PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XIX MARZEC 1935 3

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

INSTYTUT METALURGII BIBLIOTEKA GLIWICE

Sprawozdanie Chemicznego Instytutu Badawczego

Compte rendu de l'Institut des Recherches Chimiques.

ODSŁONIĘCIE TABLICY PAMIĄTKOWEJ W CHEMICZNYM INSTYTUCIE BADAWCZYM

Pracownicy Chemicznego Instytutu Badawczego ufundowali bronzową tablicę pamiątkową ku czci Twórcy Instytutu Pana Prezydenta Rzeczypospolitej Ignacego Mościckiego. Odsłonięcie tej tablicy, wmurowanej w hollu Instytutu, odbyło się przed posiedzeniem Kuratorjum poprzedzającem Walne Zgromadzenie w dniu 12 grudnia ub. r.

Przemawiając imieniem Komitetu Pracowników Dr. Chorąży podkreślił, że myśl ufundowania tablicy wyszła z pośród pracowników Instytutu, zarówno umysłowych jak i fizycznych jako wyraz głębokiego hołdu i uczuć serdecznych jakie żywią dla Założyciela Instytutu Profesora Ignacego Mościckiego.

Następnie przemówił Kurator Instytutu Dyr. inż. E. Kwiatkowski kreśląc postać profesora Mościckiego na tle jego działalności naukowej: Cechą charakterystyczną prac Pana Prezydenta było, że imały się zawsze zagadnień nasuwających przemożne trudności, że nie istniały dla Niego przeszkody, przed któremi by się cofnął lub stanął bezradnie, wszystkie trudności przezwyciężał prostemi i doskonałemi rowziązaniami. Problemy, które przedsiębrał dotyczyły zawsze zagadnień związanych z życiem i z potrzebami człowieka i państwa. W wysiłkach swych nie ulegał kosmopolityzmowi, jak wielu uczonych, lecz podkreślał zawsze swą narodowość. Wspomniawszy o uruchomionych lub założonych

Pan Prezydent w gronie Kuratorów Chemicznego Instytutu Badawczego.

przez Pana Prezydenta instytucjach — Chorzowie, Mościcach i Chemicznym Instytucie Badawczym inż. Kwiatkowski zakończył swe przemówienie okrzykiem na cześć Pana Prezydenta, który zebrani z zapałem podjęli, poczem dokonał odkrycia tablicy pamiątkowej, na której widnieje następujący napis:

Inicjatorowi i Twórcy Chemicznego Instytutu Badawczego Panu Prezydentowi Rzeczypospolitej Polskiej profesorowi Ignacemu Mościckiemu w 30-tą rocznicę Jego pracy naukowej pracownicy Instytutu w hołdzie.

O godzinie 11-tej przybył do Instytutu Pan Prezydent powitany u wejścia przez kuratorów i pracowników Instytutu.

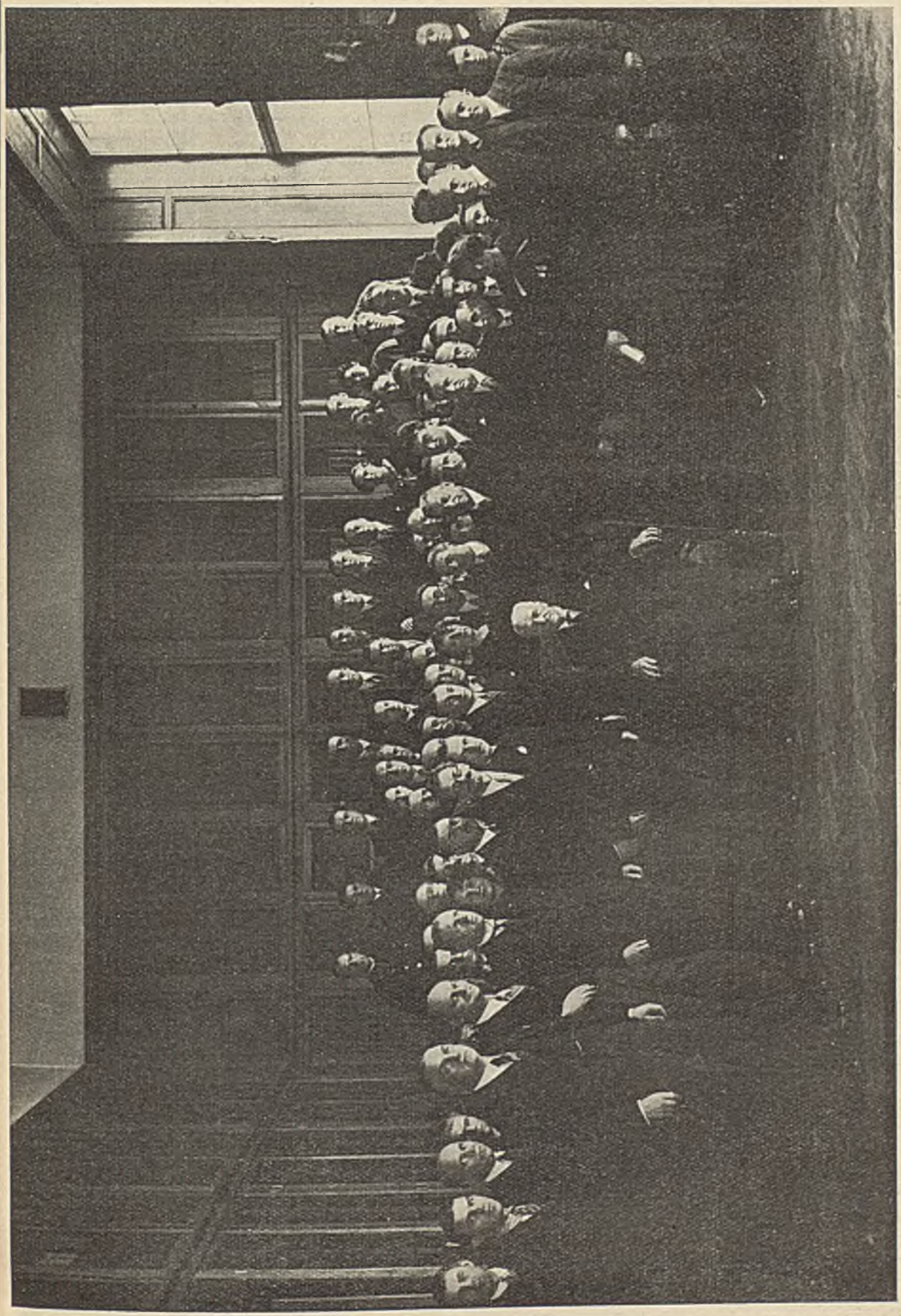
W sali bibljotecznej gdzie zebrali się wszyscy uczestnicy uroczystości dyrektor Instytutu Dr. Zenon Martynowicz wygłosił następujące przemówienie:

Panie Prezydencie Rzeczypospolitej! Korzystając z Twej u nas bytności pragniemy i my, pracownicy Chemicznego Instytutu Badawczego, przyłączyć się do tych hołdów, jakie Ci, Dostojny Panie Prezydencie, składa świat naukowy z okazji Twoich godów z nauką. Przed piętnastu laty rzuciłeś inicjatywę utworzenia ogólnopolskiego instytutu chemicznego. Że idea, przez Ciebie Panie Prezydencie, rzucona, była ideą nawskroś żywą i realną, była ideą obywatela, czującego potrzeby swego kraju — dowodzi tego fakt nietylko szybkiego powstania gmachów Instytutu, ale i rozwój w nim tylu i tak różnorodnych prac badawczych, że zakres ich obejmuje coraz to szersze dziedziny życia gospodarczego.

Panie Prezydencie Rzeczypospolitej! Twoje głębokie umiłowanie idei uprzemysłowienia ziemi ojczystej spowodowało powstanie tych gmachów, Twe, Panie Prezydencie, umiłowanie twórczej pracy badawczej skupiło w tym ośrodku cały szereg Twoich uczniów, którzy, w myśl haseł i ideji przez Ciebie, Panie Prezydencie, głoszonych, starają się całą swą wiedzę, przez Ciebie, Panie Prezydencie, w dusze ich wszczepioną, wprowadzić w czyn.

Realnym dowodem tej pracy jest zbiór sprawozdań z badań wykonanych w naszym Instytucie, który w imieniu wszystkich pracowników, pragnę Ci, Panie Prezydencie, złożyć w hołdzie z tem zapewnieniem, że nie ustaniemy na drodze przez Ciebie, Panie Prezydencie, wskazanej w naszych staraniach nad uprzemysłowieniem naszej ziemi ojczystej.

Przy słowach tych dyrektor Martynowicz wręczył Panu Prezydentowi dwa tomy



Pan Prezydent Rzeczypospolitej dnia 12.XII.1934 w sali bibljotecznej Chemicznego Instytutu Badawczego w gronie pracowników Instytutu

„*Sprawozdań z prac Chemicznego Instytutu Badawczego*".

Ostatni przemówił inż. Z. Zaleski w imieniu pracowników Instytutu w te słowa:

Dostojny Panie Prezydencie! W hołdzie, jaki Ci składa kraj cały w uznaniu za trzydziestoletnią twórczą pracę na polu techniki, my, pracownicy Chemicznego Instytutu Badawczego, nietylko uczestniczymy w należnych Ci, Dostojny Jubilacie, wyrazach uznania, ale równocześnie w tem uroczystem święcie nauki polskiej serca nasze ogarnia uczucie dumy, że warsztat naszej codziennej pracy jest jednem z Dzieł Twego twórczego umysłu, szlachetnego serca i pracowitych rąk.

Niemniej w dniu tym zdajemy sobie tem jaśniej sprawę z ciążących na nas obowiązków, by podwaliny zbudowanego przez Ciebie, Panie Prezydencie, gmachu i tchniętego weń ducha pracy twórczej w rękach i umysłach naszych i naszych następców spełniły wyznaczoną im przez Ciebie rolę.

Praca ta, biorąc żywy przykład z Twórcy Instytutu, winna być bezinteresowna, a służyć ma jedynie rozwojowi rodzimego przemysłu, stanowiącego w dzisiejszym układzie sił jedną z zasadniczych kart w księdze, której na imię Mocarstwowa Polska.

Imieniem pracowników Chemicznego Instytutu Badawczego dziękuję Ci, Dostojny Jubilacie, za stworzenie tego warsztatu pracy, jako placówki dla rozwiązywania aktualnych zagadnień, związanych z samoobroną i życiem gospodarczem naszego kraju, oraz dla kształcenia pod Twemi opiekuńczemi skrzydłami świeżych, młodych sił technologicznych.

Równocześnie dziękuje Ci, Panie Prezydencie, za wytknięty nam drogowskaz życiowy w naszej pracy zawodowej, którego jedną z cech — to umiłowanie samej pracy dla dobra ludzkości przy głęboko pojętej ideowości stosunku do życia; następnie dziękuje Ci, Panie Prezydencie, za gorące serce i życzliwą opiekę, jaką roztaczasz nad nami, oraz za hojne dzielenie się z nami głęboką wiedzą i sprawnością techniczną wśród licznych zajęć Sternika Nawy Państwa.

Ślubujemy Ci, Czcigodny Jubilacie, dołożyć z naszej strony wszelkich sił i starań w realizacji Twych wielkich, w przyszłość wybiegających, zamierzeń.

Uczony i wynalazca światowej sławy, pionier polskiego przemysłu chemicznego, o niezłomnej woli osiągnięcia wyników podjętych zagadnień, twórca i założyciel Chemicznego Instytutu Badawczego, Pan Prezydent Rzeczypospolitej, Prof. Dr. h. c. Ignacy Mościcki, niech nam żyje!

Po skończeniu uroczystości odbyło się posiedzenie Kuratorjum Instytutu.

SPRAWOZDANIE
Z POSIEDZENIA KURATORJUM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO

Dnia 12 grudnia 1934 r. odbyło się w obecności Pana Prezydenta R. P., Prof. Ignacego Mościckiego, XV posiedzenie Kuratorjum Chemicznego Instytutu Badawczego.

W posiedzeniu wzięli udział pp. Kuratorowie Instytutu: Inż. Eugenjusz Kwiatkowski, b. Minister, Naczelny Dyrektor Zjednoczonych Fabryk Zw. Azotowych w Chorzowie i Mościcach, Inż. Czesław Benedek, Dyrektor Zjednoczonych Fabryk Zw. Azotowych w Chorzowie, Inż. Aleksander Ciszewski, Generalny Dyrektor Zakładów Hohenlohego w Katowicach, Józef Czikiel, em. generał W.P., Dr. Roman Górecki, generał, Prezes Banku Gospodarstwa Krajowego, Inż. Czesław Klarner, b. Minister, Prezes Izby Handlowo-Przemysłowej w Warszawie, Inż. Antoni Lewalski, Generalny Dyrektor S. A. Zieleniewski, Inż. Aleksander Litwinowicz, generał bryg., dowódca O. K. Nr. 3, Dyr. Inż. Piotr Bronisław Markiewicz, Inż. Tomisław Morawski, Generalny Dyrektor Rybnickiego Gwarectwa Węglowego, Dr. Stefan Ossowski, b. Minister, Dyrektor Zjednoczonych Elektrowni Okręgu Radomsko-Kieleckiego, Inż. Szymon Rudowski, Naczelnik Wydziału Przemysłowego Województwa Śląskiego.

Z ramienia Instytutu wzięli udział w posiedzeniu Członkowie Wydziału Czynnego, pp. Dr. Zenon Martynowicz, Dyrektor Chemicznego Instytutu Badawczego, Dr. Jan Czochralski, Profesor Politechniki, Dr. Wojciech Świętosławski, Profesor Politechniki, Dr. Ludwik Wasilewski, Docent Politechniki.

Posiedzenie zagaił Prezes Kuratorjum, b. Minister Inż. E. Kwiatkowski, witając Pana Prezydenta R. P., Wysokiego Protektora Instytutu, poczem przystąpiono do odczytania porządku dziennego posiedzenia.

Po odczytaniu i przyjęciu do wiadomości protokółu ostatniego posiedzenia przystąpiono do obrad.

Dyrektor Instytutu, Dr. Zenon Martynowicz zdaje sprawozdanie bilansowe za pierwsze półrocze 1934 r.

W związku z decyzją Kuratorjum zmiany roku budżetowego Instytutu, sprawozdanie moje obejmie obecnie jedynie okres przejściowy od 1 stycznia do 30 czerwca r. b. z tem, że z dniem 1 lipca 1934 r. rozpoczynamy, sto-

sownie do uchwały Kuratorjum z dnia 13 marca 1934 r., nowy rok budżetowy.

Prace Instytutu, podobnie jak w r. 1933, odbywały się w 6-ciu działach badawczych: Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego, Węglowym, Analitycznym, Metalurgicznym, Mieszanek Spirytusowych i P. W. Ze względu na ściślejszą kontrolę zleceniodawców, wydzieliliśmy książkowo w osobne działy prace przy węglu aktywnym oraz analizy metali dla Instytutu Metalurgji i Metaloznawstwa Politechniki Warszawskiej.

W okresie sprawozdawczym bilans Instytutu zamykamy w stanie czynnym i biernym Zł. 1 908 093,40, która to kwota rozpada się na następujące pozycje:

BILANS CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO NA DZ. 30. VI 1934 r.

Stan czynny

Kasa			3 663,52
Banki:			
P. K. O. Nr. 13 491	2 442,38		
„ „ 149 581	261,92		
Państwowy Bank Rolny, Rb. Nr. 1	92,28	2 796,58	
„ „ „ „ „ 2	389,72		
„ „ „ dep. „ 1	25 626,28		
„ „ „ „ „ 2	52 141,80	78 157,80	
Bank Gospodarstwa Krajowego		10 000,00	90 954,38
Dłużnicy			58 327,04
Centrala Dostaw Aparatury, bież. Nr. 1			53 349,05
„ „ „ Rk Inwestyc.			91 666,53
„ „ „ „ bieżący Nr. 2			30 627,72
Zaliczki			4 643,41
Bibljoteka			68 993,36
Budowa warsztatów			20 186,61
Weksle			200,00
Weksle protestowane			548,33
Ruchomości			210 613,17
Nieruchomości			1 272 291,59
Akcje			708,60
Magazyn			1 320,09
			Zł. 1 908 093,40

Stan bierny

Banki:		
Bank Gospodarstwa Krajowego, Rk poż.	206 000,00	
„ „ „ „ bieżący	7 277,00	
„ Angielsko Polski, Rk bieżący	2 140,45	
„ Naftowy	1 977,56	217 395,01
Wierzyciele		212 418,17
Weksle gwarancyjne		10 000,00
Akcepty		1 706,95
Fundusz Styp. im. śp. Fr. Mościckiego	26 016,00	
„ „ „ „ T. Zwisłockiego	52 141,80	78 157,80
Fundusz Pracown. im. Prezydenta prof. I. Mościckiego		28 025,00
Majątek na dzień 1. I. 1934 r.	1 383 013,18	
Niedobór na 30. VI. 1934	22 622,71	1 360 390,47
		Zł. 1 908 093,40

Kierownik Biura Ch. I. B.
(—) Mgr. W. Jaworski

Dyrektor Instytutu
(—) Dr. Z. Martynowicz

Komisja Rewizyjna
(—) K. Górski
(—) E. Trepka
(—) J. Zawadzki

RACHUNEK WPŁYWÓW i WYDATKÓW INSTYTUTU PRZEDSTAWIA SIĘ NASTĘPUJĄCO:

Dział W. Przem. Nieorg. .	12 188,76		Wpłaty Przem. Węglowego	68 826,10	
Dział Węglowy	57 655,78		Wpłaty Biura Wojsk. Min. Przem. i H.	129 000,00	
Oddział Węgla Aktywnego	5 926,58		Wpłaty Inst Met. i Metalozn. P. W.	30 000,00	
Dział Analityczny . . .	29 565,30		Wpłaty Państwowego Mon. Spirytusowego	45 000,00	
Oddział Analizy Metali . .	42 795,33		Wpłaty Państwow. Fabr. Zw. Azot.	10 000,00	
Dział Metalurgiczny . . .	9 781,68		Wpływy za analizy i ekspertyzy	12 469,00	
Dział Mieszanek Spirytusowych	24 643,31		Wpływy Wydawn. „Przemysł Chemiczny" . .	7 965,33	303 260,43
Dział P. W.	159 917,28		Subwencje		27 690,00
Wyd. „Przemysł Chemiczny"	13 499,12	355 973,14	Składki członków wspierających		2 400,00
			Niedobór na dz. 30. VI. 1934.		22 622,71
		Zł. 355 973,14			Zł. 355 973,14

Kierownik Biura Ch. I. B. *(—) Mgr. W. Jaworski*

Dyrektor *(—) Dr. Z. Martynowicz*

Komisja Rewizyjna
(—) K. Górski
(—) E. Trepka
(—) J. Zawadzki

W STOSUNKU DO PRELIMINARZA BUDŻETOWEGO ZA OKRES OD 1. I. 1934 DO 30. VI. 1934 R. ZESTAWIENIE TO PRZEDSTAWIA SIĘ NASTĘPUJĄCO.

	Preliminowano	Wydatkowano		Preliminowano	Wpłynęło
Dział W. P. Nieorg . . .	20 000,00	12 188,76	Wpł. Inst. Met. i Metalozn.	30 000,00	30 000,00
Dział Węglowy	65 000,00	57 655,78	„ Przemysłu Węglowego	65 000,00	68 826,10
Oddział Węgla Aktywnego	—	5 926,58	„ Biura Wojsk. Min. Przem. i H.	75 000,00	129 000,00
Dział Analityczny . . .	20 000,00	29 565,30	Wpł. Państw. Mon. Spirytusowego	45 000,00	45 000,00
Oddział Analizy Metali . .	30 000,00	42 795,33	Wpływy Wyd. „Przemysł Chemiczny".	10 000,00	7 965,33
Dział Metalurgiczny . . .	10 000,00	9 781,68	Wpłaty Państw. Fabr. Zw. Az.	10 000,00	10 000,00
Dział Mieszanek Spirytusowych	20 000,00	24 643,31	Wpływy za analizy i eksp.	10 000,00	12 469,00
Dział P. W.	90 000,00	159 917,28	Subwencje i różne wpływy	25 000,00	30 090,00
Wyd. „Przemysł Chemiczny"	15 000,00	13 499,12			333 350,43
			Niedobór na 30.VI.34. . .		22 622,71
	Zł. 27 0000,00	355 973,14		Zł. 270 000,00	355 973,14

Poddając analizie bilans Instytutu widzimy, że niektóre pozycje budżetowe zostały albo niezmienione, albo różnią się bardzo niewiele od poprzedniego okresu sprawozdawczego. Mówiąc to, mam na myśli niezmienione wpłaty Instytutu Metalurgji i Metaloznawstwa, Państwowego Monopolu Spirytusowego, Państw. Fabr. Związków Azotowych, niewiele odbiegające od zeszłego roku wpływy przemysłu węglowego, wpłaty za analizy i ekspertyzy, wpływy Przemysłu Chemicznego. Wydatne powiększenie dochodów wykazuje natomiast dział wojskowy Min. Przem. i Handlu, którego wpłaty wyniosły Zł. 129 000 00 (+ 54 000 00), co pochodzi stąd, że Instytut otrzymał specjalną dotację na sporządzenie, względnie zakupienie aparatury potrzebnej dla syntezy kauczuku. Składki członków wspierających, mimo przeprowadzenia spejcalnej akcji jednania nowych

członków w myśl ostatniej uchwały Kuratorjum, pozostały prawie bez zmiany.

Obecnie w roku budżetowym 1934/35 Ministerstwo Przemysłu i Handlu przyznało Instytutowi subwencję w wysokości Zł. 15 000, którą wypłaca w ratach miesięcznych po Zł. 1 250, Bank Polski zaś przyznał nam subwencję w wysokości Zł. 20 000 —.

Koszty ogólne Instytutu w okresie sprawozdawczym wyniosły ogółem sumę Zł. 81 201,27, na którą się składa:

Administracja	Zł. 43 639,12
Procenty	4 088,74
Utrzym. domu mieszkalnego .	4 803,33
„ terenów i ogrodów .	4 205,90
„ bibljoteki	3 227,10
„ magazynu	2 741,55
„ auta osobowego . .	5 549,19
Koszty techn. ogólne	4 659,51
„ „ kotłownia . .	4 875,10
Konserwacja budynków i inst.	3 411,73
	Zł. 81 201,27

Kosztami ogólnemi zostały obciążone Działy proporcjonalnie do swoich wydatków.

W roku 1933 mieliśmy wpływu ogółem	503 914,27
W I-szem półroczu r. b. . . .	353 350,43
Wydatki personalne w 1933 r.	309 671,87
„ „ „ I-szem półroczu r. b. . . . ,	170 167,82

Korzystając z dzisiejszego posiedzenia oraz z obecności na nim naszego Wysokiego Protektora, Pana Prezydenta Rzplitej, pragnąłbym jeszcze zwrócić uwagę Panów Kuratorów na naszą wielką bolączkę, która od lat staje się problemem, wymagającym bezwzględnie rozstrzygnięcia. Tą naszą bolączką, niesłychanie przykrą dla Dyrektora oraz Wydziału Czynnego, a niezrozumiałą dla szerokiego ogółu naszych zleceniodawców, są koszty ogólne Instytutu, których wysokość dochodzi do 30% ogólnych wydatków Instytutu.

W czasie, w którym tworzyliśmy Instytut i uruchomili poszczególne jego pracownie, konjunktura gospodarcza w Polsce stała bardzo wysoko. To też w pierwszych latach istnienia Instytutu z dużą łatwością uzyskiwał on różne subwencje, zarówno z instytucyj przemysłowych i finansowych, jak i władz państwowych. Subwencje te nie miały wówczas żadnego specjalnego przeznaczenia, lecz były oddawane do rozporządzenia Dyrekcji Instytutu, która z nich mogła pokrywać ogólne wydatki administracyjne, jak: pobory personelu administracyjnego, opał, światło, woda, utrzymanie terenów, konserwacja budynków i instalacyj, utrzymywanie biura, zakupowanie książek i czasopism. Oprócz powyższych subwencyj, oddawanych Instytutowi do dowolnego dysponowania, były jeszcze przekazywane Instytutowi tak przez różne organizacje przemysłowe, jak i miarodajne czynniki rządowe, fundusze na wykonanie pewnych ściśle określonych tematów. Fundusze te w stu procentach były wówczas obracane wyłącznie na wydatki rzeczowe i osobowe, związane z wykonywaniem prac badawczych, wydatki zaś ogólne pokrywane były z wyżej wspomnianych subwencyj.

Z chwilą, gdy weszliśmy w fazę kryzysu, gdy życie gospodarcze zaczęło się kurczyć, subwencje dla Instytutu zostały mocno ograniczone i wreszcie spadły do minimum. I jeżeli w tym czasie wpływały fundusze, to były przeznaczone na wydatki osobowe i rzeczowe ściśle określonych prac badawczych.

W kilku ostatnich latach wytworzyła się taka sytuacja, że subwencje na cele ogólne Instytutu spadły z kwoty 400 000 do kwoty zł. 55 000 rocznie, podczas kiedy pomyślny rozwój prac badawczych przysparzał Instytutowi coraz to nowych zleceniodawców, którzy jednak zastrzegają sobie, aby fundusze, przez nich przekazywane, były obracane wyłącznie na wydatki rzeczowe i osobowe. Poczęła się przeto wytwarzać w Instytucie paradoksalna sytuacja, że Instytut w czasie, w którym dochody jego zmalały do 30% pierwotnych wpływów, posiada pracowników technicznych więcej, aniżeli w czasie najlepszej konjunktury, natomiast wydatki jego rzeczowe, które powinny również rosnąć w miarę zwiększania się ilości pracowników w porównaniu do okresów ubiegłych, w niektórych działach utrzymują się w dawnej wysokości, w innych nawet maleją.

Zupełne natomiast zamieszanie wytworzyło się z biegiem lat z kosztami administracji Instytutu. Jak to już powyżej wspomniałem, koszta utrzymania budynków Instytutu oraz opłaty za węgiel, wodę, światło, pobory personelu administracyjnego, wynoszą około 160 000 zł. rocznie. Te wydatki są już ograniczone do minimum i tutaj żadnych dalszych oszczędności zrobić się nie da. Pomimo jednak ograniczenia wydatków administracyjnych do minimum, wobec braku wszelkich funduszów specjalnych na powyższe cele ogólne, fundusze, a raczej dotacje Instytutu, z których dyrekcja nie potrzebuje się specjalnie wyliczać, są już tak szczupłe, że nie wystarczają na pokrycie kosztów administracyjnych utrzymania Instytutu.

Wytwarza się tutaj niesłychanie kłopotliwa sytuacja dla odpowiedzialnego za prowadzenie całokształtu spraw Instytutu Dyrektora, który, posiadając tylko nieznaczne fun-

dusze na ogólne koszty administracyjne, musi, koniecznością zmuszony, obciążać działy badawcze kosztami administracyjnemi, co znowu nie zawsze jest w zgodzie z życzeniami naszych zleceniodawców.

Wyjście z tej sytuacji mogłoby się znaleźć tylko takie, gdyby w budżecie Min. Przem. i Handlu znalazła się pozycja budżetowa takiej wysokości, któraby pozwoliła na stałe w przyszłości pokrywanie kosztów administracyjnych Instytutu.

Przechodząc do Oddziału Instytutu p. n. Centrala Dostaw Aparatury dla Laboratorjów i Przemysłu, mogę podać do wiadomości PP. Kuratorów, co następuje:

Bieżący rok jest przełomowy dla Centrali Dostaw Aparatury. Dotychczasowa bolączka Instytutu nietylko przestała być ciężarem, lecz wykazuje pewne zyski.

Pracę Centrali Dostaw Aparatury można podzielić na kilka oddzielnych zupełnie działów.

Pierwszy — to dział masowej fabrykacji przyrządów laboratoryjnych. Przez masową produkcję uzyskano obniżenie cen, a co za tem idzie, opanowanie całego polskiego rynku i terenu W. M. Gdańska. W Dziale tym wyrabiamy własnego pomysłu aparaty do dystylacji wody, wszelkiego rodzaju łaźnie, statywy, łączniki, palniki Bunsena, Meckera, piece Marsa, suszarki, uchwyty i t. d.

Drugi — to dział produkcji urządzeń, zabezpieczających od wypadków. Tutaj produkujemy tylko maski pyłochronne, które okazały się w użyciu bardzo dobre. W roku bieżącym sprzedano dalszych 1500 sztuk, w tem ok. 300 szt. na terenie W. M. Gdańska.

Trzeci — to dział budowy aparatury galwanotechnicznej, o którym wspominamy poniżej.

Czwarty — to dział remontu, przeróbek, oraz urządzeń dla poszczególnych Działów Instytutu, których to robót wykonano w bieżącym roku za 50 000 zł.

Piątym z kolei, najnowszym działem — to dział budowy aparatury do otrzymywania powietrza zbliżonego własnościami do powietrza górskiego według pomysłu Pana Prezydenta R. P., Prof. Ignacego Mościckiego. W bieżącym roku wykonano dwie aparatury łącznie za Zł. 65 000, a w najbliższym czasie zostanie wykończona takaż aparatura dla szpitala Obozu Warownego w Wilnie. Równocześnie rozpoczęliśmy budowę aparatury takiejże oraz komory doświadczalnej dla Państwowego Zakładu Higjeny.

Narazie mamy w projekcie na najbliższy czas budowę jeszcze trzech podobnych instalacyj.

Szóstym z kolei działem — to dział robót warsztatowych dla innych odbiorców, między innemi: S. E. P., Zakład Chemji Fizycznej Politechniki Warszawskiej, Zakład Wysokich Napięć Politechniki Warszawskiej, Uniwersytet Warszawski i t. d. Obrót w tym dziale wynosił ok. 30 000.

Nawiązując do uprzedniego sprawozdania, w którym zobrazowałem wysiłki nad rozwojem działu galwanotechnicznego, mogę stwierdzić, że placówka ta wykazuje dużą żywotność i wzmagającą się ruchliwość. Mimo oporu producentów zagranicznych, którzy zakładają w Polsce oddziały fabryczne, obroty nasze stale się zwiększają i wzrosły już trzykrotnie w porównaniu z rokiem ubiegłym. W ciągu ostatnich sześciu miesięcy wyprodukowaliśmy m. i. przeszło 2000 litrów kąpieli chromowej, 6000 *kg* soli niklowych, 1000 *kg* podwójnej soli mosiężnej, 700 *kg* preparatu do kadmowania, a liczba naszych odbiorców zwiększyła się z ok. 50 do 150. W związku z tem zmuszeni byliśmy powiększyć obsługę tego działu o jednego chemika-technika.

Przy naszej współpracy poczęły Częstochowskie Zakłady Chemiczne produkować kwas chromowy, który wprowadziliśmy na rynek i powstrzymaliśmy w ten sposób dowóz jego z zagranicy.

Równolegle z wyrobem preparatów rozwija się także produkcja instalacyj galwanotechnicznych. W ostatnich miesiącach w odróżnieniu od uprzedniego półrocza warsztaty Centrali Dostaw Aparatury są stale zajęte wyrobem aparatów galwanotechnicznych. Między innemi wykonaliśmy aparaty bębnowe oraz kielichowe do masowej galwanizacji drobnych przedmiotów dla całego szeregu firm.

Rozwój Działu Galwanotechnicznego przypisać należy w dużej mierze reorganizacji działu handlowego i zwiększonej propagandzie. Mamy już przedstawicieli we wszystkich głównych ośrodkach sprzedaży, a w Częstochowie stworzyliśmy nawet skład konsygnacyjny. Wystawiliśmy nasze eksponaty na Targach Poznańskich i na Górnym Śląsku. W tych też ośrodkach zwiększył się znacznie zbyt naszych artykułów i np. na Górnym Śląsku dostarczyliśmy ostatnio jednej firmie kąpieli chromowej za 8 000 złotych. Zdobycie rynku śląskiego jest bardzo dużym sukcesem, gdyż lokalni odbiorcy odznaczają się dużym konserwatyzmem, co jest rękojmią trwałości stosunków handlowych. Niemniej uważam, że zbyt słabo jeszcze reklamujemy nasze wyroby i mam zamiar większą uwagę zwrócić na tę stronę naszej działalności.

Nie jest dla nas, jako dla Chemicznego Instytutu Badawczego, bez znaczenia zagadnienie celowości utrzymania tej placówki, mimo jej komercjalnego charakteru. Praca ta jednak jest w dalszym ciągu pionierska i ma

duże znaczenie społeczne, a prócz tego daje możność naszym inżynierom opracowywania coraz nowych preparatów, uszlachetniających powierzchnię metalową. Z tego stanowiska podnieść należy, że kompozycje nasze są stale doskonalone.

Kończąc moje sprawozdanie, chcę podać jeszcze do wiadomości PP. Kuratorów sprawy, które są jeszcze w toku pertraktacyj, względnie zakończenia.

Sprawa przewłaszczenia terenów Instytutu, o której wspominałem na ostatniem posiedzeniu Kuratorjum, wchodzi obecnie w stadjum ostatecznego załatwienia. Mam wrażenie, że wobec wygładzenia wszelkich kwestyj spornych, sprawa powyższa zostanie w najbliższych tygodniach ostatecznie załatwioną, a tem samem Instytut wejdzie w posiadanie hipoteczne terenów, co ostatecznie rozwiąże sprawę dalszej jego rozbudowy i wykończenia rozpoczętych już budynków.

Dalsze pertraktacje co do współpracy z Państwowym Monopolem Tytuniowym, o których również na ostatniem posiedzeniu wspomniałem, nie doprowadziły niestety do pozytywnych rezultatów, natomiast jesteśmy w przededniu zawarcia umowy z Biurem Wojskowem Ministerstwa Przemysłu i Handlu, która to umowa unormuje w przyszłości współpracę z Instytutem.

Jakkolwiek z powyższego mego sprawozdania widoczne jest, że Instytut, mimo bardzo trudnych ciągle warunków finansowych i słabych podstaw materjalnych swego istnienia, kroczy nieustannie naprzód po ideowej linji swego rozwoju, to jednak nie mogę zataić faktu, że Instytut właściwie nie posiada żadnych stałych podstaw finansowych, a istnienie jego uzależnionem jest od przypadkowych umów, które w dodatku, wobec obecnego okresu kryzysowego, nie zawsze dostarczają nam przewidzianych umową kwot jak to ma miejsce z niektóremi Towarzystwami Węglowemi, które zalegają w roku bieżącym z opłatą składek, dochodzącą do 30% wpływów z całego przemysłu węglowego.

Nad sprawozdaniem Dyrektora Instytutu Dr. Zenona Martynowicza, wywiązała się ożywiona dyskusja, w której zabierali głos: Pan Prezydent Rzplitej, Prof. Ignacy Mościcki, oraz Kuratorzy.

Po zapoznaniu się z protokółem Komisji Rewizyjnej Instytutu, Kuratorjum uchwaliło przedłożyć Walnemu Zgromadzeniu wniosek o udzielenie Wydziałowi Czynnemu absolutorjum za okres sprawozdawczy, poczem przyjęto przedstawiony przez Dyr. Dr. Z. Martynowicza, preliminarz budżetowy.

Ze względu na obszerną dyskusję w sprawach finansowych Instytutu, referowanie prac poszczególnych Działów odłożono do następnego Zebrania.

SPRAWOZDANIE Z WALNEGO ZGROMADZENIA STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY"

W dniu 12 grudnia 1934 r. o godz. 13 m. 30 w gmachu Instytutu odbyło się XII Zwyczajne Walne Zgromadzenie Członków Stowarzyszenia „Chemiczny Instytut Badawczy".

W Walnem Zgromadzeniu wzięło udział osobiście lub przez pełnomocnictwo 54 członków na ogólną ilość 79 członków. Przewodniczył Zebraniu Prof. Sławiński Kazimierz, sekretarzował Doc. Dr. Wasilewski Ludwik. Po odczytaniu i przyjęciu protokółu ostatniego Walnego Zgromadzenia, obszerne sprawozdanie ogólne z działalności Instytutu oraz bilansowe za okres od 1.I 1933 r. — 30.VI. 1934 r. złożył Dyrektor Instytutu, Dr. Zenon Martynowicz.

Sprawozdanie z wydawnictwa miesięcznika „Przemysł Chemiczny" złożył w zastępstwie chorego redaktora, Prof. Dra Kazimierza Klinga, Dyr. Dr. Zenon Martynowicz,

Po krótkiej dyskusji nad sprawozdaniami Walne Zgromadzenie na wniosek Kuratorjum uchwaliło udzielenie absolutorjum Wydziałowi Czynnemu za okres od 1.I 1933 r. — 30.VI 1934 r.

Do Komisji Rewizyjnej Instytutu zostali wybrani pp. Inż. Górski Kazimierz, Dyr. Inż. Trepka Edmund, oraz Prof. Dr. Zawadzki Józef. Wobec niezgłoszenia przez członków wniosków ani interpelacyj, przewodniczący p. Prof. K. Sławiński uznał Walne Zebranie za zamknięte.

O przyczynie powstawania „mlecznych" plam na jedwabiu wiskozowym

La cause des taches „laiteuses" sur la soie de viscose

Stefan POZNAŃSKI.

Laboratorjum Badawcze Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu.

Nadeszło 4 grudnia 1934.

Powszechnie znane w przemyśle zjawisko pojawiania się w pewnych wypadkach t. zw. *mlecznych plam* na jedwabiu wiskozowym posiada nietylko praktyczne, lecz i ogólniejsze, zasadnicze znaczenie dla technologji tego jedwabiu. Ponieważ wiąże się ono ściśle z całym procesem wytwarzania jedwabiu wiskozowego, przeto należy uprzytomnić sobie w ogólnym zarysie przebieg tego procesu. Został on niedawno opisany na łamach „Przemysłu Chemicznego"[1]), obecnie więc ograniczymy się do podkreślenia tych momentów, które wiążą się bliżej z omawianem zagadnieniem.

Wiskozę, będącą roztworem koloidalnym celulozoksantogenianu sodowego w ługu, charakteryzują dwie wielkości: 1) lepkość — tem mniejsza, im dalej było posunięte dojrzewanie alkalicelulozy; 2) *dojrzałość* czyli stopień zdolności do koagulacji — tem większa, im dalej było posunięte dojrzewanie samej wiskozy. Dojrzałość wiskozy wyraża się zazwyczaj t. zw. liczbą Hottenrotha, podającą w cm^3 objętość roztworu chlorku amonu (100 *g* w litrze), potrzebną dla skoagulowania na żel mieszaniny 20 *g* wiskozy i 30 *g* wody w ściśle określonych warunkach. Większej dojrzałości odpowiada oczywiście mniejsza liczba Hottenrotha. Przy dojrzewaniu wiskozy następuje stopniowe odszczepianie reszt dwutiowęglowych czyli częściowe zmydlenie ksantogenianu. Jego skład pierwotny (w świeżo przygotowanej wiskozie) odpowiada wzorowi

$$(C_6H_{10}O_5 \,.\, C_6H_9O_4 \,.\, O \,.\, CS \,.\, SNa)_n$$

gdzie *n* jest liczbą, zmieniającą się równolegle z lepkością, rzędu setek. Powstający przy zmydlaniu dwutiowęglan sodu przechodzi w mieszaninę trójtiowęglanu i węglanu. Już wiskoza zupełnie świeża posiada pewne ilości tych substancyj, pochodzące z reakcji między nadmiarem wolnego ługu a nadmiarem siarczku węgla, zachodzącej podczas działania siarczku węgla na alkalicelulozę. Z powodu czerwonego zabarwienia trójtiowęglanu sodowego techniczny ksantogenian i świeża wiskoza posiadają zabarwienie pomarańczowe, w miarę dojrzewania zaś wiskoza przybiera barwę czerwoną.

Wiskoza o odpowiedniej dojrzałości przetłaczana jest przez układ kilkunastu lub kilkudziesięciu otworków (o średnicy około 0,1 mm) do t. zw. kwaśnej kąpieli, stanowiącej rozcieńczony kwas siarkowy z siarczanem sodu i z domieszką innych soli, jak np. siarczanu magnezu lub cynku, a niekiedy jeszcze pewnych substancyj organicznych (jak np. glukoza lub sulfonowane węglowodory aromatyczne). Wolny ług wiskozy ulega zobojętnieniu, a trójtiowęglan sodu rozkładowi w myśl równania:

$$Na_2CS_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S + CS_2.$$

Jednocześnie wytrąca się pod wpływem soli żel celulozoksantogenianu sodowego (częściowo, w stopniu zależnym od dojrzałości, zmydlonego), rozkładający się stopniowo pod działaniem kwasu, przyczem jako produkty reakcji powstają: wolna celuloza, siarczek węgla i siarczan sodu. Podkreślić należy, że im wiskoza jest bardziej dojrzała, tem więcej zawiera trójtiowęglanu, a więc tem więcej wydziela w kwaśnej kąpieli siarkowodoru, a tem mniej siarczku węgla: jak podaliśmy, trójtiowęglan wydziela 1/3 siarki w postaci siarkowodoru, a 2/3 w postaci siarczku węgla, gdy z ksantogenianu wydziela się wyłącznie siarczek węgla. Z powyższego wynika, że wiskoza, zawierająca częściowo tylko zmydlony ksantogenian (w stopniu, jaki występuje w roztworach o stosowanej w technice dojrzałości) wydziela — zależnie od stopnia dojrzałości — mniej siarczku węgla, niż świeżo przygotowana, przyczem zmniejszenie to nie przekracza około 10%. Podkreślić natomiast należy, że trójtiowęglan łatwiej jeszcze rozkłada się pod działaniem kwasu, niż ksantogenian, wobec czego wydzielenie się całego siarczku węgla z wiskozy dojrzałej następuje znacznie wcześniej, niż w niedojrzałej.

Wypływający z każdego otworka cienki strumyk wiskozy zamienia się na niteczkę zregenerowanej celulozy. Niteczki z wszystkich otworków prowadzi się równolegle, tworząc z nich nić jedwabiu. Całość procesu działania kwaśnej kąpieli na wiskozę i wytwarzania nici nazywa się przędzeniem. Jedwab po wypłókaniu od kwasu i soli, a częściowo i od kropelek siarczku węgla, zostaje wysuszony lub przepłókany gorącą wodą, przyczem traci resztę siarczku węgla. Wreszcie zapomocą od-

[1]) F. Wiślicki. O sztucznych włóknach ciętych. Przemysł Chem. 18. 659 (1934).

powiedniej kąpieli jedwab desulfuruje się, t. j. pozbawia się go niewielkich ilości wolnej siarki, powstałej przez utlenienie, bieli się i suszy ostatecznie.

Wspomniane wyżej dojrzewanie wiskozy jest „złem koniecznem". Naskutek zachodzących zmian o charakterze koloidochemicznym otrzymuje się z bardziej dojrzałej wiskozy jedwab słabszy, z drugiej jednak strony z wiskozy niedość dojrzałej otrzymuje się jedwab z miejscami o zmniejszonym połysku, czyli z t. zw. *plamami mlecznemi*, przybierającemi, w miarę przechodzenia do coraz mniej dojrzałych wiskoz, postać mlecznych smug, a wreszcie całej powierzchni mlecznej, t. j. mało i nierównomiernie połyskliwej. Mleczne plamy nie dają się usunąć z jedwabiu zapomocą żadnych środków. Pojawienie się ich czyni produkt bezwartościowym, to też konieczne jest zrobienie pewnych ustępstw z wytrzymałości jedwabiu dla zabezpieczenia się przed ich powstawaniem. Badanie mikroskopowe mlecznych plam zwykłemi sposobami nie wyjaśnia przyczyny tego efektu. Doniedawna nie ogłaszano żadnych prac, któreby wyjaśniały to zjawisko.

Praktyka fabrykacyjna ustaliła, przy jakiej liczbie Hottenroth'a pojawiają się mleczne plamy, co pozwala, stosując dojrzalszą wiskozę, uniknąć powyższego niebezpieczeństwa. Odpowiednia wartość liczby Hottenroth'a, którą nazwiemy tu *granicą mlecznych plam*, jest ściśle zdefinjowana tylko dla określonego zespołu wszystkich warunków fabrykacyjnych, obejmujących stosunki ilościowe, czasy i temperatury poszczególnych procesów. Ograniczymy się tu do rozpatrzenia kilku czynników, wywierających najwybitniejszy wpływ na granicę mlecznych plam. Ulega ona podwyższeniu (plamy pojawiają się dopiero przy mniej dojrzałych wiskozach) pod wpływem następujących czynników:

1. Zmniejszenie ilości siarczku węgla, użytego do otrzymania ksantogenianu. Wpływ tego czynnika uwidocznia się już przy niewielkich różnicach.
2. Zmniejszenie lepkości wiskozy (zwiększenie dojrzałości alkalicelulozy).
3. Zwiększenie stężenia wolnego ługu w wiskozie.
4. Wprowadzenie niewielkiej nawet domieszki sulfonowanych olejów tłuszczowych do wiskozy.
5. Zwiększenie kwasowości kwaśnej kąpieli.
6. W razie obecności siarczanu cynku w kwaśnej kąpieli, zmniejszenie jego zawartości.
7. Zmniejszenie grubości niteczek.
8. Zmniejszenie ilości niteczek.

Doniedawna, jak zaznaczyliśmy, brak było zupełnie objaśnienia istoty samego zjawiska mlecznych plam, a tembardziej przyczyny powyższych, jak też i innych jeszcze, również empirycznie ustalonych zależności. Pierwszy krok uczynił w tym kierunku J. M. Preston[2]). Badając przekroje niteczek jedwabiu z mlecznemi plamami w świetle spolaryzowanem, stwierdził on istnienie w nich pustych przestrzeni tuż pod samą powierzchnią niteczek. Dają one efekt zmatowania naskutek rozproszenia światła. Obserwację tę powiązał z wykrytą przez siebie (tą samą metodą) i opisaną w tejże pracy różnicą w budowie cieniutkiej *skórki* niteczek i całej pozostałej ich masy: jedwab wiskozowy posiada *skórkę*, składającą się z micel, ułożonych w kierunku samej niteczki, gdy w pozostałej masie leżą one chaotycznie (pomijamy tu świadomie wpływ wyciągania nitki przy przędzeniu na zorjentowanie przestrzenne micel wewnętrznych). Mleczne plamy powstają według Preston'a w tym wypadku, gdy następuje odrywanie się skórki od rdzenia (chyba naskutek wytworzonego przez różnicę struktury naprężenia?). Ta teorja pęknięć (*crack*) nie tłómaczy podanego wyżej wpływu rozmaitych czynników na powstawanie mlecznych plam, nie może więc mieć zastosowania do omawianego tutaj zjawiska.

Wyjaśnienie tej sprawy osiągnięto przez badanie mikroskopowe jedwabiu, wyprzędzonego z wiskoz o bardzo wysokiej zawartości siarczku węgla. Zdołano stwierdzić przytem że powstawanie pustych przestrzeni na peryferji niteczek, które jest przyczyną mlecznych plam, nie jest związane z różnicą w strukturze warstw.

Wspomniane wiskozy przygotowywano w ten sposób, że zamiast zwykłej ilości siarczku węgla, wynoszącej 30 — 40% użytej ilości suchej celulozy (po odliczeniu substancyj, rozpuszczalnych przy ługowaniu), stosowano 50%, 60% i 70% siarczku węgla. Przędzono z nich dwa rodzaje jedwabiu: 1) jedwab zwykły, złożony z niteczek o grubości 5,5 *drs* (deniers)[3]); 2) jedwab *cienkoprzędny* — złożony z niteczek o grubości 2,9 *drs*.

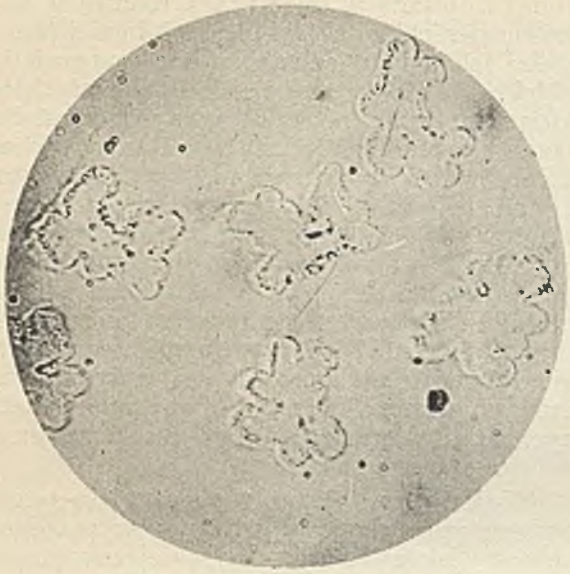
Fotografje[4]) 1, 2 i 3 wyobrażają w powiększeniu 650-krotnem przekroje jedwabiu zwykłego (5,5 *drs*) przy 50% siarczku węgla, pierwsze dwa zatopione w balsamie kanadyjskim, trzeci w mieszaninie żelatyny z gliceryną. Ostatni wykazuje zwiększenie pola przekrojów niteczek wskutek napęcznienia w mieszaninie gliceryny z żelatyną. Wszystkich zdjęć dokonano w świetle zwykłem, niespolaryzowanem. Rycinę 1 otrzymano z wiskozy normalnie dojrzałej (liczba Hottenrotha=8),

[2]) J. M. Preston, Soc. Chem. Ind. 50, 199 T (1931) i *Modern Textile Microscopy*, Londyn 1933, str. 82.

[3]) Ilość *deniers* oznacza w gramach ciężar niteczki długości 9000 metrów.

[4]) Preparaty mikroskopowe i zdjęcia wykonał p. inż. Jan A. Hertz.

rycinę 2 — z wiskozy mało dojrzałej (liczba Hottenrotha = 13), rycinę 3 — z wiskozy zupełnie niedojrzałej (liczba Hottenrotha nie daje się oznaczyć). Jak już podawaliśmy, jedwab z wiskozy mniej dojrzałej odznacza się bardziej intensywnem zmatowaniem i większym rozmiarem mlecznej powierzchni, jednak przy tak znacznej ilości siarczku węgla nawet z najbardziej dojrzałej wiskozy nie da-

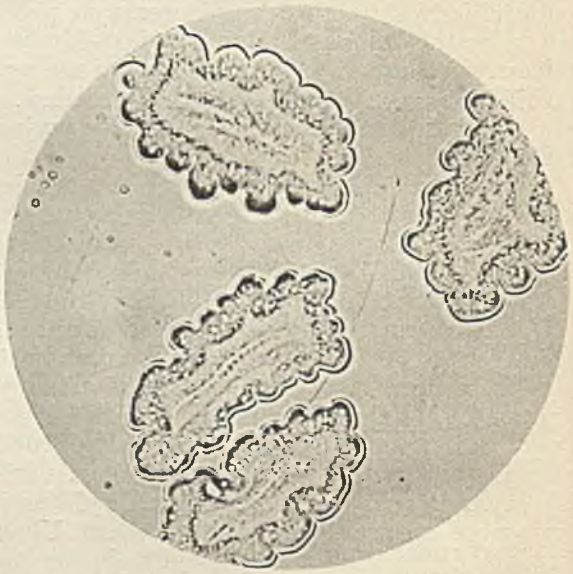


Rycina 1.

Rycina 2.

łoby się otrzymać jedwabiu bez mlecznych plam. We wszystkich trzech przekrojach stwierdzamy istnienie pasów obwodowych, złożonych z pęcherzyków, leżących pod powierzchnią niteczki. Przekrój jedwabiu z wiskozy dojrzałej (rycina 1) przypomina Preston'owskie przekroje jedwabiu z mlecznemi plamami, można w nim jednak zauważyć, prócz wąskiego pasa zewnętrznego, poszczególne pęcherzyki we wnętrzu niteczek, nie mające oczywiście nic wspólnego z opisanem przez tego autora odrywaniem się skórki. Przekroje jedwabiu z mało dojrzałej (rycina 2) i z zupełnie niedojrzałej wiskozy (rycina 3) dają, dzięki szerokim pasom, obraz, zgodny już tylko z naszą interpretacją. Zauważyć należy, że utworzenie się pęcherzyków nastąpiło przed ostatecznem zestaleniem się niteczek, gdyż pasy uległy zdeformowaniu wraz z konturem.

Tworzenie się tak znacznych ilości pęcherzyków musimy przypisać nadmiarowi siarczku węgla, który pozostał w niteczkach w chwili zestalania się skórki, ulotnił się zaś dopiero pod wpływem ciepła. Pęcherzyki, pozostałe w niteczkach po siarczku węgla, są właśnie przyczyną mlecznych plam, smug

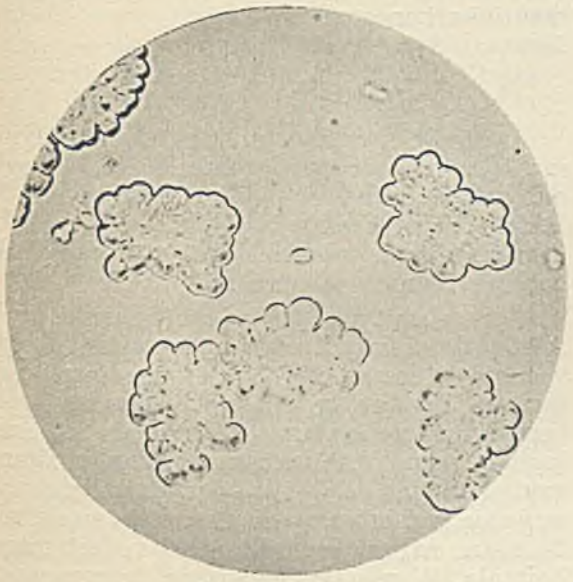


Rycina 3.

i t. p. Jak już wyjaśnialiśmy, w miarę dojrzewania wiskozy maleje ilość wydzielanego siarczku węgla na rzecz ilości siarkowodoru, który, jako gaz, z łatwością dyfunduje przez błonkę powierzchniową, jednocześnie zaś następuje przyśpieszenie wydzielania się siarczku węgla. Temi zmianami tłómaczy się widoczna na fotografjach różnica w ilości pozostającego w niteczkach siarczku węgla, zależnie od dojrzałości (różna szerokość pasów), powodująca różnicę w stopniu mleczności.

Fotografje 4, 5 i 6 wyobrażają w powiększeniu 650-krotnem przekroje jedwabiu cienkoprzędnego (2,9 *drs*) przy 60% (ryciny 4 i 5) i 70% (rycina 6) siarczku węgla, wszystkie zatopione w mieszaninie żelatyny z gliceryną, a więc napęczniałe. Wszystkie one odnoszą się do wiskoz zupełnie niedojrzałych (liczba Hottenroth'a nie daje się oznaczyć). Fotografij tych nie można ściśle porównywać z

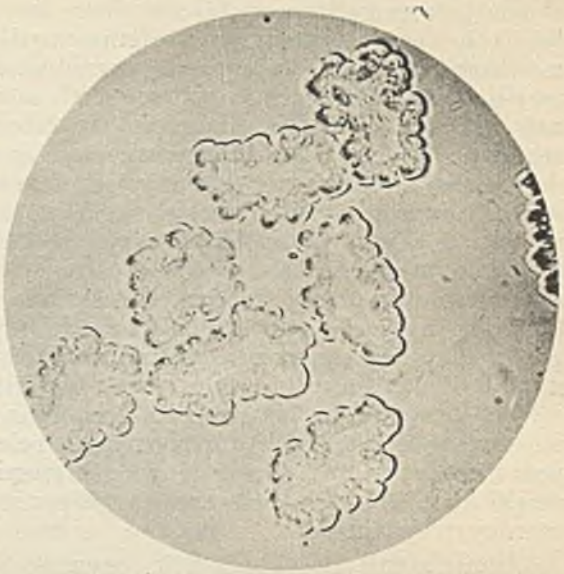
poprzedniemi, gdyż mamy tu zmianę odrazu trzech warunków: grubości niteczek, ilości siarczku węgla, zawartości kwasu siarkowego w kwaśnej kąpieli (11% dla ryciny 4 i 6, a 12% dla ryciny 5, gdy dla rycin 1, 2 i 3 — 10%). Należy jednak zauważyć, że mimo większej ilości użytego siarczku węgla, fotografje 4 i 5 wykazują mniej pęcherzyków, niż fotografja 3, co łatwo tłómaczy się przedyfundowaniem znacznie większej ilości siarczku węgla przez znacznie bardziej rozwiniętą powierzchnię cienkoprzędnego jedwabiu— w ciągu tego samego czasu zestalania się błonki powierzchniowej. Zgodnie z powyższem, jedwab cienkoprzędny przy 60% siarczku węgla jest mniej mleczny od zwykłego przy 50%. Porównanie ryciny 4 z ryciną 5 wykazuje, że zwiększenie zawartości kwasu w kąpieli, zapewne dzięki przyśpieszeniu rozkładu ksan-



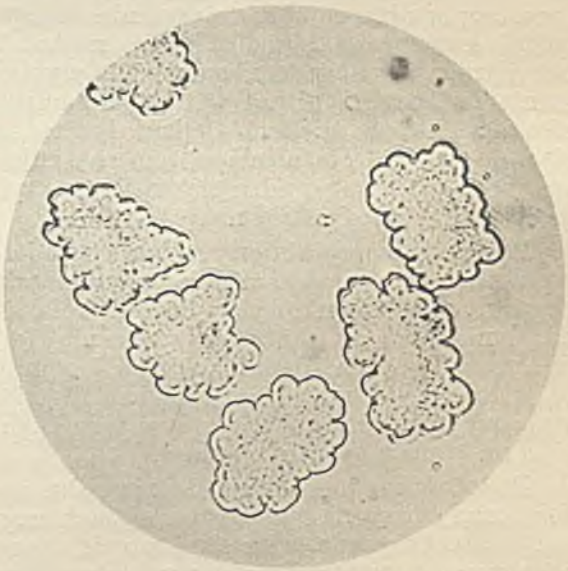
Rycina 4.

togenianu w rdzeniu, pozwala na wyraźniejsze grupowanie się kropelek siarczku węgla na peryferji niteczek w postaci takich samych pasów, jak opisane dla jedwabiu o grubszych niteczkach. We wnętrzu niteczek pozostaje mało pęcherzyków, jedwab więc z bardziej kwaśnej kąpieli jest mniej mleczny. Fotografja 6 wyobraża jedwab o podobnej mleczności, jak opisany gruboprzędny, co nastąpiło dopiero naskutek wzrostu ilości siarczku węgla z 50% do 70%. Pola przekrojów wypełnione tu są całkowicie i równomiernie pęcherzykami, gdy przy tej samej kwasowości (11%) kąpieli, lecz przy mniejszej (60%) zawartości siarczku węgla (rycina 4) mieliśmy stosunkowo niewiele pęcherzyków i to już z zarysowaniem się pasów. Zresztą zwiększenie kwasowości spowodowało zarysowanie się pasów również przy 70% siarczku węgla, odpowiedniego zdjęcia jednak nie załączamy.

Opisane tu doświadczenia wykazują, że przyczyną powstawania mlecznych plam, smug i t. p. na jedwabiu wiskozowym jest tworzenie się w niteczkach pęcherzyków naskutek wyparowania siarczku węgla, który nie zdążył przedyfundować przez błonkę powierzchniową do kwaśnej kąpieli. Zarazem



Rycina 5.



Rycina 6.

tłómaczą one, jakeśmy to już podawali, wpływ pewnych czynników na stopień zmatowania przy nadmiernych ilościach siarczku węgla. Analogicznie tłómaczyć sobie musimy wpływ tych samych czynników na granicę mlecznych plam przy zwykłej ilości siarczku węgla. Dotyczy to: ilości siarczku węgla (czynnik 1), kwasowości kąpieli (czynnik 5) i grubości ni-

teczek (czynnik 7). Również wpływ pozostałych czynników daje się wytłómaczyć bez innych założeń, prócz znanych i łatwo dających się sprawdzić faktów:

Zmniejszenie lepkości wiskozy (czynnik 2) powoduje szybszy ruch kropelek siarczku węgla, co przeciwdziała pozostawaniu ich w niteczkach, a tem samem podwyższa granicę mlecznych plam.

Zwiększenie stężenia wolnego ługu w wiskozie (czynnik 3) powoduje większą trwałość zolu (przy tym samym stopniu zmydlenia ksantogenianu), osiągnięcie więc tej samej liczby Hottenrotha co u mniej alkalicznej wiskozy oznacza osiągnięcie wyższego stopnia zmydlenia ksantogenianu czyli wydatniejsze zmniejszenie ilości wydzielanego siarczku węgla, zwiększenie zaś ilości siarkowodoru, a także wydatniejsze przyśpieszenie wydzielania się siarczku węgla.

Sulfonowane oleje tłuszczowe (czynnik 4) obniżają napięcie powierzchniowe wiskozy, przez co powodują rozdrobnienie wydzielanych kropelek siarczku węgla, a więc ułatwiają ruch kropelek ku peryferji i przechodzenie ich przez błonkę. Efekt optyczny kropelek pozostałych w niteczkach ulega stłumieniu dzięki rozdrobnieniu ich częściowo poniżej granicy widzialności.

Zmniejszenie ilości niteczek (czynnik 8), czyli zmniejszenie całkowitej grubości nitki przy tej samej grubości pojedyńczych niteczek, sprowadza się do zwiększenia rzeczywistej kwasowości kąpieli, która, naskutek zobojętniania wiskozą i niezupełnego wymieszania jest zawsze niższa w pobliżu samych niteczek, niż w miejscach, skąd bierze się płyn do analizy. Różnica jest tem znaczniejsza, im więcej wprowadza się wiskozy, czyli im grubszą przędzie się nić.

Pozostaje niewyjaśniony czynnik 6, to jest wpływ zawartości w kwaśnej kąpieli często używanych soli cynkowych. Swoista rola jonu cynkowego w procesie przędzenia jest jeszcze mało znana. Badania w tym kierunku są w toku. Być może, pozwolą one również wyjaśnić szczególnie silny wpływ tego czynnika na granicę mlecznych plam.

Powstać mógłby zarzut, że zjawiska obserwowane przy nadmiernych ilościach użytego siarczku węgla są w swej istocie czemś odrębnem od zwykłych mlecznych plam, i że wyciągniętych z nich wniosków nie można przenosić na wiskozy, przygotowane ze zwykłą ilością siarczku węgla. Wobec trudności zbadania mikroskopowego względnie nikłych w tym wypadku efektów, zastosowaliśmy dla wykazania analogji między obu kategorjami zjawisk metodę porównywania różnych ilości siarczku węgla w równoległych próbach na podstawie intensywności zabarwienia, wytworzonego przez siarczek węgla z odpowiednim odczynnikiem. W tym celu używaliśmy takich odczynników, które dają barwne, nierozpuszczalne związki z siarczkiem węgla również i w obecności wody. Stosowaliśmy względem odpowiednich objektów jedno z dwu następujących działań:

1) alkoholowy ług potasowy, a następnie odczynnik Fehlinga;
2) roztwór soli miedziowej w jakiejkolwiek drugorzędowej aminie[5]); braliśmy krystaliczny siarczan miedzi z piperydyną i dodawaliśmy, zgodnie ze wskazówką Kuzniecowa, roztworu cyjanku potasu do wyklarowania, co zabezpiecza od tworzenia się siarczku miedzi pod wpływem siarkowodoru.

Pierwszą z tych dwu metod otrzymuje się żółty osad etyloksantogenianu miedziowego $(C_2H_5 . O . CS . S)_2 Cu$, drugą zaś brunatny osad soli miedziowej kwasu *n*-piperydynodwutiokarbonowego

$$\left(\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot \end{matrix} N \cdot CS \cdot S \right)_2 Cu.$$

Roztwór siarczanu miedzi w piperydynie ma tę zaletę, że powiązanie siarczku węgla odbywa się odrazu w jednym płynie na związek nierozpuszczalny, za to zapomocą etyloksantogenianu miedziowego otrzymuje się większe różnice zabarwienia.

Zapomocą tych reakcyj można uwidocznić różnicę ilości siarczku węgla, zatrzymywanego w błonkach ze zwykłych wiskoz o różnej dojrzałości. Wystarcza w tym celu zanurzyć roztartą na płytce szklanej wiskozę do kwaśnej kąpieli, przepłókać otrzymaną błonkę zimną wodą i poddać działaniu odczynników: otrzymuje się tem intensywniejsze, żółte względnie brunatne zabarwienie, im wiskoza jest mniej dojrzała. Wynik ten wykazuje, że zapomocą tych odczynników można stwierdzać różnice w ilości pozostałego siarczku węgla.

To też zużytkowaliśmy obie metody dla wyjaśnienia, czy istotnie, jak to założyliśmy, ilość siarczku węgla pozostającego w niteczkach jedwabiu cienkoprzędnego przędzonego ze zwykłej wiskozy jest mniejsza, niż ilość, pozostająca w niteczkach jedwabiu gruboprzędnego, wyprzędzonego z tej samej wiskozy (bez zmiany dojrzałości). W tym celu przędliśmy jednocześnie z tej samej wiskozy po odcinku jedwabiu złożonego z niteczek 2 *drs* względnie 7 *drs* i o tej samej ogólnej grubości nitki, oba odcinki niezwłocznie razem przepłókiwaliśmy w zimnej wodzie i niezwłocznie razem poddawaliśmy opisanym działaniom. Obiema metodami otrzymaliśmy znacznie intensywniejsze zabarwienie jedwabiu gruboprzędnego, co dowodzi słuszności naszego zało-

[5]) por. np.: N. Tischler, Chem. Zentr. II. 1482 (1932). W. I. Kuzniecow, Chem. Zentr. II. 2996. (1932).

żenia. Zauważyć należy, że siarczek węgla, któryby pozostał niewypłókany między niteczkami, musiałby tkwić w większej ilości między niteczkami cienkiemi, efekt więc z tego ubocznego powodu byłby przeciwny efektowi obserwowanemu. Wpływ grubości niteczek na ilość pozostającego w nich siarczku węgla może więc być spowodowany tylko niejednakową dyfuzją przez błonkę powierzchniową. Przez wykazanie różnicy ilości siarczku węgla, pozostającego w niteczkach, zależnie od ich grubości, i to przy użyciu wiskozy zwykłej, dowiedliśmy słuszności naszej tezy o przyczynie mlecznych plam w jej najbardziej istotnem założeniu, a mianowicie w odniesieniu do kwestji przechodzenia siarczku węgla przez błonkę powierzchniową[6]).

Opisane eksperymenty z „normalną" wiskozą nasuwają przypuszczenie, że również w warunkach prawidłowego przędzenia pozostają pewne ilości siarczku węgla w niteczkach, nie wywołując jednak jeszcze wrażenia mlecznych plam. Sądzimy, że pewne wahania w ilości i rozmiarach pozostających kropelek w zależności od przyjętego systemu (układu warunków) fabrykacji są jedną z przyczyn różnic w intensywności połysku jedwabiu wiskozowego, wyprodukowanego tym czy innym systemem. W tym kierunku rozpoczęliśmy badania.

Niniejszem wyrażam podziękowanie Dyrekcji Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu w osobach pp. Prezesa Zarządu inż. F. Wiślickiego i Dyr. inż. M. Hertza za stworzenie warunków pracy (w postaci laboratorjum badawczego i instalacji laboratoryjno-technicznej), które umożliwiły zapoczątkowanie pierwszych u nas w kraju prac badawczych z zakresu technologji wiskozy, jakoteż za inicjatywę i zachętę do niniejszych badań.

RESUME.

Si l'on file une viscose insuffisamment mûrie, la soie présente des taches „laiteuses", c'est à dire d'un brillant attenué, et quand la viscose est encore moins mûre, la soie a des raies „laiteuses" ou même toute la surface est inégalement delustrée. L'indice minimum de mûrissement caracterisé par l'apparition des taches nous appelons „limite des taches laiteuses". Parmi les agents qui déplacent la limite des taches laiteuses vers des indices supérieurs, les suivants sont les plus importants:

1. La diminution de la quantité de sulfure de carbone.
2. La diminution de la viscosité de la viscose.
3. L'augmentation de la teneur en soude caustique de la viscose.
4. L'addition à la viscose d'une petite quantité de sulforicinate de soude.
5. L'augmentation de la teneur en acide sulfurique du bain de coagulation.
6. La diminution de la teneur en sulfate de zinc du bain de coagulation.
7. L'abaissement du titre des brins élémentaires.
8. La diminution du nombre des brins élémentaires.

L'influence de agents énumérés demeurait jusqu'à présent inexpliquée, comme d'ailleurs la cause du phénomène, elle-même, etait inconnue.

Nous avons trouvé que les espaces vides, au-dessous de la paroi extérieure des filaments qui causent les taches laiteuses ne dépendent nullement d'une différence quelconque de structure des couches des filaments. Les coupes des filaments gros produits avec des viscoses à très haute teneur en sulfure de carbone montrent des zones extérieures formées par des bulles de gaz, posées au-dessous de la surface des filaments. C'est à l'excédent de sulfure de carbone que nous devons attribuer la formation de ces bulles nombreuses: le sulfure de carbone est resté dans les filaments au moment de la solidification de la pellicule et s'est évaporé au cours du séchage de la soie. La quantité de sulfure de carbone dégagé par une viscose mûre est approximativement de 10% inférieure à celle d'une viscose toute jeune, et la vitesse de dégagement est plus grande pour la viscose mûre. La différence entre les quantités du sulfure de carbone resté dans les filaments produits avec des viscoses de maturation différente se manifeste par la variation de la largeur des zones et du dégré du délustrage.

Les coupes des filaments fins montrent moins de bulles que celles des filaments gros. Dans le cas de filaments fins, la surface est relativement beaucoup plus grande. Par conséquent, une plus grande quantité de sulfure de carbone dégagé peut passer à travers les pellicules pendant la durée de leur solidification. L'augmentation de la teneur en acide sulfurique du bain de coagulation, probablement par accélération de la décomposition du xanthogénate à l'intérieur des filaments, fait que la plupart des gouttelettes de sulfure de carbone se trouve près de la pellicule, formant des zones semblables à celles de filaments gros. A l'intérieur des filaments il ne reste que peu de bulles; la soie devient moins „laiteuse" que celle filée dans un bain moins acide.

L'influence de ces mêmes agents sur la limite des taches laiteuses d'une soie obtenue avec la quantité habituelle de sulfure de carbone exige une explication analogue. Les effets d'autres agents deviennent également clairs. Pour prouver une analogie entre les phénomènes de délustrage observés sur les soies faites avec des viscoses préparées avec un excédent de sulfure de carbone, et les phénomènes des taches laiteuses „ordinaires" (quantité normale de sulfure de carbone), nous avons choisi une méthode de comparaison des quantités différentes de sulfure de carbone par intensité de de coloration obtenue avec un réactif approprié. Nous avons appliqué deux méthodes pour constater, si vraiment la quantité de sulfure de carbone restant dans les brins d'une soie à filaments gros (la même viscose „normale"): nous avons obtenu, par l'une et l'autre méthode, une coloration plus foncée de la soie à gros filaments, ce qui confirme notre thèse.

Laboratoire de recherches de la Fabrique de Soie Artificielle de Tomaszów.

[6]) Metodę porównywania ilości siarczku węgla zapomocą barwnych reakcyj oraz sposób wykonania zaproponował p. Dr. A. Boryniec.

Wykrywanie śladów niklu w tłuszczach uwodornionych.

Identification de traces de nickel dans les huiles hydrogénées.

M. STRUSZYNSKI

Nadeszło 8 stycznia 1935.

Podczas badania tłuszczów zachodzi nieraz potrzeba stwierdzenia, czy dany produkt jest tłuszczem uwodornionym czy nie. Z tem zagadnieniem szczególnie często spotykamy się w celnictwie. Za jeden z najpoważniejszych dowodów uwodornienia uważane jest stwierdzenie obecności w tłuszczu śladów katalizatora, stosowanego przy produkcji. Dotychczas, jako katalizator, stosowany bywa prawie wyłącznie nikiel. Tłuszcze uwodornione zawierają różne ilości niklu, zależnie od tego, czy były następnie poddawane oczyszczeniu (rzadko kiedy spotkać można i to tylko znikome ślady niklu w tłuszczach, przerabianych w aparatach niklowych). W przypadkach wątpliwych, oprócz stwierdzenia obecności niklu, należy wykonać bardziej szczegółowe badanie tłuszczu jak np. oznaczenie liczby jodowej stałych kwasów tłuszczowych i in.

Aczkolwiek wykrywanie niklu zapomocą reakcji z dwumetyloglioksymem naogół jest dość łatwe, jednak w różnych pracowniach wyniki badania tłuszczów na obecność śladów niklu często są rozbieżne. Różnice wynikają bądź ze strat zachodzących podczas niedość ostrożnego spalania (dochodzą one do 96% zawartości *Ni*) lub niecałkowitego wyługowania niklu kwasem. Przedewszystkiem jednak różnice te są powodowane obecnością żelaza dwu- i trójwartościowego, którego ilość nieraz bywa wielokrotnie większa niż ilość niklu.

Wyniki reakcji zależą od obecności w roztworze innych składników, reagujących z dwumetyloglioksymem jak np. żelaza dwuwartościowego, które daje związek o zabarwieniu czerwonem, soli kobaltu, dających związki zabarwione na brunatno, lub też od obecności jonów, które tworzą z amoniakiem osady, zwłaszcza zabarwione, jak np. $Fe^{\cdots}$.

Mimo utlenienia, nieduże ślady $Fe^{\cdot\cdot}$ mogą powstać przy nieprawidłowem wykonaniu próby pod wpływem działania związków organicznych nieusuniętych z tłuszczu, lub np. wskutek działania spirytusowego roztworu odczynnika na badany kwaśny roztwór. Znaczne straty niklu zachodzą podczas oddzielania go od żelaza zapomocą strącania tego ostatniego amoniakiem (w pewnych warunkach cała ilość niklu może zostać zatrzymana przez osad wodorotlenku żelazowego). Zapobiec tym stratom można przez dodanie substancyj, tworzących z żelazem jony zespolone np. winianu. Stosuje się to podczas ilościowego oznaczania *Ni* w żelazie oraz jakościowego wykrywania, np. sposobem K. Hellera i P. Krumholza, pozwalającym na wykrycie 0,5γ *Ni* wobec 1000-krotnej ilości żelaza (w niektórych tłuszczach zestalonych stosunek ilości *Fe* do *Ni* bywa jeszcze większy).

Metoda, stosowana do wykrywania niklu w tłuszczach, winna zatem: 1) pozwalać na stwierdzenie go w obecności dużego nadmiaru żelaza, 2) być pewna oraz 3) tak czuła, aby w celu zaoszczędzenia odczynników i czasu można ją wykonywać na małych próbkach.

Z pośród znanych metod zasługuje na uwagę sposób Bertranda, przytoczony w podręczniku D. Holdego „Kohlenwasserstoffole und Fette". Polega on na tem, że roztwór, zadany dwumetyloglioksymem, odparowuje się do suchości, pozostałość ługuje chloroformem, wyciąg przesącza i odparowuje na parowniczce porcelanowej. W obecności co najmniej 5.10^{-7} *mg Ni* pozostaje czerwony ślad. Przy sprawdzaniu powyższego sposobu, nie udało mi się wykryć ilości mniejszej od 1.10^{-5} *mg* (0,01γ) *Ni* (ślad różowy jest przytem jeszcze bardzo niewyraźny); w przypadku tym na wyniki doświadczenia wpływa w znacznej mierze czystość stosowanego chloroformu.

W przypadku obecności żelaza, można amoniakiem strącić $Fe(OH)_3$ i po odcedzeniu badać przesącz, jak wyżej, albo też można odparować ciecz wraz z osadem $Fe(OH)_3$ i w pozostałości poszukiwać niklu, pamiętając zawsze o tem, że strącony wodorotlenek zatrzymuje stosunkowo znaczną ilość niklu.

Związek niklu z dwumetyloglioksymem, jak stwierdzono, bardzo łatwo przechodzi do chloroformu podczas wykłócania z nim roztworu wodnego i po odparowaniu chloroformu pozostaje czerwona obwódka lub wyraźny ślad. Jest to cenna właściwość powyższego związku, pozwalająca na wykrywanie tak małych ilości niklu, że nietylko nie dają się one strącić zapomocą dwumetyloglioksymu, lecz nawet nie zabarwiają roztworu; najważniejsze jest jednak to, że powyższą metodą można wykryć *Ni* w obecności niemal nieograniczenie dużych ilości różnych soli jak np. żelazowych (a nawet żelazawych i kobaltawych).

Wykrywanie niklu w tłuszczach uwodornionych można wykonać w następujący sposób:

Przed przystąpieniem do właściwej analizy badamy sposobem niżej przytoczonym, czy stosowane odczynniki, przedewszystkiem kwas winowy lub winian, nie zawierają niklu[1])

[1]) Ponieważ w najczystszych nawet preparatach nikiel bywa zwykle obecny, należy posiadany odczynnik oczyścić, strącając w postaci kwaśnego winianiu potasowego. Do wykonywania reakcyj można bezpośrednio stosować oczyszczony tym sposobem produkt.

Ponieważ nierafinowane tłuszcze uwodornione najczęściej zawierają dostatecznie dużo niklu, bierzemy do analizy początkowo niedużą próbkę: 2 — 10 *g*, a tylko w razie wątpliwego lub ujemnego wyniku — znacznie większą (tłuszczów jadalnych nawet 100 — 200 *g*).

Tłuszcz należy roztopić i pozostawić na łaźni do opadnięcia osadu przypadkowych zanieczyszczeń, jak np. rdza, i klarowną ciecz zlać do badania. Próbkę zalewa się mniej więcej równą objętością kwasu solnego o c. wł. 1,12 z dodatkiem małej ilości kwasu azotowego lub chloranu potasowego; mieszaninę skłóca się często i mocno, ogrzewając kolbę na łaźni wodnej, poczem pozostawia do całkowitego rozdzielenia warstw. Po skrzepnięciu tłuszczu warstwę jego przebija się pręcikiem i kwaśny wyciąg zlewa do parowniczki. Tłuszcz można ponownie roztopić i wykłócić z rozcieńczonym kwasem. Wyciągi odparowuje się do suchości i praży, pozostałość rozpuszcza w 2 — 3 kroplach stężonego kwasu solnego i kropli kwasu azotowego (nadmiar kwasów można odparować).

Roztwór zmywa się 2 cm^3 wody do małej kolbki i dodaje odrobinę kwasu winowego lub oczyszczonego uprzednio kwaśnego winianu potasowego (odczynnika tego należy dodawać tyle tylko, aby zapobiec strącaniu się wodorotlenku żelazowego). Następnie dodaje się parę kropel 1%-go spirytusowego roztworu dwumetyloglioksymu i nieduży nadmiar amoniaku; ciecz wykłóca starannie z 1 — — 1,5 cm^3 najczystszego chloroformu. Oddzieloną warstwę chloroformu zbiera się pipetą do parowniczki. Gdyby trafiło tam również nieco wodnego roztworu z pipety, to małe kropelki wody przylepiają się do parowniczki, a większe krople można zebrać pipetą, poczem chloroform zlewa się do drugiej parowniczki porcelanowej. Chloroform odparowuje się, ogrzewając parowniczkę i dmuchając, aby ciecz zebrała się w postaci możliwie małej kropli, dającej ślad niezbyt rozlany.

Gdyby chloroform i pozostałość po odparowaniu były zabarwione na brunatno, co ma miejsce w razie obecności w roztworze żelaza dwuwartościowego lub kobaltu, pozostałość należy zmyć paroma kroplami wody—czerwone zabarwienie występuje wyraźniej. O ileby jednak jakiekolwiek przypadkowe zanieczyszczenie utrudniało rozpoznanie różowego zabarwienia, pozostałość można wyprażyć, rozpuścić w kwasie i zbadać ponownie jak wyżej lub sposobem Bertranda. Najmniejsza ilość niklu, którą można wykryć opisanym sposobem, wynosi około 0,02 γ (2.10^{-5} *mg*).

Żelazo trójwartościowe nie przeszkadza wykryciu niklu, dwuwartościowe zmniejsza nieco czułość reakcji[2]); jednak zawsze jon żelazawy należy uprzednio utlenić (powstałe przypadkowo ślady jego nie będą przeszkadzały).

Przejście podczas wykłócania związku niklu z dwumetyloglioksymem do chloroformu pozwala w prosty sposób wykryć ślady niklu w niektórych czystych solach, jak siarczan żelazawy, siarczan manganawy, azotan lub siarczan kobaltowy (t. zw. niezawierający niklu):

Stężony roztwór soli zadaje się octanem sodowym, niewielką ilością roztworu dwumetyloglioksymu i wykłóca z chloroformem. Gdyby pozostałość po odparowaniu chloroformu, zlekka wysuszona i przemyta kilkoma kroplami wody, nie posiadała wyraźnie czerwonego zabarwienia, można ją wyprażyć, rozpuścić w kwasie solnym z dodatkiem azotowego i zbadać ponownie na nikiel.

Jest to luźna obserwacja, gdyż sposobu tego nie sprawdzono na wielu innych solach, a np. okazało się, że w chlorku żelazowym opisanym sposobem niklu nie znaleziono, mimo żeobecność jego stwierdzono po dodaniu winianu i amoniaku.

Streszczenie.

1) Opracowano sposób wykrywania śladów niklu w obecności bardzo dużego nadmiaru soli żelaza, oparty na przejściu podczas wykłócania związku niklu z dwumetyloglioksymem do chloroformu. Dodanie winianu (oczyszczonego od niklu) zapobiega strącaniu się osadu wodorotlenków wobec amoniaku.

W powyższym sposobie obecność nawet znacznych ilości $Fe^{\cdot\cdot}$ oraz dużych ilości $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$ i $Mn^{\cdot\cdot}$ nie przeszkadza wykryciu *Ni*.

2) Stwierdzono, że w niektórych solach, jak $FeSO_4$, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, $Co(NO_3)_2$ $CoSO_4$, $MnSO_4$, można bezpośrednio wykryć ślady *Ni*, zobojętniając octanem sodowym kwas, powstający w roztworze wskutek hydrolizy, i po dodaniu dwumetyloglioksymu wykłócając roztwór z chloroformem. Po odparowaniu chloroformu pozostaje różowa plamka.

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet zum Nachweis von Spuren von Nickel in Gegenwart eines grossen Überschusses von Eisensalz. Dieses Verfahren beruht darauf, dass die Verbindung von Nickel mit Dimethylglyoxim beim Schütteln von Chloroform aufgenomen wird. Ein Zusatz von nickelfreiem Tartrat vereitelt einen etwa in Gegenwart von Ammoniak möglichen Niederschlag von Hydroxyden.

Bei diesem Verfahren wird der Nachweis von *Ni* selbst durch bedeutende Mengen von $Fe^{\cdot\cdot}$ sowie grosse Mengen von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$ nicht gestört.

2. Es wurde die Möglichkeit festgestellt Spuren von *Ni* in gewissen Salzen, wie $FeSO_4$, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, $(CoNO_3)_2$, $CoSO_4$, $MnSO_4$ direkt nachzuweisen indem man die durch Hydrolyse entstehende Säure mit essigsaurem Natrium neutralisiert und nach Zusatz von Dimethylglyoxim die Lösung mit Chloroform ausschüttelt. Nach Abdampfen des Chloroforms hinterbleibt ein rosafarbener Fleck.

[2]) W obecności 10000-krotnego nadmiaru $Fe^{\cdot\cdot}$ można wykryć około 1γ *Ni*.

Pierwszy komunikat Stałej Komisji Termochemicznej[1])

Międzynarodowej Unji Chemicznej.

Tekst opracowany przez W. Świętosławskiego i L. Kefflera, przyjęty przez członków Komisji.

Podstawy obliczeń termochemicznych przy określaniu ciepła spalania substancyj stałych lub ciekłych zawierających pierwiastki *C*, *H*, *O* i *N*

1. Jednostki miar. 2. Wzorce termochemiczne. 3. Cechowanie bomby kalorymetrycznej zapomocą kwasu benzoesowego 4. Sprawdzanie czystości tlenu. 5. Przygotowanie substancji do spalania. 6. Wykonanie pomiaru. 7. Poprawka izotermiczna. 7. Poprawka na ciepło spalania pod stałem ciśnieniem jednej atmosfery. 9. Dane liczbowe niezbędne w publikacjach.

Wstęp.

Stała Komisja Termochemiczna postanowiła w kwietniu 1933 r. ogłaszać perjodycznie sprawozdania z nowych prac termochemicznych o doniosłem znaczeniu ogólnem. Komisja ta uchwaliła również ogłaszać co pewien okres czasu komunikat o stanie danych, służących za podstawę do obliczeń termochemicznych.

Niniejszy komunikat traktuje o określaniu ciepła spalania substancyj zawierających pierwiastki *C*, *H*, *O* i *N*.

1. Jednostki miar.

W zasadzie pożądane jest, aby wszystkie stałe, otrzymane z pomiarów, były wyrażone w jednostkach *C. G. S.* Lecz sprawę przyjęcia *joule'a absolutnego* za jednostkę elementarną energji komplikuje, przynajmniej chwilowo, istnienie joule'a międzynarodowego. Przypuszczając, że ten ostatni zniknie, Komisja proponuje przyjąć prowizorycznie, jako wartość najbardziej prawdopodobną dla ciepła spalania kwasu benzoesowego (w próżni): **26 434** *jouli międzynarodowych*, która to wielkość odnosi się do reakcji izotermicznej w temperaturze 20°. W wyniku ankiety podjętej przez Komisję i skierowanej do *Bureau International des Poids et Mesures* (Sèvres), *Bureau of Standards* (Washington), *National Physical Laboratory* (Teddington) i *Physikalisch-Technische Reichsanstalt* (Charlottenburg), Komisja zdecydowała zachować narazie *kalorję* 15^0 jako jednostkę konwencjonalną i przyjąć dla niej wartość **4,1833** *jouli międzynarod.* Tym sposobem na ciepło spalania kwasu benzoesowego wyznaczono prowizorycznie wartość **6319,0** kal_{15}. Aby zamienić na joule absolutne dane wyrażone w kalorjach, Komisja podaje prowizoryczny spółczynnik:

$$1\ kal_{15} = 4{,}185\ jouli\ abs.$$

2. Wzorce termochemiczne.

Każdy pomiar termochemiczny, a w szczególności oznaczanie ciepła spalania, wymaga wprowadzenia poprawek, których liczba jest prawie zawsze wielka. Znaczną liczbę tych poprawek omija się automatycznie, cechując przyrząd przez spalanie w bombie kalorymetrycznej substancji wzorcowej w warunkach identycznych z temi, w jakich będzie spalana badana substancja.

Dotychczas Komisja przyjęła dla oznaczania ciepła spalania dwie substancje jako wzorce.

1) Kwas benzoesowy do określania ciepła spalania ciał stałych i ciekłych (w przypadku użycia bomby kalorymetrycznej).

2) Wodór do określania ciepła spalania gazów i par lub cieczy lotnych (w przypadku użycia kalorymetru o płomieniu ciągłym).

[1]) Aneks 2 do sprawozdania z Konferencji Międzynarodowej Unji Chemicznej; Przemysł Chem. **18**. 133 (1934).

W wyniku porozumienia międzynarodowego ustalono, że wartość izotermicznego ciepła spalania grama kwasu benzoesowego (waga w próżni) w temperaturze 20° wynosi **6319,0** kal_{15}. Wartość ta odnosi się do równania spalania:

$$(C_6H_5COOH_{st.} + 7{,}5\,O_{2\,gaz})_{20^\circ} =$$
$$= (7\,CO_{2\,gaz} + 3\,H_2O_{ciecz})_{20^\circ} + 6319{,}0\,kal_{15};$$

dla ciśnienia tlenu w bombie wynoszącego 30 *atm* i ilości wprowadzonej wody równej w przybliżeniu 3 *g* na litr objętości bomby. Odchylenia dopuszczalne od tych trzech wartości wynoszą odpowiednio: 1 *atm;* 0,5 *g* i 0,3 *g* na litr objętości bomby.

Dla temperatur różniących się od 20°*C*, na izotermiczne ciepło spalania kwasu benzoesowego przyjęto wartości następujące:

Temperatura	Ciepło spalania
0^0	6323,2 *kal* 15^0
15	6320,1
16	6319,9
17	6319,6
18	6319,4
19	6319,2
20	6319,0
21	6318,8

Z drugiej strony Komisja przyjęła na ciepło spalania jednej gramocząsteczki gazowego wodoru (spalonego w temperaturze 20°*C*, pod ciśnieniem stałem jednej atmosfery na produkt spalania w postaci wody ciekłej) wartość: 68,351 kal_{15} (otrzymaną przez Rossiniego w Bureau of Standards). Wartość ta[2]) odnosi się do równania spalania:

$(H_{2\,gaz} + 0{,}5\,O_{2\,gaz})_{20^\circ} = (H_2O_{ciecz})_{20^\circ} + 285{,}615$ *jouli międzynarod.* (ciśn. stałe = 1 *atm*), co odpowiada ciepłu tworzenia się jednej gramocząsteczki wody (18,0156 *g* w próżni).

3. Cechowanie bomb kalorymetrycznych za pomocą kwasu benzoesowego wzorcowego.

Ażeby uniknąć niejednorodności wyników w pomiarach ciepła spalania, Komisja Termochemiczna uważa za konieczne aby wszystkie przyrządy kalorymetryczne, służące do określania ciepła spalania indywiduów chemicznych i paliwa, były uprzednio wycechowane za pomocą jednej z dwóch substancyj wybranych jako wzorce (§ 2).

Cechowanie oparte na prawie addytywności nie może być przyjęte w pomiarach o wysokim stopniu dokładności.

[2]) Ponieważ cechowanie kalorymetru o płomieniu ciągłym, wykonano metodą elektryczną ciepło więc spalania wodoru wyrażono w *kilojoulach*, a następnie uzależniono od kal_{15}.

i powinno być całkowicie zaniechane. Natomiast cechowanie elektryczne może być stosowane jedynie w przypadku sprawdzania ciepła spalania samej substancji wzorcowej.

Obecny komunikat zawiera wyłącznie opis cechowania bomby kalorymetrycznej.

Za wyjątkiem przypadku, który był wspomniany, a mianowicie gdy chodzi o sprawdzenie ciepła spalania samego kwasu benzoesowego i gdy trzeba stosować cechowanie elektryczne, zawsze należy się uciekać do metody termicznej, aby wycechować układ kalorymetryczny, przeznaczony do pomiarów ciepła spalania określonych substancyj chemicznych. Jeśli chodzi o dokładne pomiary, cechowanie powinno się zawsze odbywać zapomocą specjalnie spreparowanego kwasu benzoesowego o gwarantowanej czystości, dostarczanego do chwili obecnej przez *Bureau of Standards*. Istnieje zawsze możliwość zanieczyszczenia tego preparatu. Aby zredukować do minimum możliwości błędu, Komisja zaleca kontrolę pierwszego cechowania przez następne, wykonane zapomocą tejże substancji wzorcowej, lecz zawartej w innym flakonie niż ta, która służyła do wykonania cechowania pierwszego[3]).

Inne rozwiązanie zagadnienia, dające jeszcze większą pewność, polega na użyciu dwóch różnych preparatów kwasu benzoesowego wzorcowego, gwarantowanego przez jedno i to samo źródło. (Można otrzymać jeden preparat, zwracając się wprost do *Bureau of Standards*, a drugi za pośrednictwem *Bureau des Etalons physico-chimiques* w Brukseli).

Preparat kwasu benzoesowego wzorcowego nie powinien być poddawany przez badaczy żadnym procesom oprócz zwykłego suszenia. Ponieważ jednak, pewna nieznaczna ilość, zaadsorbowanej w różnych okolicznościach, wilgoci powoduje zmiany ciepła spalania wzorca do 0,1%, dobrze jest przystąpić do kontroli pierwszego cechowania zapomocą tegoż preparatu, ale po poddaniu go na wstępie topnieniu w temperaturze, o ile można, niższej od 130°, a w każdym razie niższej niż 140°. Ponadto należy zaprzestać ogrzewania natychmiast po zupełnem stopieniu substancji.

Aby przechować próbkę kwasu benzoesowego, dobrze jest zamknąć ją w słoiku z korkiem szklanym, starannie doszlifowanym, a słoik ten umieścić w eksykatorze, zawierającym bezwodnik fosforowy, który należy zmieniać od czasu do czasu.

Istotny warunek, któremu powinno czynić zadość cechowanie, polega na wykonaniu tegoż w ten sposób, aby wszystkie czynniki, które niem kierują, pozostały identycznie takie jak i w spalaniach następnych. Wynika stąd, że warunki ogólne pomiarów powinny być zgóry ustalone, po wstępnem rozpatrzeniu zagadnienia badanego.

W ten sposób określa się:

1) Masę kwasu benzoesowego użytą do spalania tak samo, jak i substancji pomocniczej służącej do zapalenia (§ 7).

2) Masę wody wprowadzonej do bomby.

3) Masę tlenu użytego na litr objętości bomby albo też, co daje to samo, ciśnienie pod jakiem tlen jest wprowadzany do bomby.

4) Początkową temperaturę spalania.

5) Przyrost temperatury wywołany spalaniem.

6) Długość i średnicę drucika platynowego, służącego do zapalenia substancji.

7) Natężenie, napięcie i czas przepuszczania prądu zapalającego.

8) Długość słupka rtęci termometru, wystającego z kalorymetru, lub jeśli się używa termometru oporowego, natężenie prądu przepływającego przez drucik platynowy.

9) Ilość obrotów mieszadła na minutę.

10) Wzór, który się przyjmuje do obliczania poprawki na promieniowanie (naprzykład wzór Regnault-Pfaundlera, metoda graficzna, albo też metoda całkowania za pomocą sposobu obliczania proponowanego przez W. Roth'a).

11) Metodę przyjętą do określania kwasu azotowego utworzonego podczas spalania.

12) Technikę postępowania celem sprawdzenia, czy spalanie było zupełne.

13) Proces kontrolowania temperatury otoczenia, mający na celu bądźto utrzymanie stałej jej wartości, bądź też zmniejszenie jej wahań do możliwie wąskich granic, ażeby poprawka na wystający słupek rtęci była bardzo mała lub równa zeru[5]).

W przypadku gdy warunki cieplne zmieniają się zależnie od pory roku w granicach bardzo szerokich, a sprawdzenie ich połączone jest z trudnościami, należy wybrać kilka temperatur początkowych i wykonać tyle poszczególnych cechowań, ile jest odcinków temperatur ograniczonych przez początkowo wybrane temperatury.

Komisja poleca badaczom dokonywanie rozmaitych oznaczeń wartości pomocniczych z dokładnością następującą:

a) Odważanie ilości substancji do spalania: conajmniej z dokładnością do dziesiątej części *mg*.

b) Odważanie cieczy kalorymetrycznej z dokładnością do jednego decygrama[6]).

c) Objętość wody w bombie: do setnej części cm^3.

d) Ciśnienie tlenu: do 5% w przybliżeniu.

e) Odczytania na termometrze kalorymetrycznym z dokładnością do tysiącznej części stopnia[7]).

f) Temperatura początkowa spalania, oznaczona zgóry dla całej serji pomiarów z dokładnością do setnej części stopnia.

g) Wzrost temperatury ustalony podobnie z dokładnością do dwu setnych stopnia.

h) Ilość obrotów mieszadła z dokładnością do 5%[8]).

i) Wielkość efektu Joule'a w druciku do zapalania najwyżej równa 0,2 *kal*.

[3]) W oznaczeniach, gdzie chodzi o stosunkowo mniejszą dokładność, jak np. w oznaczeniach ciepła spalania paliw, wystarczy wykonać tylko jedno cechowanie zapomocą preparatu kwasu benzoesowego, który pochodzi z zaufanego źródła i został sprawdzony przez kompetentnego termochemika.

[4]) Komisja jest w trakcie opracowywania trzeciego rozwiązania, opierającego się na sprawdzeniu pierwszego cechowania zapomocą innej substancji różnej od kwasu benzoesowego, obranej na stałe jako wzorzec drugorzędny.

[5]) Jest jednak dopuszczalne wykonanie cechowania w temperaturze otoczenia znacznie różniące się od średniej temperatury spalania pod warunkiem, że ta temperatury otoczenia pozostaje stała i że odpowiednia poprawka na wystający słup rtęci będzie wprowadzona.

[6]) Tolerancje nie mogą mieć miejsca przy pomiarach wykonywanych zapomocą mikrobomby.

[7]) Wskazane jest zwiększenie dokładności pomiarów przez posługiwanie się przy odczytaniach temperatur, specjalnemi przyrządami, pozwalającemi na odczytanie bezpośrednio tysiącznych części stopnia i na ocenienie pięciotysiącznych części; jeśli to nie jest możliwe, ocenia się za pomocą lupy do dwutysiącznych części stopnia.

[8]) Posługując się kalorymetrem adiabatycznym, można poprzestać na mniejszej dokładności, pod warunkiem każdorazowego wprowadzania poprawki na ciepło tarcia mieszadła przy zetknięciu z cieczą kalorymetryczną.

Po uwzględnieniu warunków wymienionych powyżej, oblicza się pojemność cieplną układu kalorymetrycznego za pomocą uproszczonego wzoru:

$$K_{t_n} = \frac{A_{t_0} \cdot a + B \cdot b + C \cdot c}{t_n - t_0 + \Sigma_v}$$

w którym K_{tn} oznacza pojemność cieplną całego układu kalorymetrycznego w temperaturze końcowej t_n okresu głównego doświadczenia (to jest układu, który zawiera produkty spalenia substancji wzorcowej[9]), A_{t_0} jest to izotermiczne ciepło spalania 1 *g* (w próżni) kwasu benzoesowego w temperaturze początkowej t_0 K_{t_n} i A_{t_0} są wyrażone w kal_{15} [10])

a — oznacza masę (przeliczoną na próżnię) spalonego kwasu benzeosowego);

b — masę substancji pomocniczej użytej do zapalenia;

B — ciepło spalania jednego grama tej substancji.

c — jest to masa kwasu azotowego, powstałego podczas przebiegu spalania, przeliczona na mole; *C* — jest to cząsteczkowe ciepło tworzenia się tego kwasu; według Bureau of Standards, $C = 14{,}55$ Kal_{15} jest to energja całkowita tworzenia się 1-go *mola* HNO_3 *aq* o średniem stężeniu *n*/4 powstałego z N_2, O_2 i H_2O; wreszcie Σ_v wyraża poprawkę na promieniowanie[11]).

Jeśli chodzi o granice dopuszczalnego błędu oznaczenia wartości K_{t_n} to jeśli się zważy, że w ciągu lat ostatnich kilku badaczy osiągnęło dokładność 0,01 do 0,02% to przypuszczać należy, że można osiągnąć dokładność 0,02 do 0,03%.

4. Sprawdzenie czystości tlenu.

Z obserwacji robionych zapomocą bomby kalorymetrycznej wynika, że tlen sprężony, który może być pochodzenia elektrolitycznego lub otrzymany z ciekłego powietrza przez frakcjonowanie, zawiera prawie zawsze ślady zanieczyszczeń palnych. Jest więc rzeczą niezbędną, przed cechowaniem kalorymetru przekonać się, czy tlen jakim się rozporządza jest dostatecznie czysty. Ponieważ zanieczyszczenia te naogół występują w ilościach minimalnych, analiza chemiczna nie nadaje się do wykrywania tych zanieczyszczeń.

O wiele lepsze są metody następujące:

a) Podczas wstępnego cechowania układu kalorymetrycznego można wybierać do kolejnych spalań różniące się znacznie ciśnienia tlenu wtłaczanego do bomby, np. 15 i 35 *atm*. Inne czynniki powinny być utrzymane, o ile możności, stałe. W szczególności należy posługiwać się tą samą substancją, przedewszystkiem kwasem benzoesowym, a także stale taką samą jego ilością. Masa ta nie powinna jednakże przekraczać połowy ilości normalnej używanej do cechowania układu. Tym sposobem unika się możliwości niezupełnego spalenia pod niskiemi ciśnieniami. Jeśli się stwierdzi, że pod wysokiemi ciśnieniami wzrost temperatury jest wyższy, niż pod ciśnieniami niskiemi, będzie to świadczyło, że tlen poddany kontroli jest zanieczyszczony i powinien być odrzucony, w przeciwnym bowiem razie na pojemność cieplną aparatu otrzymamy wyniki zaniskie tem bardziej, im więcej palnych składników zawiera tlen. Gdy przeciwnie, kolejno znalezione wartości na pojemność cieplną układu, po sprowadzeniu do jednakowego ciśnienia[12]), pozostają identyczne w dość znacznych granicach błędu doświadczenia, czystość tlenu można uznać za dostateczną i przystąpić do właściwego cechowania. Nie należy jednak włączać do obliczeń pojemności cieplnej właściwej wartości otrzymanych w pomiarach wstępnych, gdyż odnoszą się one do warunków innych niż te, które powinny charakteryzować cechowanie.

b) Po dokonanem oznaczeniu pojemności cieplnej przyrządu (patrz *c*) można użyć nowej butli tlenu i nie zmieniając warunków normalnych doświadczenia, szczególnie jeśli chodzi o masę substancji i ciśnienie tlenu, wykonać kilka spalań kwasu benzoesowego wzorcowego: jeśli średnia otrzymana z tych spalań jest równa, w granicach błędu doświadczenia, ustalonej uprzednio pojemności cieplnej, można stąd wnioskować, że tlen jest czysty. Jeśli z drugiej strony, nowa wartość różni się od poprzedniej zaledwie o 2 — 3 *kal*, możemy przyjąć tę nową pojemność cieplną przyrządu jako w przybliżeniu miarodajną przez cały czas stosowania danej butli tlenu, która służyła do określenia tej wartości. Jednakże gdy chcemy osiągnąć dokładność 0,02% lub jeszcze wyższą, dobrze jest sprawdzić przed wyczerpaniem używanego tlenu, czy pojemność cieplna aparatu nie zmieniła się w sposób dostrzegalny[13]).

c) Można oczyścić tlen przepuszczając go bardzo wolno, pod ciśnieniem przez warstwę azbestu nasyconą palladem subtelnie rozpylonym i rozgrzanym do czerwonego żaru w rurze miedzianej lub niklowej o grubych ściankach; ta metoda daje najpewniejsze rezultaty, ale trwa zbyt długo i jest niedogodna do częstego użytku, natomiast oddaje duże usługi gdy chodzi o całkowitą pewność oznaczenia wartości cieplnej układu kalorymetrycznego.

5. Poprawki termometryczne.

Każdy pomiar przyrostu temperatury wymaga wprowadzenia poprawek termometrycznych, których liczba jest znaczna. Jeśli spalanie substancji badanej jest wykonane w warunkach zupełnie identycznych z temi, w których odbywa się cechowanie, wprowadzenie poprawek termometrycznych, łącznie z poprawką na skalę wodorową, staje się zbyteczne.

Jedyną poprawką, która powinna być wprowadzona jest poprawka na wystający słupek rtęci: zależy ona od zmian temperatury otoczenia, o której była już wzmianka w § 3.

6. Przygotowanie substancji do spalania.

Stała Komisja Termochemiczna uważa, że przygotowanie substancji przeznaczonej do spalania w bombie kalorymetrycznej jest jednem z najważniejszych zagadnień, które się nasuwają podczas pomiarów termochemicznych. Rzeczywiście, technika pomiaru ciepła spalania posunęła się tak daleko, że musimy zgóry pominąć oznaczenie ciepła spalania substancji, której metoda przygotowania i czystość nie były poddane starannemu badaniu. Ani analiza chemiczna, ani inne metody, które względnie dobrze określają zwykłą czystość indywiduum chemicznego, nie mogą być uznane jako wystarczające do sprawdzenia, czy substancja rozpatrywana

[9]) T. W. Richards. J. Am. Chem. Soc., 25, 209 (1903).

[10]) Pożytecznie będzie zaznaczyć tutaj, że w przypadku stosowania ilości kwasu benzoesowego różnej od 3 *g* na litr objętości bomby, lub ciśnienia tlenu innego niż 30 *atm*, konieczne jest użycie na ciepło spalania kwasu benzoesowego wartości odpowiednio przeliczonych.

[11]) W kalorymetrze adiabatycznym wartość Σv jest bardzo mała i może być poniechana, gdy spalania badanej substancji są wykonywane w warunkach identycznie takich jak przy cechowaniu.

[12]) E. W. Washburn, R. P. Bur. Standards n° 546, 536 (1933).

[13]) L. Keffler, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1259 (1934). I. J. Phys. Chem. 1934 II. J. Chim. Phys.

jest dostatecznie czysta. Z tego powodu Komisja uważa, że metody przygotowania, oczyszczania i kontroli czystości powinny być opisywane możliwie szczegółowo, aby w razie potrzeby mogły być ściśle odtworzone.

Naprzyklad rozpuszczalnik użyty w celu przekrystalizowania substancji odgrywa bardzo ważną rolę: jeśli czasem niemożliwe jest zupełne usunięcie śladów rozpuszczalnika, wtedy wskazane jest zawsze, o ile tylko jest to możliwe, używanie rozpuszczalnika o cieple spalania bardzo zbliżonem do ciepła spalania samej substancji. Z drugiej strony konieczne jest posługiwanie się conajmniej dwoma lub kilkoma preparatami tej samej substancji przygotowanemi i oczyszczonemi w sposób różny. Nadto jest rzeczą pożądaną przytaczanie liczb otrzymanych zarówno dla preparatów najczystszych jak i dla tych, które zawierają znane zanieczyszczenia (rozpuszczalnik, wilgoć i t. d.) w celu wyciągnięcia stąd ważnych wskazówek, dotyczących wpływu tych zanieczyszczeń na ciepło spalania. W przypadku, gdy dana substancja oczyszczana jest zapomocą dystylacji czy krystalizacji, ważne jest poznanie ciepła spalania kilku frakcyj o punktach wrzenia lub topnienia zbliżonych do tych, które odpowiadają frakcjom uznanym za najczystsze.

Przed wykonaniem spalania substancji, jest rzeczą bardzo ważną zbadanie jej pod względem hygroskopijności oraz własności adsorbcyjnych w stosunku do tlenu pod ciśnieniem stosowanem podczas spalania. Jeśli się chce otrzymać wyniki przydatne do pomiarów termochemicznych należy wykonać doświadczenia kontrolne przeprowadzone w tych samych warunkach co pomiar. A więc należy oznaczyć zmianę ciężaru substancji (w postaci użytej do spalań), umieszczając ją w bombie na przeciąg czasu określony przez technikę właściwego pomiaru (bomba powinna zawierać zwykłą ilość wody i tlenu). Jeśli się zaobserwuje dostrzegalną zmianę ciężaru, należy, w miarę możności, obliczyć poprawkę na ciepło adsorbcji (w przeciwnym przypadku należy zanotować w ogłoszonej pracy niezbędne dane, aby umożliwić wprowadzenie poprawki w przyszłości).

7. Wykonanie pomiaru.

Jak już było wspomniane w § 3, wszystkie warunki wykonania spalania powinny być zgóry oznaczone. Komisja Termochemiczna uważa, że nie jest rzeczą korzystną, ani nawet możliwą narzucenie pewnego specjalnego typu aparatu. Przeciwnie, Komisja proponuje badaczom ustalenie przez nich samych typu kalorymetru, bomby kalorymetrycznej, termometru i t. d., jedyną regułą konieczną do zastosowania jest, aby cechowanie było wykonane w warunkach możliwie zbliżonych do tych, które charakteryzują pomiary następne.

Z reguły tej wynika stosunek następujący:

$$6319{,}0\ X = Q_{t_0} \cdot Y$$

pomiędzy ciężarem X (wyrażonym w gramach i przeliczonym na próżnię) kwasu benzoesowego (ciepło spalania 1 g, przeliczonego na próżnię = 6319,0 cal_{15}) i ciężarem Y substancji potrzebnym do wywołania dokładnie tego samego wzrostu temperatury w kalorymetrze.

Q_{t_0} jest to ciepło spalania 1 grama (w próżni) substancji spalanej w tych samych warunkach co kwas benzoesowy (§ 3).

Co dotyczy techniki pomiarów to nasuwają się tu dwa wypadki:

a) Substancja jest ciałem stałem lub ciekłem o prężności pary bardzo małej lub równej 0; pomiar zachodzi więc w warunkach identycznych jak i cechowanie.

b) Gdy przeciwnie, substancja badana jest ciałem stałem lotnem lub higroskopijnem, wtedy wskazane jest przykrycie tygla kawałkiem błonki celonowej lub celofanowej, albo też pokrycie substancji zapomocą niewielkiej ilości oleju parafinowego[14]).

Jednakże, w każdym razie potrzebny jest pomiar pomocniczy celem sprawdzenia czy sublimacja wstrzymana została o tyle, aby nie pozwolić na dostrzegalne straty substancji w ciągu zwykłego okresu przeznaczonego na spalanie.

Gdy chodzi o oznaczanie ciepła spalania cieczy, Komisja Termochemiczna proponuje stosować się do wskazówek autorów, którzy w ostatnich czasach zajmowali się tem zagadnieniem. W każdym razie należy liczyć się z okolicznością, że ciecz, która wyparowała wewnątrz bomby, ulega spalaniu tylko częściowo.

8. Poprawka izotermiczna.

Aby uwzględnić różnicę składu produktów spalania w przypadku substancji wzorcowej i badanej, jak również różnice mas tlenu użytego do spalania w tych dwóch przypadkach, Komisja Termochemiczna proponuje autorom stałe dodawanie do pojemności cieplnej K_{tn} poprawki obliczonej przy pomocy wzoru ogólnego, który został niedawno zaproponowany[15]) dla wszystkich substancyj o składzie: $C_aH_bO_cN_d$:

$$\text{Popr.}_{iz.} = \left[\frac{1{,}7\,a + 7{,}75\,b + 2{,}5\,(c+d)}{M} \cdot \frac{1}{Q_g} - 0{,}000082\right] \Delta t\, \Delta t_n$$

W tem wyrażeniu M oznacza ciężar cząsteczkowy substancji; Q_g jej gramowe ciepło spalania; Δt_n przyrost temperatury, który został ustalony dla danej instalacji kalorymetrycznej. Wartość tej poprawki powinna być dodana do wartości cieplnej układu kalorymetrycznego (K_{tn}), obliczonej zapomocą równania przytoczonego w § 3.

W ten sposób pojemność cieplna układu kalorymetrycznego przybiera wartość:

$$K_{tn} + \text{Popr.}_{iz}$$

9. Poprawka na ciepło spalania pod stałem ciśnieniem jednej atmosfery.

Jeśli się rozpatrzy warunki ogólne oznaczania ciepła spalania substancyj organicznych zapomocą bomby kalorymetrycznej dochodzi się do wniosku, że warunki początkowe i końcowe spalań wykonywanych przez różnych autorów są różne. A więc spalaniu ulega substancja o różnych ilościach, pod różnemi ciśnieniami tlenu, w obecności rozmaitych ilości wody, co powoduje konieczność wprowadzania do ciepła spalania poprawki, której wartość jest funkcją nietylko tych trzech wyżej wymienionych czynników, lecz zależy także od temperatury początkowej spalania i od składu substancji spalanej.

---

[14]) Badacze nie uzgodnili dotychczas kwestji, który sposób ochrony substancji przed parowaniem jest najlepszy. Komisja ogranicza się do zacytowania autorów, którzy zajmowali się tem zagadnieniem, szczególnie:

1) P. Zubow, J. Soc. Chim. Russe, **30**, 926, (1898).
2) W. A. Roth, R. Lasse, Ann. **441**, 49 (1925).
3) P. E. Verkade, Rec. Trav. Chim. P. B. **44**, 206 (1925).
4) H. Starczewska. Przemysł Chem. **13**, 317 (1929), **14**, 452 (1930).

[15]) L. Keffler, J. Ch. Ph., **31**, 1, (1934).

Aby usunąć przyczyny błędów, wynikających ze zmienności warunków różnych w każdem laboratorjum, a także celem otrzymania na ciepło spalania liczb o użyteczności bardziej ogólnej, charakteryzujących reakcję chemiczną spalania w warunkach ściśle określonych, proponuje się następujący sposób postępowania:

Każdy pomiar kalorymetryczny, wykonany zapomocą bomby, powinien być skorygowany w taki sposób, ażeby otrzymać nie wartość przybliżoną zmiany energji w stałej objętości, któremu to warunkowi czyni zadość zawartość bomby, ale zmiany energji przy spalaniu ściśle izotermicznem. Nadto należy nalegać, aby ciepło spalania odnoszone było do stałego ciśnienia jednej atmosfery, zarówno dla substratów jak i produktów rekakcji.

Poprawka (wyrażona w %), która powinna być wprowadzona, w pierwszem przybliżeniu, do zmiany energji podczas rzeczywistego procesu spalania aby otrzymać zmianę energji w spalaniu „idealnem" (czyli odpowiadającem powyższym warunkom) wyrażona jest równaniem:

poprawka w $^0/_0$ (przybliż.) $=$

$$= \frac{0{,}30\,P_1}{-\Delta U_B/a}\left[-1 + 1{,}1\,\frac{b-2c}{4a} - \frac{2}{P_1}\right] \quad [16])$$

w którem: P_1 oznacza ciśnienie początkowe tlenu wyrażone w atmosferach,

$-\triangle U_B/a$ oznacza ciepło spalania wyrażone w Kal_{15} na gram-atom węgla substancji spalanej.

a, b, c wyobrażają liczby atomów węgla, wodoru i tlenu zawarte w substancji o wzorze empirycznym $C_aH_bO_c$.

Po wprowadzeniu poprawki wyrażonej przez wzór powyższy, otrzymuje się wielkość ΔU_B, to jest zmianę energji wewnętrznej odpowiadającą reakcji izotermicznej pod ciśnieniem jednej atmosfery zarówno dla substratów jak i dla produktów reakcji. Ciepło spalania pod ciśnieniem jednej atmosfery Q_p otrzymujemy przez dodanie wyrażenia ΔnRT.

Wartość poprawki wyrażonej wzorem powyższym oznaczona jest z dokładnością około 15%, co jest wystarczające dla większości obecnych danych kalorymetrycznych. W porównaniu z samą wartością ciepła spalania stanowi ona kilka setnych procentu i zależy od składu substancji. W rzadkich wypadkach osiągnąć może kilka dziesiątych procentu.

Wielkość tej poprawki jest uwidoczniona w tablicy poniższej dla trzech charakterystycznych grup substancyj.

1) Dla węglowodorów i mieszanin węglowodorów wyrażonych empirycznym wzorem $C_a H_{2 \pm \leqslant 2}$. Dla tej klasy ciał drugi wyraz w nawiasie we wzorze na poprawkę jedyny, który zależy od natury danej substancji, ma wartość dodatnią o maksymum równem $1{,}1 \times 0{,}5$.

2) Dla kwasu szczawiowego wyraz ten ma wartość ujemną: $-1{,}1 + 0{,}75$.

3) Dla węglowodorów, węgla i różnych aldehydów wyraz ten równa się zeru.

Pożytecznie będzie zauważyć, że reguła znana pod nazwą „prawa mieszanin", według której ciepło spalania mieszaniny (określone przy pomocy bomby kalorymetrycznej) równe jest sumie ciepła spalania jej składników, jest termodynamicznie nieścisła.

Jest również wskazane, aby przyjmując określoną wartość na ciepło spalania substancji wzorcowej takiej, jak kwas benzoesowy, w celu cechowania układu kalorymetrycznego, wzmiankować o zastosowanem ciśnieniu tlenu, a także o danych w odniesieniu do objętości bomby: 1) masę substancji wzorcowej i 2) masę wody wprowadzonej do bomby (podając granice dopuszczalnych tolerancyj). Wreszcie celem uniknięcia wszelkich nieporozumień, wskazane jest posługiwanie się wyłącznie ciężarami substancji w odniesieniu do próżni.

Typy substancyj	$\frac{b-2c}{4a}$	ΔU_B'a Kal_{15}	Poprawka w % dla $p_1=$ 20 atm	$p_1=$ 30 atm	$p_1=$ 40 atm
Węglowodory $C_a H_{2a \pm \leqslant 2}$	0,5	150	—0,02	—0,03	0,04
Węglowodany, węgiel, różne aldehydy . .	0	110	—0,06	—0,09	—0,11
Kwas szczawiowy	— 0,75	30	—0,38	—0,56	—0,75

10. Liczby, które należy podawać w publikacjach.

Komisja poleca badaczom, aby ogłaszając prace w zakresie ciepła spalania związków, podawali następujące szczegóły:

1) Masę substancji spalanej (włącznie z substancjami pomocniczemi).

2) Ciężar cząsteczkowy substancji i wzór jej budowy, oraz skład mieszaniny z substancjami pomocniczemi, jeśli się ich używa.

3) Różne stałe charakteryzujące czystość substancji, określone podczas doświadczenia kontrolnego, szczególnie gęstość określoną lub przyjętą w celu przeliczenia ciężaru na warunki próżni[17]).

4) Masę wody wprowadzonej do bomby.

5) Masę tlenu (z dokładnością do 5%).

6) Objętość bomby.

7) Temperaturę początkową i końcową.

8) Gramowe ciepło spalania określone doświadczalnie w stałej objętości.

9) Ciepło spalania izotermiczne jednego grama substancji w stałej objętości.

10) Cząsteczkowe ciepło spalania przeliczone na ciśnienie jednej atmosfery.

Dane odpowiadające punktom 1, 4, 5, 6 i 7 są konieczne w celu obliczenia różnych poprawek, które zależą od tlenu, bezwodnika węglowego, kwasu azotowego rozpuszczonych przy końcu spalania w wodzie zawartej w bombie[18]).

[16]) Wzór bardziej dokładny na tę poprawkę znaleźć można w pracy E. W. Washburna, R. P. Bur. Standards n^0 546, 533 (1933).

[17]) Jeśli się ma do czynienia z substancją, której gęstość jest nieznana, można się posługiwać wzorem uproszczonym Schoorla (Chem. Weekblad, **15**, 547 (1918).

[18]) E. W. Washburn, R. P. Bur. Standards nr. 546; 541 (1933).

Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

Uroczysta Akademja ku czci ś. p. Marji Skłodowskiej-Curie odbyła się 1 kwietnia r. b. w Teatrze Wielkim w Warszawie pod protektoratem Pana Prezydenta Rzeczypospolitej Profesora Dr. Igneacgo Mościckiego, oraz Pierwszego Marszałka Polski Józefa Piłsudskiego. Urządziły ją: Ministerstwo Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego, Zarząd Miejski M. St. Warszawy, Polska Akademja Umiejętności, Towarzystwo Naukowe Warszawskie, Akademja Nauk Technicznych, Towarzystwo Naukowe Lwowskie, Szkoły Akademickie Rzeczypospolitej, Polskie Towarzystwo Fizyczne, Polskie Towarzystwo Chemiczne, Polskie Towarzystwo Przyrodników im. Kopernika, Towarzystwo Lekarskie Warszawskie, Towarzystwo Instytutu Radowego im. Skłodowskiej-Curie, Towarzystwo Radiologiczne, staraniem Komitetu Organizacyjnego, którego przewodniczącym był Prof. Dr. Stefan Pieńkowski a sekretarzem Prof. Dr. Wiktor Lampe.

W Komitecie Honorowym zasiadali: J. E. Ks. Kardynał A. Kakowski, J. E. Ambasador Francji J. Laroche, Prezes Rady Ministrów Prof. Dr. L. Kozłowski, Marszałek Sejmu Dr. K. Świtalski, Marszałek Senatu Wł. Raczkiewicz, Minister S. Wewn. M. Zyndram-Kościałkowski, Minister S. Zagr. J. Beck, Minister W. R. i O. P. W. Jędrzejewicz, Prezydent Miasta Minister St. Starzyński.

Po przybyciu Pana Prezydenta przemawiali Prof. Dr. S. Pieńkowski, jako przewodniczący Komitetu, min. ks. Żongołowicz w zast. p. ministra W. R. i O. P., ambasador Francji J. Laroche, w.-prez. Olpiński w zast. prezydenta miasta, prof. U. W. Dr. Czesław Białobrzeski o *Znaczeniu odkrycia ciał promieniotwórczych w fizyce*, prof. P. L. Dr. Alicja Dorabialska o *Znaczeniu odkrycia ciał promieniotwórczych w chemji*, prof. U. W. Dr. Adam Czyżewicz n. t. *Rad w medycynie* oraz prof. W. W. Dr. Ludwik Wertenstein n. t. *Marja Skłodowska-Curie na tle współczesnego rozwoju nauki o promieniotwórczości.*

Polskie Towarzystwo Chemiczne wespół z **Towarzystwem Wojskowo-Technicznem** odbyło dnia 4 kwietnia r. b. posiedzenie dyskusyjne poświęcone *Zagadnieniu surowców i produkcji kwasu siarkowego*. Dyskusję zagaili: Prof. Dr. J. Zawadzki, który dał ogólne tło zagadnienia, prof. Dr. Samsonowicz, który omówił geologiczne dane co do zapasów blendy i pirytów w kraju, Dr. Krajewski, który te same dane podał o siarce rodzimej, siarczanie magnezu, gipsie i anhydrycie oraz Dr. inż. S. Bretsznajder który omówił aktualną technologję siarki a szczególnie kwasu siarkowego. Ożywiona dyskusja w której głos zabierali pp. Trepka, Zamoyski, Płużański, Smoleński, Kaczorowski, Zaleski, Krzyżkiewicz i inni oraz zagajający świadczyła o aktualności tematu.

Związek Chemików Żydów w Polsce wspólnie z **Naukowem Stowarzyszeniem Inżynierów** odbył posiedzenie odczytowe dnia 3 kwietnia r. b. na którem prof. Dr. Mieczysław Centnerszwer wygłosił odczyt p. t.: *Wpływ badań teoretycznych na rozwój przemysłu.*

XVII Zjazd Gazowników i Wodociągowców Polskich odbędzie się 26 — 28 czerwca r. b. w Bydgoszczy i Inowrocławiu. Obrady w dniach 26 i 27 będą się odbywały w Bydgoszczy; zamknięcie Zjazdu nastąpi 28 w Inowrocławiu. Jako główne tezy dla referatów gazowniczych wysunięto: 1) gazownictwo w gospodarce energetycznej Polski, 2) racjonalne podstawy polityki organizacyjnej przedsiębiorstw miejskich; dla referatów wodociągowo-kanalizacyjnych: 1) materjały stosowane w budownictwie wodociągowo-kanalizacyjnem: a) beton-kamionka-cegła, b) stal-żeliwo, 2) urządzenia wodociągowo-kanalizacyjne w uzdrowiskach, 3) racjonalne podstawy polityki organizacyjnej przedsiębiorstw miejskich (wodociągi, kanalizacja i t. p.); dla referatów technicznosanitarnych: 1) techniczne urządzenia w związku z obrotem produktów spożywczych; 2) plany regjonalne a wodociągi i kanalizacja; 3) wartość porównawcza obecnych sposobów dezynfekcyj wody w wodociągach i kąpieliskach. Komitet Łącznikowy Zjazdu urzęduje przy Zrzeszeniu Gazowników i Wodociągowców Polskich (Warszawa, Krucza 38). Tytuły referatów należy zgłaszać do 1 kwietnia a pełną treść do 1 maja r. b. Referaty powyższe ukażą się w zeszycie Zjazdowym czasopisma „Gaz i Woda". W dn. 25.VI r. b. w Bydgoszczy odbędą się Walne Zebrania Zrzeszenia Gazowników i Wodociągowców Polskich i Związku Gospodarczego Gazowni i Zakładów Wodociągowych w Państwie Polskim.

IV Zjazd Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej, odbędzie się w Radomiu 12 i 13 maja r. b. Organizatorzy zabiegają o pozwolenie zwiedzenia niektórych fabryk tamtejszego rejonu. Z dotychczasowych zgłoszeń wynika, że Zjazd ten będzie licznie obesłany.

XV Kongres Międzynarodowy Chemji Przemysłowej odbędzie się pod wysokim protektoratem Jego Królewskiej Mości Króla Belgów w dniach 22 — 28 września 1935 r. w Brukseli z okazji Wszechświatowej Międzynarodowej Wystawy. Przewodnictwo Komitetu Wykonawczego objął Ludwik Solvay, sekretarzem jest R. Sterckx. Komitetowi Organizacyjnemu przewodniczy M. H. van Laer. Adres: Secretariat du XV-e Congrès de Chimie Industrielle 132a, Boulevard Maurice Lemmonier, Bruxelles. Konto pocztowe 169132. Prezesem Komitetu Naukowego jest profesor Dony Henault. Prace Kongresu podzielono na 19 sekcyj, które ujęto w 7 następujących grup: I. Organizacja fabryki i pracowni (2 sekcje). II. Paliwa (2 sekcje). III. Przemysły nieorganiczne i metalurgja (2 sekcje). IV. Materjały budowlane, szkło, keramika, polewy (2 sekcje). V. Przemysły organiczne (6 sekcyj). VI. Przemysły rolne (4 sekcje). VII. Higjena przemysłowa, Organizacja i inne (1 sekcja). Za najlepszą pracę przedstawioną na Kongresie a rokującą postęp przemysłowy wyznaczono dwie nagrody po 5 000 fr. jedna z nich jest wyłącznie przeznaczona dla uczestników belgijskich. Nagrody są podzielne. O warunkach zgłoszenia udziału (referatu) opłatach, regulaminie i t. d. udzieli informacyj sekretarjat Pol. Tow. Chem. Warszawa, Polna 3.

IV Międzynarodowy Kongres Technologji i Chemji Przemysłów Rolnych odbędzie się pod Wysokim Protektoratem J. K. M. Króla Belgów w dniach od 14 do 28 lipca 1935 r. w Brukseli.

Program Prac Kongresu ustalony został przez komitet naukowy i techniczny, prezesem którego mianowany został Dr. P. Kronacher, (Tirlemont).

Prace Kongresu obejmują cztery główne grupy zagadnień, z których każda podzielona jest na poszczególne sekcje (ogółem 26).

Grupa I. Ogólne prace naukowe. Witaminy, Ogólne metody analityczne.

Grupa II. Prace dotyczące rolnictwa. Selekcja roślin, używanych w przemysłach spożywczych. Gleboznawstwo. Stosowanie nawozów. Choroby i szkodniki roślin przemysłowych. Uprawa roślin przemysłowych. Uprawa podzwrotnikowych roślin przemysłowych.

Grupa III. Prace dotyczące przemysłu. A. Cukrownictwo i przemysły pokrewne. (Przemysł cukrowniczy buraczany i trzcinowy. Rafinowanie cukru i produkcja kandysu. Cukry inwertowane i organiczne pochodne cukru). B. Przemysły fermentacyjne. (Gorzelnictwo przemysłowe i dystylacja innych produktów. Winiarstwo. Słodownictwo i piwowarstwo. Wyrób jabłecznika (cydru) i win owocowych. Produkcja octu). C. Przemysły spożywcze. (Młynarstwo, piekarstwo, wyrób kasz i ciast. Skrobiarstwo, krochmalnictwo, produkcja cukru gronowego. Mleczarstwo, wyrób masła i serów. Wyrób czekolady, biszkoptów, wyroby cukiernicze. Przemysł tłuszczowy. Wyrób konserw. Wyrób konfitur, syropów, galaret i konserw owocowych). D. Przemysły różne. (Tytoń. Celuloza).

Grupa IV. Prace ekonomiczne. (Statystyka. Badania nad podziałem produktów spożywczych. Propaganda konsumcji produktów spożywczych).

Poza wyżej przytoczonym programem zwykłych prac i komunikatów, szereg tematów o znaczeniu bardziej ważnem i palącem w dobie obecnej powierzone zostało wybitnym specjalistom w danej dziedzinie. Sprawozdania te, które będą miały pierwszeństwo na porządku dziennym Kongresu i ogłoszone będą drukiem w dzień rozpoczęcia Kongresu są następujące:

Grupa I. 1. Witaminy, ich przygotowanie i zastosowanie w przemysłach spożywczych. 2. Ujednostajnienie metod analitycznych.

Grupa II. 3. Fizjologiczne znaczenie odczynu gleby dla roślin przemysłowych i wpływ nawożenia na zawartość pożytecznych składników w tych roślinach.

Grupa III. 4. Wody ściekowe. 5. Oczyszczanie soków cukrowych. 6. Zużycie pary w cukrowniach. 7. Wydajność w gorzelniach. 8. Wyrób i stężanie win bezalkoholowych. 9. Pasteryzacja mleka z punktu widzenia higjeny i mleczarstwa (wyrób masła i serów).

Grupa IV. 10. Zbadanie optymalnych warunków kupna zbóż na podstawie ich wartości spożywczej.

Pracę szeregu podkomisyj dla ważniejszych zagadnień, np. sprawy oczyszczania soków cukrowniczych, witamin, ujednostajnienia metod analitycznych i t. d. przedstawią specjalni referenci.

Członkami Kongresu będą: oficjalni delegaci państw reprezentowanych na Kongresie, członkowie Międzynarodowej Komisji Przemysłów Rolnych, osoby pryw. udział (150 fr. belg.), stowarzyszenia lub zrzeszenia, które zgłosiły udział i wpłaciły 750 fr. b., (członkowie donatorzy i członkowie dobroczyńcy).

Oficjalnemi językami Kongresu są: francuski, niemiecki angielski, włoski, hiszpański i holenderski.

Poza programem prac Kongresu Komitet Organizacyjny układa obszerny program zwiedzania warsztatów fabrycznych, ośrodków przemysłowych i najciekawszych miast belgijskich. Członkowie Kongresu będą mieli wstęp na Międzynarodową Wystawę w Brukseli oraz zarezerwowane miejsca na uroczystościach, jakie się odbędą z okazji święta narodowego belgijskiego w dniach 21 i 2 2lipca. Przewidziany jest szereg zebrań oficjalnych.

Wszczęte są starania o otrzymanie zniżek kolejowych dla członków Kongresu.

Uczestnicy Kongresu mogą zgłaszać udział najbliższych członków swej rodziny w charakterze członków towarzyszących (50 fr. b.).

Zwracać się należy do: *Secretariat General du IV Congrès Technique et Chimique des Industries Agricoles, 133, Chaussée do Charleroi, Bruxelles, Belgique.*

Po bliższe informacje można się zwracać bądź listownie do Profesora K. Smoleńskiego, Instytut Przemysłu Cukrowniczego w Polsce, Warszawa, Krakowskie Przedmieście 7, bądź telefonicznie do P. inż. M. Werkenthin, Centralne Laboratorjum Cukrownicze, tel. 504-30, od godziny 9-ej do 3-ej.

V Narodowy Włoski Zjazd Chemji Czystej i Stosowanej zwołany przez Włoskie Towarzystwo Chemiczne odbędzie się na wyspie Sardynji w dniach od 1 — 7 maja r. b. pod przewodnictwem Nicola Paravano członka Akademji Włoskiej. Członkowie Zjazdu wezmą udział w objeździe wyspy, przy którym nastąpi przegląd najważniejszych fabryk chemicznych Sardynji.

Franz Fischer, Th. Bahr i K. Wiedeking. *Katalityczne otrzymywanie anliiny i jej homologów z amoniaku i fenoli otrzymywanych ze smoły.* Brennstoff-Chemie 15, 6, 101 (1934).

Autorowie otrzymywali anilinę i jej homologi wprost z fenoli i amoniaku przy normalnem ciśnieniu lub ciśnieniu 5 — 10 *atm.*

Przy ciśnieniu atmosferycznem i temp. 480° — 500° można było przeprowadzić w pierwszorzędowe aminy do 21% fenolu, krezolu 58 — 64%, 1, 4, 2 — ksylenolu do 45%. Z pośród stosowanych katalizatorów najlepszym okazał się tlenek glinu. Kontakt ten ulega szybkiemu wyczerpaniu, ale ma tę dobrą stronę, że łatwo może być regenerowany przez działanie powietrza w temp. około 500°.

Przez stosowanie ciśnienia od 5 — 10 *atm* wydajność amin znacznie wzrasta. Przy tych ciśnieniach w temp. 490—500°, stosując Al_2O_3 jako katalizator, udało się zamienić do 90% fenoli w aminy, które są głównie pierwszorzędowe.

Autorowie zbadali także katalityczny rozkład aniliny zapomocą pary wodnej, przyczem stwierdzili, że w obecności Al_2O_3 w 500° powstaje około 3% fenolu przy takiej samej ilości dwufeniloaminy. *T. Ch.*

Drukarnia Techniczna, Sp. Akc., Warszawa, Czackiego 3/5, tel.: 614-67 i 277-98.