*Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa

†Polymer Technologies Inc., University of Detroit
Mercy, Detroit/USA

Poliuretany o własnościach ciekłokrystalicznych otrzymano z 4,4'-bis(2-hydroksyetyloksy)bifenylu (HBF) i 2,4-toluileno-diizocyjanianu (TDI). Zbadano, jak wpływa na własności poliuretanu zastąpienie w nim 25-75% mol. HBF przez polioksytetrametylenodiol o masie cząsteczkowej 250 (PTMO 250). Wszystkie poliuretany trójskładnikowe otrzymywano metodą jednostopniową i dwustopniową. Otrzymane poliuretany badano metodą DSC, spektroskopii IR i rentgenografii. Morfologię polimerów badano metodą SALS. Średnie masy cząsteczkowe i rozkład mas cząsteczkowych oznaczano metodą GPC.

Stwierdzono, że wystarczy 25% mol. HBF, aby poliuretan wykazywał własności ciekłokrystaliczne. Dodatek PTMO w znacznym stopniu zmienia temperatury przejść fazowych i zakres występowania mezofazy. Również metoda syntezy wpływa na temperatury przejść fazowych. Jest to prawdopodobnie spowodowane różnym rozkładem sekwencji w cząsteczce w zależności od metody syntezy. Wniosek ten potwierdzają badania rentgenograficzne. Badania mikroskopowe wykazały, że morfologia otrzymanych poliuretanów ciekłokrystalicznych zależy od metody syntezy i zawartości czynnika mezogenicznego. W zależności od tych czynników otrzymano strukturę drobnokrystaliczną lub sferolityczną.

S-10 R-7

POLIURETANY KONDENSACYJNE

Zygmunt WIRPSZA

Wyższa Szkoła Inżynierska w Radomiu

Zapoczątkowano rozwój nowego rodzaju polimerów, poliuretanów kondensacyjnych (PURK), pośrednich pomiędzy typowymi poliuretanami (PUR) segmentowymi a kondensatami formaldehydowymi typu aminoplastów i fenoplastów. Właściwości tych polimerów są zbliżone do typowych PUR segmentowych a otrzymuje się je przez kopolikondensację z formaldehydami wielokarbaminianów oligoeterowych, zawierających segmenty giętkie z typowymi monomerami kondensacyjnymi (mocznik, melamina, fenol i ich pochodne), które połączone mostkami metylenowymi tworzą segmenty sztywne.

Wielokarbaminiany oligoeterowe (WKOE) otrzymuje się przez amidowanie oligoeteroli (np. mocznikiem). Mieszalność monomerów amidowych z WKOE nadaje się modyfikując je przez metoksymetylowanie, sulfometylowanie lub współkondensację z kwasem fenolosulfonowym (KFS).

PURK mogą być liniowe, rozgałęzione lub usieciowane, zależnie od stosunku molowego CH_2O do miejsc reaktywnych i stopnia rozgałęzienia. Sztywność/elasticzność PURK zależy zarówno od stosunku masy segmentów sztywnych do elastycznych jak i od ewent. stopnia usieciowania polimeru.

W reakcji dimetoksymetylomocznika z trikarbaminianem oligooksypropylenowym otrzymano klej PURK, wiążący gumę, PUR i materiały polarne. Reakcja utwardzania PURK wobec KFS przebiega szybko i egzotermicznie. Wydzielane ciepło reakcji może służyć do odparowania porofozu fizycznego i spienienia polimeru. W ten sposób otrzymano pianki PURK, od sztywnych do elastycznych. Obecność w PURK grupy

S-10 R-7

jonowej $-\text{SO}_3\text{Na}$ z KFS powoduje rozdzielanie faz i utworzenie trwałej dyspersji PURK, zależnie od stopnia rozcieńczenia, typu woda w oleju lub olej w wodzie. Z dyspersji takich otrzymuje się lite błony PURK. Z di- i trikarbaminianów oligooksypropylenowych, mocznika KFS i CH_2O otrzymano błony o wytrzymałości na rozciąganie do 8 MPa, wydłużeniu przy zerwaniu do 500%, sorpcji pary wodnej 7-27%, odporności termicznej do 140°C. Sprawdzono z wynikiem pozytywnym przydatność tych dyspersji do uszlachetniania skór oraz bada się ich przydatność do otrzymywania tworzyw skóropodobnych. Wydaje się, że PURK mogły by w wielu zastosowaniach zastąpić typowe PUR otrzymywane przy użyciu izocyjanianów.

S-10 K-1

BIODEGRADOWALNE KOPOLIMERY TEREFTALANU ETYLENOWEGO

Antoni NIEKRASZEWICZ

Instytut Włókien Chemicznych, Łódź

W celu zwiększenia podatności polietylenotereftalanu (PET) na degradację, wykonano próby modyfikacji tego polimeru poli(kwasem mlekowym) (PLA) na drodze wymiany estrowo/estrowej.

W badaniach wykorzystano niematowany granulatu PET o średniej masie cząsteczkowej $\bar{M} = 17300$ i temperaturze topnienia 262°C oraz PLA o lepkości inherentnej $\eta_{\text{inh}} = 0,4$. Do modyfikacji PET stosowano również laktidy otrzymane w procesie równowagowej polikondensacji kwasu L-mlekowego. Próby kopolimeryzacji PET/PLA przeprowadzono w skali wielolaboratoryjnej metodą w stopie.

Badano wpływ udziału estru alifatycznego w otrzymanych kopolimerach, na własności fizyko-chemiczne oraz podatność na degradację hydrolityczną i enzymatyczną tych produktów.

S-10 K-2

ESTROWE POCHODNE CHITYNY: SYNTEZA I WŁASNOŚCI BUTYRYLOCHITYNY

Lidia SZOSLAND, Jacek DUTKIEWICZ

Instytut Włókien Sztucznych Politechniki Łódzkiej

Utylizacja rozpowszechnionej w przyrodzie chityny jest bardzo utrudniona z uwagi na jej praktyczną nierozpuszczalność. Aminowa pochodna chityny - chitozan - znajduje coraz szersze zastosowanie w szczególności jako polimer o właściwościach bioaktywnych. Podejmowano próby otrzymania innych rozpuszczalnych pochodnych chityny, w tym estrów.

W niniejszej pracy przedstawiono metodę otrzymywania butyrylochityny w wyniku estryfikacji chityny krylowej bezwodnikiem masłowym w warunkach heterogenicznych. Ustalono zależność wydajności reakcji i masy cząsteczkowej produktu od stężenia katalizatora, temperatury i czasu reakcji. Butyrylochityna jest rozpuszczalna w dostępnych rozpuszczalnikach (aceton, alkohole, DMF, chlorowane węglowodory i inne) i jest polimerem błono- i włóknotwórczym. Użyta jako powłoka butyrylochityna wydłuża czas krzepnięcia krwi i jej powierzchnia wykazuje właściwości antykoagulacyjne.

S-10 K-3

SYNTEZA KOPOLIMERU GRAFT KOPOLI(SKROBIA/AKRYLOAMID) W UKŁADZIE REDOX JONÓW Ce^{+4} , Ce^{+3}

Zbigniew BRZOŹOWSKI, Konrad NONIEWICZ
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

Badano kopolimeryzację szczepioną akryloamidu na skrobi. Przeprowadzono szereg syntez ukazujących wpływ podstawowych parametrów takich jak temperatura, pH, czas, stężenie substratów oraz stężenie inicjatora na wydajność reakcji oraz polimeru zanieczyszczającego homopolimerem akryloamidu dla wszystkich w.w. parametrów. Zaproponowana metoda syntezy kopolimeru umożliwia otrzymanie dla optymalnych warunków ustalonych na podstawie przeprowadzonych badań czystego kopolimeru szczepionego w postaci białego proszku lub kopolimeru zanieczyszczającego homopolimerem akryloamidu w postaci rozpuszczalnej w wodzie nieprzezroczystej folii. Otrzymano kopolimery szczepione o stopniu szczepienia w granicach od 0.06 do 3.5 z maksymalną 60% wydajnością.

Na podstawie badań fizykochemicznych (IR, widma Roentgena, DTA) ustalono budowę chemiczną oraz strukturę produktu, a także zaproponowano dokładny mechanizm przebiegu reakcji w układzie redox w warunkach beztlenowych. Dla porównania przeprowadzono syntezę kopolimeru szczepionego przy użyciu innych inicjatorów takich jak: $Na_2S_2O_8$, $KMnO_4$, H_2SO_4 oraz $CeSO_4 \times 4H_2O + KMnO_4 + H_2SO_4$. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że reakcja szczepienia akryloamidu na skrobi jest reakcją prostą do przeprowadzenia, przebiegającą gwałtownie i pozwalającą na uzyskanie czystych kopolimerów szczepionych.

S-10 K-5

STRUKTURA KRystaliczna I WŁASNOŚCI KOMPLEKSÓW TYTANU Z ESTRAMI

Józef UTKO, Małgorzata WRÓBLEWSKA,
Piotr SOBOTA*
Instytut Chemii, Uniwersytet Wrocławski

Kompleksy $TiCl_4$ z estrami aromatycznymi w obecności aktywatorów stosowane są jako katalizatory polimeryzacji propyleny. W bezpośredniej reakcji $TiCl_4$ z di- i triestrami, w zależności od stosunków molowych substratów, tworzą się kompleksy: $[\{\mu-m-C_6H_4(CO_2Et)_2\}_2Ti_2Cl_2] I$, $[\{\mu-1,3,5-C_6H_3(CO_2Me)_3\}_2Ti_2Cl_2] II$ oraz $[1,3,5-C_6H_3(CO_2Me)_3 \cdot 3TiCl_4] III$, których struktura krystaliczna została zbadana metodami rentgenowskimi. Kompleksy I i II są dimerami, a związek III jest dwuwymiarowym polimerem. W kompleksach I i II obserwuje się oddziaływania wewnątrz- i zewnątrzcząsteczkowe, które są prawdopodobnie odpowiedzialne za stereospecyficzny przebieg polimeryzacji α -olefin.

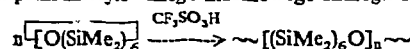
S-10 K-4

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI POLIPERMETYLOOKSYHEKSASILENU I JEGO KOPOLIMERÓW Z POLISILOKSANEM

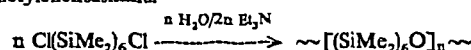
Marek ŚCIBIOREK, Julian CHOJNOWSKI
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
PAN w Łodzi

Polioksymultisileny są krzemowymi analogami liniowych polieterów. Łańcuchy tych polimerów zbudowane są z sekwencji polisililenowych o tych samych długościach oddzielonych od siebie jednym wiązaniem siloksanowym. Do tej rodziny związków wielocząsteczkowych należy polipermetyloksyheksasilen, który po raz pierwszy został otrzymany w naszej pracowni. Syntezę tego polimeru wykonaliśmy na dwóch niezależnych drogach:

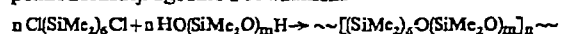
1. Wykorzystując kationową polimeryzację z otwarciem pierścienia w pełni zmetylowanego krzemowego analogu oksepanu.



2. Prowadząc hydrolityczną polikondensację 1,6-dichlorododekametyloheksasilanu.



Czystość sekwencji polisililenowych potwierdziliśmy analizą ^{29}Si NMR. Polimer ma budowę krystaliczną, ale w przeciwieństwie do polidimetylosilenu jest topliwy i rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach organicznych. Jego piroliza może prowadzić do dużych zawartości materiału ceramicznego. Otrzymaliśmy także kopolimery w wyniku heterofunkcyjnej polikondensacji zgodnie z równaniem:



Własności kopolimeru zależą w dużym stopniu od wielkości sekwencji polidimetylosiloksanowych.

S-10 K-6

PSEUDO-ŻYJĄCA POLIMERYZACJA ETYLENU WOBEC METALOORGANICZNYCH KOMPLEKSÓW TYTANU Z LIGANDAMI DONOROWYMI

Krystyna CZAJA, Barbara DAWIDOWSKA
Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Chemii, Opole

Zbadano i porównano rolę ligandów alkoksylowych w metaloorganicznych katalizatorach tytanowych polimeryzacji etyleny z wpływem nośnika Al_2O_3 w immobilizowanych katalizatorach metaloorganicznych na ich właściwości fizykochemiczne i katalityczne. Otrzymane rezultaty pozwalają na traktowanie stosowanych żeli glinowych jako makroligandów powierzchniowych kompleksów tytanu o podobnym działaniu do ligandów alkoksylowych w katalizatorach konwencjonalnych.

Badania polimeryzacji etyleny wskazały, że obecność tlenowych anionów lub makroanionów (nośnika tlenkowego) w układzie katalitycznym utrudnia proces tworzenia katalitycznych centrów aktywnych, lecz równocześnie wpływa na zwiększenie ciężaru cząsteczkowego otrzymywanego polietyleny.

Stwierdzono, że polimeryzacja etyleny wobec układów katalitycznych, w których ligandy (makroligandy) związane są z aktywnym centrum tytanowym przez tlen ma cechy polimeryzacji „pseudo-żyjącej”, bowiem:

- ciężar cząsteczkowy polimeru liniowo rośnie ze wzrostem czasu polimeryzacji,
- reakcje zakończenia łańcucha są bardzo wolne na co wskazują wyznaczone wartości stałych szybkości tych reakcji,
- szybkość propagacji jest znacznie większa niż szybkości zakończenia, stąd polimer osiąga ciężar cząsteczkowy rzędu 10^6 ,
- stężenie centrów aktywnych i szybkość polimeryzacji bardzo wolno maleją z czasem reakcji (niewielki udział dezaktywacji katalizatora).

S-10 K-7

AKTYWNOŚĆ POLIMERYCZNYCH KATALIZATORÓW
W REAKCJI TESTOWEJ

Jolanta MAŚLIŃSKA-SOLICH, Wincenty TUREK,
Arkadiusz MACIĄGA
Instytut Fizykochemii i Technologii Polimerów,
Politechnika Śląska

Opracowano syntezę nowych matryc polimerowych - ko-
polimerów i terpolimerów bezwodnika kwasu maleinowego.
Polimery te zastosowano do koordynacji metali przejściowych
powszechnie stosowanych jako katalizatory w reakcjach redok-
sowych.

Aktywność katalityczną kompleksowych związków polimery-
cznych z jonami manganu i kobaltu określono w reakcji
testowej rozkładu izopropanolu. Badane polimeryczne katali-
zatory mają dwa różne centra aktywne: kwasowe i redoksowe.
Reakcja modelowa rozkładu izopropanolu pozwala określić
równocześnie aktywność obu centrów. Na centrach kwasowych
zachodzi reakcja odwodnienia do propylenu, a na centrach
redoksowych przebiega reakcja odwodnienia do acetonu.
W produktach reakcji w obecności niektórych polimericznych
katalizatorów oprócz acetonu i propylenu, stwierdzono wy-
stępowanie aldehydu propionowego.

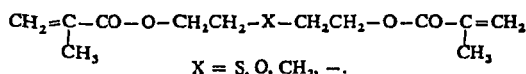
Badania kinetyki rozkładu izopropanolu prowadzono w reak-
torze różniczkowym, pozwalającym wyznaczyć rzeczywistą
szybkość reakcji. Badania te przeprowadzono w szerokim
przedziale temperatury i na ich podstawie obliczono energie
aktywacji wszystkich równolegle przebiegających reakcji.

S-10 K-9

BADANIE POWIERZCHNI USIECIOWANYCH
POLIMERÓW METODĄ ODWRÓCONEJ
CHROMATOGRAPHII GAZOWEJ

E. ANDRZEJEWSKA, A. VOELKEL,
M. ANDRZEJEWSKI
Politechnika Poznańska,
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

Metodę zaproponowaną przez Papirera do oceny właś-
ciwości krzemionek wykorzystano do charakterystyki usiecio-
wanych metakrylanów. Celem pracy było określenie przydatno-
ści metody do opisu właściwości fizykochemicznych powier-
szchni polimerów. Badania przeprowadzono dla szeregu modelo-
wych poli(dimetakrylanów) otrzymanych w wyniku fotopolime-
ryzacji następujących monomerów:



Pracując w zakresie nieskończonego rozcieńczenia sub-
stancji wzorcowych wyznaczono inkrement energii adsorpcji
dla grupy metylenowej $\Delta G(\text{CH}_2)$, składnik dyspersyjny swobo-
dnej energii powierzchniowej γ_s^D oraz energię oddziaływań
specyficznych G_{sp} . Przy pomocy liczby akceptorowej (AN),
liczby donorowej (DN) oraz ich stosunku (Sc) określono
zdolność powierzchni polimeru do oddziaływań donoro-
wo-akceptorowych. Zbadano wpływ obecności heteroatomu
w grupie estrowej polimeru na wyznaczone parametry. Stwier-
dzono istotne zmiany właściwości powierzchni w wyniku od-
działywania podwyższonych temperatur w atmosferze powie-
rza i gazu obojętnego.

S-10 K-8

BADANIA NAD SYNTEZĄ I WŁAŚCIWOŚCIAMI
BEZSTYRENOWYCH, NIENASYCONYCH ŻYWIC
POLIESTROWYCH Z GRUPAMI ETEROALLILOWYMI

Gabriel ROKICKI, Elżbieta SZYMAŃSKA
Politechnika Warszawska, Warszawa

Przedstawiono wyniki badań nad syntezą bezstyrenowych,
nienasyconych żywic poliestrowych zawierających wbudowane
w cząsteczkę poliestru różne monomery eteroallilowe. Do
badań wytypowano monomery, w których grupy eteroallilowe
po wbudowaniu w cząsteczkę oligomeru stanowiły grupy
boczne, końcowe lub znajdowały się w łańcuchu głównym.
Przedstawiono wpływ warunków syntezy, ilości i rodzaju
użytego monomeru na budowę powstałych produktów. Zbada-
no zależność właściwości utwardzanych promieniowaniem UV
powłok lakierniczych (czas utwardzania, twardość, przyczep-
ność, odporność na zarysowania itp.) od budowy i zawartości
monomerów eteroallilowych, rodzaju użytego rozcieńczalnika
i fotoinicjatora. Właściwości te są istotne ze względu na
przewidywane zastosowanie tych żywic jako składnika foto-
sciekawalnych lakierów dla przemysłu meblowego.

S-10 K-10

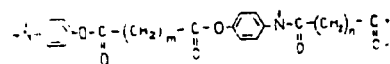
SYNTEZA I BADANIE CIEKŁOKRYSTALICZNYCH
POLIESTROAMIDÓW

Irena DANIEWSKA, Leszek MAKARUK,
Kazimierz DĄBROWSKI
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

Termotropowe polimerowe ciekłe kryształy z mezogenicz-
nymi jednostkami i giętkimi łącznikami w łańcuchu głównym są
od kilkunastu lat obiektami zainteresowania zarówno z punktu
widzenia teorii jak i praktycznego ich zastosowania. Są to
głównie poliestry, ale obok nich syntetyzowane są i badane
także inne typy polimerów mezomorficznych.

Ciekawą grupę stanowią tu poliestroamidy, w których
heteroatomy powinny mieć duży udział w stabilizacji mezofazy
poprzez wiązania wodorowe, oraz siły oddziaływań dipolo-
wych.

W celu zbadania takiego wpływu zsyntetyzowano poliest-
roamidy o ogólnym wzorze:



Właściwości ciekłokrystaliczne badano metodami: mikro-
skopową, DSC, oraz rentgenostrukturalną. Stwierdzono, że
otrzymane poliestroamidy wykazują własności mezofazowe,
przy czym temperatury przemian i zakres mezofazy zależą od
ich budowy chemicznej. Własności te oraz rodzaj występującej
mezofazy przedyskutowano w aspekcie oddziaływań między-
cząsteczkowych występujących w badanych układach.

S-10 K-11

RUCHLIWOŚĆ CZĄSTECZEK POLIMERÓW CIEKŁOKRYSTALICZNYCH NA PODSTAWIE BADAŃ RELAKSACJI DIELEKTRYCZNEJ

Maria MUCHA

Instytut Polimerów, Politechnika Łódzka

Zastosowanie termotropowych polimerów ciekłokrystalicznych jako materiałów wzmacniających oraz materiałów dla elektroniki i nieliniowej optyki, wymaga dobrej wiedzy o ruchliwości molekularnej tych polimerów. W tym celu stosuje się techniki spektroskopowe m.in. relaksację dielektryczną. Częstotliwości posiadające moment dipolowy odpowiadają na działanie zewnętrznego pola elektrycznego poprzez zmieniające się prawdopodobieństwo rozkładu ich orientacji. Różne typy ruchliwości molekularnej są charakteryzowane przez różne czasy procesów relaksacji.

Badania relaksacji dielektrycznej dwu poliesterów ciekłokrystalicznych zawierających grupy mezogeniczne w łańcuchu głównym wykonano w zakresie częstotliwości 10^{-3} – 10^3 Hz i temperatur -180 – 160 °C. W niskich temperaturach i niskich częstotliwościach procesy relaksacji (przejścia γ, β) odbywają się z bardzo małą amplitudą, wskazując na ograniczenie ruchliwości dipoli. W zakresie temperatur odpowiadających procesowi zeszklenia, przejścia α (niskie częstotliwości) i β (wysokie częstotliwości) nakładają się. W badanych poliesterach przejścia mezomorficzne z fazy smektycznej lub nematycznej do fazy izotropowej są charakteryzowane przez procesy δ . Wyznaczono energię aktywacji procesów relaksacyjnych w różnych stanach fazowych polimerów.

S-10 K-13

NIENISZCZĄCE BADANIA KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH

Joanna IZBICKA, Mariusz BRZOSKI

*Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów**Zakład Tworzyw Sztucznych i Powłok Ochronnych*

Badania kompozytów poliestrowych z włókien szklanych w początkowym stanie naprężeń ściskających, zginających i rozciągających pozwala (dzięki metodzie emisji akustycznej) określić początkowe zniszczenie międzywarstwowe kompozytu, a także wnioskować o jego końcowej wytrzymałości mechanicznej.

Dodatkowe badania (nieniszczące) modułu sprężystości przy zginaniu i dekrementu tłumienia pozwala określić wytrzymałość kompozytów bez niszczenia badanego wyrobu.

S-10 K-12

ZASTOSOWANIE FLUORESCENCJI EKSCIMEROWEJ DO BADANIA ROZDZIAŁU FAZ W ROZTWORZE POLI(METAKRYLANU FENYLU)

Barbara WANDELT

Instytut Polimerów, Politechnika Łódzka

Zastosowanie fluorescencji ekscimerowej do badania mieszalności polimerów, w ciele stałym i w roztworze, znacznie wzrosło w ostatnich latach ze względu na wysoką czułość metod fluorescencyjnych.

Przedstawiana praca dotyczy zastosowania techniki ekscimerowej do badania termicznie inicjowanego rozkładu faz w roztworze polimetakrylanu fenylny w tetrahydrofuranie. Wywołane termicznie przejście konformacyjne powoduje transformację roztworu z izotropowego rozkładu chromoforów w objętości roztworu do nieizotropowego rozkładu, zawierającego obszary o dużym stężeniu chromoforów oraz obszary o zaniebdywalnie małym stężeniu.

Zaproponowano mechanizm procesów fotolizacyjnych dla dezaktywacji wzbudzenia w układzie monomer - ekscimer, dla dwu-fazowego roztworu polimeru. Zastosowanie tego mechanizmu do analizy widma emisji ekscimerowej oraz dobór modelowych układów dla opisu własności poszczególnych faz roztworu, pozwoliło na rozdzielenie widma na dwa składniki pochodzące od różnych faz roztworu polimeru: fazy o izotropowym rozkładzie chromoforów i fazy o zwiększonym stężeniu chromoforów. Technika oparta na badaniu fluorescencji ekscimerowej pozwala na obserwację wczesnych stadiów separacji faz w roztworze, kiedy klasyczne metody eksperymentalne nie są wystarczająco czułe.

S-10 K-14

BADANIA NAD ROZKŁADEM TERMOOKSYDACYJ- NYM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Zofia LISIEWSKA, Z. MODRZEJEWSKI

Główny Instytut Górnictwa, Katowice

Specyfika warunków panujących w podziemiach kopalń węgla kamiennego stwarza specjalne wymagania w zakresie doboru środków zapobiegających trudnopalności materiałów przeznaczonych na urządzenia i sprzęt stosowanych w technice górniczej. Do modyfikacji materiałów aktualnie stosuje się głównie: wodorotlenek glinu, trójtlenek antymonu, fosforany organiczne, polifosfazeny, polifosforan amonu, mono- i polifosforany melanimy oraz nieorganiczne związki halogenów. Związki nieorganiczne stosowane do zmniejszania trudnopalności materiałów działają również jak wypełniacze zmniejszając stężenie polimeru w kompozycie. Związki zawierające halogeny efektywnie zwiększają trudnopalność polimerów, lecz w procesie przetwórstwa i w warunkach pożaru powodują wydzielanie się toksycznych gazów z kompozytów polimerowych oraz korozję środowiska. Na podstawie systemowych badań literaturowych i własnych opracowano nowe kompozyty polimerowe, bardziej stabilne w warunkach przetwórstwa i pożarów. Przebieg rozkładu termooksydacyjnego w/w kompozytów w porównaniu z polimerem modelowym charakteryzuje się mniejszą ilością gazów palnych i toksycznych, zmniejsza się ilość wydzielonego wodoru. Wyniki badań świadczą o znacznym zmniejszeniu zagrożenia nie tylko pożarowego lecz i toksycznego wywołanego gazami i parami wydzielającymi się podczas rozkładu, co ma duże znaczenie dla ochrony życia w przypadku zaistnienia pożaru.

S-10 P-2

O NATURZE CENTRÓW AKTYWNYCH W METALOORGANICZNYCH, TYTANOWYCH KATALIZATORACH POLIMERYZACJI ETYLENU IMMOBILIZOWANYCH NA ŻELU GLINOWYM

Krystyna CZAJA, Barbara DAWIDOWSKA

Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Chemii, Opole

$$\sim\sim\text{O}^+\text{CH}_2, \text{A}^- + \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \rightarrow \sim\sim\text{O}^+\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{A}^-$$
$$\sim\sim\sim\text{CH}_2\overset{+}{\underset{\text{OR}}{\text{C}}}\text{A}^- + \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \rightarrow \sim\sim\sim\text{CH}_2\overset{+}{\underset{\text{OR}}{\text{C}}}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{A}^-$$

S-10 P-3

KONCEPCJA NATURY CENTRUM AKTYWNEGO
W KATALIZATORZE TYTANOWYM DO POLIMERY-
ZACJI ETYLENU NANIESIONYM NA DICHLOREK
MAGNEZOWY MODYFIKOWANY TETRAHYDROFU-
RANEM

Iwona SIBELSKA-WIERCIGROCH

Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Opole

Tlenek glinu od dawna jest stosowany jako nośnik katalizatorów różnych procesów chemicznych, w tym również procesów polimerizacji olefin katalizowanych organicznymi kompleksami metali. Do tego celu powszechnie stosowana jest γ -odmiana tlenku zawierająca powierzchniowe grupy hydroksylowe, które w reakcji ze związkami metali zawierającymi podstawniki łatwo reagujące z kwasowymi protonami tworzą powierzchniowe związki chemiczne połączone z nośnikiem σ -wiazaniem metal-tlen.

Z rezultatów otrzymanych w ramach prezentowanej pracy wynika, że aktywność w polimeryzacji etylenu układu katalitycznego zawierającego chlorek tytanu immobilizowany na żelu glinowym i aktywowany dietylochloroglinem rośnie ze wzrostem temperatury dehydratacji tlenku glinu, w przeciwieństwie do stężenia powierzchniowych grup hydroksylowych zdolnych do reakcji ze związkami tytanu.

Porównanie właściwości fizykochemicznych i katalitycznych układów zawierających chlorek tytanu immobilizowany z zastosowaniem różnych nośników (γ -, oraz α - Al_2O_3), a także chemicznie modyfikowanych żeli glinowych) pozwoliło na zaproponowanie takiej samej struktury centrum aktywnego, w której tytan związany jest z nośnikiem poprzez tlen niezależnie od rodzaju wyjściowego tlenku glinu. W wypadku żeli glinowych kalcynowanych w temperaturze przekraczającej 873 K rolę zanikających grup hydroksylowych przejmują naładowane mostki tlenowe wytworzone w wyniku odwodnienia nośnika.

S-10 P-3

rofuranem, np. $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$, $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$, $[(\text{THF})_4\text{Mg}(\mu\text{-Cl})_2\text{TiCl}_2]$ i inne. Na podstawie badań wykonanych przy wykorzystaniu m.in. polarografii, EPR, FTIR, TG-DTA i GPC przedstawiono koncepcje powierzchniowych centrów aktywnych polimeryzacji etyleny.

S-10 P-4

DEZAKTYWACJA KOMPLEKSOWYCH
KATALIZATORÓW METALOORGANICZNYCH

Krystyna CZAJA

Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Chemii, Opole

Dezaktywacja metaloorganicznego katalizatora polimeryzacji nienasyconych monomerów węglowodorowych jest nadal jednym z głównych, dotąd nie wyjaśnionych problemów zieglerskiej katalizy. W literaturze prezentowane są różne poglądy na temat charakteru dezaktywacji metaloorganicznego katalizatora w procesie polimeryzacji.

Badano proces dezaktywacji centrów aktywnych w metaloorganicznych katalizatorach konwencjonalnych (bez nośnika) oraz immobilizowanych na nośniku w postaci żelu glinowego lub kompleksu dichlorku magnezowego z tetrahydrofuranem. Na podstawie uzyskanych rezultatów i informacji literaturowych przedyskutowano charakter procesu dezaktywacji metaloorganicznych kompleksów katalitycznych w zależności od fizykochemicznej natury ligandów aktywnego kompleksu tytanu.

S-10 P-5

BADANIE KINETYKI REAKCJI MDI
Z 1-PROPANOLEM WOBEC LITOWCÓW

Maciej HENECZKOWSKI

Politechnika Rzeszowska

Zakład Tworzyw Sztucznych

W pracy badano przebieg reakcji 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) z 1-propanolem katalizowanej propoksylianami litowców: potasu, sodu lub litu. Badano także kinetykę równoległe biegnącej cyklotrimeryzacji MDI. Stwierdzono, że zdolność katalityczna litowców związana jest z ich zasadowością i większą od litu poprzez sód do potasu. Stwierdzono także, że K^+ silniej przyspiesza cyklotrimeryzację niż pozostałe (Li^+ i Na^+). Zbadano widma IR otrzymanych produktów reakcji. Wyznaczono odpowiednie równania kinetyczne reakcji oraz zaproponowano mechanizm tłumaczący otrzymane zależności.

S-10 P-6

KOPOLIMERYZACJA OKSIRANÓW
Z DIOKSOLANONAMI JAKO NOWA METODA
SYNTEZY POLIETEROWĘGLANÓW

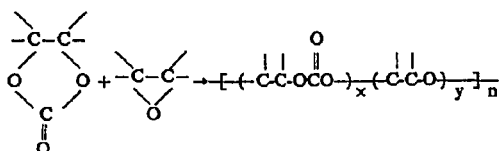
Witold KURAN, Tomasz LISTOŚ

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

Pięcioczłonowe węglany cykliczne zawierające stosunkowo stabilny pierścień dioksolanonowy bardzo trudno ulegają polimeryzacji. Przebiega ona dopiero w temperaturze około 150°C niezależnie od rodzaju inicjatora, przy czym w trakcie tej reakcji co najmniej połowa monomeru ulega dekarboksylacji.

W związku z powyższym zbadano możliwość otwarcia pierścienia dioksolanonowego w układach polimeryzacyjnych zawierających komonomer cykliczny o stosunkowo dużym napięciu pierścienia.

Prowadząc reakcje kopolimeryzacji węglanu etylenu i węglanu propylenu z tlenkiem etylenu i tlenkiem propylenu stwierdzono, że biegną one w obecności zarówno inicjatorów jonowych jak i katalizatorów koordynacyjnych nawet w temperaturze pokojowej, dając odpowiednie politerowęglały alkilowe:



S-10 P-6

Przeprowadzono analizę grup końcowych i mikrostruktury łańcuchów otrzymanych politerowęglań za pomocą spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR, co pozwoliło na zaproponowanie mechanizmu inicjowania, wzrostu i przenoszenia łańcucha w badanych reakcjach kopolimeryzacji.

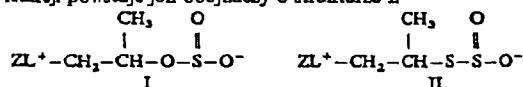
S-10 P-7

KOPOLIMERYZACJA DITLENKU SIARKI Z
TLENKIEM PROPYLENU I SIARCZKIEM PROPYLENU

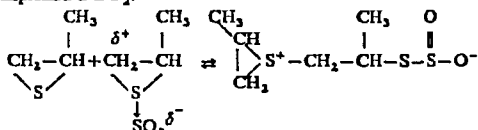
D.RADUCHA, Z.FLORJAŃCZYK, A.KOZERA

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

Tlenek propyleny ulega naprzemiennie kopolimeryzacji z ditlenkiem siarki w obecności amin, fosfin i innych zasad Lewisa, które mogą tworzyć sole onio-owe. W pierwszym etapie reakcji powstaje jon obojnaczy o strukturze I.



W dalszych etapach reakcji do jonu tego przyłączają się kompleksy tlenku propyleny z ditlenkiem siarki co prowadzi do powstania polisulfonów. Siarczek propyleny tworzy jon obojnaczy o analogicznej strukturze (II) lecz jon ten nie inicjuje kopolimeryzacji. Siarczek propyleny ulega natomiast homopolimeryzacji według mechanizmu kationowego a centrum aktywne zostaje wytworzone w wyniku addycji siarczku do jego kompleksu z SO_2 .



W układach trójskładnikowych zawierających oksiran, metylofuran i ditlenek siarki biegnie równocześnie homopolimeryzacja kationowa metylofuranu i anionowa kopolimeryzacja oksiranu z ditlenkiem siarki co prowadzi do powstania terpolimeru o strukturze blokowej.

S-10 P-9

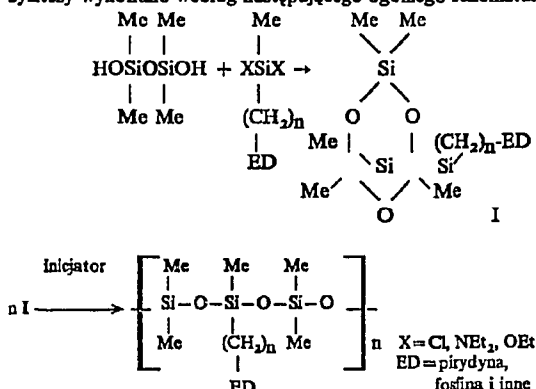
SYNTEZA I WŁASNOŚCI LINIOWYCH
POLIDIMETYLOSIOKSANÓW PODSTAWIONYCH
FUNKCJAMI ELEKTRONODONOROWYMI
W GRUPACH BOCZNYCH

Krystyna RÓZGA, Julian CHOJNOWSKI

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
PAN w Łodzi

Polidimetylosiloksany zawierające nienaladowane azotowe i fosforowe grupy elektronodonorowe otrzymano w wyniku anionowej polimeryzacji heksametylocyklotrisiloksanu podstawionego grupą elektronodonorową.

Syntezy wykonano według następującego ogólnego schematu:



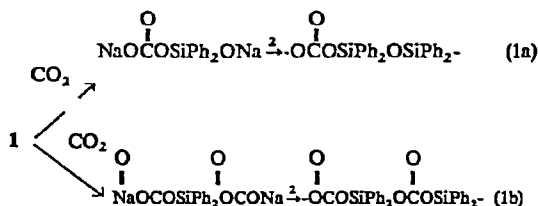
S-10 P-8

NOWE POLIWĘGLANY KRZEMOORGANICZNE

Witold KURAN, Tomasz LISTOŚ, Rafał IWANIUK

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

Przeprowadzono badania nad możliwością syntezy poliwęglanów difenylosilenu w reakcjach kondensacji difenylosilanolu disodowego 1 z difenylochlorosilanem 2 prowadzonych w obecności CO_2 w temperaturze pokojowej (1):



Stosując do reakcji z 1 trimetylochlorosilan 3 w obecności CO_2 wykazano, iż obydwie grupy silanolowe ulegają przereagowaniu.

Stwierdzono również, że tylko jeden atom chloru w 2 łatwo ulega reakcji kondensacji w temperaturze pokojowej, co wykazano stosując do reakcji węglan tert-butyłowopotasowy 4.

Z przeprowadzonych reakcji kondensacji 1, 2 i 3 w obecności CO_2 w temperaturze pokojowej wynika, że w badanych układach mogą powstawać oligomery o różnej zawartości grup węglanowych.

Analizę powstających oligomerów prowadzono za pomocą spektroskopii IR, ^1H i ^{13}C NMR.

S-10 P-9

Stosowano również monomery podstawione inr. grupą reaktywną, którą przekształcono w grupę elektronodonorową w wyniku reakcji na polimerze. Zastosowanie cyklotrisiloksanów jako monomerów o naprężonym pierścieniu pozwala na kinetyczną kontrolę procesu co stwarza możliwość syntezy z dużą wydajnością polimeru o wąskim rozrzucie ciężarów cząsteczkowych.

Otrzymane polimery wykorzystywano jako katalizatory w reakcjach sililowania.

S-10 P-10

SYNTEZA GRZEBIENIOWYCH POLIMERÓW
CIEKŁOKRYSTALICZNYCH OPARTYCH
NA ŁAŃCUCHU POLIKARBOSILANOWYME. BIAŁECKA-FLORJAŃCZYK¹, T. GANICZ²,
W. STAŃCZYK²¹Katedra Chemii Ogólnej SGGW, Warszawa²Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
PAN Łódź

Badania nad syntezą i własnościami polimerowych układów ciekłokrystalicznych stanowią rosnący obszar zainteresowania w chemii polimerów nie tylko ze względu na nowe wartości poznawcze, tak w dziedzinie materiałów polimerowych jak i ciekłych kryształów, lecz również na ich znaczenie technologiczne. Wśród układów grzebieniowych znaczną rolę odgrywają polisiloksany a ostatnio również oligocyklosiloksany. Duże znaczenie ma w tym wypadku wysoka elastyczność łańcucha siloksanowego w szerokim zakresie temperatur oraz wysoka trwałość termiczna siloksanów. Bezpośrednim analogiem polisiloksanów są układy karbosilanowe tj. takie w których siloksanowy atom tlenu zastąpiony jest mostkiem metylenowym.

Niniejszy komunikat poświęcony jest drogom syntezy tych nieznanych dotąd układów ciekłokrystalicznych, których szkielec stanowią polikarbosilany.

Przykładem jednej z metod jest zilustrowana poniżej droga, polegająca na funkcjonalizowaniu polikarbosilanu otrzymanego w wyniku katalizowanej Pt polimerizacji 1,1,3,3-tetrametylo-1,3-disilacyklobutanu, chlorowaniu tak otrzymanego polimeru a następnie jego redukcji do polisilap-

S-10 P-11

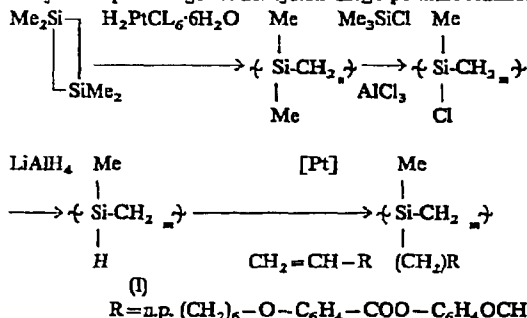
KOPOLIMERYZACJA METAKRYLANU METYLU
Z N-FENYLOMALEIMIDEMAnna RYTEL, Mieczysław KUCHARSKI
Politechnika Rzeszowska
Zakład Chemii Organicznej

Przeprowadzono badania nad kopolimeryzacją rozpuszczalnikową metakrylanu metylu (MM) z N-fenylomaleimidem (N-FMI). Syntezę N-FMI przeprowadzono z bezwodnika maleinowego i aniliny w obecności bezwodnika octowego i octanu sodu. Wyznaczono współczynniki reaktywności MM (r_1) z N-FMI (r_2) w kilku rozpuszczalnikach (toluen, octan etylu, 1,4-dioksan), stosując AIBN jako inicjator.

Wartości współczynników reaktywności obliczono metodami: Finemana-Rossa i Kelena-Tüdösa. Obliczenia wykonano za pomocą komputera z wykorzystaniem programu Lotus. Na podstawie uzyskanych wartości r_1 i r_2 obliczono parametry Q i e Alfrey'a-Price'a.

S-10 P-10

ropylenu (I). Hydrosililowanie tego ostatniego prowadzi do otrzymania pierwszego ciekłokrystalicznego polikarbosilanu.



S-10 P-12

NOWY POLIMER ROZPUSZCZALNY W WODZIE
POLI(MALEINIAN-CO-STYRENO-SULFONIAN
SODU)Edgar BORTEL, Ewa WITEK,
Andrzej KOCHANOWSKI
Wydział Chemii UJ

Zoptymalizowano warunki kopolimeryzacji rodnikowej prowadzonej w roztworze wodnym z udziałem bezwodnika maleinowego - jak również maleinianu sodu z solą sodową kwasu styrenosulfonowego. Ustalono zakres możliwego sterowania stopniami polimerizacji poprzez zmiany w układzie inicjującym, utrzymując wydajność polireakcji na poziomie > 70%. W oparciu o analizę chemiczną wykazano naprzemienną budowę łańcuchów. Wyznaczono śr. ciężary cząsteczkowe, graniczne liczby lepkościowe i określono strukturę za pomocą widm ¹H NMR, ¹³C NMR oraz IR. Zbadano zdolności flokulacyjne otrzymanych kopolimerów, jak również do tworzenia kompleksów z innymi polimerami rozpuszczalnymi w wodzie i kationowymi połączeniami małowcząsteczkowymi.

S-10 P-13

BADANIA NAD SYNTEZĄ I ZASTOSOWANIEM
ZWIĄZKÓW WIELOWODOROTLENOWYCH
NA BAZIE OLEJÓW ROŚLINNYCH

Henryk MASŁOWSKI, Bogusław CZUPRYŃSKI
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy

Przeprowadzono badania nad otrzymywaniem związków wielowodorotlenowych na drodze alkoholizy oleju rzepakowego triolami o różnej masie cząsteczkowej oraz trialkanoloaminami. Alkoholizę oleju rzepakowego prowadzono w obecności soli sodowych, potasowych lub amonowych słabych kwasów lub amin trzeciorzędowych jako katalizatorów. Uzyskane mieszaniny związków wielowodorotlenowych zastosowano w mieszaninie z tradycyjnymi polioli do syntezy pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. W komunikacie przedstawiono wpływ produktu alkoholizy na podstawowe właściwości fizykochemiczne otrzymywanych pianek oraz omówiono możliwości zastosowania otrzymanych związków.

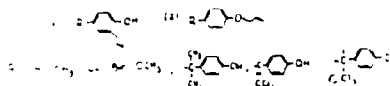
S-10 P-14

ALLILOWE POCHODNE FENOLI I BISFENOLI JAKO
MONOMERY I CZYNNIKI SIECIUJĄCE

Zbigniew BRZOZOWSKI, Irmina ZADROŻNA
Tomasz KOWALCZYK, Jarosław MATUSZEWSKI
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

Alkilopochodne fenoli i bisfenoli stosowane są do otrzymywania i modyfikacji różnego rodzaju polimerów i oligomerów co pozwala uzyskać produkty o znacznie lepszych właściwościach. Monomery posiadające grupę alilową są zarówno doskonałymi czynnikami sieciującymi jak i foto i termoczułymi grupami w wytworzonych polimerach.

W przedstawionej pracy dokonano syntezy alilopochodnych fenoli oraz bisfenoli o wzorach



2-allylofenole oraz 3-allylbisfenole otrzymano wykorzystując reakcję przegrupowania Claisena. Etery alilowe fenoli i bisfenoli otrzymano w wyniku działania bromku alilowego na fenole w obecności węgla potasu w ketonach alifatycznych lub w wyniku działania chlorku alilu na fenolany w alkoholach jako rozpuszczalnikach.

Zarówno w przypadku otrzymywania eterów bisfenoli jak i ich produktów przegrupowania zoptymalizowano warunki reakcji, co stanowi przedmiot zgłoszenia patentowego.

Strukturę otrzymanych związków ustalono za pomocą analizy elementarnej, oraz metodami spektroskopowymi (IR, ¹H NMR, UV) a przebieg reakcji kontrolowano chromatograficznie.

S-10 P-15

BADANIA NAD OTRZYMYWANIEM
I WŁAŚCIWOŚCIAMI POLIFENYLOFOSFORANÓW
UV-CZUŁYCH

Zbigniew BRZOZOWSKI, Bogdan JÓŻWIK,
Tomasz FIRLAŁ, Krzysztof CIAK,
Monika PIOTROWSKA
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

Badano polifenylofosforany UV-czułe pod kątem zastosowania ich jako głównego fotoresistu w procesie fotolitografii. Przeprowadzono optymalizację syntezy polifenylofosforanu dianu korzystając z matematycznej metody planowania eksperymentów, tzw. Plan Boxa-Behnkena, badając przebieg procesu dla trzech zmiennych na trzech poziomach.

W warunkach uznanych za optymalne otrzymano polimer, który w badaniach derywatograficznych wykazywał dobre właściwości termiczne. Następnie był on modyfikowany bisfenolem z podstawnikami UV-czułymi.

Otrzymano polimery o masie cząsteczkowej dochodzącej do 8 tys., o budowie potwierdzonej badaniami IR, wykazujące dużą odporność termiczną i właściwości UV-czułe. Wykonano wstępne próby aplikacyjne, które potwierdziły możliwość ich zastosowania w procesie fotolitografii.

S-10 P-16

SYNTEZY I WŁAŚCIWOŚCI POLI(URETANOIMIDÓW)
Z POLI(OKSYTETRAMETYLENO)GLIKOLU

Bogumiła MASIULANIS, Krzysztof GOSTAŃSKI
Zakład Technologii Polimerów
Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej

Poli(uretanoimidy) (PUI) otrzymane w roztworach z poli(oksytetrametyleno)glikolu (PTMG) Mn 1000 i 2000, diizocyanianów (difenylometanu, MDI i tolienu, TDI) i dibezwodników aromatycznych kwasów tetrakarboksylowych (piromelitowego i benzofenonotetrakarboksylowego) scharakteryzowane zostały poprzez badania:

- lepkości roztworów prepolimerów PUI, ich zależności od stężenia i czasu przechowywania;
- widm w podczerwieni;
- właściwości mechanicznych folii PUI i ich zależności od warunków termicznej dekarboksylacji (do utworzenia w pełni cyklicznego imidu);
- właściwości termicznych PUI oznaczonych za pomocą różnicowej kalorymetrii i termogravimetrii;
- zmian wytrzymałości mechanicznej folii PUI w podwyższonej temperaturze (70°C, 120°C);
- odporności na hydrolizę i badania ekstraktu powstałego pod działaniem gorącej wody.

Właściwości PUI porównano z właściwościami typowego poliuretanu otrzymanego z PTMG, MDI (lub TDI) i 1,4-butanodiolu, zawierającego zbliżoną masowo ilość segmentów sztywnych.

S-10 P-17**BADANIA NAD SYNTEZĄ I WŁAŚCIWOŚCIAMI ŚWIATŁOCZULYCH POLI(URETANOIMIDÓW)**

Bogumiła MASIULANIS, Cezariusz FALKOWSKI

*Zakład Technologii Polimerów,**Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska*

W celu otrzymania światłoczułych prepolimerów poli(uretanoimidowych), dających po naświetleniu w UV i następnej cyklizacji termicznej stabilne termicznie błony polimerowe, w syntezach obok oligoestro- lub oligoetero-diolu, diizocyjanianów i dibezwodników aromatycznych kwasów tetrakarboksyowych użyto następujących substratów z wiązaniami nienasyconymi:

- 1,4-butenediol,
- olej rycynowy t.j. trigliceryd kwasu 12-hydroksyoleinowego
- 2-hydroksyetylometakrylan,
- poliibutenediol.

Przebieg syntez i termicznej dekarboksylacji do utworzenia cyklicznego imidu kontrolowano za pomocą widm IR.

Porównano światłoczułość otrzymanych prepolimerów oraz stabilność lepkości ich roztworów. Badano usieciowanie pod działaniem światła UV samych prepolimerów wyjściowych lub modyfikowanych dodatkiem sensybilizatorów.

Wykonano wstępne próby zastosowania otrzymanych prepolimerów poli(urelatoimidowych) w elektronice.

S-10 P-18**KOMPOZYCJE POLIURETANOAKRYLOWE UTWARDZANE UV DO SPECJALNYCH ZASTOSOWAŃ, A SZCZEGÓLNIE W TECHNICIE ŚWIATŁOWODOWEJ**

Bogdan TARASIUK, Wawrzyniec PODKOŚCIELNY

*Zakład Chemii i Technologii Organicznej**Wydział Chemii, IMCS, Lublin*

Wytrzymałość mechaniczna i właściwości optyczne światłowodów sporządzonych ze szkła kwarcowego lub organicznego zależą w dużym stopniu od zabezpieczających je powłok ochronnych. Materiałom polimerycznym służącym do sporządzania różnych rodzajów powłok stawiane są określone wymagania. Szczególnie preferowane są monomery i oligomery fotoutwardzalne pochodne związków akrylowych i metakrylowych. Wykazują one dużą niezbędną szybkość utwardzania i długi okres trwałości. Jest szczególnie istotne aby nałożony film lakieru był ciałem stałym zanim osiągnie prowadnicę wyciągarki nakładającej włókno na szpulę. Przedmiotem komunikatu jest opracowanie sposobu sporządzenia kompozycji lakierniczych utwardzanych promieniami UV przy użyciu odpowiednich oligomerów typu uretanoakrylanów, rozcieńczalników aktywnych oraz fotoinicjatorów. Zbadano wpływ składu substratów, rodzaju aktywnego rozcieńczalnika, rodzaju i ilości katalizatora oraz temp. procesu na właściwości otrzymywanych lakierów przed i po utwardzeniu. Otrzymane kompozycje lakiernicze zależnie od składu i rodzaju użytych składników spełniają wymogi stawiane twardym, miękkim i pośrednim powłokom ochronnym światłowodów.

S-10 P-19**KOMPOZYCJE FURFURYŁOWO-URETANOWE**

Anna ŻMIHORSKA-GOTFRYD

*Politechnika Rzeszowska**Zakład Tworzyw Sztucznych*

Przeprowadzono badania nad doбором warunków otrzymywania kompozycji poliuretanowych, opartych na TDI, w których składnik polioliowy stanowiły modyfikowane żywice furfurylowo-formaldehadowe.

Określono właściwości fizyko-chemiczne, odporność cieplną i chemiczną otrzymanych kompozycji oraz przeprowadzono badania aplikacyjne.

S-10 P-20**DYSPERSJE POLIURETANÓW KONDENSACYJNYCH**

Z.WIRPSZA, A.KOPERKIEWICZ

Wyższa Szkoła Inżynierska w Radomiu

Z di- i tri-karbaminianów oligooksypropylenowych, mocznika, kwasu fenolosulfonowego i stechiometrycznej względem nich ilości formaldehydu otrzymano polikondensaty typu poliuretanów segmentowych o GLL zbliżonej do 1. W tych poliuretanach kondensacyjnych (PURK) segmenty giętke tworzą łańcuchy oligooksypropylenowe a segmenty sztywne - grupy uretanowe, mocznikowe i fenolosulfonowe, powiązane mostkami metylenowymi. Polikondensaty te, po zobojętnieniu grupy sulfonowej, przy pH ok. 3, tworzą trwałe dyspersje, przy zawartości wody poniżej 40% - typu woda w oleju zaś przy zawartości wody ponad 50% - typu „olej w wodzie”.

Z dyspersji wodnych otrzymano elastyczne błony PURK, które mają maksymalną wytrzymałość na rozciąganie 8 MPa, maksymalne wydłużenie przy zerwaniu 500%, sorpcję i desorpcję pary wodnej 10-18% i wytrzymałość termiczną do 140°C. Badano ich strukturę nadcząsteczkową. Wydaje się, że PURK powinny dobrze się nadawać do otrzymania higienicznych tworzyw skóropodobnych.

Wstępne wyliczenia wskazują, że PURK będą o ok. 40% tańsze niż PUR z izocyjanianów.

S-10 P-21

**OTRZYMYWANIE POLIMEROWYCH MATERIAŁÓW
ZIARNISTYCH O ŚCIŚLE OKREŚLONYM ZAKRESIE
ROZMIARÓW**

Zbigniew K. BRZOZOWSKI, Irena SŁOWIKOWSKA,
Andrzej MRÓZ
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

W ostatnich latach znacznie wzrosło na świecie zapotrzebowanie na materiały ziarniste o różnych, ściśle określonych m.in. submikronowych rozmiarach.

Materiały te są używane do wytwarzania sztucznych aerozoli oraz do testowania przegród i skalowania bardzo precyzyjnych przyrządów pomiarowych.

W pracy podjęto badania nad otrzymaniem suspensyjnych, usiecowanych kopolimerów styrenu o wymaganym zakresie wymiarów ziaren, bezpośrednio w procesie polimeryzacji.

W wyniku badań ustalono warunki procesu (rodzaj i stężenie reagentów, substancje pomocnicze, warunki hydrodynamiczne), które pozwalają na uzyskanie produktu o wymaganym poziomie wielkości ziaren i niewielkim rozrzucie ich rozmiarów.

Metodą klasyfikacji dynamicznej wydzielono frakcje ziaren o wymiarach 10-20 μm i 1-10 μm. Dalsze prace zmierzają do uzyskania frakcji, których rozrzut wielkości ziaren nie przekroczy 2 μm.

S-10 P-22

**ROZCIEŃCZALNIKI AKTYWNE DO ŻYWIC
EPOKSYDOWYCH**

Piotr PENCZEK, Jerzy REJDYCH,
Miroslaw SŁAWECKI
Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa

Syntetyzowano etery glicydylowe różnych alkoholi, fenoli, dioli i polioli w celu użycia ich jako dodatków do ciekłych żywic epoksydowych, zmniejszających ich lepkość. Jako czynnik glicydylujący stosowano epichlorohydrynę (ECH), a reakcja biegła w dwóch etapach: addycja grupy wodnotlenowej do ECH z wytworzeniem eteru 1,2-chlorohydryny i eliminacja chlorowodoru z zamknięciem pierścienia epoksydowego.

Addycję prowadzono dwiema metodami: kwasną i alkaliczną. Badano wpływ warunków na bieg reakcji ubocznych: oligomeryzacji, powstawania eterów 1,3-chlorohydryny, dwukrotnej addycji ECH i polimeryzacji ECH. Analizowano zawartość reszkowego chloru w produktach reakcji po dehydrohalogenacji. Stwierdzono, że różne metody oznaczania chloru hydrolizującego (wg PN, ISO, DOW, ASTM) dają odmienne wyniki. Okazało się, że każda z tych metod oznacza się chlor inaczej związany. Dyskusja wyników pozwoliła wykryć poszczególne produkty uboczne w gotowym eterze glicydylowym.

Zbadano efekt rozcieńczający niektórych eterów glicydylowych wobec żywicy epoksydowej Epidian 6.

W wyniku badań zoptymalizowano metody syntezy poszczególnych eterów glicydylowych i zaproponowano dobór odpowiednich rozcieńczalników dla określonych zastosowań.

S-10 P-23

**PLASTYFIKATOR DO TERMOODPORNEGO
POLI(CHLORKU WINYLU) DO CELÓW
MEDYCZYNYCH**

Elżbieta WARDZIŃSKA, Elżbieta WOJTYŃSKA
Jan ZAKRZEWSKI
Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa

Wykonano syntezy plastyfikatorów z bezwodnika trójmetylowego i 2-etyloheksanolu (PI-BTM) w obecności katalizatora dopuszczonego do stosowania w wyrobach stosowanych w medycynie.

Zbadano własności fizykochemiczne uzyskanych plastyfikatorów. Wykonano folie polichlorowinyłowe z różnymi zawartościami plastifikatora PI-BTM i dla porównania z ftalanem di(2-etyloheksylovym) oraz Reomolem OTM 421 które są powszechnie stosowane do zmiękczenia PCV, a w szczególności - do wyrobów przeznaczonych do celów medycznych.

Z uwagi na przeznaczenie PI-BTM do celów medycznych zbadano stopień czystości uzyskanego estru, przeprowadzono identyfikację występujących zanieczyszczeń, zbadano własności biologiczno-chemiczne zarówno ekstraktów z plastyfikatorów jak i plastyfikatów. Oznaczono wpływ stopnia czystości PI-BTM na jakość plastyfikatu do celów medycznych.

W badaniach mieszanek polichlorowinyłowych i folii przetworzonych za pomocą wtrysku i wylaczania zwrócono szczególną uwagę na mieszalność plastifikatora z PCV, właściwości mechaniczne i dielektryczne, stabilność termiczną, lotność w podwyższonej temperaturze, podatność na ekstrakcję różnymi cieczami oraz odporność na długotrwałe starzenie cieplne.

S-10 P-24

**BADANIA NAD WYELIMINOWANIEM FREONU ZE
SZTYWNYCH PIANEK POLIURETANOWYCH**

Jan PIELICHOWSKI, Jerzy POLACZEK,
Aleksander PROCIĄK
Politechnika Krakowska

Opracowano nowy system służący do otrzymywania sztywnej pianki poliuretanowej, oparty na oksyetylenowanych i oksypropylenowanych, aromatycznych diolach i diaminach oraz PMDI. Jako porofoz stosowano dwutlenek węgla (generowany w reakcji wody z diizocyjanianem) oraz freon CFC-11 zastępując go od 0% do 100% pentanem technicznym. Porównano właściwości uzyskanych pianek poliuretanowych (gęstość, wytrzymałość na ściskanie, odporność termiczną, zawartość porów zamkniętych, chłonność wody). Scharakteryzowano wpływ ilości antypirenu TCPF na palność otrzymanych pianek.

Określono niezbędną ilość antypirenu jaką należy użyć przy zastosowaniu freonu CFC-11 i pentanu technicznego celem otrzymania pianki samogasnącej (dwa razy więcej antypirenu w przypadku pentanu). Stwierdzono niewielkie zmiany właściwości fizyko-mechanicznych pianek w wyniku zastąpienia CFC-11 pentanem technicznym (m.in. nieznaczny wzrost współczynnika przewodnictwa cieplnego).

S-10 P-25

ZASTOSOWANIE CHROMATOGRAFII ŻEŁOWEJ I CIECZOWEJ W ANALIZIE SUROWCÓW I PÓLPRODUKTÓW DO SYNTEZY POLIURETANÓW

J. PIELICHOWSKI, R. CHRZĄSZCZ
A. PROCIĄK, J. POLACZEK
Politechnika Krakowska
Instytut Chemii i Technologii Organicznej

Analiza jakościowa i ilościowa surowców do syntezy poliuretanów ma zasadnicze znaczenie w przygotowaniu składników kompozycji poliuretanowych. Dotyczy to zwłaszcza znajomości zawartości wody w rozpuszczalnikach i składnikach polioliowych, oraz składu i budowy prepolimerów izocyjanianowych.

Stosując metodę chromatografii cieczowej określono zawartość wody w polioliach i rozpuszczalnikach. Stwierdzono, że dobre rozdzielanie uzyskuje się na kolumnach z wypełnieniem typu RP-18 w układzie metanol-woda co pozwoliło na ilościowe oznaczanie zawartości wody.

Do analizy prepolimerów i poliuretanów zastosowano system kolumn wypnionych żelami polistyrcnowymi (PL-Gel). Dobierając odpowiednie typy kolumn uzyskano dobre rozdzielanie prepolimerów poliuretanowych w zakresie małych mas cząsteczkowych. Pozwoliło to na identyfikację i ilościowe określenie monomeru i dimerów w prepolimerze. Analizy GPC wykonano w roztworach THF z użyciem detektora RI.

S-10 P-27

TERMOLIZA POLI(DIMETAKRYLANÓW)

E. ANDRZEJEWSKA¹, P. KUSCH²,
M. ANDRZEJEWSKI¹

¹ Politechnika Poznańska

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

² Fischer Labor-und Verfahrenstechnik GmbH

Celem pracy było zbadanie zachowania się szeregu estrów dimetakrylanowych i ich usiściowanych polimerów w warunkach wysokotemperaturowego rozkładu termicznego (700°C). Badania prowadzono w układzie piroliza - chromatografia gazowa. W produktach pirolizy śledzono ilość wyjściowego monomeru oraz tworzącego się kwasu metakrylowego w celu określenia wzajemnego stosunku dwóch podstawowych reakcji rozkładu: depolimeryzacji oraz rozpadu grup estrowych. Jak oczekiwano, przewaga jednego z tych procesów w dużym stopniu zależy od struktury grupy estrowej, w większości przypadków nie stwierdzono jednak wyraźnej korelacji pomiędzy strukturą a ilością uwalnianego monomeru.

W przypadku monomeru i polimeru zawierającego siarkę dominującą reakcją pirolizy jest rozpad grupy estrowej z tworzeniem się kwasu metakrylowego co spowodowane jest obecnością słabego wiązania -C-S- oraz obecnością łatwo odrywanych atomów wodoru w pozycji α w stosunku do heteroatomu.

S-10 P-26

STABILIZACJA POLIOLEFIN OLIGOOKSYETYLENOSULFIDEM I DITIOACETALAMI

V. HAGEN, F. ERBEN
Univ. Techniczny Brno, Wydz. Technologiczny

A. ŻUK, E. ANDRZEJEWSKA, J. JĘCZALIŁ
Politechnika Poznańska
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

Badano aktywność oligo(oksyetylenosulfidu) oraz 1,3,5-tritianu i jego oligomerów jako stabilizatorów degradacji termicznej i fotochemicznej polietyleny (PE, Bralen RA 2-19) i polipropylenu (PP, Tartren HP-F) w porównaniu do stabilizatorów handlowych: Cyasorbu UV 531, przeciwutleniaacza 2246 i Irganoxu 1010. Zmiany wywołane foto- lub termoutlenianiem oraz zmiany stężenia stabilizatora UV rejestrowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Badano także właściwości mechaniczne polimerów po starzeniu.

Stwierdzono, że aktywność oligooksyetylenosulfidu i 1,3,5-tritianu jest porównywalna ze stabilizatorem 2246 w procesie termoutleniania PE a aktywność 1,3,5-tritianu z Irganoxem 1010 w procesie termoutleniania PP. Podczas fotoutleniania PE i PP badane stabilizatory są porównywalne z Cyasorbem UV 531 a w mieszaninie z nim wykazują efekt synergistyczny.

S-10 P-28

KINETYCZNA ANALIZA PROCESU TERMICZNEJ DEGRADACJI PCW

Krzysztof J. PIELICHOWSKI
Instytut Chemii i Technologii Organicznej
Politechnika Krakowska
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Wykorzystując metodę TG do badania procesu degradacji PCW zaproponowano procedurę interpretacji kinetycznej tego procesu. Uzyskane wyniki dotyczą PCW z dodatkami reagującymi (karbazol, karbazolan sodu) z tym polimerem.

Zastosowanie do badań powyższego układu miało na celu ustalenie wpływu reakcji PCW z dodatkami na proces degradacji i próbą kinetycznej interpretacji tego procesu.

Wykorzystując opracowaną procedurę wyznaczono wartości energii aktywacji (E) i rzędu reakcji (n).

Założono model kinetyczny reakcji nieodwracalnej rzędu (n). W oparciu o równanie Arrheniusa wyznaczono stałą szybkości reakcji procesu degradacji. Uzyskano dobrą korelację wyników doświadczalnych w szerokim zakresie temperatury.

Istotnym problemem jest uzgodnienie równania:

$$\frac{K}{\beta T} \int_{p_T}^{\eta} \exp(-E/RT) dT = \int_{\eta}^{\eta} \eta(1-\eta)^n$$

gdzie: K - współczynnik częstotliwości

E - energia aktywacji

R - uniwersalna stała gazowa

n - rząd reakcji

T - temperatura rozkładu

β - szybkość ogrzewania próbki

η - stopień konwersji

Po rozwiązaniu powyższego równania wyznacza się wartość K, E i n. Uzyskane wyniki porównano z wynikami z klasycznej metody Freemana i Carrola.

S-10 P-29

**WPLYW DRUGIEGO POLIMERU NA STABILNOŚĆ
TERMICZNĄ I FOTOCHEMICZNĄ PMM
W MIESZANINACH PMM/PS I PMM/POW**

Alina KAMIŃSKA, Małgorzata ŚWIĄTEK
Uniwersytet M.Kopernika, Instytut Chemii
87-100 Toruń

Badano przebieg i wydajność procesów fotochemicznych w błonach z PMM i z jego mieszanin z PS lub POW. Badano też wpływ tych przemian na właściwości termiczne próbek.

Na podstawie pomiarów viskozymetrycznych i spektrofotometrycznych stwierdzono, że dodatek PS lub POW do PMM hamuje jego fotodegradację i fotooksydację. Efektywność tego działania jest wyraźna przy małej zawartości drugiego składnika mieszaniny i maleje ze wzrostem jego zawartości.

Promieniowanie UV wywołuje duże zmiany w stabilności termicznej badanych próbek. Temperatura początku rozkładu ulega obniżeniu. Temperatura końca całkowitego rozkładu wzrasta. Przyczyną z jednej strony jest fotodegradacja polimerów, z drugiej strony fotosiecianie i utlenianie. Zmiany te w próbkach o różnym składzie są różne.

Analiza termiczna prowadzona w atmosferze azotu i w powietrzu potwierdza te sugestie.

Na podstawie danych doświadczalnych będzie omówiony mechanizm oddziaływania polimerów w badanych mieszaninach.

S-10 P-30

**BADANIE EFEKTÓW RADIACYJNYCH
W KOMPOZYTACH ZE WZMOCNIENIEM
HYBRYDOWYM METODĄ EPR**

Joanna WRÓŃSKA, Joanna IZBICKA
Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów
Zakład Tworzyw Sztucznych i Powłok Ochronnych

Kompozyty poliestrowe i epoksydowe wzmocnione mieszanym układem włókna węglowego, szklanego i aramidowego poddawano naświetlaniu promieniami β i γ , a następnie badano poziom radiacji i zmian w kompozytach.

Obserwowano również zmiany fizykomechaniczne kompozytów po różnych okresach naświetlania.

Symulacja zniszczenia drogą naświetlania daje nam możliwość określenia długotrwałej wytrzymałości materiałów kompozytowych.

S-10 P-31

**ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII FT IR DO BADAŃ
KOPOLIMERÓW STYRENU Z KWASAMI**

Maria ŚWITAŁA-ŻELIAZKOW
Uniwersytet M.Kopernika w Toruniu
Instytut Chemii

Przeprowadzono badania widm FT IR kopolimerów styrenu z kwasami w cieple stałym w zakresie $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Analizowano kopolimery styrenu z kwasami jednokarbonsowymi takimi jak akrylowy i metakrylowy, otrzymane na drodze kopolimeryzacji wolnorodnikowej w benzenie i w emulsji oraz poprzez szczepienie monomerycznych kwasów na polistyrenie. Powyższe kopolimery różnią się mikrostrukturą. Widma tych kopolimerów porównano z widmami kopolimerów styrenu z kwasami dwukarbonsowymi, takimi jak maleinowy, cytrakonowy i itakonowy.

Dla kopolimerów styrenu z kwasami jednokarbonsowymi zaobserwowano zależność intensywności i położenia pasm w widmach tych kopolimerów od zawartości składnika kwasowego, jego rodzaju jak i mikrostruktury łańcucha. Zależność tą wykazują poszczególne pasma merów styrenowych jak i kwasowych.

Zaobserwowano ponadto, że intensywności i położenia pasm w widmach kopolimerów zależą od liczby grup karboksylowych zawartych w merach kwasowych.

S-10 P-32

**PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE KOMPOZYTU
POLIURETANOWO-GRAFITOWEGO**

Jan PIELICHOWSKI, Jolanta RUSEK
Jerzy POLACZEK
Instytut Chemii i Technologii Organicznej
Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24
Franciszek STARZYK
Instytut Fizyki, Politechnika Krakowska
ul. Podchorążych 1, 31-155 Kraków

Praktyczne zastosowania poliuretanów mogą być ograniczone ich wysoką opornością powierzchniową i skośną. Jako dielektryki o przenikalności 7-8 elektryzują się podczas kontaktu z różnymi materiałami przeważnie dodatnio. Stwarza to zagrożenia ulotem wysokonapięciowym nagromadzonego ładunku. Rezystywność skośna i powierzchniowa badanych tworzyw poliuretanowych zmierzono zgodnie z PN 88/E-04405 zawierały się w przedziałach odpowiednio: $4,63 \cdot 10^{13} [\Omega]$ do $5,36 \cdot 10^{14} [\Omega]$ oraz $9,64 \cdot 10^9 [\Omega\text{m}]$ do $2,41 \cdot 10^{10} [\Omega\text{m}]$. W pracy przebadano wpływ domieszek grafitowych i glinowych na właściwości elektryczne: rezystywność powierzchniową, rezystywność skośną, naelektryzowanie nasycenia oraz czas połowicznej deelektryzacji - spływu nieskompensowanego ładunku powierzchniowego poprzez „równoległe połączenie” zastępczej oporności powierzchniowej i skośnej.

Koncentrację domieszek grafitowych i glinowych zmieniono w zakresie od 1 do 50% wagowych. Dla max przebadanej zawartości grafitu uzyskano zmniejszenie rezystywności powierzchniowej od 6 do 9 rzędów wielkości, rezystywności skośnej od 6 do 8 rzędów wielkości. Wzrost przewodnictwa poliuretanów wywołany domieszką glinową był mniejszy.

S-10 P-33

NOWA METODA OZNACZANIA STAŁYCH K I a
W RÓWNANIU MARKA - HOUWINKA. STAŁE DLA
POLI(WINYLOPIROLIDONU)L.HUPPENTHAL, D.STASZEWSKA, M.LEWITT
Instytut Chemii UMK w Toruniu

W oparciu o równ. Van Krevelena i Hoftyżera

1. $\log K_0 - \log K = (a-0,5) \log M_c - \log x_c^3$

2. $a = 0,8 - 0,1 |\delta_1 - \delta_2|$

3. $k' \cdot a = 1,1$

(K i a - stałe w równaniu Marka-Houwinka; K_0 - stała K w punkcie Flory'ego; M_c - krytyczna masa molowa polimeru, powyżej której splątanie łańcuchów przyczynia się do podwyższenia lepkości; α_c - współczynnik ekspansji polimeru o masie molowej M_c ; δ_1, δ_2 - parametry rozpuszczalności rozpuszczalnika i polimeru; k' - stała Hugginsa) proponuje się nową metodę oznaczania stałych K i a ; podstawą proponowanej metody jest równanie:

4. $\log \frac{[\eta]}{\alpha_c^3} = \log K_0 + 0,5 \log M_c + \left(\log \frac{\bar{M}_v}{M_c} \right) a$

Metoda ta wymaga wykonania pomiarów GLL jednej próbki polimeru w większej liczbie rozpuszczalników. Oznaczono tą metodą M_c oraz stałe K i a dla kilku frakcji poli(winylopirolidonu) w dziesięciu rozpuszczalnikach.

S-10 P-34

RÓWNANIE OKREŚLAJĄCE OBSZAR
ROZPUSZCZALNOŚCI POLISTYRENURyszard MIECZKOWSKI,
Instytut Chemii Uniwersytetu M.Kopernika w Toruniu

Stosując miareczkowanie nefelometryczne roztworów polistyrenu w rozmaitych rozpuszczalnikach różnymi nierozpuszczalnikami, otrzymano zbiór punktów ograniczających obszar rozpuszczalności tego polimeru w przestrzeni parametrycznej Hansena. Obszar rozpuszczalności określono stosując ogólne równanie powierzchni drugiego stopnia i obliczono współczynniki równania metodą najmniejszych kwadratów. W wyniku obliczeń ustalono, że najlepsze przybliżenie wyników eksperymentalnych daje określenie obszaru rozpuszczalności równaniem hiperboloidy jednopowłokowej postaci:

$$a_1 \delta_1^2 + a_2 \delta_2^2 + a_3 \delta_3^2 + a_4 \delta_4 \delta_1 + a_5 \delta_4 \delta_2 + a_6 \delta_4 \delta_3 + a_7 \delta_1 + a_8 \delta_2 + a_9 \delta_3 + a_{10} = 0$$

gdzie: a_i - stałe; $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ - składowe parametry rozpuszczalności wg. Hansena.

W odróżnieniu od stosowanych powszechnie modeli obszarów rozpuszczalności, opisany model przewiduje możliwość braku rozpuszczalności w mieszaninie rozpuszczalników.

S-10 P-35

MODYFIKACJA SZYBKOŚCI UWALNIANIA BIOCYDU
Z NOŚNIKA POLIMEROWEGO POPRZECZ
ENKAPSULACJĄJan ŁUKASZCZYK, Ewa ANIOŁKOWSKA
*Instytut Fizychemii i Technologii Polimerów
Politechniki Śląskiej, 44-100 Gliwice*

Jednym z najwcześniej wykorzystanych w praktyce polimerowych nośników leków są żywice jonowymienne. Związanie leków lub innych biocydów zawierających grupę aminową z grupami sulfonowymi kationitów silnie kwaśnych pozwala uzyskać m.in. efekt spowolnienia uwalniania w środowisku kwaśnym. Można oczekiwać, że w przypadku układów lek/kationit słabo kwaśny taki pożądaný efekt wystąpi po pokryciu ziaren preparatu powłoką stanowiącą barierę dyfuzyjną.

W celu uzyskania spowolnienia uwalniania leku z układu kodeina/Amberlit IRC-50 ziarna preparatu pokrywano powłoką polimerową wykorzystując różne techniki enkapsulacji i różne polimery. Przydatność metod i materiałów oceniono na podstawie obserwacji szybkości uwalniania kodeiny w sztucznym soku żołądkowym.

SEKCJA XI
KRYSTALOCHEMIA

Wydawnictwo
Polskiej Akademii Nauk
Warszawa 1980

SEKCJA 11

SEKCJA KRYSTALOCHEMII

Przewodniczący: Prof. dr hab. Barbara J. OLEKSYN
Sekretarze: Dr Katarzyna STADNICKA
Dr Sławomir GRABOWSKI

Miejsce obrad sekcji: Wydział Humanistyczny Filii UW ul. Liniarskiego 4

Piątek 11 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa- przewodniczący: Prof. dr hab. Stanisław A. HODOROWICZ

10⁰⁰ Otwarcie obrad

10¹⁰ - 10⁵⁵ R- 1 M. JASKÓLSKI
Mechanizm działania oraz inhibitory proteazy retrowirusa HIV w świetle badań krystalograficznych.

10⁵⁵ - 11⁴⁰ R- 2 J. GARBARCZYK
Oddziaływania intra- i intermolekularne w kryształach tioamidowych pochodnych furanu, pirolu i tiofenu.

11⁴⁰ Przerwa

Przewodniczący sesji: Prof. dr hab. Józef GARBARCZYK

12⁰⁰ - 12⁴⁵ R- 3 H. ŠLOŠARIKOVA
Problemy interkalacji w minerałach ilastych.

12⁴⁵ - 13³⁰ R- 4 S. A. HODOROWICZ
O budowie wysokotemperaturowych nadprzewodników ceramicznych.

13³⁰ - 13⁴⁵ R- 5 B. GOLIŃSKI
Analiza parametrów strukturalnych związków azowych na podstawie Bazy Danych Krystalograficznych z Cambridge.

Sesja popołudniowa

godz. 16⁰⁰ - 18⁰⁰

Sesja plakatowa

Miejsce sesji: Dom Technika ul. Marii Skłodowskiej Curie 2

17¹⁵ - 18⁰⁰ Dyskusja nad tematyką plakatów oraz działalnością Sekcji Krystalochemii

Przewodniczący: Prof. dr hab. T. Marek KRYGOWSKI

P- 1 T. LIS, T. POPEK
Struktury krystaliczne soli kwasu glicerynowego:
 $Mn(C_3H_5O_4)_2 \cdot 2H_2O$, $K(C_3H_5O_4)$, $Ca(C_3H_5O_4)_2 \cdot 2H_2O$

P- 2 Z. WIETRZYŃSKA-LALAK, P. KRÓL
Badania nad strukturą krystaliczną karbaminianów syntetyzowanych z aromatycznych lub alifatycznych izocyjanów i pierwszorzędowych alkoholi.

- P- 3 **R.GOLIŃSKI, M.ZALEWICZ, T.BARTCZAK**
Struktura krystaliczna soli kompleksowych lantanu i neodymu z heksametylenotetraminą.
- P- 4 **J.ŚLIWIŃSKI, J.PODOBIŃSKI, B.JOLEKSYN**
Prawidłowości strukturalne w cząsteczkach 5,5,7,12,12,14-heksametylo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradekanu (CTH).
- P- 5 **J.T.KOWALIK, B.JOLEKSYN, P.SERDA**
Aktywność antymalaryczna alkaloidów drzewa chinowego: tworzenie mostków solnych jako przypuszczalny sposób działania .
- P- 6 **M.PIĄTEK, B.JOLEKSYN, J.ŚLIWIŃSKI**
Strukturalne aspekty aktywności immunostymulującej wybranych związków selenoorganicznych.
- P- 7 **E.KAPTUREWICZ, B.BORZĘCKA-PROKOP, S.AHODOROWICZ**
Charakterystyka strukturalna i analiza termiczna uwodnionego dioksanatu litu.
- P- 8 **A.AHODOROWICZ-BAK, S.AHODOROWICZ**
Układy Ln-Ba-Cu-O: charakterystyka faz w zakresie 900° - 980° C dla różnych lantanowców.
- P- 9 **E.MIELNICZEK, M.JAKUBCZYK**
Wzrost kryształów w warunkach ziemskich i w zwiększonej grawitacji.
- P-10 **A.OLECH, S.AHODOROWICZ**
Kinetyka krystalizacji z roztworu w warunkach naturalnej konwekcji.
- P-11 **M.SMOLIK, M.ZOŁOTAJIN**
Podział śladów ilości zanieczyszczeń podczas krystalizacji $\text{CuSO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- P-12 **T.GŁOWIAK, E.GRECH, Z.MALARSKI, L.SOBCZYK**
Struktura i własności spektroskopowe kompleksów imidazoli.
- P-13 **K.WOŹNIAK, T.M.KRYGOWSKI**
Dalekozasięgowy wpływ wiązania wodorowego na geometrię gąbek protonowych.
- P-14 **K.WOŹNIAK, T.M.KRYGOWSKI**
Dalekozasięgowy wpływ wiązania wodorowego na geometrię fragmentu pentachlorofenol(an)owego.
- P-15 **A.CIESIELSKI, R.ANULEWICZ, I.TUROWSKA-TYRK, T.M.KRYGOWSKI**
Struktura kryształu i cząsteczki nadchloranu N-metylo-3-(m-nitrofenolo)-pirydyniowego, zagadnienia zmian geometrii pierścieni aromatycznych.
- P-16 **A.CIESIELSKI, T.M.KRYGOWSKI**
Struktura kryształu i cząsteczki nadchloranu N-metylo-4-(p-nitrofenylo)-pirydyniowego, zagadnienie zmian geometrii pierścieni aromatycznych.
- P-17 **R.ANULEWICZ, T.M.KRYGOWSKI, R.GAWINECKI, D.RASAŁA**
Struktura kryształu i cząsteczki N-nitro, N-metylo-p-nitroaniliny. Analiza wpływu podstawnika na geometrię pierścienia.
- P-18 **T.M.KRYGOWSKI, R.ANULEWICZ, B.PNIEWSKA**
Struktura kryształu i cząsteczki dwuwodnego N-nitrofenolanu sodu. Analiza wpływu podstawnika w serii m- i p-podstawionych pochodnych nitrobenzenu.

- P-19 J.ZACHARA, W.JASIOBĘDZKI, J.WOŹNIAK-KORNACKA
„Struktura kryształu i cząsteczki oraz otrzymywanie 1,1-dioksa-2-(difenylomet-
hylene)-3-chloro-4-metylo-2,5-dihydriotiofenu (ODFCHT)”.
- P-20 T.M.KRYGOWSKI, A.CIESIELSKI
„Aromatyczność pierścieni benzenowych w policyklicznych węglowodorach
benzenoidowych”.
- P-21 A.MISIUK
„Analiza zawartości tlenu w płytkach CZ-Si”.
- P-22 S.J.GRABOWSKI
„Liczba wiązania a stabilność mostka wodorowego”.
- P-23 S.J.GRABOWSKI, B.SUCHOD
„Pseudosymetria w strukturze 2,4-dinitrofenolanu piperydyniowego”
- P-24 T.DZIEMBOWSKA, B.SZCZODROWSKA, T.M.KRYGOWSKI
„Próba oceny energii wiązania wodorowego na podstawie danych krystalog-
raficznych”.

S-11 R-1

MECHANIZM DZIAŁANIA ORAZ INHIBITORY
PROTEAZY RETROWIRUSA HIV W ŚWIEŁLE BADAŃ
KRYSZTAŁOGRAFICZNYCH

Mariusz JASKÓLSKI

Zakład Krystalografii, Wydział Chemii,
Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu

Badania krystalograficzne proteaz retrowirusowych (z RSV oraz HIV-1) ujawniły, że enzymy te należą do klasy proteaz aspartylowych typu pepsyny-proteazy retrowirusowe są homodimerami z centrum katalitycznym zbudowanym z fragmentów obu podjednostek. W szczególności, proteaza z retrowirusa HIV-1 w kryształach posiada krystalograficzną symetrię osi dwukrotnej. Znajomość struktury proteazy HIV-1 umożliwia racjonalne projektowanie inhibitorów, które mogą znaleźć zastosowanie w terapii AIDS. Własna proteaza jest nieodzowna w cyklu życiowym retrowirusa, gdyż przeprowadza ona pierwotne produkty genowe (polibiałka prekursorowe) do postaci dojrzałej. Zablokowanie proteazy w zarażonej komórce sprawia, iż tworzące się potomne cząstki wirusa nie są zdolne do infekcji. Zagadka mechanizmu katalicznego proteaz aspartylowych nie została dotąd w pełni rozwiązana. Analiza struktury kompleksów proteazy HIV z inhibitorami pozwala zaproponować mechanizm działania enzymów z tej klasy.

S-11 R-3

S-11 R-2

ODDZIAŁYWANIA INTRA- I INTERMOLEKULARNE W KRYSZTAŁACH
TIOAMIDOWYCH POCHODNYCH FURANU, TIOFENU I PIROLU

Józef GARBARCZYK

Politechnika Poznańska

Tioamidowe pochodne furanu, tiofenu i pirołu stanowią grupę związków, które są przedmiotem zainteresowania zarówno chemii, biologii jak i medycyny od szeregu lat. Głównym tego powodem jest ich aktywność biologiczna. Są one również ciekawym obiektem do rozważań nad fizykochemią związków heterocyklicznych [1].

Wynikające w tytule pięcioczłonowe pierścienie jak wiadomo uważane są za układy aromatyczne. Aromatyczność tę objaśnia się udziałem wolnej pary elektronowej od heteroatomów w systemie wiązań π , a jej zróżnicowanie tłumaczy się zmianą elektroujemnością heteroatomów. Natomiast otwartym pozostaje zagadnienie wpływu podstawników oraz oddziaływań międzycząsteczkowych na tę własność.

W prezentowanym wykładzie problem ten będzie omawiany w oparciu o parametry molekularne wybranych tioamidowych pochodnych furanu, tiofenu i pirołu, wyznaczone poprzez analizę rentgenograficzną monokryształów omawianych związków [2,3,4]. Wpływ podstawników analizowanych poprzez określanie natężenia struktur kanonicznych (model HOSE) oraz indeksów aromatyczności (model HOMA i I₁). Aromatyczność omawianych związków spada w sekwencji od pirołu do furanu natomiast podstawniki tioamidowe w wyraźny sposób wpływają na tę własność. Rozkład udziałów poszczególnych struktur kanonicznych w pochodnych N-metylopirołu jest bardziej równomierny niż w furanie i tiofenie. Poza budowę pierścienia analizowana będzie budowa członów tioamidowych w kontekście obserwowanego skrócenia wiązania C-N wskazującego na przewagę struktury kanonicznej o budowie imidowej. Udział tej struktury jest funkcją długości międzycząsteczkowego wiązania wodorowego.

Literatura:

- [1] Jagodziński T., Badania nad syntezą, reakcjami i własnościami tioamidów, pochodnych benzenu i niektórych pięcioczłonowych układów heterocyklicznych
Prace Naukowe Polśt. Szczecińskiej nr 419.
- [2] Królikowska M., Garbarczyk J.Z. *fur Kristallographie* 1992, 198, 315-317
- [3] Garbarczyk J., Królikowska M., *Z. fur Kristallographie*, 1992, 198, 318-319
- [4] Królikowska M., Praca dokł., Pol.Pozna 1991

S-11 R-3

S-11 R-4

O BUDOWIE WYSOKOTEMPERATUROWYCH
NADPRZEWODNIKÓW CERAMICZNYCH

Stanisław A. HODOROWICZ

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, Polska

Dokonane w 1986 roku odkrycie efektu nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego w materiałach ceramicznych spowodowało burzliwy rozwój badań w tej dziedzinie.

Celem referatu jest przedstawienie głównych cech chemicznych i strukturalnych nadprzewodników miedziowych. Dokonano podziału połączeń na typy oraz scharakteryzowano je pod względem struktury krystalicznej zwracając uwagę na jej motywy, które są nieodzowne do wystąpienia efektu.

S-11 R-5

ANALIZA PARAMETRÓW STRUKTURALNYCH
ZWIĄZKÓW AZOWYCH NA PODSTAWIE
„BAZY DANYCH KRYSTALOGRAFICZNYCH”
Z CAMBRIDGE

Bohdan GOLINSKI

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Politechniki Łódzkiej

Szybki rozwój rentgenograficznych badań strukturalnych zrodził potrzebę gromadzenia wyników i szybkiego ich rozpoznania. Stało się to bodźcem do opracowania przez Centrum Danych Krystalograficznych z Cambridge pakietu programów zwanych Krystalograficzną Bazą Danych z Cambridge (C.D.B.). Wielka liczba struktur zawarta w tym zbiorze komputerowym (który obecnie dostępny jest na terenie naszego kraju) pozwala na zupełnie inne podejście do problemów strukturalnych. Charakterystyczne jest ono możliwością analizy statystycznej dużej liczby wyników badań strukturalnych i uzyskiwania w ten sposób znacznie dokładniejszych rezultatów.

Autor tej pracy przeanalizował wszystkie zbadane struktury związków azowych, określił stopień zmienności różnych parametrów strukturalnych i starał się powiązać otrzymane wyniki z dostępnymi danymi na temat właściwości użytkowych badanych związków.

S-11 P-1

STRUKTURY KRYSTALICZNE SOLI KWASU
GLICERYNOWEGO: $Mn(C_3H_5O_4)_2 \cdot 2H_2O$, $K(C_3H_5O_4)_2$,
 $Ca(C_3H_5O_4)_2 \cdot 2H_2O$

T. LIS i Tomasz POPEK

Instytut Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Otrzymano w postaci krystalicznej 3 nowe sole kwasu glicerynowego. Diwodny di-*D*, *L*-glicerynian manganu (II) jest izomorficzny ze znaną solą wapniową. Atomy manganu są siedmiokoordynacyjne. Obydwa krystalograficznie niezależne aniony chelatują jony wapniowe jednym z atomów grupy karboksylowej i grupą hydroksylową z pozycji α . Jeden z jonów glicerynianowych koordynuje ponadto do jonów Ca^{2+} grupą hydroksylową z pozycji β . Di-*D*, *L*-glicerynian potasowy krystalizuje w typie grup przestrzennych $P2_1/c$. Jony potasowe są siedmiokoordynacyjne i tworzą wiązania ze wszystkimi atomami tlenu anionów glicerynianowych. Diwodny di-*L*-glicerynian wapniowy krystalizuje w typie grup przestrzennych $P2_1$. Koordynacja jonów wapniowych podobna jest do obserwowanej wcześniej w kryształach soli racemicznej. Jest to pierwsza struktura krystaliczna soli optycznie czynnego kwasu glicerynowego. Atomy wodoru ze wszystkich grup hydroksylowych tworzą międzycząsteczkowe wiązania wodorowe.

Praca finansowana z grantu KBN 2-0729-91-01.

S-11 P-2

BADANIA NAD STRUKTURĄ KRYSTALICZNĄ
KARBAMINIANÓW SYNTEZOWANYCH
Z AROMATYCZNYCH LUB ALIFATYCZNYCH
IZOCYJANIANÓW I PIERWSZORZĘDOWYCH
ALKOHOLI

Z. WIEBTRZYŃSKA LALAK, P. KRÓL

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu

Przedmiotem badań były karbaminiany otrzymane z następujących izocyjanianów: izocyjanianu fenylu, 2,4- i 2,6-toluenodiiizocyjanianu, izocyjanianu *n*-butylu i 1,6-heksametylenodiiizocyjanianu oraz alkoholi: etanolu, *n*-heksanolu, *n*-oktanolu, *n*-dekanolu, *n*-heksadekanolu i *n*-oktadekanolu. Reakcję prowadzono w roztworze chlorobenzenu, a produkty do badań otrzymano przez wytrącanie substancji stałej z roztworu reakcyjnego.

Badania krystaliczności prowadzono metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu dyfraktometru HZG 4-C, wykorzystując filtrowane promieniowanie lampy Cu.

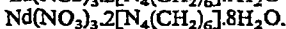
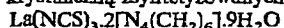
Z otrzymanych dyfraktogramów wynika, że wszystkie badane karbaminiany są substancjami krystalicznymi, o określonym dla każdego związku zestawie charakterystycznych linii dyfrakcyjnych. W pracy przedstawiono zestawienia typowych odległości międzypłaszczyznowych dla każdego związku i przedyskutowano wzajemny wpływ struktury danego karbaminianu i jego budowy krystalicznej.

S-11 P-3

STRUKTURA KRystaliczna SOLI KOMPLEKSOwych LANTANU I NEODYMU Z HEKSAMETYLENOTETRAMINĄ

B.GOLIŃSKI, M.ZALEWICZ, T.BARTCZAK

W ramach badania soli kompleksowych lantanowców z heksametylenotetraminą o różnym stopniu uwodnienia, zbadaano strukturę krystaliczną zsyntetyzowanych związków:



Wyniki badań struktury są następujące:

I $\text{LaC}_{12}\text{H}_{42}\text{N}_{11}\text{O}_9\text{S}_3$ $a=21.117(4)\text{\AA}$ $b=14.736(4)\text{\AA}$
 $c=10.082(2)\text{\AA}$ $Z=4$ grupa przestrzenna P_{nma} (No 62).

Czynnik zgodności dla 3482 niezależnych refleksów wynoszą:
 $R=0.038$ $R_w=0.039$.

II $\text{NdC}_{12}\text{H}_{42}\text{N}_{11}\text{O}_{17}$ $a=17.902(4)\text{\AA}$ $b=14.736(4)\text{\AA}$
 $c=18.489(4)\text{\AA}$ $Z=4$ grupa przestrzenna $P2_1/m$ (No 14).

Czynnik zgodności wynoszą: $R=0.045$ $R_w=0.052$.

W obu strukturach atomy lantanowców znajdują się w centrach wielościanów koordynacyjnych.

W I jon lantanu otoczony jest 7 cząsteczkami wody i dwoma jonami NCS^- połączonymi z atomem centralnym poprzez atom azotu. Jeden jon NCS^- i dwie cząsteczki wody znajdują się poza sferą koordynacyjną jonu La. (Rys. 1.) Liczba koordynacyjna La wynosi 9.

W II jon neodymu koordynuje 2 jony NO_3^- i 6 cząsteczek H_2O . Jeden jon NO_3^- i dwie cząsteczki H_2O znajdują się poza sferą koordynacyjną jonu neodymu. Liczba koordynacyjna Nd wynosi 10. W obu strukturach wielościany koordynacyjne połączone są ze sobą cząsteczkami heksametylenotetraminy tworząc przestrzenny układ wiązań wodorowych. Wyniki badań strukturalnych potwierdzają wnioski wynikające z badań spektroskopowych (IR, R) omawianych soli.

S-11 P-5

AKTYWNOŚĆ ANTYMALARYCZNA ALKALOIDÓW DRZEWA CHINOWEGO: TWORZENIE MOSTKÓW SOLNYCH JAKO PRZYPUSZCZALNY SPOSÓB DZIAŁANIA

Jarosław Tomasz KOWALIK, Barbara J.OLEKSYN
 oraz Paweł SERDA
 Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii,
 ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków, Polska

Alkaloidy drzewa chinowego, a zwłaszcza chinina, są od przeszło 300 lat znane jako leki przeciimalaryczne, lecz mechanizm ich działania jest wciąż przedmiotem interdyscyplinarnych badań.

Nasze systematyczne studia prowadzone nad krystalicznymi strukturami alkaloidów drzewa chinowego, jak również dane literaturowe, odsłoniły nowy aspekt systemu wiązań wodorowych występującego w krystalicznych solach zawierających kationy alkaloidów drzewa chinowego i aniony kwasów organicznych. System tych wiązań tworzony przez $-\text{NH}^+$ (chinklidyna) i $-\text{OH}$ (grupa karbinolowa), jako donory protonów, oraz przez atomy tlenu grupy karboksylowej kwasu, jako akceptory protonów, są bardzo podobne do klastrow tworzonych przez mostki solne, obserwowanych w kryształach białek. Często rolę pośredniczącą w rozważanych układach spełnia cząsteczka wody, podobnie jak to ma miejsce w oddziaływaniach pomiędzy resztami aminokwasowymi białek.

Z tego właśnie powodu systemy wiązań wodorowych mogłyby być użyteczne dla modelowania oddziaływań pomiędzy alkaloidami drzewa chinowego a ich białkowymi receptorami, w szczególności z hemoglobina lub z jej fragmentami obecnymi w czerwonych krwinkach zarażonych przez *Plasmodium*.

W powyższej pracy podjęliśmy próbę rozwinięcia tych modeli stosując podejścia krystalograficzne i teoretyczne.

S-11 P-4

PRAWIDŁOWOŚCI STRUKTURALNE W CZĄSTECZKACH 5,5,7,12,12,14-HEKSAMETYLO-1,4,8,11-TETRAA- ZACYKLOTETRADEKANU(CTH)

J.ŚLIWIŃSKI, J.PODOBIŃSKI, B.J.OLEKSYN

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego
 w Krakowie

Wobec dużej liczby prac dotyczących struktury krystalicznej układów typu CTH daje się odczuć brak zbiorczego opracowania tej grupy związków pod względem ich geometrii molekularnej.

Grupa ta stanowi interesujący obiekt badań krystalograficznych z jednej strony ze względu na dość dużą „plastyczność” pierścienia 14-członowego, którego kształt i wymiary mogą zmieniać się w zależności od wielu czynników, a z drugiej strony - ze względu na trudności napotymane przy próbach zastosowania mechaniki molekularnej do badania układów makrocyclicznych.

W celu określenia wpływu takich czynników jak koordynacja jonu metalu, obecność wiązań podwójnych, konfiguracja absolutna cząsteczki i jej otoczenie w kryształach na odległości międzycząsteczkowe, kąty walencyjne i konformację pierścienia podjęto badania statystyczne populacji obejmującej strukturę 51 związków typu CTH. Wstępne wyniki tych badań przedstawiono w niniejszym komunikacie.

S-11 P-6

STRUKTURALNE ASPEKTY AKTYWNOŚCI IMMUNOSTYMULUJĄCEJ WYBRANYCH ZWIĄZKÓW SELENOORGANICZNYCH

Małgorzata PIĄTEK, Barbara OLEKSYN,
 Jan ŚLIWIŃSKI
 Jagiellonian University, Faculty of Chemistry,
 Ingardena 3, 30-060 Kraków

Niektóre z syntetyzowanych ostatnio związków selenoorganicznych strukturalnie przypominających 2-fenilo 1,2-benziselenazol 3(2H) on (I) i diselenek bis[2-(N-R-carboxamido)]fenylowy (R = fenyl, 2-pirydył) posiadają zdolność indukowania cytokin takich jak interferonu- γ (INF- γ) oraz tumor necrosis factor (TNF) w leukocytach obwodowego układu krwionośnego człowieka. Przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej i obliczeń teoretycznych zostały podjęte systematyczne badania tej grupy związków. Badania te mają na celu określenie zależności pomiędzy geometrią molekularną a aktywnością biologiczną tych związków. Pierwszym etapem studiów było porównanie struktury (I) i jego metylowego analogu 2-metylo 1,2-benziselenazol 3(2H) on-u (II), który wykazuje znacznie mniejszą zdolność indukowania INF- γ . Geometria molekularna obu związków (I) i (II) opisana przez długości wiązań, kąty walencyjne i torsyjne okazała się bardzo podobna. To podobieństwo sugeruje, że ważniejszą rolę odgrywa natura podstawników przy atomie azotu niż oddziaływania intermolekularne w cząsteczkach benziselenazolii. Różnica w wykazywanej przez te związki zdolności do immunostymulacji może być spowodowana różnicami w transporcie (I) i (II) przez błony biologiczne jak i różnym oddziaływaniem hydrofobowym tych związków z leukocytami.

S-11 P-7

CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNA I ANALIZA TERMICZNA UWODNIONEGO DIOKSANATU LITU

E.KAPTURKIEWICZ, B.BORZĘCKA-PROKOP,
S.A.HODOROWICZ
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków,
Polska

Uzyskano nowy dioksanat litu o wzorze ogólnym $2\text{LiClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{C}_2$.

Związek krystalizuje w układzie heksagonalnym o parametrach sieciowych: $a = 7.7171(6)\text{Å}$, $c = 5.4535(9)\text{Å}$. Związek ten jest izostrukтурalny z trójwodnym nadechloranem litu.

Na podstawie badań termogravimetrycznych dokonano charakterystyki procesu rozkładu badanego związku.

Niezależnie przeprowadzono badania czterowodnego nadechloranu litu, który był substratem w reakcji otrzymywania dioksanatu. Stwierdzono, że hydrat ten ulega w 377 K przemianie fazowej o charakterze anionowym, a następnie ulega stopniowej dehydratacji i rozkładowi podobnie jak dioksanat do chlorku litu.

S-11 P-8

UKŁADY $\text{Ln}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$: CHARAKTERYSTYKA FAZ W ZAKRESIE 900 - 980°C DLA RÓŻNYCH LANTANOWCÓW

A.CHODOROWICZ-BAK, S.A.HODOROWICZ
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków,
Polska

Dla układów $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{CuO}$ (Ln = lantanowiec) przeprowadzono analizę porównawczą faz obserwowanych w zakresie temperatur 900 - 980°C w atmosferze powietrza. Na podstawie obecności faz występujących w tych układach można podzielić je przynajmniej na trzy podgrupy: pierwsza charakterystyczna dla La, Pr i Nd, druga specyficzna dla Sm i Eu, i trzecia wspólna dla lantanowców typu Y, z kilkoma zmianami w obrębie grup.

Przedstawiono diagram fazowy układów $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{CuO}$ (Ln = lantanowiec) jak również dane krystalograficzne dla wybranych lantanowców.

S-11 P-9

WZROST KRYSZTAŁÓW W WARUNKACH ZIEMSKICH I W ZWIĘKSZONEJ GRAWITACJI

Ewa MIELNICZEK, Mieczysław JAKUBCZYK
Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie
Instytut Chemii

Przeprowadzono badania porównawcze wpływu ziemskiej grawitacji i zwiększonej na pokrój i mikromorfologię kryształów szczawianu amonu otrzymywanych z roztworów wodnych. W warunkach grawitacji ziemskiej otrzymano kryształy metodą stałej temperatury i stałego przycisnienia. Natomiast przy zwiększonej grawitacji kryształy otrzymano w wirówce, która dawała przeciążenie 160 razy większe niż ziemskie (w tych samych warunkach temperatury i przycisnienia). Zaobserwowano, że zmienia się pokrój i mikromorfologia kryształów otrzymywanych w warunkach zwiększonej grawitacji w stosunku do otrzymywanych tradycyjnie.

S-11 P-10

KINETYKA KRYSZTAŁIZACJI Z ROZTWORÓW W WARUNKACH NATURALNEJ KONWEKCYJ

Andrzej Z.OLECH, Stanisław A.HODOROWICZ
Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego
30-060 Kraków, ul. R.Ingardena 3.

Modelowanie kinetyki krystalizacji w roztworach w reżimie naturalnej konwekcji przeprowadzono na przykładzie krystalizacji mocznika z wody, a także z mieszanin 1-propanol-woda. Zaproponowano prostą rachunkową metodę eliminacji udziału dyfuzji konwekcyjnej z wypadkowej szybkości krystalizacji rozważanej jako funkcja przechłodzenia. Dla interpretacji kinetyki procesu powierzchniowego rozważono m.in. modele generacji nowych centrów wzrostu oraz krystalizacji dimerów. Zmierzone energie aktywacji rozpatrywanego procesu krystalizacji oraz zbadano zależność stałych szybkości krystalizacji od składu rozpuszczalnika, by na tej podstawie przeprowadzić weryfikację zaproponowanych modeli wzrostu kryształów.

S-11 P-11

**PODZIAŁ ŚLADOWYCH ILOŚCI ZANIECZYSZCZEŃ
PODCZAS KRYSTALIZACJI $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
PARTITION OF TRACE AMOUNTS OF IMPURITIES
DURING THE CRYSTALLIZATION OF $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**

Marek SMOLIK, Maria ZOŁOTAJKIN
Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechnika Śląska, Gliwice

Wyznaczono współczynniki współkryształizacji (D, λ) śladowych ilości (10^{-2} – $10^{-4}\%$) mikroskładników (Na, Ag, K, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Mg, Cr, Cr i Al) z $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w temperaturach 19°C i 25°C.

Stwierdzono, że większość badanych mikroskładników w niewielkim stopniu współkryształizuje z $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ustalono wpływ szeregu własności chemicznych i fizykochemicznych mikroskładników (ładunek jonu, jego promień jonowy oraz typ i parametry sieci przestrzennej trwałych w danej temperaturze hydratów siarczanów odpowiednich mikroskładników) na wartości ich współczynników współkryształizacji D.

S-11 P-12

**STRUKTURA I WŁASNOŚCI SPEKTROSKOPOWE
KOMPLEKSÓW IMIDAZOLI**

T.GŁOWIAK, E.GRECH, Z.MALARSKI,
L.SOBCEZYK
Instytut Chemii, Uniwersytet Wrocławski
Instytut Chemii Podstawowej, Politechnika
Szczecińska

Wyznaczono struktury krystaliczne i molekularne adduktów 1,8-bis(dimetyloamino)naftalenu z 2,4-dinitroimidazolem (I), di-4-nitroimidazoli-5-siarczkiem (II) i tetrazolem (III). Addukty krystalizują odpowiednio w grupach przestrzennych $P2_1/c$, $P2_1/c$, $P6_3/m$. Długości mostków wodorowych $[\text{NHN}]^+$ wynoszą 2,606(3) Å (I), 2,562(7) Å i 2,587(7) Å (II) oraz 2,573(2) Å (III), natomiast $[\text{NHN}]^-$ 2,658(7) i 2,641(7) Å (II).

Zmierzono widma oscylacyjne kompleksów i skorelowano pasma absorpcji protonowej z parametrami geometrii mostków wodorowych $[\text{NHN}]^+$ i $[\text{NHN}]^-$.

S-11 P-13

**DALEKOZASIĘGOWY WPŁYW WIĄZANIA
WODOROWEGO NA GEOMETRIĘ GĄBEK
PROTONOWYCH**

K.WOŹNIAK i T.M.KRYGOWSKI
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Rozwiązane struktury gąbek protonowych umożliwiają analizę wielkości wpływu wiązania wodorowego na parametry fragmentu naftalenowego oraz czułości ich reakcji na zaburzenie struktury jakim jest wiązanie wodorowe.

Globalna modulacja geometrii fragmentu naftalenowego oraz liczne interkorelacje między parametrami tego fragmentu oraz parametrami wiązania wodorowego uzasadniają rozpatrywanie wiązania wodorowego jako wielowymiarowej zmiennej losowej.

Zastosowanie cząstkowego współczynnika korelacji do oceny mocy korelacji między parametrami wiązania wodorowego umożliwia uwzględnienie wpływu innych zmiennych losowych na zmienne korelowane.

S-11 P-14

**DALEKOZASIĘGOWY WPŁYW WIĄZANIA
WODOROWEGO NA GEOMETRIĘ FRAGMENTU
PENTACHLOROFENOL(AN)OWEGO**

K.WOŹNIAK i T.M.KRYGOWSKI
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

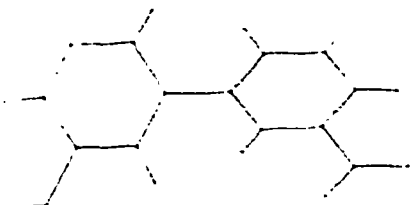
W kompleksach pentachlorofenolu z różnymi zasadami znaczne zróżnicowanie wiązań wodorowych wywołując zmiany cząstkowego ładunku ujemnego na atomie tlenu powoduje zmianę elektroujemności tego atomu. Zgodnie z regułą Walscha-Benta może to być przyczyną zmienności wiązania C–O, najbliższych wiązań CC w pierścieniu aromatycznym oraz kąta między tymi wiązaniami. Szczegółowa analiza związków między parametrami strukturalnymi ujawniła możliwość delokalizacji ładunku z atomu tlenu w pierścieniu aromatycznym. Znalezione zależności strukturalne świadczą o dalekozasięgowym wpływie wiązania wodorowego na twarde parametry strukturalne pierścienia aromatycznego.

S-11 P-15

**STRUKTURA KRYSZTAŁU I CZĄSTECZKI NADCHLORANU N-METYLO-3-(m-NITROFENYLO)-PIRYDYNIO-
WEGO. ZAGADNIENIE ZMIAN GEOMETRII I SYMETRII
PIERŚCIENI AROMATYCZNYCH**

Arkadiusz CIESIELSKI, Romana ANULEWICZ,
Ilona TUROWSKA-TYRK,
Tadeusz Marek KRYGOWSKI
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Wyznaczono geometrię nadchloranu N-metylo-3-(m-nitrofenylo)-pirydyniowego.



Dane krystalograficzne:

$(C_{12}H_{11}N_2O_2)^+ ClO_4^-$, $\mu = 2.77 \text{ mm}^{-1}$, układ jednoskośny, $P2_1/n$, $a = 6.013(2) \text{ \AA}$, $b = 21.162(4) \text{ \AA}$, $c = 11.018(3) \text{ \AA}$, $\beta = 100.5(2)^\circ$, $V = 1378.6 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.515 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda (\text{Cu K}\alpha) = 1.540562$, $R = 0.048$, $R_w = 0.056$, 2960 refleksów.

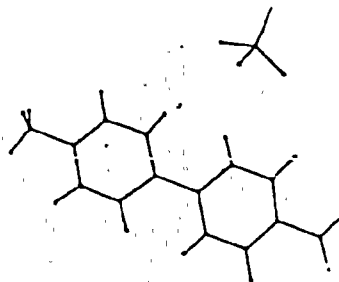
Analiza geometrii pierścieni benzenowego i pirydyniowego wykazuje, że efekt podstawnikowy w nieznacznym stopniu deformuje geometrię i symetrię tych układów.

S-11 P-16

**STRUKTURA KRYSZTAŁU I CZĄSTECZKI NADCHLORANU N-METYLO-4-(p-NITROFENYLO)-PIRYDYNIO-
WEGO, ZAGADNIENIE ZMIAN GEOMETRII
PIERŚCIENI AROMATYCZNYCH**

Arkadiusz CIESIELSKI, Tadeusz Marek KRYGOWSKI
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Wyznaczono geometrię nadchloranu N-metylo-4-(p-nitrofenylo)-pirydyniowego.



Dane krystalograficzne:

$(C_{12}H_{11}N_2O_2)^+ ClO_4^-$, $\mu = 2.83 \text{ mm}^{-1}$, układ jednoskośny, $P2_1/c$, $a = 9.222(1) \text{ \AA}$, $b = 22.239(1) \text{ \AA}$, $c = 7.024(1) \text{ \AA}$, $\beta = 110.8(1)^\circ$, $V = 1346.6 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.551 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda (\text{Cu K}\alpha) = 1.540562$, $R = 0.062$, $R_w = 0.070$, 2960 refleksów.

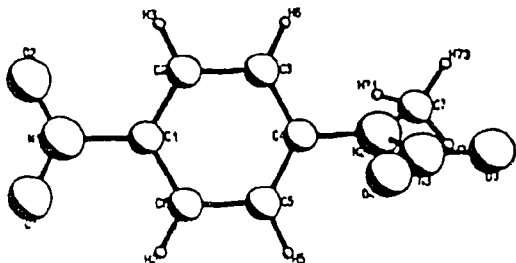
Analiza geometrii pierścieni benzenowego i pirydyniowego wykazuje, że efekt podstawnikowy w nieznacznym stopniu deformuje geometrię tych pierścieni.

S-11 P-17

**STRUKTURA KRYSZTAŁU I CZĄSTECZKI N-NITRO,N-METYLO-p-NITROANILINY. ANALIZA WPLYWU
PODSTAWNIKA NA GEOMETRIĘ PIERŚCIENIA**

Romana ANULEWICZ, Tadeusz Marek KRYGOWSKI
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
Ryszard GAWINECKI, Danuta RASAŁA
Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Kielce

Wyznaczono precyzyjnie geometrię cząsteczki N-nitro,N-metylo-p-nitroaniliny.



Dane krystalograficzne:

$(C_7H_7N_3O_4)$, $M_2 = 197.1$, układ rombowy, $Pcab$, $a = 7.249(1) \text{ \AA}$, $b = 14.157(3) \text{ \AA}$, $c = 16.445(5) \text{ \AA}$, $V = 1687.7 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.552 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda (\text{Cu K}\alpha) = 1.540562$, $R = 0.0582$, $wR = 0.0617$, 1382 refleksy.

Analiza geometrii wykazuje, że aminowy atom azotu oddziałuje mocno w sposób rezonansowy z grupą nitrową. W konsekwencji grupa $N(\text{Me})\text{NO}_2$ jest podstawnikiem o dosyć mocnym efekcie elektronowym. Oszacowano stałą Hammetta dla tej grupy: $\sigma = 0.33$.

S-11 P-18

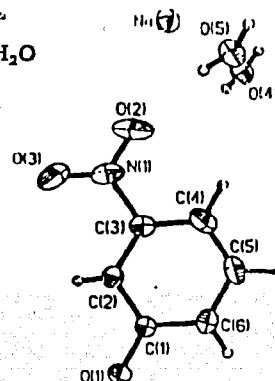
**STRUKTURA KRYSZTAŁU I CZĄSTECZKI
DWUWODNEGO M-NITROFENOLANU SODU.
ANALIZA WPLYWU PODSTAWNIKA W SERII
m- I p-PODSTAWIONYCH POCHODNYCH
NITROBENZENU**

Tadeusz Marek KRYGOWSKI, Romana ANULEWICZ
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
Barbara PNIEWSKA
Wyższa Szkoła Rolniczo-Pedagogiczna, Siedlce

Rozwiązano strukturę kryształu i cząsteczki związku tytułowego.

Dane krystalograficzne:
 $[C_6H_4NO_2]^- \times Na^+ \times 2H_2O$
 $M_2 = 197.12$

$P 2_1/n$
 $a = 18.192(3) \text{ \AA}$
 $b = 6.579(1) \text{ \AA}$
 $c = 6.842(2) \text{ \AA}$
 $\beta = 94.11(2)^\circ$
 $V = 816.8 \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$
 $D_x = 1.63 (\text{Mg m}^{-3})$
 $\lambda (\text{Cu K}\alpha) = 1.540562 \text{ \AA}$
 $F(000) = 408$
 $R = 0.052$
 $wR = 0.0526$
1554 refleksów



Przeanalizowano zmiany geometrii m- i p-podstawionych pochodnych nitrobenzenu z punktu widzenia charakteru aromatycznego pierścienia benzenowego.

S-11 P-19

**STRUKTURA KRYSZTAŁU I CZĄSTECZKI ORAZ
OTRZYMYWANIE 1,1-DIOKSO-2-(DIFENYLOMETHY-
LENO)-3-CHLORO-4-METYLO-2,5-DIHYDROTIOFE-
NU (ODFCHT)**

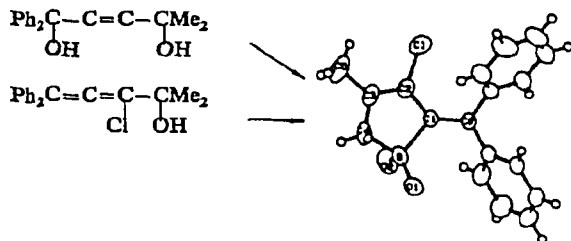
Janusz ZACHARA, Wiesław JASIOBĘDZKI,
Janina WOŹNIAK-KORNACKA
Wydział Chemiczny - Politechnika Warszawska

Rozwiązano strukturę kryształu i cząsteczki ODFCHT otrzymanego w reakcjach:

- asymetrycznego γ -glikolu acetylenowego z SOCl_2 ,
- chlorohydroksyalenu z SOCl_2 lub SOBr_2 .

Dane krystalograficzne: $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{SO}_2\text{Cl}$, $M = 330.83$, układ trójskośny: $a = 8.1296(6)$ Å, $b = 9.3804(6)$ Å, $c = 11.1072(8)$ Å, $\alpha = 71.457(5)^\circ$, $\beta = 85.629(6)^\circ$, $\gamma = 88.411(6)^\circ$. Grupa przestrzenna $P1$, $Z = 2$, gęstość oblicz. $D_x = 1.372$ g/cm³. Liczba refleksów niezależnych ($I < 3.5\sigma$) 3320, wartość $R = 0.059$ ($R_w = 0.061$), prom. MoK α .

Strukturę rozwiązano stosując metody bezpośrednie (SHELXS-80) a udoładniono przy użyciu programu SHELX-76. Stwierdzono silną deformację pierścienia z grupą SO_2 spowodowane utratą aromatycznego charakteru. Płaszczyzny grup fenylowych są zorientowane pod kątami 68.6 i 41.9° w stosunku do wyznaczonej metodą najmniejszych kwadratów płaszczyzny pierścienia pięciocłonowego.



S-11 P-21

ANALIZA ZAWARTOŚCI TLENU W PŁYTKACH CZ-Si

Andrzej MISTUK
Instytut Technologii Elektronowej, Warszawa

Podstawowy materiał stosowany w mikroelektronice, krzem w postaci monokrystalicznych płytek otrzymanych metodą Czochralskiego, oznaczany CZ-Si, zawiera do około $2 \cdot 10^{-3}$ at.% tlenu. Znajomość koncentracji tlenu c i jej jednorodności wzdłuż średnicy (100 mm i więcej) płytek ma istotne znaczenie przy projektowaniu i realizacji procesów wytwarzania układów scalonych. Bezpośrednie metody określenia c (IR, spektrometria mas/SIMS) wymagają specjalnego przygotowania płytek lub są niszczące.

Z tego powodu istotne znaczenie mają metody pośrednie, wykorzystujące „uboczne” skutki zanieczyszczenia Si tlenem. Wśród nich ważniejsze to:

A. Pomiary stałej sieciowej, anomalnej transmisji promieni rentgenowskich, topografia rentgenowska - analizujące zjawiska związane z naprężeniami sieci krystalicznej wprowadzanymi przez międzywęzłowe atomy Si lub ich skupiska powstające w procesach technologicznych.

B. Pomiary rezystywności, objętościowego efektu fotowoltaicznego, czasu życia nośników mniejszościowych - analizujące zjawiska związane z aktywowanymi (wygrzewanie w 670-930 K) termodonorami lub centrami rekombinacyjnymi uwarunkowanymi obecnością tlenu w sieci krystalicznej Si.

S-11 P-20

**AROMATYCZNOŚĆ PIERŚCIENI BENZENOWYCH
W POLICYKLICZNYCH WĘGLOWODORACH
BENZENOIDOWYCH**

Tadeusz Marek KRYGOWSKI, Arkadiusz CIESIELSKI

Na podstawie geometrii 150 pierścieni benzenowych w 60 węglowodorach benzenoidowych wyznaczono indeksy aromatyczności: I_6 [1], HOMA [2], EW (energia wiązań) [3], AP (stopień alternacji) [3], a następnie metodą analizy czynnikowej wykazano nierównoważność tych parametrów. Stwierdzono również dużą zmienność aromatyczności pierścieni, w zależności od położenia topologicznego w cząsteczce.

- [1] C.W.Bird *Tetrahedron* 41, 1409-1414, (1985).
[2] T.M.Krygowski *J.Chem.Inf. & Comp.Sci.* - w druku.
[3] T.M.Krygowski, A.Ciesielski, C.W.Bird - w przyg.

S-11 P-22

**LICZBA WIĄZANIA A STABILNOŚĆ MOSTKA
WODOROWEGO**

S.J.GRABOWSKI
Instytut Chemii, Filia Uniwersytetu Warszawskiego
w Białymstoku, 15-443 Białystok

Analiza danych z Cambridge Crystal Data Base pokazuje, że struktury kryształów pochodnych kwasów antranilowego i salicylowego charakteryzują się istnieniem wewnątrz- i między- molekularnych wiązań wodorowych.

Badanie geometrii mostków wodorowych przy użyciu liczby wiązania pokazuje, że reguła zachowania liczby wiązania („the bond number conservation”) nie stosuje się do wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych.

Modyfikacja relacji dotyczących liczby wiązania pozwala otrzymać rezultaty geometryczne i energetyczne zgodne z danymi doświadczalnymi.

S-11 P-23

PSEUDOSYMETRIA W STRUKTURZE
2,4-DINITROFENOLANU PIPERYDYNOWEGO

S.J. GRABOWSKI

Instytut Chemii, Filia UW w Białymstoku

15-443 Białystok

B. SUCHOD

Instytut Fizyki, Uniwersytet w Grenoble, CEDEX, Francja

Zbadano strukturę tytułowego związku, którą udokładniono otrzymując $R = 6.2\%$ dla 2317 refleksów (układ rombowy, grupa przestrzenna $Pna2_1$, $Z = 8$).

Zaobserwowano istnienie pseudosymetrii; jedno centrum pseudoinwersji dotyczy dwóch jonów $C_6H_3N_2O_5^-$, drugie dwóch jonów $C_5H_{12}N^+$. Dane geometryczne cząsteczek wskazują na to, że pseudoinwersja dotyczy w zasadzie pierścieni benzenowych. Analiza statystyczna potwierdza te obserwacje wskazując dodatni wpływ na uzyskiwane powiązanie współrzędnych Z z centrami pseudoinwersji.

S-11 P-24

PRÓBA OCENY ENERGII WIĄZANIA WODOROWEGO
NA PODSTAWIE DANYCH KRYSTALOGRAFICZNYCHTeresa DZIEMBOWSKA ^{a),b)}Barbara SZCZODROWSKA ^{a)}Tadeusz Marek KRYGOWSKI ^{c)}^{a)} Wydział Rolniczy, Akademia Rolnicza,

70-430 Szczecin, ul. Słowackiego 17

^{b)} Instytut Chemii Podstawowej Politechniki Szczecińskiej,
Szczecin Al. Piastów 144^{c)} Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

02-093 Warszawa, ul. Pasteura 1

Zastosowanie wzoru interpolacyjnego¹

$$E_{HB} = E_{HB}^* \exp \{ \alpha [R_{H...B}^* - R_{HB}] \}$$

pozwała ocenić energię oddziaływań O—H...O w układach z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym (www). Uzyskane wartości dobrze korelują z innymi charakterystykami www: energią w modelu Lippincotta-Schäroedera, częstości drgań walencyjnych ν_{OH} , energią obliczoną metodą CNDO.

¹ E_{HB}^* oraz R_{HB}^* są energią i długością wiązania O—H w wodzie; α jest parametrem empirycznym.

SEKCJA XII

**PROEKOLOGICZNE DZIAŁANIA
W PRZEMYŚLE SKÓRZANYM**

SEKCJA 12

PROEKOLOGICZNE DZIAŁANIA W PRZEMYŚLE SKÓRZYNYM

Przewodniczący: doc. dr Helena GELO

Sekretarz: dr inż. Anna MATZ

Miejsce obrad sekcji: Wydział Humanistyczny Filii UW, ul. Liniarskiego 4

Czwartek 10 września 1992 roku

Sesja przedpołudniowa - przewodniczący: doc. dr inż. Czesław KRAWIECKI

10⁰⁰ - 10¹⁵ Otwarcie obrad

Referaty sekcyjne

10¹⁵ - 11⁰⁰ R- 1 H.GELO, B.FELICJANIAK, J.OPUCHOWSKI
Przemysł skórzany - zagrożenia i działania proekologiczne.

Komunikaty

11⁰⁰-11²⁰ K- 1 C.KAJA
Modyfikacja procesu garbowania chromowego w kierunku zmniejszenia ilości garbnika chromowego.

11²⁰ - 11⁴⁰ K- 2 Z.KOTECKI
Zastosowanie nowego garbnika Ti-Al-Mg umożliwiającego obniżenie lub wyeliminowanie soli chromowych w wyprawie skór.

11⁴⁰ - 12⁰⁰ K- 3 Z.KOTECKI
Zastosowanie nowego, ulegającego biodegradacji środka pomocniczego do wyprawy skór.

12⁰⁰ - 12²⁰ K- 4 B.FELICJANIAK, T.SULSKA, M.KSIĘŻNIAK
Wytrawianie skór futerkowych i standaryzacja aktywności proteolitycznej zużytych kąpiel.

12²⁰ - 12⁴⁰ K- 5 M.PERKOWSKA
Ocena wpływu garbarskich środków pomocniczych na prace biologicznej oczyszczalni ścieków garbarskich.

12⁴⁰ - 13⁰⁰ K- 6 B.WIONCZYK, H.GELO
Oznaczanie chromu w skórze, kąpielach i ściekach garbarskich.

13⁰⁰ - 13²⁰ K-7 L.KORWAJCZYK, H.GELO
Oznaczanie krzemu w skórze.

Sesja popołudniowa - przewodniczący: doc. dr Helena GELO

15 ⁰⁰ - 15 ²⁰	K- 8	C.KRAWIECKI Otrzymywanie żelatyny z odpadów skór garbowania chromowego.
15 ²⁰ - 15 ⁴⁰	K- 9	W.JOŃCZYK, K.STUDNIARSKI Hydroliza enzymatyczna odpadów skór garbowanych chromowo.
15 ⁴⁰ - 16 ⁰⁰	K-10	A.SUPERA, S.PRZYTULSKI Zagospodarowanie odpadów zawierających chrom.
16 ⁰⁰ - 16 ²⁰	K-11	J.OPUCHOWSKI, M.SZCZESIO Mieszanki kauczków termoplastycznych - nowoczesny materiał podeszwowy o właściwościach przeciwpoślizgowych.
16 ²⁰ - 16 ⁴⁰	K-12	Z.STANISŁAWSKA Właściwości frykcyjne materiałów spodowych.
16 ⁴⁰ - 17 ⁰⁰	K-13	B.WOŹNIAK Zastosowanie bezrozpuszczalnikowych klejów w przemyśle obuwniczym, możliwości i perspektywy.
17 ⁰⁰ - 17 ²⁰	K-14	L.KULIŃSKA Badania nad nowymi klejami topliwymi, ich otrzymywaniem i zastosowaniem.
17 ²⁰ - 17 ⁴⁰	K-15	A.GEBAUER, A.MATZ Metoda odzysku rozpuszczalników toksycznych, emitowanych do atmosfery w czasie procesu klejenia elementów obuwia.

S-12 R-1

PRZEMYSŁ SKÓRZANY - ZAGROŻENIA ŚRODOWISKA I DZIAŁANIA PROEKOLOGICZNE

Helena GELO, Barbara FELICJANIAK,
Jerzy OPUCHOWSKI
Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź

Przemysł skórzaný jest przemysłem silnie zanieczyszczającym środowisko - naturalne zbiorniki wodne, wody gruntowe i powietrze. Źródłem zanieczyszczeń naturalnych zbiorników wodnych są ścieki, pochodzące głównie z działów mokrego i garbowania, zawierające siarczki, różne sole nieorganiczne w tym sole chromu, związki powierzchniowo-czynne, substancje azotowe, produkty ich rozkładu itd.

Wody gruntowe i tereny, w tym również leśne, zaśmiecają odpady powstające w procesie, produkcji skór - osady na kratach i sitach, strużyny i pyły oraz osady z chemicznych i biologicznych oczyszczalni ścieków, składowane na wysypiskach.

Źródłem zanieczyszczeń powietrza są głównie rozpuszczalniki organiczne będące składnikami środków, stosowanych do powłokowego wykańczania skór oraz klejów rozpuszczalnikowych używanych podczas montażu obuwia prawie we wszystkich jego fazach. Zagrożenia dla środowiska występują również podczas produkcji podeszew do obuwia z poliuretanów i PCW.

Przemysł skórzaný chąc dalej egzystować musi włączyć się w masowy ruch ekologiczny - sprostać wielu wymaganiom. Dlatego w ośrodkach badawczych na świecie i w kraju prowadzone są intensywne prace nad zminimalizowaniem wyżej wymienionych zanieczyszczeń i zagrożeń dla środowiska naturalnego.

W przemyśle garbarskim badania skupiają się na: opracowywaniu ekoprzyjaznych technologii wyprawy skór, biotechnologii z zastosowaniem enzymów, maksymalnym ograniczeniu stosowanych środków toksycznych, eliminowaniu lub ogra-

S-12 R-1

niczaniu stosowanych środków toksycznych, eliminowaniu lub ograniczeniu zużycia garbnika chromowego, wielokrotnego wykorzystania zużytych kąpieli, ich recykulacji lub zamknięcia obiektów, mechanizacji i automatyzacji procesów, zmniejszeniu ilości odpadów i właściwym ich zagospodarowaniu, zmniejszeniu zasolenia ścieków oraz budowie dla nich chemicznych i biologicznych oczyszczalni. W zakresie biologicznego oczyszczania ścieków konieczne jest prowadzenie badań nad zagadnieniami mikrobiologiczno-enzymatycznymi, ponieważ naturalnie wyhodowany osad czynny w niewystarczającym stopniu biodegraduje zanieczyszczenia ścieków garbarskich. Konieczne jest opracowanie szczepów intensyfikujących proces oczyszczania oraz sfinalizowanie badań nad nitrifikacją i denitryfikacją związków azotowych. Są to ważne zagadnienia, ponieważ ścieki garbarskie wnoszą nie tylko duży ładunek zanieczyszczeń do środowiska, ale także zwiększają erotrofizację rzek.

W przemyśle obuwniczym badania zmierzają w kierunku opracowywania i wprowadzania klejów bezrozpuszczalnikowych - dyspersyjnych, topliwych i reaktywnych lub odzyskiwania emitowanych rozpuszczalników organicznych oraz wprowadzania i rozpowszechniania technologii bezodpadowych. Zamiast podeszew wykrawanych poleca się podeszwy formowane z mieszanek termoplastycznych, nie stwarzających przy ich przetwórstwie zagrożeń toksycznych.

S-12 K-1

MODYFIKACJA PROCESU GARBOWANIA CHROMOWEGO W KIERUNKU ZMNIEJSZANIA ILOŚCI GARBNIKA CHROMOWEGO

Cezary KAJA
Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź

Najkorzystniejszym ekonomicznie rozwiązaniem zmniejszenia obciążenia ścieków związkami chromu jest zwiększenie wyczerpania garbnika chromowego z kąpieli metodami chemicznymi.

Jako najefektywniejszy i sprawiający najmniej problemów natury technologicznej okazał się preparat oparty na heterocyklicznych pochodnych aminoalkoholi i aldehydu.

Stwierdzono, że wpływ takiego preparatu na zwiększenie wyczerpania chromu z kąpieli garbującej wynika z jego zdolności do buforowania w zakresie pH ok. 4,0. Preparat charakteryzuje się tak dużą pojemnością buforową, że zastosowanie jego w ilości 2% w stosunku do masy operacyjnej skór zapewnia utrzymanie się pH kąpieli na optymalnym dla garbowania poziomie. Wykazuje on również niewielkie właściwości kompleksowania garbnika chromowego.

Opracowano odpowiednik aplikacyjny takiego preparatu oparty na surowcach krajowych i sprawdzono go w zakładach garbarskich.

S-12 K-2

ZASTOSOWANIE NOWEGO GARBNIKA Ti-Al-Mg UMOŻLIWIAJĄCEGO OBNIŻENIE LUB WYELIMINOWANIE SOLI CHROMOWYCH W WYPRAWIE SKÓR

Zdzisław KOTECKI
Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź

Brak racjonalnych rozwiązań zagospodarowania odpadów skórzaných, szlamów i ścieków chromowych oraz ochrona środowiska wymusza poszukiwanie alternatywnych do chromowego metod garbowania.

W oparciu o krajowe surowce chemiczne opracowano w IPS garbnik mineralny Ti-Al-Mg maskowany organicznie, umożliwiający uzyskanie skór typu „wet-white”, dających się dwoić i strugać przed garbowaniem chromowym. Operacje te pozwalają na obniżenie do minimum ilości odpadów, strużyn oraz ścieków i osadów zawierających szkodliwe dla środowiska związki Cr(III).

Garbnik ten wpływa na polepszenie wyczerpania soli chromowych z kąpieli i obniża ich zużycie podczas garbowania. Umożliwia uzyskanie białych i miękkich skór futerkowych. Zastosowany w dogarbowaniu skór welurowych zapewnia krótki włos podczas szlifowania i syte, żywe wybarwienia.

S-12 K-3

ZASTOSOWANIE NOWEGO, ULEGAJĄCEGO BIODEGRADACJI ŚRODKA POMOCNICZEGO DO WYPRAWY SKÓR

Zdzisław KOTECKI
Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź

Zbadano możliwość zastosowania do procesów wyprawy skór produktu otrzymanego na drodze mikrobiologicznego utleniania hydrolizatu skrobiowego. Produkt ten, zawierający głównie glukonian sodowy jest biodegradowalny. Jego związki z jonami metali ulegają również daleko posuniętej degradacji w naturalnym środowisku.

Stwierdzono, że użyty do badań preparat ma właściwości środka zwilżającego, dyspergującego i emulgującego tłuszcze naturalne w alkalicznym zakresie pH oraz związki kompleksującego jony metali - głównie żelaza.

Zastosowany w procesach warsztatu mokrego umożliwia otrzymanie białej, gładkiej góliny, obniżenie zużycia soli amonowych podczas odwapniania skór i niedegradowalnych, niejonowych środków powierzchniowoczynnych w procesie kąpielowego odtuszczania skór, użyty w procesach barwienia daje syte i równomierne wybarwienia.

S-12 K-4

WYTRAWIANIE SKÓR FUTERKOWYCH I STANDARYZACJA AKTYWNOŚCI PROTEOLITYCZNEJ ZUŻYTYCH KĄPIELI

Barbara FELICJANIAK
Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź
Teresa SULSKA, Małgorzata KSIEŻŃIAK
Zakład Futrzarski, Kurow

Opracowano metodę wytrawiania skór futerkowych, eliminującą zagrożenie obłuznienia okrywy włosowej i zmniejszającą koszt procesu poprzez 10-krotne wykorzystanie zużytych kąpiele enzymatycznych.

Opracowana metoda spełnia wszystkie wymagania w warunkach przemysłowych. Proces wytrawiania prowadzony jest w kąpeli piklującej o pH 2,5-3,0 z użyciem Kwaśnych Proteinaz produkcji krajowej lub Bułgarskiej. Zużyte kąpiele są 10-krotnie wykorzystywane po uprzedniej analitycznej standaryzacji aktywności proteolitycznej. Analizę aktywności wykonuje się po uzupełnieniu kąpeli wodą. Ilość preparatu enzymatycznego, niezbędną do zasilenia zużytych kąpeli oblicza się z różnicy aktywności kąpeli świeżej i zużytej.

Stosowanie metody korzystnie wpływa na jakość skór i wzrost wydajności powierzchniowej oraz zmniejszenie zużycia HCOOH i wody w porównaniu z tradycyjnym piklowaniem.

Metoda wytrawiania skór futerkowych została opatentowana i wdrożona w Zakładzie Futrzarskim w Kurowie. Część analityczna metody może znaleźć zastosowanie w biotechnologiach garbarskich.

S-12 K-5

OCENA WPŁYWU GARBARSKICH ŚRODKÓW POMOCNICZYCH NA PRACĘ BIOLOGICZNEJ OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW GARBARSKICH

Małgorzata PERKOWSKA
Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź

Wykonano badania dotyczące oceny wpływu stosowanych w technologii garbarskiej środków na biologiczne oczyszczanie ścieków. Jednoznaczna i szybka ocena jest jednak niezmiernie trudna ze względu na brak jednolitej metodyki badań jak i na fakt kumulacji zanieczyszczeń w osadzie czynnym i wystąpienie niekorzystnych zjawisk po upływie czasu.

W związku z tym ocenę prowadzono w oparciu o analizę ścieków surowych, zawierających oceniane środki oraz przebieg procesu biologicznego oczyszczania tych ścieków w laboratoryjnych komorach z osadem czynnym.

W ściekach surowych oznaczono ChZT i BZT₅, co pozwoliło na określenie korelacji tych wskaźników. Ustalono również przebieg reakcji BZT w ciągu 20 dni. W trakcie laboratoryjnego oczyszczania ścieków badano stopień oczyszczania ścieków, oraz oceniano osad czynny.

Wykonano również prace dotyczące zastosowania pomiaru aktywności dehydrogenaz osadu czynnego (test TIC) do kontroli pracy oczyszczalni i określenia wpływu zmian składu ścieków na aktywność osadu.

S-12 K-6

OZNACZANIE CHROMU W SKÓRZE, KĄPIELACH I ŚCIEKACH GARBARSKICH

Barbara WIOŃCZYK, Helena GELO
Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź

Wykonano badania mające na celu: zmodyfikowanie, zalecanej przez polską normę, metody jodometrycznej oznaczania chromu w skórach oraz zaadaptowanie metody spektrofotometrycznej z 1,5 - dwufenylokarbazydem do oznaczania małych ilości chromu w skórze (<0,5%), kąpielach i ściekach garbarskich.

W zmodyfikowanej metodzie jodometrycznej zróżnicowano masę próbki skóry pobieranej do oznaczania w zależności od przewidywanej zawartości chromu, zmieniono warunki roztrawiania próbek skór i wyeliminowano wpływ żelaza na wyniki oznaczania chromu.

W zaadaptowanej metodzie spektrofotometrycznej ustalono optymalny sposób przygotowania krzywej wzorcowej i roztrawiania próbek skór oraz wytypowano najlepszy środek do utleniania chromu.

Obydwoma metodami wykonano badania porównawcze oznaczania chromu w skórach.

Stwierdzono, że powyższe metody oznaczania chromu w skórach, kąpielach i ściekach garbarskich charakteryzują się dobrą dokładnością i precyzją.

S-12 K-7

OZNACZANIA KRZEMU W SKÓRZE

Lucyna KOROWAJCZYK, Helena GELO
Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź

Wykonano badania mające na celu zaadaptowanie, opisanej w normie międzynarodowej, metody spektrofotometrycznej oznaczania krzemu w skórze, której zasada polega na pomiarze absorpcji utworzonego błękitu krzemomolibdenowego przy długości fali 630 nm.

Stwierdzono, że nie jest możliwe oznaczenie krzemu według opisanego w tej normie sposobu postępowania.

Na podstawie badań ustalono, że krzem można oznaczyć dopiero wtedy, gdy zmniejszy się około 10-krotnie ilość dodawanego molibdenianu amonowego i chlorku cynawego oraz zastosuje roztwór stabilizujący pH.

Ustalono także optymalne warunki roztwarzania próbek skóry.

Stwierdzono, że zmodyfikowaną metodą można oznaczać krzem w skórach z dobrą dokładnością i precyzją.

S-12 K-8

OTRZYMYWANIE ŻELATYNY Z ODPADÓW SKÓR
GARBOWANIA CHROMOWEGO

Czesław KRAWIECKI
Politechnika Łódzka-Instytut Polimerów

Racjonalne wykorzystanie odpadów skór chromowych stanowiących poważne zagrożenie ekologiczne pozostaje wciąż problemem nierozwiązanym. Podjęto próby otrzymywania żelatyny technicznej z odpadów (strużyn) skór chromowych. Opracowano metodę odgarbowania strużyn, kontrolowanej alkalicznej hydrolizy i wytapiania żelatyny.

Wydajność otrzymywania żelatyny sięga 50% zawartości białka w strużynach i zależy od kilku czynników, takich jak ilość, czas działania NaOH, temperatura procesu, sposób neutralizacji oraz warunki płukania odpadów. Opracowano na podstawie eksperymentu czynnikowego modele matematyczne określające wydajność uzyskiwanej żelatyny oraz jej czystość. Modele te uwzględniają czynniki praktycznie wpływające na badany proces. Otrzymywane żelatyny w pełni odpowiadają wymaganiom przewidzianym normą dla żelatyn technicznych. Otrzymywanie wartościowej żelatyny z odpadów skór chromowych jest w pełni możliwe. Pozostają jednak do rozwiązania poważne problemy natury technicznej i technologicznej.

S-12 K-9

HYDROLIZA ENZYMATYCZNA ODPADÓW SKÓR
GARBOWANYCH CHROMOWO

Włodzimierz JONCZYK, Kazimierz STUDNIARSKI
Zakład Technologii Skóry
Instytut Polimerów Politechniki Łódzkiej

Proces enzymatycznej hydrolizy białka znajduje coraz częściej zastosowanie w utylizacji odpadów skór garbowania chromowego.

W prezentowanej pracy określono wpływ rodzaju preparatu enzymatycznego jego stężenia oraz alkaliczności środowiska, na względną aktywność enzymów protelitycznych w stosunku do odpowiednio przygotowanych strużyn skór. W eksperymentach wykorzystano pięć rodzajów komercyjnych preparatów enzymatycznych; tj. proteazę trzustkową, dwie alkaliczne proteazy typu Carlsber, bakteryjną, alkaliczną proteazę do wytrawienia skór, oraz proteazę stabilną w środowisku o bardzo wysokiej alkaliczności. Względna szybkość hydrolizy strużyn odniesioną do szybkości hydrolizy białka modelowego - kazeiny, określono metodą pH-stat.

Stwierdzono znaczne zróżnicowanie szybkości reakcji hydrolizy wiązań peptydowych substratu, tj. traktowanych alkaliami strużyn, w zależności od zastosowanego preparatu. Największą efektywność działania hydrolitycznego wykazała alkaliczna proteaza stabilna w b.wysokim pH. Dla tego enzymu określono wpływ zmian pH reakcji na szybkość procesu hydrolizy.

Na podstawie eksperymentów wykonanych przy różnych stężeniach preparatu, stwierdzono, że hydroliza enzymatyczna w takim układzie technologicznym przebiega w/g typowego modelu hydrolizy enzymatycznej w układzie heterogenicznym: rozpuszczalny enzym - nierozpuszczalny substrat.

S-12 K-10

ZAGOSPODAROWANIE ODPADÓW
ZAWIERAJĄCYCH CHROM

Anna SUPERA, Stanisław PRZYTUŁSKI
Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź

Przemysł skórzaný dysponuje znaczną ilością odpadów garbowanych, które dotychczas nie znalazły całkowitego wykorzystania.

Przedstawione zostaną wyniki prac badawczych prowadzonych w Instytucie nad możliwościami zagospodarowania odpadów zawierających związki chromu, takich jak:

- strużyny do otrzymywania kleju, środków pomocniczych, płyt izolacyjnych
- odpady z krat i sit przed oczyszczalnią do przygotowania mieszanek nawozowych
- zużyte brzezki chromowe.

Ochrona środowiska wymaga kontynuacji prac nad wykorzystaniem odpadów z przemysłu skórzanego.

S-12 K-11**MIESZANKI KAUCZUKÓW TERMOPLASTYCZNYCH
- NOWOCZESNY MATERIAŁ PODESZWOWY
O WŁAŚCIWOŚCIACH PRZECIWOŚLIZGOWYCH**

Jerzy OPUCHOWSKI, Mirosław SZCZESIO
Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź

Mieszanki kauczuków termoplastycznych w coraz większym stopniu znajdują zastosowanie jako materiał podeszwy w przemyśle obuwniczym. Na świecie ich udział przekracza już 20%. Eliminują one dotychczas stosowane materiały, jak skórę, gumę, plastyfikaty PCW.

Wynika to z możliwości zastosowania wysokowydajnej, bezodpadowej technologii przetwórstwa wtryskowego, możliwości zmniejszenia zagrożeń dla środowiska napotykanymi przy stosowaniu np. poliuretanów i PCW. Bardzo cenne są walory użytkowe tego materiału, wysoka odporność na wielokrotne zginanie (zwłaszcza w temperaturach ujemnych), wysoka elastyczność, a przede wszystkim mała skłonność do poślizgu. Mieszanki kauczuków termoplastycznych są stosowane na podeszwy, wierzchniki obcasowe, zakładki, skorupy narciarskiego obuwia zjazdowego, wierzchy obuwia całotworzywowego.

W Instytucie Przemysłu Skórzanego opracowano szereg oryginalnych technologii produkcji i przetwórstwa tego typu mieszanek, na wierzchniki obcasowe, podeszwy o strukturze porowatej, mieszanek przeznaczonych do przetwórstwa technologią bezpośredniego wtrysku, mieszanek na wierzchy obuwia całotworzywowego.

S-12 K-13**ZASTOSOWANIE BEZROZPUSZCZALNIKOWYCH
KLEJÓW W PRZEMYŚLE OBUWNICZYM,
MOŻLIWOŚCI I PERSPEKTYWY**

Bogusław WOŹNIAK
Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź

Do produkcji obuwia stosowane są obecnie kleje rozpuszczalnikowe. Ze względu na ich szkodliwość dla środowiska, palność i wybuchowość są one zastępowane przez kleje bezrozpuszczalnikowe, reaktywne, topliwe i dyspersyjne PU.

Wykonano badania dotyczące zastosowania wyżej wymienionych klejów bezrozpuszczalnikowych i stwierdzono, że z uwagi na prostą technologię stosowania najbardziej przydatne dla przemysłu obuwniczego są kleje dyspersyjne.

Oceniono jakość obuwia wykonanego przy ich użyciu sprawdzając ją zarówno w warunkach laboratoryjnych jak i podczas próbnego użytkowania.

S-12 K-12**WŁAŚCIWOŚCI FRAKCYJNE MATERIAŁÓW
SPODOWYCH**

Zofia STANISŁAWSKA
Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź

Wiele nieszczęśliwych wypadków, powodujących wymierne straty społeczne i ekonomiczne, następuje wskutek poślizgnięć użytkowników obuwia, zwłaszcza na podłożach mokrych, zaolejonych i oblodzonych.

Istnieje możliwość zmniejszenia istniejącego zagrożenia dla pieszych przez dobór na spody obuwia materiałów o odpowiednich właściwościach tarcia.

Oznaczono współczynnik tarcia kinetycznego, metodą zalecaną przez normę międzynarodową, dla podstawowych rodzajów krajowych materiałów spodowych na podłożu wzorcowym suchym, zwilżonym, zaolejonym oraz oblodzonym. Podano propozycje wskaźników dla obuwia ochronnego zabezpieczającego przed poślizgiem.

Zbadano wpływ składu chemicznego, właściwości fizycznych i mechanicznych materiału na jego właściwości adhezyjne i histerezyjne decydujące o wartości współczynnika tarcia kinetycznego. Przedstawiano zalecenia dotyczące rodzaju urządzeń spódów wpływających na poprawę ich przyczepności do szczególnie niebezpiecznych podłoży.

S-12 K-14**BADANIA NAD NOWYMI KLEJAMI TOPLIWYMI, ICH
OTRZYMYWANIEM I ZASTOSOWANIEM**

Irena KULIŃSKA
Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź

Wykonano badania nad syntezą, modyfikacją i technologią stosowania klejów topliwych otrzymywanych z kopoliamidów.

Stwierdzono, że odpowiednio dobierając surowce i parametry reakcji można otrzymać kopoliamidy o zadawalających właściwościach wytrzymałościowych. Podstawową trudnością jest natomiast uzyskanie odpowiednio krótkiego czasu wiązania. Właściwość tę można poprawić wprowadzając odpowiednie środki modyfikujące.

S-12 K-15

**METODA ODZYSKU ROZPUSSZCZALNIKÓW
TOKSYCZNYCH, EMITOWANYCH DO ATMOSFERY
W CZASIE PROCESU KLEJENIA ELEMENTÓW
OBUWIA**

Adam GEBAUER, Anna MATZ
Instytut Przemysłu Skózanego, Łódź

Opracowano metodę odzysku i unieszkodliwiania rozpuszczalników toksycznych emitowanych do atmosfery podczas klejenia elementów obuwia, w zakładach obuwia w Starogardzie Gdańskim.

Na podstawie badań kinetyk adsorpcji i desorpcji dla 11 różnych adsorbatów i rozpuszczalników znajdujących się w klejach wytypowano jako optymalne adsorbenty - węgiel aktywny Carboferrozel 02/0,75, żel SKM i zeolity 13XP i NaY.

Do pochłaniania rozpuszczalników na skalę 1/4 techniczną zaadoptowano adsorber węglowy, typ 50 p, produkcji Fabryki Maszyn Pralniczych w Kielcach. Za pomocą tego urządzenia odzyskiwano około 40% emitowanych do powietrza rozpuszczalników, które mogły być ponownie użyte do rozcieńczania klejów lub odsprzedawane. Nie licząc kosztów inwestycyjnych, koszty odzyskania 1 kg rozpuszczalników równały się kosztowi 5 kg pary grzejnej.

Oprócz wymiernych korzyści finansowych zastosowanie adsorbentu pozwoliło na obniżenie skażenia środowiska naturalnego rozpuszczalnikami.

Alfabetyczny spis uczestników Zjazdu (według stanu z dnia 14 sierpnia 1992 roku)

1. Achmatowicz Osman	Inst. Farm. Warszawa	s3:R3, K1
2. Adamski Zbigniew	Polit. Wrocławska	s6:P73
3. Andrzejewska Ewa	Polit. Poznańska	s10:K9, P26, P27
4. Andrzejewski Maciej		s10:K9, P27
5. Anielak Piotr	Polit. Łódzka	s2:P54
6. Anioł Mirosław	AR Wrocław	s3:P31
7. Antoszczyszyn Miłka	Polit. Szczecińska	s1:P40; s2:P18; s3:P44, P45; s9:K11, P13
8. Anulewicz Romana	UW Warszawa	s11:P15, P17, P18
9. Badek Bogumiła	WSP Kielce	s7:K2-P2
10. Banaś Bogdan	Uniw. Wrocławski	s3:P35
11. Baranowska Bożena	ICHP Warszawa	s3:P23
12. Baranowska Irena	Polit. Śląska	s1:K9, P11, P36, s6:P23
13. Baranowski Andrzej	AM Warszawa	s4:K26
14. Baranowski Bogdan	ICHP Warszawa	
15. Baranowski Ryszard	Polit. Śląska	s1:P11, P36
16. Barański Andrzej	Polit. Krakowska	s1:P85
17. Barański Andrzej	Saskatoon, Canada	s6:R6, K11, P9
18. Barth Marek	Polit. Śląska	s6:P27, P28
19. Bartkowski Ryszard	LZPS „WEL” Lidzbark	s12
20. Bartnicka Halina	UG Gdańsk	s2:P42, P43
21. Bartoszek Krzysztof	„Polfa” Jelenia Góra	
22. Baśński Włodzimierz	AM Łódź	s3:K8
23. Baśko Małgorzata	CBMiM Łódź	s10:P1
24. Batorowicz Anna	Polit. Krakowska	s1:K6
25. Bąk Tomasz	WSP Kielce	s7:K2-P2
26. Bąkowski Wojciech	Śląska AM	s2:K13
27. Beck Ireneusz		
28. Beczkowicz Hanna	Inst. Farm. Warszawa	s4
29. Bednarkiewicz Ewa	FUW Białystok	s1:P78
30. Bednorz Joachim	Polit. Śląska	s8:K1
31. Bekierz Gerard	ICSO „Blachownia”	s2:P48, P49; s9:P4, P9
32. Bergandy Włodzisława	WAM Poznań	s8:R4
33. Bezak-Mazur Elżbieta	WSP Kielce	s1:P19, P86
34. Białłozór Swietlana	Polit. Gdańska	s6:P14, P19
35. Bieliński Jerzy	Polit. Warszawska	s6:P55, P56
36. Bielowski Piotr		s9
37. Bikales Norbert M.	Washington, DC, USA	Ref.Plen. 1
38. Bilewicz Renata	UW Warszawa	s6:P67
39. Blus Kazimierz	Polit. Łódzka	s9:P2
40. Błaszczak Krzysztof	WAM Poznań	s3:P28, P29
41. Błaszczak Tadeusz	Uniw. Łódzki	s6:P44, P50
42. Błażkiewicz Tomasz	AM Wrocław	s1:K4
43. Boczoń Władysław	UAM Poznań	s3:P6, P7, P8
44. Bodalski Ryszard	Polit. Łódzka	Ref.Plen. 3
45. Bojanowska Irena	UG Gdańsk	s2:P41, P42
46. Boksa Jan	Inst.Farmak.PAN Kraków	s4:K4
47. Bolewski Leszek	UAM Poznań	s1:P47
48. Bołtryk Jolanta	AM Białystok	s4:K11
49. Borawska Maria	AM Białystok	s2:P38, P39, P61
50. Borkowski Andrzej	UG Gdańsk	s2:P20; s5:K12, K13, K14, K15
51. Bortel Edgar	UJ Kraków	s2:K10; s10P:P12
52. Boruszczak Zygmunt	Polit. Łódzka	S9:P3
53. Boryski Jerzy	IchB PAN Poznań	s4:K15
54. Bratek-Wiewiórowska Maria	IchB PAN Poznań	
55. Brózda Danuta	UAM Poznań	s3:P11
56. Brukwicki Tadeusz	UAM Poznań	s3:P15, P16
57. Brzozowska Bożena	FUM Białystok	s4:P14
58. Brzozowski Zbigniew	Polit. Rzeszowska	s2:R2, R3; s10:R5, K3, P14, P15, P21
59. Budniok Antoni	Uniw. Śląski	s6:K1, K10, P29, P30
60. Budzisz Elżbieta	AM Łódź	s4:K17
61. Bugaj Jolanta		s5:P6, P7
62. Buhl Franciszek	Uniw. Śląski	s1:R2, P14, P15, P23, P24
63. Bujonek Bożena	Polit. Rzeszowska	s1:P64
64. Bukowski Krzysztof	INCO-VERITAS Warszawa	
65. Burewicz Andrzej	UAM Poznań	s1:P49; s8:P12, P13
66. Byczkowska Zofia	Polit. Rzeszowska	s6:P52, 54
67. Cedzyńska Krystyna	Polit. Łódzka	s6:s9

68. Celejewski Jerzy	„Blachownia” Kędzierzyn-Koźle	s9:P4, P5
69. Celewicz Lech	UAM Poznań	s3:K5, P1, P2, P3, P4
70. Chachulski Bogdan	Polit. Gdańska	s1:P18; s6:P15
71. Chilmonczyk Zdzisław	Inst.Farm. Warszawa	s4:P7, P9, P10
72. Chłopicka Joanna	AM Kraków	s2:P50
73. Chmiel Jerzy	UMCS Lublin	s6:P35
74. Chmielarz Barbara	ICHP Warszawa	s5:P2, P28
75. Chmielewski Andrzej		
76. Chmielewski Tomasz		
77. Chromiak Edward	ICSO „Blachownia”	s1:K5
78. Chruszcz Maksymilian		s7
79. Chudzik Wiesław	AG-H Kraków	s2:K4
80. Ciba Jerzy	Polit. Śląska	s1:K22
81. Ciesielska Ewa	AM Łódź	s5:K17
82. Ciesielski Arkadiusz	UW Warszawa	s11:P15, P16, P20
83. Ciesielski Witold	Uniw. Łódzki	
84. Cieszyńska Ewa	FUM Białystok	s6:K12
85. Cieślak-Golonka Maria	Polit. Wrocławska	s4:P19
86. Ciszewski Krzysztof	UAM Poznań	s3:P1, P4
87. Ciszewska Małgorzata	UW Warszawa	s6:P63, P64
88. Ciupa Robert	Polit. Białostocka	s2:P32
89. Cybulski Jacek	Inst.Farm. Warszawa	s4:P7, P9, P10
90. Cybulski Zygmunt	AT-R Bydgoszcz	
91. Cyfert Maria	Uniw. Wrocławski	s1:P71, P72, P73
92. Cyganek Marta	Śląska AM	s2:P36
93. Cyrankowska Maria	CLAiO Poznań	s6:P10; s9:P58
94. Czaja Krystyna	WSP Opole	s10:K6, P2, P4
95. Czajkowski Wojciech	Polit. Łódzka	s9:P1
96. Czakis-Sulikowska Danuta	Polit.Łódzka	s1:P60
97. Czerepko Irena	FUW Białystok	s6:P3; s8:P16
98. Czerpak Romuald	FUM Białystok	s5:P3
99. Czerwiński Wojciech	UMK Toruń	s6
100. Czocharalska Barbara	UW Warszawa	s6:R4
101. Czogała Jan	Śląska AM	s2:P9, P10
102. Czuba Zenon	Śląska AM	s4:K13, K14
103. Czupryński Bogusław	IBPRS Bydgoszcz	s9:P50; s10:P13
104. Cwik Ryszard	ZAzot „Kędzierzyn”	s9:P30
105. Damaskin B.B.	Moskwa, Rosja	s6:R7
106. Daniewska Irena	Polit. Warszawska	s10:K10
107. Darkowski Andrzej	Polit. Warszawska	s6:P76; s9:P52
108. Dąbek Lidia	WSP Kielce	s7:K15-P15
109. De Vries Arjen B.	Holandia	s8:K3
110. Deka Mirosława	Uniw. Łódzki	s6
111. Dębska-Horecka Antonina	Polit. Śląska	s1:P4, P5
112. Dębski Jakub	ZAzotowe „Kędzierzyn”	s4:P15; s9:P30
113. Dmochowska-Gładysz Jadwiga	AR Wrocław	s4:P16
114. Dobosz Cezary	Śląska AM	s2:P6
115. Dobrowolska Katarzyna	UW Warszawa	s6:P65
116. Dobrucki Kazimierz	„POLFA” Jelenia Góra	
117. Dobryszewski Jerzy	CLAiO Poznań	s6:P10; s9:P57
118. Dobrzyniecka Regina	Polit. Szczecińska	s7:K1-P1
119. Domka Florian	UAM Poznań	s2:P24; s9:P51
120. Donten Mikołaj	UW Warszawa	s6:P64
121. Downarowicz Janusz	CLAiO Poznań	s2:K6
122. Damiński Marcin	WAM Łódź	s4:K30
123. Dryś Andrzej	AM Wrocław	s2:K3
124. Dubis Alina	FUW Białystok	s3:P32
125. Dubis Eligiusz	FUW Białystok	s3:P14
126. Duda Andrzej	CBMiM PAN Łódź	s10
127. Duda Jan	Polit. Łódzka	s1
128. Dudek Krystyna	Polit. Krakowska	s2:P30, P51
129. Dudkowicz Alina	Polit. Śląska	s2:P45; s6:P24, P25; s9:P42
130. Duliban Jerzy	Polit. Rzeszowska	s1:P67
131. Dunin-Borkowska Zofia	ICHP Warszawa	s6:P58
132. Dworniczak Mirosław	UAM Poznań	s4:K28
133. Dyla Piotr	PAN Gliwice	s9:R7, P27
134. Dylewski Rafał	Polit. Śląska	s6:K2
135. Działa Gabriela	ICHP Warszawa	s5:P1
136. Dziembowska Teresa	Polit. Szczecińska	

137. Dzierzbicka Krystyna	Polit. Gdańska	s4:K14
138. Dziewięcki Zygmunt	WSP Kielce	s9:P20, P21, P22, P23, P43
139. Dzik Rafał	Polit. Śląska	s6:K4
140. Eksanow Kamil	Inst.Farm. Warszawa	s3:P37
141. Elbanowski Marian	UAM Poznań	s3:P19
142. Falkiewicz Danuta	FUW Białystok	s6:P1, P2
143. Falkowski Cezariusz	Polit. Gdańska	s10:P17
144. Farbiszewski Ryszard	AM Białystok	s5:R2
145. Feist Władysław	IchPW Zabrze	s2:P4
146. Felicianiak Barbara	IPS Łódź	s12:R1, K4
147. Figaszewski Zbigniew	FUW Białystok	s6:P1, P2, P3, P5, P6, P8
148. Filipiak Kazimierz	Polit. Łódzka	s6
149. Firóg Tadeusz	Polit. Warszawska	s2:R2, R3; s10:P15
150. Fleszar Bolesław	Polit. Rzeszowska	s6:P52
151. Florjańczyk Zbigniew	Polit. Warszawska	s9:K6; s10:P7
152. Frankowski Adam	FUW Białystok	s6:P3
153. Frąckiewicz Elżbieta	Inst. Farm. Warszawa	s4:P3
154. Frąckowiak Elżbieta	Polit. Poznańska	s6:P51
155. Frączak Andrzej Marek	Polit. Szczecińska	s8:K2
156. Frej Halina	WSP Częstochowa	s6:P12
157. Gabryszewski Mieczysław	WSP Kielce	s1:P48
158. Gaca Jerzy	ATR Bydgoszcz	s9:P9
159. Gajewski Jan	Prorektor UW d/s Filii w Białymstoku	
160. Galska -Krajewska Anna	UW Warszawa	s8:R10, P5, P6
161. Galus Zbigniew	Prezes PTCh	
162. Gampe Teresa	Polit. Gdańska	s6:P16
163. Ganicz Tomasz	CBM PAN Łódź	s10:P10
164. Garbarczyk Józef	Polit. Poznańska	s11:R2
165. Gawinecki Ryszard	WSP Kielce	s7:K2-P2
166. Gelo Helena	IPS Łódź	s12:R1, K6, K7
167. Glice Magdalena	Inst.Farm. Warszawa	s4:P3, P4, P5
168. Głowiński Stanisław	AM Białystok	s5:P3, P4
169. Godlewska Beata	FUW Białystok	s1:K11
170. Gogolin Romuald	ATR Bydgoszcz	s9:P8
171. Golankiewicz Bożenna	IchB PAN Poznań	s4:K7, K15
172. Goliński Bohdan	Polit. Łódzka	s11:R5
173. Gonet Maciej	Polit. Śląska	s6:K3, P26
174. Gorączko Andrzej		
175. Gorbziel Adam	BPPS Kraków	s12
176. Gorzkowska Irena	Polit. Warszawska	s1:P74, P75, P87
177. Gostański Krzysztof	Polit. Gdańska	s10:P16
178. Górecka Ewa	PIG Warszawa	s1:P31
179. Górecki Mieczysław	AM Poznań	s5:P6, P7
180. Górski Ludwik	Polit. Krakowska	s1:K6, P30
181. Grabowski Roman	Polit. Łódzka	s6:P39
182. Grabowski Sławomir	FUW Białystok	s11: P22, P23
183. Grajek Henryk	WAT Warszawa	s2:P58
184. Gregorowicz Zbigniew	Polit. Śląska	s9:R4
185. Grobelny Romuald	Uniw. Wrocławski	s3:P35
186. Gronowska Janina	UMK Toruń	s4:K10
187. Grossman Andrzej	Polit. Śląska	s1:P10
188. Grotowska Monika	Polit. Wrocławski	s6:P72
189. Grudniewska Alina	FUW Białystok	s4:K32
190. Gruszkowski Aleksander	BPPS Kraków	s12
191. Gryc Walentyna	FUW Białystok	s8
192. Grygorczuk Elżbieta	Polit. Białostocka	s2:K9
193. Grynkiewicz Grzegorz	Inst. Farm. Warszawa	s4:K1
194. Grzędziak Andrzej	Uniw. Łódzki	s6:P45, P46, P47
195. Grzybek Teresa	AG-H Kraków	s2:R5
196. Gulińska Hanna	UAM Poznań	s8:P12, P13
197. Hawlicka Ewa	Polit. Łódzka	s6:P39
198. Heneczowska Cecylia	Polit. Rzeszowska	s1:P65
199. Heneczowski Maciej	Polit. Rzeszowska	s10:P5
200. Hladoń Teresa	AM Poznań	s5:P8, P9
201. Hnatejko Zbigniew	UAM Poznań	
202. Hnatyszak Krystyna	PIG Warszawa	s1:P33, P34
203. Hodorowicz Ewa	UJ Kraków	s11
204. Hodorowicz Stanisław	UJ Kraków	s11:R4, P7, P8, P10
205. Holda Stanisław	AG-H Kraków	s2:K18

206. Horyl Lubomir	ZAzot „Kędzierzyn”	s4:P15
207. Hrynaszkiewicz Tomasz	Polit. Białostocka	s1:P2; s2:P15; s6:P4
208. Hubert Jerzy	Inst.Fiz. Jądrowej Kraków	s7
209. Huppenthal Lesław	UMK Toruń	s10:P33
210. Ignaczak Maksymilian	Uniw. Łódzki	s1:P13; s6:P47, P48, P49
211. Ingier-Stocka Ewa	Polit. Wrocławska	s1:P79
212. Izbicka Joanna	Polit. Szczecińska	s10:K13, P30
213. Izydoreczek Jan	Polit. Śląska	s1:P82
214. Jagiełło-Puczką Wanda	Polit. Częstochowska	s1:K12
215. Jakubiak Julita	UJ Kraków	s7:K8-P8
216. Janik Jerzy	IFJ Kraków	s7
217. Janikowa Janina	UJ Kraków	s7
218. Janiuk Ryszard	UMCS Lublin	s8
219. Jankiewicz Barbara	Polit. Łódzka	s6:P42
220. Jankowska-Wasiak Krystyna	UAM Poznań	
221. Jankowski Aleksander	UAM Poznań	s3:P12; s5:P10
222. Janoszka Beata	Śląska AM	s2:K13
223. Jarecka Tatiana		s7:K12-P12
224. Jarosiński Andrzej	Polit. Krakowska	s9:K12, P31
225. Jarosz Sławomir	ICHO Warszawa	s3:R8
226. Jarząbek Grażyna	ICHF Warszawa	s6:P59
227. Jarzębska-Kowalczyk Maria	Polit. Lubelska	s2:P2
228. Jaskólski Mariusz	UAM Poznań	s11:R1
229. Jaworski Józef	KZG Kraków	s12
230. Jerzykiewicz Lucjan	Polit. Szczecińska	s3:P42
231. Jerzykiewicz Wojciech	ICSO „Blachownia”	s2:P62; s3:P48; s5:P11
232. Jędrzejczak Renata	Inst.Biotech. Warszawa	s1:P12
233. Jodkowski Jerzy	AM Wrocław	s2:K1
234. John Ewa	Uniw. Śląski	s1:P55, P56
235. Jończyk Włodzimierz	Polit. Łódzka	s12:K9
236. Kabzińska Krystyna	PTCh Warszawa	Ref. Ogólny 7
237. Kaczmarek Edward	UG Gdańsk	s8:K5, P9
238. Kaczmarek Małgorzata	UAM Poznań	
239. Kaja Cezary	IPS Łódź	s12:K1
240. Kakowski Andrzej	LO Hajnówka	s8
241. Kalembski Jan	Polit. Rzeszowska	s1:P62, P63, P66
242. Kaliciński Andrzej	Rektor AM w Białymstoku	
243. Kalinowska-Mróż Maria		s8
244. Kalinowski Sławomir	FUW Białystok	s6:P5
245. Kalisz Małgorzata	LZPS „WEL” Lidzbark	s12
246. Kamińska-Piotrowicz Ewa	Polit. Gdańska	s6:P17
247. Kania Włodzimierz	UAM Poznań	s9:P15
248. Kaniewski Jacek	AE Kraków	s2:P37; s5:P12
249. Kapko Jerzy	Polit. Krakowska	s9:R2
250. Karczewska-Belczowska Barbara		s1;s5
251. Karczewski Jan	AM Białystok	s5
252. Kardasz Krystyna	Polit. Warszawska	s2:P11; s3:P25
253. Karpiński Wiesław	UW Warszawa	s8:K13
254. Karpiuk Mariusz	UW Warszawa	s1
255. Kazimierzuk Zygmunt	UW Warszawa	s3:R5
256. Kaźmierczak Danuta	Uniw. Łódzki	s6:P44, P50
257. Kaźmierczak Marek	Polit. Łódzka	s2:P55
258. Kęczkowska Beata	WSP Kielce	s7:K10-P10
259. Khamis Ali Found	AM Białystok	s5:P14, P15
260. Kiełczewski Marek	AR Poznań	s2:P5
261. Kisielow Włodzimierz	PAN Gliwice	s9:R7, P27
262. Kleszczewska Ewa	FUW Białystok	s5:P21
263. Klimkiewicz Roman	INTiBS Wrocław	s2:P63
264. Klinik Jerzy	AG-H Kraków	s2
265. Kliš Jan	WSP Częstochowa	s6:P13
266. Kloc Zofia	UMCS Lublin	s8:P14
267. Kluczkowski Marek	Polit. Gdańska	s6:P18
268. Kluz Zofia	UJ Kraków	s8:P10, P11
269. Kłopotek Beata	ICHF Warszawa	s2:K11; s9:P7
270. Kłos Dariusz	UMK Toruń	s9:P38
271. Kochanowski Andrzej	UJ Kraków	s2:K10
272. Kociolek-Balawejder Elżbieta	AE Wrocław	s9:R6, P10
273. Koczorowski Zbigniew	UW Warszawa	s6:R1, P68, P70
274. Kojto Anatol	FUW Białystok	s1:P17, P22

275. Kokot Zenon	AM Poznań	s5:K7, P16
276. Kolka Stefania	Uniw. Gdański	
277. Kołodziej Izabela	UW Warszawa	s3:P9
278. Kołodziej Barbara	Polit. Wrocławska	s6:P73
279. Koneczny Henryk	UMK Toruń	s9:P12
280. Konieczka Piotr	Polit. Gdańska	s1:P48
281. Kopacz Maria	Polit. Rzeszowska	s1:K20
282. Kopacz Stanisław	Polit. Rzeszowska	s1:P62, P63
283. Kopczyk Maciej	CLAiO Poznań	
284. Koperkiewicz Anita Teresa	WSI Radom	s10:P20
285. Korabik Maria	Uniw. Wrocławski	s4:K5
286. Koralewicz Maria	Uniw. Wrocławski	
287. Korczyński Adam	Polit. Śląska	s5:P17; s6:K1, K4, P24, P25, P26, P28
288. Korczyński Andrzej	Polit. Łódzka	s2:K5
289. Kordiuś Mieczysław	ICH PW Zabrze	s2:K14, K15
290. Korolczuk Mieczysław	UMCS Lublin	s1:P8; s2:P56; s6:P36
291. Korowajczyk Lucyna	IPS Łódź	s12:K7
292. Kosińska Krystyna	IPS Łódź	s12
293. Kosmacińska Bożena	ICH P Warszawa	s1:P45, P46; s5:P28
294. Kostka Krzysztof	AM Łódź	s4:K17
295. Kosturkiewicz Zofia	UAM Poznań	
296. Kostecki Henryk	AR-T Olsztyn	s1:K23; s3:P24
297. Kościelny Jacek	Polit. Warszawska	s1:P76, P88, P89
298. Kot Agata	Polit. Gdańska	s2:P12
299. Kotecki Zdzisław	IPS Łódź	s12:K2, K3
300. Kotlarski Leszek	UMK Toruń	s9:P12
301. Kowalski Jan	Polit. Rzeszowska	s6:P53, P54
302. Kozak Bożena	Wyd. „Sprint” Siedlce	
303. Koział Krzysztof	Polit. Śląska	s6:K5
304. Kozioł Beata	UAM Poznań	s3:P6, P7
305. Kozłowski Jan	FUW Białystok	s6:P4
306. Koźbiał Bogna	Uniw. Śląski	s4:K23; s8:P1, P2; s9:P11
307. Koźlak Wiesław	Polit. Warszawska	s2:K22, K23, P57
308. Krawczyk Jan	Inst.Fiz. Jądrowej Kraków	s7
309. Krawczyk Krzysztof	Polit. Warszawska	s2:P17
310. Krawiecki Czesław	Polit. Łódzka	s12:K8
311. Kreiner Krystyna	AG-H Kraków	s2:K17, P3
312. Kreja Ludwik	UMK Toruń	s6
313. Krogulec Tadeusz	FUW Białystok	s6:P4, P7
314. Krop Jadwiga	Polit. Śląska	s9:P44
315. Kropiwnicki Jerzy	Prezes SITPCh	
316. Król Anna	WSP Kielce	s1:K18
317. Krupa Jolanta Małgorzata	Polit. Warszawska	
318. Kruszewska Hanna	Inst.Farm. Warszawa	s4:K29, P17
319. Krygowski Tadeusz Marek	UW Warszawa	s11:P13, P14, P15, P16, P17, P18, P20, P24
320. Krysiak Michał	Polit. Szczecińska	s8:K2
321. Kryszewski Marian	CBMiM PAN Łódź	s10
322. Krzyżanowski Andrzej	AG-H Kraków	s2:P59
323. Ksycińska Hanna	Inst.Farm. Warszawa	s4:P7
324. Kubiak Celina	Polit. Śląska	s1:P36
325. Kubicki Józef	Polit. Wrocławska	s6
326. Kucharska Joanna	Polit. Rzeszowska	s7:K6-P6
327. Kucharska Urszula	Polit. Łódzka	s1:P42
328. Kucharski Mieczysław	Polit. Rzeszowska	s9:P6; s10:P11
329. Kucharz Teresa	SP Malice	s8
330. Kucharzyk Jarosław	PIG Warszawa	s1:P32, P34
331. Kudłowiec Barbara	Zakłady Garbarskie Gniezno	s12
332. Kudowska Barbara	PIG Warszawa	s1:P35
333. Kufelnicki Aleksander	AM Łódź	s5:K9
334. Kuła Józef	Polit. Łódzka	s3:K2
335. Kulesza Paweł	UW Warszawa	s6:K6
336. Kulińska Irena	IPS Łódź	s12:K14
337. Kuran Witold	Polit. Warszawska	s10:R2, P6, P8
338. Kuranc Marian	SP Hrubieszów	s8
339. Kurdziel Krystyna	WSP Kielce	s6:P31
340. Kurdziel Magdalena	UJ Kraków	s7:K17-P17
341. Kuśmerek Elżbieta	Polit. Łódzka	s2:P53
342. Kutner Andrzej	IPF Warszawa	s4:K8, K12
343. Kwapulińska Gertruda	Uniw. Śląski	s1:P25

344. Kwapuliński Jerzy	Śląska AM	s2:P13, P16, P36, P46
345. Lachowska Barbara	FUW Białystok	
346. Lalak Jerzy	Z.Azotowe „Kędzierzyn”	s9:P25
347. Ledakowicz Stanisław	Polit. Łódzka	s1:P39
348. Lenarcik Benjamin	AT-R Bydgoszcz	s8
349. Leszczyński Lech	Uniw. Łódzki	s6:P48
350. Leszczyński Piotr	UW Warszawa	s6:P66
351. Lewandowski Mariusz	UAM Poznań	s9:K3
352. Lewitt Mariusz	UMK Toruń	s10:P33
353. Libuś Zofia	Polit. Gdańska	s6:K7, P16
354. Lichocka Halina	IHNOIT PAN Warszawa	s8:R5
355. Lieder Marek	Polit. Gdańska	s6:P14, P19
356. Lipiński Bogusław	Cambridge, USA	s5:R1
357. Lipnicka Urszula	AM Wrocław	s4:K19
358. Lis Stefan	UAM Poznań	s1:P16
359. Lis Tadeusz	Uniw. Wrocławski	s11:P1
360. Lisiewska Zofia	GIG Katowice	s10:K14
361. Listoś Tomasz Jan	Polit. Warszawska	s10:R2, P6, P8
362. Lombarska-Śliwińska Danuta	Uniw. Wrocławski	s3:P33
363. Lubczak Jacek	Polit. Rzeszowska	s1:P67; s8:P3; s9:P6
364. Lubczak Renata	Polit. Rzeszowska	s8:P3; s9:P6
365. Łaszcz Zbigniew	FUW Białystok	s6:P6
366. Łebek Jerzy	Śląska AM	s2:P26
367. Łęcka Janina	AR Poznań	s9:K8, P36
368. Łęska Bogusława	UAM Poznań	s1:K14
369. Łodyga-Chruścińska Elżbieta	Polit. Łódzka	s6:K8
370. Ługowska Emilia	Polit. Rzeszowska	s1:P61
371. Łukasik Leszek	Polit. Warszawska	s9:K6
372. Łukaszczyk Jan	Polit. Śląska	s10:P35
373. Łuszczak Barbara	AM Poznań	s5:P9
374. Maciejewska Dorota	AM Warszawa	s5:P18
375. Maciejewski Janusz	Polit. Warszawska	s2:P7
376. Macionga Arkadiusz	Polit. Śląska	s9:P24; s10:K7
377. Macyk Wojciech	Mielec	s7
378. Magnuszewska Beata	FUW Białystok	s7:K7-P7
379. Magrel Lech	Polit. Białostocka	s2:K26
380. Majdan Marek	UMCS Lublin	s1:P54
381. Majewski Jacek	Polit. Śląska	s1:P50, P51
382. Makaruk Leszek	Polit. Warszawska	s10:K10
383. Makuch Bogumiła	Polit. Gdańska	s2:P44
384. Malarski Zbigniew	Uniw. Wrocławski	s11:P12
385. Malinowska Małgorzata	WSP Kielce	s7:K16-P16
386. Małudzińska Grażyna	Warszawa	
387. Małachowski Andrzej	Polit. Śląska	s6:P25, P26, P28
388. Małyszko Jan	WSP Kielce	s6:P32, P33
389. Marciniec Barbara	AM Poznań	s5:P19; s9:K3
390. Markiewicz Mirosław	Uniw. Łódzki	s1:P13
391. Masiulanis Bogumiła	Polit. Gdańska	s10:P16, P17
392. Masłowska Joanna	Polit. Łódzka	s1:K21, P42, P43
393. Masłowski Henryk	ATR Bydgoszcz	
394. Maślankiewicz Andrzej	Śląska AM	s4:K16
395. Maślińska-Solich Jolanta	Polit. Śląska	s1:P36; s4:K13, K20; s10:K7
396. Matuszewski Jarosław	Polit. Warszawska	s10:P14
397. Matyszek-Majewska Danuta	Polit. Śląska	s1:P50, P51
398. Matysik Zofia	Uniw. Gdański	s8:R7
399. Matz Anna	IPS Łódź	s12:K15
400. Mazgajska Maria	Inst.Farm. Warszawa	s4:P9
401. Mazik Monika	Polit. Śląska	s4:R2
402. Mazur Jacek	Polit. Warszawska	s2:R2
403. Mazurk Aleksander	P.Inst. Leków Warszawa	s4:R1
404. Michalski Bohdan	GIP Warszawa	s2:P68
405. Michałowski Jacek	FUW Białystok	s1:P17
406. Midura-Nowaczek Krystyna	FUW Białystok	s3:P38
407. Mieczkowski Ryszard	UMK Toruń	s10:P34
408. Mielcarek Jadwiga	AM Poznań	s5:k6
409. Mielniczak Marian	SP Babimost	s8:P7
410. Mielniczek Ewa	WSP Częstochowa	s11:P9
411. Mierzecki Roman	UW Warszawa	s8:R2, R5
412. Mikiciuk-Olasik Elżbieta	AM Łódź	s5:P20, P27

413. Milchert Eugeniusz	Polit. Szczecińska	s1:P41; s9:R3, P16
414. Miranowicz Nikodem	UAM Poznań	s8:P13
415. Mirosławski Janusz	Śląska AM	s2:P16, P36
416. Misiuk Andrzej	ITE Warszawa	s11:P21
417. Misiuk Wiesława	FUW Białystok	s4:K31
418. Misiurny Wojciech	ICSO „Blachownia”	s2:P62; s5:P11
419. Młodawska Wioletta	WSP Kielce	s7:K5-P5
420. Młynarek Grażyna	CLAiO Poznań	s9:P56
421. Moczulska Antonina	WSP Słupsk	s2:P21
422. Modzelewski Ryszard	Inst.Farm. Warszawa	s4:P8
423. Mokrosz Jerzy	Inst.Farm. Kraków	s4:K3, K4
424. Mokrosz Maria	Inst.Farm. Kraków	s4:K2, K3
425. Molisak-Tolwińska Henryka	FUW Białystok	s6:P1, P2
426. Moniuszko-Jakoniuk Janina	AM Białystok	s2:P34, P35; s5:P21
427. Morzycki Jacek	FUW Białystok	s3:R4, P32, P49
428. Mroziński Jerzy	Uniw. Wrocławski	s3:P35; s4:K5, P22
429. Mucha Maria	Polit. Łódzka	s10:K11
430. Mułak Władysława	Polit. Wrocławska	s9:K10
431. Muszalska Elżbieta	UW Warszawa	s6:P67
432. Myszkowski Jerzy	Polit. Szczecińska	s1:P41; s9:R3
433. Najzarek Zbigniew	WSI Opole	s9:K13
434. Nalewajek Adam	Śląska AM	s2:P15
435. Narębska Anna	UMK Toruń	s6:R6
436. Naruszewicz Leonarda	SP Stare Kurowo	s8:P7
437. Natanek Wojciech	Polit. Krakowska	s9:K12
438. Nawieśniak Tadeusz	KZG Kraków	s12
439. Nawrat Ginter	Polit. Śląska	s5:P17; s6:P24, P25, P26, P28
440. Nawrot-Modranka Jolanta	AM Łódź	s4:P2
441. Nemeczko C.	Polit. Rzeszowska	
442. Niedbała Jolanta	Uniw. Śląski	s6:P29
443. Niekraszewicz Antoni	IWCh Łódź	s10:K1
444. Niewiadomski Zbigniew	Polit. Łódzka	s9:K2
445. Niraz Zofia	WSR-P Siedlce	s8:K12, K15
446. Nizińska-Pstrusińska Maria	Polit. Krakowska	s2:P30
447. Nodzeński Adam	AG-H Kraków	s2:P6
448. Noniewicz Konrad	Polit. Warszawska	s2:R2; s10:K3
449. Nowak Alicja		s7:K12-P12
450. Nowak Barbara	Śląska AM	s2:P46
451. Nowak Paweł	IKiFP PAN Kraków	s6:K9
452. Nytko Krzysztof	Polit. Białostocka	s1:P2; s2:K27, P14, P15
453. Obst Iwona	UAM Poznań	s1:P38
454. Oleksy Mariusz	Uniw. Śląski	s6:P30
455. Oleksyn Barbara	UJ Kraków	Ref.Ogólny 6; s11:P4, P5, P6
456. Olszewski K.		
457. Opozda Ewa	WSP Kielce	s7:K5-P5
458. Opuchowski Jerzy	IPS Łódź	s12:R1, K11
459. Opydo Jadwiga	Polit. Poznańska	s1:K1; s5:K10
460. Osńska Longina	ICHp Warszawa	s5:K10
461. Ostropolska Łucja	Uniw. Wrocławski	
462. Ostrowski Tomasz	ICHb PAN Poznań	s4:K7
463. Oszałdowski Sławomir	Polit. Warszawska	s1:K17
464. Ozdoba Elżbieta	WSP Kielce	
465. Ozonek Janusz	Polit. Lubelska	s9:K5, P46
466. Pacewska Barbara	Polit. Warszawska	s2:K21; s7:K11-P11
467. Paleska Iwona	UW Warszawa	s6:P68
468. Paluchowska Maria	Inst.Farm. Kraków	s4:K2
469. Pałosz Elżbieta	PKNMIJ Warszawa	s6:P57
470. Parcińska-Wywiąlek Barbara	WSiP „Chemia w szkole”	s8
471. Paryzek Zdzisław	UAM Poznań	s3:R2, P26, P27, P28, P29, P30
472. Pasławski Piotr	PIG Warszawa	s1:P32, P33, P34
473. Pastewski Roman	Polit. Gdańska	s1:P53
474. Pawlak Maria	Polit. Poznańska	s1:P81
475. Pawliszycz Lora	LO Krzepice	s8:K16
476. Pazderski Leszek	UMK Toruń	s7
477. Pelc Alicja	Polit. Krakowska	s9:P41
478. Penar Jarosław	UMCS Lublin	s6:P37; s8:P4
479. Penczek Stanisław	CBMiM PAN Łódź	Ref. Ogólny 4
480. Peplowski Ryszard	ICHp Warszawa	s2:K28; s3:P46
481. Perkowska Małgorzata	IPS Łódź	s12:K5

482. Persona Andrzej	UMCS Lublin	s5:K3; s6:P37, P38, s8:P4
483. Petrii O.A.	Moskwa, Rosja	s6:R2
484. Petryk Jan	Polit. Warszawska	s2:P17
485. Petzel Małgorzata	Polit. Warszawska	s7:K14-P-14; s8:K6; s9:P29
486. Piątek Małgorzata	UJ Kraków	s11:P6
487. Piechaczek Janina	Inst.Farm. Warszawa	s4:P4, P5
488. Piekutowska Marianna	FUW Białystok	s1:P78
489. Pielichowski Krzysztof	Polit. Krakowska	s10:P28, P32
490. Pieńkowski Kazimierz	Rektor Politechniki Białostockiej	
491. Pietrusiewicz Kazimierz Michał	CBMIM PAN Łódź	s3:R9
492. Pietruszewska Maria	UMK Toruń	s8:K7, K8
493. Pilarczyk Michał	Polit.Gdańska	s6:P20, P21
494. Piosik Romuald	Uniw. Gdański	s8:K4
495. Pióro Jan		s8:K11, P15
496. Pisarska Beata Barbara	Polit. Warszawska	s1:P77
497. Pisarska Bożenna		s6:P62
498. Plebański Tomasz	PKMiAN PAN Warszawa	
499. Płachta Dariusz	AM Warszawa	s4:K25
500. Płoszyńska Jolanta	Polit. Rzeszowska	s6:P52, P53, P54
501. Podkościelny Wawrzyniec	UMCS Lublin	s10:P18
502. Podobiński Jerzy	UJ Kraków	s11:P4
503. Podsiadło Halina	Polit. Warszawska	s2:R4
504. Podsiadło Sławomir	Polit. Warszawska	s9:K4
505. Podstawczyński Janusz	Polit. Gdańska	s1:P18
506. Pogocki Dariusz	IchTJ Warszawa	s3:P22
507. Polaczek Jerzy	IchP Warszawa	s9:R1; s10:P24, P25, P32
508. Polańska Maria	AE Kraków	s2:P22
509. Polaszewska Sylwia	UMK Toruń	s7:K9-P9
510. Polewczyńska Iwona	UMK Toruń	s7:K9-P9
511. Popek Tomasz	Uniw. Wrocławski	s11:P1
512. Popławski Janusz	FUW Białystok	s3:P32, P38
513. Poskrobko Halina	ICSO „Błachownia”	s9:P4, P5
514. Późniczek Michał	UJ Kraków	s8:P11
515. Półtorak Jerzy	FUW Białystok	
516. Proba Tadeusz	UNS Warszawa	
517. Prociak Aleksander	Polit. Krakowska	s10:P24, P25
518. Proszyk Stanisław	AR Poznań	s3:P47; s9:P27
519. Prukala Dorota	UAM Poznań	s4:P11, P12
520. Prukala Wiesław	UAM Poznań	s4:P13
521. Prutis Stanisław	Wojewoda Białostocki	
522. Przybył Anna	UAM Poznań	s3:P13
523. Przybyszewska Małgorzata	UAM Poznań	s4:K28
524. Płoszek Bohdan	Polit. Białostocka	s2:K24, K25
525. Puchała Czesław	WSP Częstochowa	s8:K10
526. Pucko Wiesław	IchO Warszawa	s4:P1
527. Pukacka Teresa	CLAiO Poznań	s9:P55
528. Puszek Aniela	AE Wrocław	s5:K8
529. Puzanowska-Terasiewicz Helena	FUW Białystok	s4:K32, K33, P14, P21
530. Pyrzyńska Krystyna	UW Warszawa	s1:K10
531. Radecka Agnieszka	AM Białystok	s1:P9
532. Radecka-Paryzek Wanda	UAM Poznań	s5:K11
533. Radomska Maria	Polit. Wrocławska	s1:K2; s6:P74
534. Radomski Ryszard	Polit. Wrocławska	s1:K2; s6:P74
535. Radomski Tycjan	Polit. Szczecińska	s7:K1-P1
536. Raducha Dorota	Polit. Warszawska	s10:P7
537. Radwańska Doczekalska Joanna	Polit. Łódzka	s1:P44
538. Rakoczy Jan	Polit. Krakowska	s9:K1, P14
539. Rasała Danuta	WSP Kielce	s7:K2-P2
540. Raszdorf Magdalena	Uniw. Łódzki	s6
541. Raszka Krystyna	Polit. Śląska	s1:P26
542. Ratajczyk Cezary	Polit. Gdańska	s1:P21
543. Regulska Ewa	Polit. Białostocka	s1
544. Rejdych Jerzy	IchP Warszawa	s10:P22
545. Rejewski Paweł	IchP Warszawa	s9:R5
546. Ren Krzysztof	UAM Poznań	
547. Ren Maria	UAM Poznań	
548. Repelewicz Marta	WSP Kielce	s7:K16-P16
549. Ręczajska Wiesława	IBPR-S Warszawa	s1:P12
550. Robak Zbigniew	IchPW Zabrze	s5:P30

551. Rokicki Gabriel	Polit. Warszawska	s9:P38, P61
552. Rostkowski Juliusz	AM Białystok	s2:P38, P61
553. Roszkowska-Jakimiec Wiesława	AM Białystok	s5
554. Rozwadowska Maria	UAM Poznań	s3:P10; s4:P27
555. Różga Krystyna	CBMiM PAN Łódź	s10:P9
556. Rubel Stanisław	UW Warszawa	s1:R1, P1
557. Rudnicki Remigiusz	Polit. Warszawska	s1:P75, P76, P77, P88, P89
558. Rudzka Renata	WSP Kraków	s7:K15-P15
559. Ruszkowska Joanna	UW Warszawa	s3:P9
560. Rutkowski Lech	Prezydent Białegostoku	
561. Rutkowski Maciej	WAM Łódź	s5:K12, K13, K14, K16
562. Rybicki Mieczysław	UM Sochaczew	s9
563. Rykowski Andrzej	WSR-P Siedlce	s4:P1
564. Rytel Anna	Polit. Rzeszowska	s10:P11
565. Rzepka Maria	WSP Kielce	s1:P59
566. Sadlik Krystyna	IES Kraków	s4:P18, P20
567. Sadowski Paweł	UMCS Lublin	s1:P54
568. Salwiński Janusz	Polit. Śląska	s1:P82
569. Scendo Mieczysław	WSP Kielce	s6:P33
570. Schlegel-Zawadzka Małgorzata	AM Kraków	
571. Schroeder Grzegorz	UAM Poznań	s1:K14; s3:P19, P36
572. Sienicki Walery	WSI Koszalin	s6:P34
573. Sikorska Beata	UMK Toruń	s1:P57
574. Sikorska-Tomicka Halina	Polit. Białostocka	s1:P27, P28
575. Sionkowska Alina	UMK Toruń	s3:P20
576. Skiba Elżbieta	Polit. Łódzka	s1:P6
577. Skoczyń Zdzisław	KZG Kraków	
578. Skowrońska Aleksandra	CBMiM Łódź	s10
579. Skrok Krystyna	UMCS Lublin	s8:K14
580. Skrzydlewska Elżbieta	AM Białystok	s5
581. Skrzypek Leszek	Śląska AM	s4:K16
582. Skulski Lech	AM Warszawa	s4:R4, K26
583. Slosarikova Hana	Słowacja	s11:R3
584. Słomkowski Stanisław	CBMiM Łódź	s5:K1, K2; s10:R1
585. Słowikowska Irena	Polit. Warszawska	s10:P21
586. Smolik Marek	Polit. Śląska	s11:P11
587. Smoliński Sławomir	UW Warszawa	
588. Sobczak Jadwiga	WSiP Warszawa	
589. Sobkowski Jerzy	UW Warszawa	s6:P65
590. Sobótka Wiesław	IPO Warszawa	s3:R1, P33
591. Socha Adam	Polit. Łódzka	s2:P53; s6:P41
592. Sochacka Jolanta	Śląska AM	s2:P31
593. Sochacki Marek	CBMiM Łódź	s1:K8
594. Sochal Janusz	LZPS „WEL” Lidzbark	s12
595. Sołowiecz Rajmud	Polit. Łódzka	s1:P52; s6:P42; s8:R3
596. Stafiej Janusz	IchF Warszawa	s6:P60
597. Stanek Teresa Maria	UJ Kraków	
598. Staniński Krzysztof	UAM Poznań	s3:P19
599. Stanisławska Zofia	IPS Łódź	s12:K12
600. Stańczyk Krzysztof	Z. Karb. PAN Gliwice	s9:R7, P27, P28
601. Starczewska Barbara	FUW Białystok	s4:K32
602. Starosta Jan	Polit. Wrocławska	s3:P18
603. Stelmaszuk Wiesław	Polit. Białostocka	s2:P29, P52; s4:P24, P25, P26
604. Stojek Zbigniew	UW Warszawa	s6:P63, P64
605. Strawiak Marian	AM Łódź	s1:P69
606. Strutyńska Grażyna	Polit. Białostocka	s2:K27, P14
607. Strzelczyk Marek	WAM Łódź	s5:K12, K13, K14, K16, P22, P29
608. Strzelecki Henryk	Polit. Gdańska	s6:P22
609. Sugier Henryk	Polit. Łódzka	s1:K3
610. Sułkowska Janina	AM Wrocław	s5:P23
611. Supera Anna	IPS Łódź	s12:K10
612. Surga Wiesław	WSP Kielce	s4:K6
613. Suszko-Purzycka Alina	WSR-P Siedlce	
614. Sawcewicz Maria	AR Szczecin	s2:P67
615. Swoboda Witold	UAM Poznań	s3:P30
616. Szadowski Jerzy	Polit. Łódzka	s9:K2
617. Szczegot Krzysztof	WSP Opole	s10:R3, P3
618. Szczepaniak Barbara	IchP Warszawa	s10:R6
619. Szczepaniec-Cięciak Elżbieta	UJ Kraków	s1:P68

620. Szczepek Wojciech Jan	UW Warszawa	s3:R10
621. Szcześniak Barbara	CLAiO Poznań	s6:P11; s9:P53, P55, P57, P58
622. Szczygłów Joanna	II LO Gdańsk	s8
623. Szczykowska Joanna	Polit. Białostocka	s2:P33
624. Szechner Barbara	Inst.Farm. Warszawa	s3:R3, K1
625. Szelejewski Wiesław	Inst.Farm. Warszawa	s4:R3, P7, P8, P9, P10
626. Szkiłdź Agnieszka	FUW Białystok	s7:K4-P4
627. Szkuta-Pochopień Teresa	IchPW Zabrze	s2:K14, K15
628. Szlezyn gier Włodzimierz	Polit. Rzeszowska	s9:P49
629. Szlapka Ryszard	CLAiO Poznań	s2:K6
630. Szmigiero Leszek	AM Łódź	s5:K17
631. Szosland Lidia	Polit. Łódzka	s9:K2
632. Szpakowska Maria	Polit. Gdańska	s2:K7
633. Sztabert Zbigniew	IchP Warszawa	s9:P39
634. Sztańk Wanda	Polit. Krakowska	s5:P24
635. Szuba Barbara	AM Wrocław	s2:R2, P1
636. Szuba Zbigniew	AM Wrocław	s6:P71
637. Sztylek Katarzyna	Uniw. Śląski	s6:K10
638. Szul Ryszard	Polit. Warszawska	s7:K12-P12; s8:K6; s9:P29
639. Szulborska Agata	FUW Białystok	s6:P7
640. Szulc Anna	IchP Warszawa	s5:P1, P25
641. Szychliński Jerzy	Uniw. Gdański	s2:R1, P20
642. Szymański Tomasz	UMK Toruń	s7:K9-P9
643. Szyrej Małgorzata	WSP Częstochowa	s8:K9
644. Ściborek Marek	CBMiM PAN Łódź	s10:K4
645. Śmigieński Krzysztof	Polit. Łódzka	s3:P34; s6:P43
646. Świątek Małgorzata	UMK Toruń	s10:P29
647. Świątkowski Andrzej	WAT Warszawa	s2:P47
648. Świsłocka Renata	Polit. Białostocka	s1:P28
649. Świtła-Zelazkiewicz Maria	UMK Toruń	s10:P31
650. Tanistra Ignacy	Polit. Śląska	s2:K19
651. Tarasiewicz Mikołaj	FUW Białystok	s4:K31
652. Tarasiuk Bogdan	UMCS Lublin	s10:P18
653. Tarasiuk Maria	PKNMij Warszawa	s1:P8
654. Thiel Jacek	Z.Stereochemii PAN Poznań	s3:P8
655. Tkacz Marek	IchF Warszawa	
656. Tołwińska-Stanicyk Zofia	AM Łódź	s4:K21; s5:K15
657. Tomczyńska Lidia	WSP Częstochowa	
658. Torzewski Bernard	AT-R Bydgoszcz	s9:P33, P34, P35
659. Tosik Ryszard	Polit. Łódzka	s2:R7
660. Trochimczuk Witold	Polit. Wrocławska	s10:R4
661. Trojanowska Czesława	WSP Słupsk	s2:P23
662. Trojanowska Jan	WSP Słupsk	s2:P25
663. Trzaska-Durski Zygmunt	Polit. Warszawska	s2:P27, P28
664. Trzebiński Piotr	AM Łódź	s5:P26
665. Turek Anna	Polit. Łódzka	s1:P7
666. Turek Marian	Polit. Śląska	s9:P45
667. Turek Wincenty	Polit. Śląska	s10:K7
668. Turowska Maria	Uniw. Łódzki	s6:P50
669. Turski Krzysztof	WAM Łódź	s4:P30
670. Tykarska Agnieszka	UW Warszawa	s2:P40
671. Tymosiak Agnieszka	IchF Warszawa	s6:P58
672. Umbreit Michał	AM Poznań	s5:P70
673. Urbaniak Paweł	Uniw. Łódzki	s6:P49
674. Urbanowicz Witold	BPPS Kraków	s12
675. Uruska Irmina	Polit. Gdańska	s1:P83
676. Utko Józef	Uniw. Wrocławski	s10:K5
677. Wachal Teresa	Inst.Farm. Warszawa	s4:P3
678. Wacławek Witold	WSP Opole	s11
679. Walczyński K.	AM Łódź	s4:K18
680. Walisiewicz-Niezbalska Wiesława	IchP Warszawa	s1:P45, P46; s5:P28
681. Wandelt Barbara	Polit. Łódzka	s10:K12
682. Wardecki Waldemar	Polit. Gdańska	s2:R6
683. Wardzińska Elżbieta	IchP Warszawa	s10:P23
684. Warnke Zygmunt	Uniw. Gdański	s1:P58; s8:R8, K5
685. Wasiak Wiesław	UAM Poznań	s1:K7, P38; s9:P26
686. Wawer Iwona	UW Warszawa	s3:P17
687. Wawrzak Dorota	WSP Częstochowa	s9:K10
688. Wawrzenczyk Czesław	AR Wrocław	s3:R10, P31

689. Wawrzyńczak Wojciech	FUW Białystok	s6:P8
690. Wencel Anna	FUW Białystok	
691. Wenda Zbigniew	Polit. Warszawska	s7:K11-P11
692. Werblan Lidia	UW Warszawa	
693. Werner Krzysztof	IchP Warszawa	s9:P38
694. Wesołowska Anna Zofia	AM Warszawa	s4:K24
695. Wesołowski Marek	AM Gdańsk	s1:K15
696. Węgliński Zbigniew	AE Wrocław	s4:P6
697. Wicha Jerzy	IchO Warszawa	s3
698. Wiechuła Danuta	Śląska AM	s2:K12
699. Wierzbicki Tadeusz	Polit. Białostocka	Ref. Ogólny 5; s2:K8, K24, K26, P32, P33
700. Wietrzyńska-Lalek Zofia	ICSO „Blachownia”	s9:P25; s11:P2
701. Wiewiórowski Maciej	IchB PAN Poznań	
702. Wiktorowski Stanisław	Polit. Łódzka	s2:R7, P19
703. Winkler Krzysztof	FUW Białystok	s6:K11, K12, P7, P9
704. Wirpsza Zygmunt	WSI Radom	s10:R7, P20
705. Wis Lucjan	„Polfa” Jelenia Góra	s4
706. Wiśniewski Marek	WSP Kielce	s1:K18; s4:K6
707. Wiśniewski Wojciech	Polit. Warszawska	s2:P60
708. Witek Ewa	UJ Kraków	s2:K10; s10:P12
709. Witkowski Stanisław	FUW Białystok	s3:K6; s7:K4-P4
710. Wodonos Jolanta	Polit. Rzeszowska	s7:K3-P3
711. Wojakowska Alina	AM Wrocław	s1:K16
712. Wojciechowska Hanna	AM Poznań	s5:K7
713. Wojciechowska Maria	UAM Poznań	s9:P17, P18, P19
714. Wojciechowski Krzysztof	Polit. Łódzka	s1:P80
715. Wojciechowski Walter	Polit. Wrocławska	s3:P18; s6:P72
716. Wojtczak Lech	IBD Warszawa	s6:R3
717. Wojtulewska Wiesława	FUW Białystok	s8:P16
718. Wolbiś Maria	AM Łódź	s3:K3, K4
719. Wolfram Krzysztof	Białystok	Ref.plen. 2
720. Wolniewicz Andrzej	„Stilon-Magnetics” Gorzów Wlkp.	s9:P47, P48
721. Wolski Tadeusz	AM Lublin	s1:K13; s3:R12, P39, P40, P41; s5:K4, K5, P13
722. Wołyniec Elżbieta	FUW Białystok	s4:P14
723. Worowski Krzysztof	AM Białystok	s5:P4, P5
724. Woźniak Bogusław	IPS Łódź	s12:K13
725. Woźniak Krzysztof	UW Warszawa	s11:P13, P14
726. Woźniak Marian	Polit. Krakowska	s9:P14
727. Wódka Jerzy	Polit. Wrocławska	
728. Wódzki Romuald	UMK Toruń	s9:P38
729. Wójciak Adam	AR Poznań	s9:K9, P32
730. Wójcik Grażyna	CLAiO Poznań	s9:P54
731. Wójcik Marta	AG-H Kraków	
732. Wójtowicz Marta	Polit. Krakowska	s1:K6
733. Wrona Piotr	UW Warszawa	s6:P69
734. Wróblewski Wojciech Artur	Polit. Warszawska	s1:P20
735. Wypchło Justyna	AM Kraków	s2:P50
736. Wyrzykiewicz Elżbieta	UAM Poznań	s3:K7, P5; s4:K22, P11, P12, P13
737. Wysocka Joanna	Łódź	s7
738. Wysocka Waleria	UAM Poznań	s3:P7, P8, P13, P16
739. Zadrozna Irmína	Polit. Warszawska	s10:R5, P14
740. Zagórska Irwina	UW Warszawa	s6:P70
741. Zagrodzki Paweł	IFJ Kraków	s7
742. Zaidlewicz Marek	UMK Toruń	s3:R6
743. Zaki Magdi E.A.	Polit. Śląska	s4:K9
744. Zalewicz Małgorzata	Polit. Łódzka	s11:P3
745. Zamojski Aleksander	IchO Warszawa	s3
746. Zaremba Teresa	Polit. Śląska	s9:P40
747. Zawadzka Anna	IchP Warszawa	s9:K7
748. Zawadzki Mirosław	INTiBS PAN Wrocław	s2:P64
749. Zawara Bożena	Ślupsk	s2:P23
750. Zaworska Alicja	Inst. Farm. Warszawa	s4:P10
751. Zdenkowski Jan	WSPKielce	
752. Zerbe Jerzy	UAM Poznań	s2:K20
753. Zielińska Danuta	AR-T Olsztyn	s1:P9
754. Zieliński Mieczysław	UJ Kraków	s3:P21
755. Zieliński Wojciech	Polit. Śląska	s4:R2, K9
756. Zięborak Kazimierz	IchP Warszawa	s8:R1

757. Ziętek Stefan
758. Ziółek Bożena
759. Zommer-Urbańska Sabina
760. Zurakowska-Orszagh Janina
761. Zwierz Krzysztof
762. Zygmunt Bogdan
763. Żak Sławomir
764. Żalińska-Gawrońska Jadwiga
765. Żmihorska Gotfryd Anna
766. Żółtowski Piotr
767. Żuchowska Teresa
768. Żuk Aleksander
769. Żurowska Bogumiła
770. Żychiewicz Andrzej Karol
771. Żyła Mieczysław

WiChR Warszawa
Polit. Wrocławska
CMKP Bydgoszcz
IPG „Stomil” Piastów
AM Białystok
Polit. Gdańska
AT-R Bydgoszcz
Polit. Szczecińska
Polit. Rzeszowska
IChF Warszawa
AM Białystok
Poznań
Uniw. Wrocławski
AE Wrocław
AG-H Kraków

s2:P5, P47
s6:P75
s1:K19, P29; s4:P21, P23
s2:P65, P66
s2:R6
s9:P9
s1:P40
s10:P19
s6:P61
s3:P43
s10:P26
s4:P22
s2:K16
s2:K17, P3

SPIS TREŚCI

1. INFORMACJE OGÓLNE	5
2. REFERATY PLENARNE	9
3. Sekcja 1 - CHEMIA ANALITYCZNA	
Harmonogram sekcji	15
Streszczenia	23
4. Sekcja 2 - CHEMIA ŚRODOWISKA	
Harmonogram sekcji	55
Streszczenia	63
5. Sekcja 3 - CHEMIA ZWIĄZKÓW NATURALNYCH	
Harmonogram sekcji	93
Streszczenia	99
6. Sekcja 4 - CHEMIA LEKÓW I ZWIĄZKÓW TOKSYCZNYCH	
Harmonogram sekcji	121
Streszczenia	127
7. Sekcja 5 - CHEMIA W MEDYCYNIE	
Harmonogram sekcji	147
Streszczenia	151
8. Sekcja 6 - ELEKTROCHEMIA	
Harmonogram sekcji	167
Streszczenia	175
9. Sekcja 7 - FORUM MŁODYCH	
Harmonogram sekcji	203
Streszczenia	205
10. Sekcja 8 - DYDAKTYKA I HISTORIA CHEMII	
Harmonogram sekcji	213
Streszczenia	217
11. Sekcja 9 - CHEMIA I PRZEMYSŁ - TECHNOLOGIE CZYSTE EKOLOGICZNIE	
Harmonogram sekcji	231
Streszczenia	237
12. Sekcja 10 - NOWE KIERUNKI BADAŃ W NAUCE O POLIMERACH	
Harmonogram sekcji	261
Streszczenia	267
13. Sekcja 11 - KRYSTALOCHEMIA	
Harmonogram sekcji	285
Streszczenia	289
14. Sekcja 12 - PROEKOLOGICZNE DZIAŁANIA W PRZEMYŚLE SKÓRZANYM	
Harmonogram sekcji	299
Streszczenia	301
15. Alfabetyczny spis uczestników Zjazdu	307
16. SPIS TREŚCI	319

DLA NASZYCH KLIENTÓW

- * ATRAKCYJNE MARŻE
- * PREFERENCYJNE WARUNKI PŁATNOŚCI
- * KRÓTKIE TERMINY REALIZACJI

Ciech

BIURO MARKETINGU

OFERUJE PEŁNY WACHLARZ USŁUG W ZAKRESIE:

- * *Importu maszyn i urządzeń dla przemysłu chemicznego, w tym farmacji*
- * *Importu i eksportu technologii, know-how i usług technicznych*
- * *Ochrony własności przemysłowej*

Szczegółowych informacji o warunkach importu/eksportu udziela:

Zastępca Dyrektora Biura dr inż. Witold KRASUSKI

tel. 6391450, fax 6391451

ZAPRASZAMY DO KORZYSTANIA Z NASZYCH USŁUG

Centrala Importowo-Ekspertowa Chemikalii Sp. z o.o.
ul. Powązkowska 46/50, skr. poczt. 271, 00-950 Warszawa
tel. 6391000, fax. 6391451, telex 814561, 814691, 812458
komertel: 39-12-17-44



ul. Kościelskiego 6
01-571 Warszawa

s-ka z o.o.

CANDELA®

tel./fax 393577
ttx 817794 cand pl

Wyłączny przedstawiciel handlowy i serwisowy w Polsce amerykańskich producentów aparatury analitycznej i pomiarowej:

VARIAN
analytical instruments

- chromatografy cieczowe (HPLC),
- chromatografy gazowe (również z detektorem masowym - GC-MS),
- spektrofotometry absorpcji atomowej,
- spektrofotometry emisyjne ICP-OES,
- spektrofotometry UV-VIS-NIR;

CEM

- urządzenia mikrosfalowe do mineralizacji próbek oraz do analizy wilgotności;

**CANBERRA
NUCLEAR DATA**

- stacjonarne i przenośne systemy spektrometrii α/γ (detektory, moduły NIM, analizatory wielokanałowe, oprogramowanie),
- urządzenia do oznaczania śladowych koncentracji radionuklidów $\alpha/\beta/\gamma$ w próbkach środowiskowych, w żywności, materiale biologicznym,
- liczniki całego ciała;

PACKARD

- analizatory ciekłoscyntylacyjne,
- automatyczne liczniki promieniowania β/γ ,
- generatory wodoru do chromatografów gazowych,
- systemy przygotowania próbek,
- ciekłe scyntylatory i odczynniki chemiczne;

**RADIOMATIC
EBERLINE**

- radiochromatografy gazowe i cieczowe;
- radiometry,
- monitory skażeń emiterami $\alpha/\beta/\gamma$.

RHÔNE-POULENC S.A.

ODDZIAŁ W PRL

01-756 WARSZAWA

UL. PRZASNYSKA 2

TEL: 39.39.66 - DYREKCJA - ADMINISTRACJA

39.69.31 - FARMACJA

39.73.84 - CHEMIA

39.91.08 - AGROCHEMIA - WETERYNARIA

TLX: 812715 RHOD PL

FAX: 39.89.85

RHÔNE-POULENC S.A.

*największy koncern chemiczny we Francji
siódme miejsce w świecie - w chemii i farmacji
obroty za 1991 r. - 83,8 miliardów FrF
107 tysięcy pracowników
obecny w 140 krajach*

* *

główne dziedziny produkcji:

- farmaceutyki dla ludzi i zwierząt
 - środki ochrony roślin
- organiczne i nieorganiczne półprodukty do syntezy
- chemia związków wysokoprzetworzonych - silikony,
tlenki ziem rzadkich, katalizatory,
zw. powierzchniowo czynne,
enzymy itp.
- włókna sztuczne i polimery.

* *

Przedstawicielstwo tech.-handlowe w Polsce:

Rhône-Poulenc S.A.

oddział w Polsce

ul. Przasnyska 2

01-756 Warszawa

tlx: 812715 fax: 39.89.85

tel: 39.91.06 ; 39.91.08 ; 39.73.84.

enter

oferuje
najnowszą
generację

80-252 GDAŃSK, UL. ROMAŃSKA 24
BIURO HANDLOWE:
80-386 GDAŃSK, UL. LĘBORSKA 9
TEL. (058) 52-48-20
FAX (058) 52-51-64
TLX 0512549 radi pl

Analizator mikrośladów

dwie funkcje w jednym urządzeniu

- * analizator jonów prostych i złożonych
- * standardowy mikrokomputer typu IBM

W standardowy mikrokomputer typu IBM, który wykorzystujesz w Twoim biurze lub laboratorium wbudowano kartę sterującą z oprogramowaniem, która wraz z dodatkowymi urządzeniami peryferyjnymi: analogowym urządzeniem wykonawczym i celą pomiarową umożliwia precyzyjne i dokładne oznaczanie w powietrzu, wodzie, glebie, żywności, lekach, materiale biologicznym

mikrośladowych ilości metali ciężkich i związków toksycznych

np. ołowiu, kadmu, cynku, miedzi, talu, bizmutu, manganu, antymonu, kobaltu, srebra, rtęci, pochodnych kwasu azotowego, siarkowego, heroyny, witamin

Zastosowana technika woltamperometrii zapewnia:

*wysoką dokładność i precyzję (współczynnik korelacji = 1)
całkowitą automatyzację procesu (po etapie przyg. próbki)
bardzo wysoką czułość (na poziomie od ppt do ppm)*

Nowoczesna cela pomiarowa składa się z:

*elektrody pracującej (z wysokiej klasy węgla szklanego)
elektrody chlorosrebrowej (zak. kluczem ze spieku ceramicznego)
elektrody platynowej
galanterii szklanej (ze szkła kwarcowego)
mieszadła magnetycznego*

Oferta specjalna

*Jeżeli posiadasz standardowy mikrokomputer
zaoszczędzisz kupując tylko: kartę sterującą
moduł analogowy
celę pomiarową*

**MY JUŻ ZAAKCEPTOWALIŚMY! TERAZ KOLEJ NA CIEBIE ...
CZEKAMY NA TWOJE „enter”.**

KNAUER-POLSKA

OFERTA NASZEJ FIRMY:

- aparatura do chromatografii cieczowej HPLC i MPLC
- kolumny chromatograficzne analityczne i preparatywne
 - komputerowe systemy gradientowe
- HPLC „BENZO(a)PIREN” wg. US EPA
- chromatografy izokratyczne poniżej 19.000.- DM
- komputerowe systemy gradientowe poniżej 35.000.- DM
- szeroki asortyment detektorów w tym elektrochemiczny
 - chromatografy jonowe i GPC

Firma KNAUER jest znana i cieszy się dobrą reputacją wśród klientów w ponad stu krajach świata, gdyż nasza aparatura:

- *jest niezawodna i prosta w obsłudze*
 - *ma wyjątkowo korzystny stosunek price/performance*
 - *dzięki modułowej budowie pozwala na rozszerzanie zestawów,*
- oraz*

na uniwersalne zastosowanie dla potrzeb analitycznych i preparatywnych

— * —

*Firma KNAUER - POLSKA służy Państwu wszelką pomocą techniczną,
wystawia oferty (rachunki proforma)
zapewnia serwis gwarancyjny i pogwarancyjny*

Firma KNAUER - POLSKA zgłasza gotowość do negocjacji dodatkowych warunków kontraktu, jak:

- * *rabat pieniężny lub towarowy*
- * *szkolenie w zakładach firmy KNAUER w Berlinie*

— * —

Nasz adres:

KNAUER-POLSKA dr inż. Witold Rytzel

02-404 Warszawa-Włochy, ul. Chróścickiego (Mikowa) 19
tel. (0-22) 23-83-46 telex 817583 comp pl fax (0-22) 23-85-75



**INTERNATIONAL
PUBLISHING
SERVICE**

Wydawca i importer książek, czasopism, oprogramowania komputerowego z zakresu nauki, techniki, medycyny oraz gier komputerowych. Marketing, promocja, organizowanie wystaw. Swoją działalność prowadzimy poprzez:

Salon Wystawowy

ul. Piękna 31/37
00-677 Warszawa
tel. (022) 21 72 55
fax (02) 628 60 89

IPS Journals

ul. Okrężna 3
02-916 Warszawa
tel. (02) 642 27 66, 642 27 68
fax (02) 642 27 69

Program wydawnictwa VCH obejmuje ponad 1500 tytułów (w tym ok. 200 nowości rocznie) i ponad 50 czasopism. Punkt ciężkości publikacji stanowią tradycyjnie nauki przyrodnicze (do 1985 r. VCH nosiło nazwę Verlag Chemie).

VCH rozprowadza również książki m.in.

der Deutscher
Forschungsgemeinschaft
(DFG),
Gesellschaft Deutscher
Chemiker (GDCh)
oraz American Chemical
Society (ACS).

Reprezentant:
International Publishing Service
ul. Piękna 31/37
00-677 Warszawa



Siedziba VCH:
Pappelalle 3
W - 6940 Weinheim
RFN

UWAGA: Zamówienia złożone przez członków Polskiego Towarzystwa Chemicznego do 31 października 1992 roku objęte są 10% bonifikatą.



Przedsiębiorstwo Wydawniczo-Poligraficzne „Sprint”
08-103 Siedlce
ul. Obrońców Westerplatte 40 tel. 250-81

oferuje swoje usługi w zakresie:

— * —

KOMPUTEROWEGO SKŁADU TEKSTÓW:

*gładkich, chemicznych i matematycznych w języku polskim i angielskim
w kilkunastu krojach pisma z wydrukiem na folii lub papierze
polimerowanym w tak zwanym lustrze za pomocą drukarki laserowej.*

— * —

REDAKCJI I OPRACOWANIA TECHNICZNEGO TEKSTU

— * —

DRUKU OFFSETOWEGO:

*na papierach i kartonach dowolnej jakości, foliach zwykłych
i samoprzylepnych
stosując technikę druku jedno i wielobarwnego.*

* * *

*Gwarantujemy wysoką jakość takich materiałów jak:
książki i gazety, papiery firmowe, listowniki, wizytówki,
etykiety i identyfikatory, materiały reklamowe i informacyjne.*

* * *

*Oferujemy konkurencyjne ceny, solidność i terminowość usług.
Dla stałych klientów przewidujemy możliwość rabatu.*

