

Studja nad otrzymywaniem czystych związków glinu z glin i kaolinów. II. O usuwaniu żelaza z roztworów siarczanu glinu działaniem wodorotlenku glinowego

Etudes sur la production des composés purs de l'aluminium en partant des argiles et du kaolin.
II. L'élimination par l'hydroxyde d'aluminium du fer contenu dans les solutions de sulfate d'aluminium.

S. BRETSZNAJDER

Zakład Technologji Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 18 lipca 1936

Czysty siarczan glinowy jest związkiem, stosowanym na szeroką skalę w pewnych działach przemysłu. Pozornie najprościej i najtaniej można otrzymać siarczan glinu, rozpuszczając boksyt, glinę lub kaolin w kwasie siarkowym. Niestety, usunięcie zanieczyszczeń z otrzymanego roztworu jest niełatwe, przedewszystkiem wytrącanie żelaza nastrocza tak wielkie trudności, że sposób ten do chwili obecnej służy jedynie do wytwarzania zanieczyszczonego „technicznego” siarczanu glinowego. Niezwykle wysokie wymagania, stawiane co do czystości produktu, są przyczyną, że czysty siarczan glinu otrzymuje się obecnie niemal wyłącznie drogą rozpuszczania w H_2SO_4 wodorotlenku glinowego (wolnego od żelaza), otrzymanego sposobem Bayera.

W związku z wcześniejszymi pracami, prowadzonymi w Zakładzie Technologji Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej nad zagadnieniem otrzymywania czystych związków glinu¹⁾ wykonałem szereg prób wytrącania żelaza z roztworów $Al_2(SO_4)_3$ działaniem $Al(OH)_3$. Już pierwsze doświadczenia, przytoczone w wyżej cytowanej pracy wykazały, że można otrzymać tą drogą dobre wyniki, nasunęły się jednak przytem trudności, gdy chodziło o wyjaśnienie przebiegu procesu — należało domyślać się, że mamy tu do czynienia z nader złożonym zjawiskiem równoczesnego przebiegu kilku nakładających się procesów. Na skomplikowany charakter reakcji wskazywał już

dawniej E. A. Schneider²⁾ w pracy swej nad reakcjami między siarczanami i wodorotlenkami glinu i żelaza.

Rozwikłanie nasuwających się przy badaniu kwestyj sprowadza się do poznania układu $H_2O-SO_3-Al_2O_3-Fe_2O_3$, zagadnienia niezmiernie obszernego, w szczególności, jeśli uświadomimy sobie, iż mamy tu do czynienia z roztworem, zawierającym obok jonów zawiesiny makroskopowe i kilka rodzajów cząstek koloidalnych. Niżej opisane doświadczenia miały na celu wyjaśnienie, które procesy są istotne przy wytrącaniu żelaza z roztworów $Al_2(SO_4)_3$ zapomocą $Al(OH)_3$ i jakie są warunki optymalne odżelazienia.

Chcąc jakościowo zapoznać się z wpływem różnych czynników na przebieg odżelaziania wykonałem kilka doświadczeń wstępnych; w tablicy I zestawilem wyniki tych prób wytrącania żelaza wodorotlenkiem glinowym w obecności różnych ilości siarczanu glinowego. Doświadczenia wykonano w ten sposób, że do roztworu siarczanów glinu i żelaza dodawano $Al(OH)_3$ w temperaturze pokojowej, mieszano 30', sączono i badano przesącz.

Z tablicy zdaje się wynikać, że żelazo można wytrącać ilościowo według reakcji $Fe_2(SO_4)_3 + 2Al(OH)_3 = 2Fe(OH)_3 + Al_2(SO_4)_3$ tylko z roztworów, zawierających niewielkie ilości siarczanu glinu, w przeciwnym razie tworzy się koloidalny $Fe(OH)_3$, lub, przy jeszcze większych stężeniach, wytrącenie zupełnie nie następuje. Nasuwa się przypuszczenie, że mamy do czynienia z przesunięciem równowagi reakcji odwracalnej, w której nadmiar $Al_2(SO_4)_3$ decyduje o stopniu wytrącania żelaza. Za słusznością takiego

¹⁾ J. Zawadzki i S. Bretsznajder. Przemysł Chem. 20, 229 (1936).

²⁾ E. A. Schneider Ber. 23, 1350, (1890); Lieb. Ann. 257, 359, (1890).

TABLICA 1.

Nr.	100 cm ³ roztworu zawierającego siarczan		Dodano Al(OH) ₃ zawierającego Al ₂ O ₃ g	Przesącz:
	Al ₂ O ₃ g	Fe ₂ O ₃ g		
1	0	0,182	1,305	nie zawiera śladów Fe
2	0,161	"	0,804	znaleziono w przesączu 0,4 mg Fe ₂ O ₃
3	0,804	"	"	ślady Fe
4	1,608	"	"	Cała ilość Fe w przesączu jako roztwór koloidalny
5	3,217	"	"	Al(OH) ₃ całkowicie rozpuścił się w cieczy. Fe zupełnie się nie wytrąciło

tłumaczenia przemawiają następujące dwa doświadczenia:

Ogrzewając w 77° przez 4 godz roztwór, zawierający 6,531 g Al₂O₃ i 16,028 g SO₃ w 100 cm³ z zawieszoną Fe(OH)₃ (=4,145 g Fe₂O₃) i następnie odsączając osad, otrzymałem przesącz a (tablica 2). Analogicznie przygotowałem przesącz b (tablica 2), działając przez 2 godz w 75° na roztwór siarczanu żelazowego (30,21 g Fe₂O₃, 45, 32 g SO₃ w 250 cm³ wody) wodorotlenkiem glinu, zawierającym 8,163 g Al₂O₃. Wyniki analiz przesączów a i b (tablica 2) dowodzą, że czyto wychodząc z Al(OH)₃ + Fe(SO₄)₃, czy z Fe(OH)₃ + Al₂(SO₄)₃ można otrzymać roztwory o prawie tym samym stosunku molowym składników, co zdaje się być przekonującym dowodem możliwości osiągnięcia równowagi z obu stron w odpowiednich warunkach.

TABLICA 2.

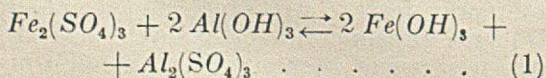
Nr.	R e a k c j a	Przesącz po reakcji w 100 cm ³ zawiera:			
		Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	mole Al ₂ O ₃ : SO ₃ : Fe ₂ O
a	2Fe(OH) ₃ + Al ₂ (SO ₄) ₃ → 2Al(OH) ₃ + Fe ₂ (SO ₄) ₃	5,680	14,376	0,900	9,91 : 32,1 : 1
b	2Al(OH) ₃ + Fe ₂ (SO ₄) ₃ → 2Fe(OH) ₃ + Al ₂ (SO ₄) ₃	4,220	11,446	0,655	10,12 : 35,0 : 1

Do opisanych doświadczeń powrócę jeszcze, omawiając sprawę obliczenia stałej równowagi interesującej nas reakcji.

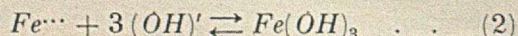
Rozważania teoretyczne.

Rozważając sprawę równowag w układzie H₂O—SO₃—Al₂O₃—Fe₂O₃ ograniczę się do wypadku, gdy mamy roztwór Al₂(SO₄)₃ i Fe₂(SO₄)₃ w równowadze z fazą stałą wodorotlenku żelaza, względnie Al(OH)₃ + Fe(OH)₃.

Najprościej można byłoby wyobrazić sobie, że reakcja wytrącania żelaza z roztworów siarczanu glinu i żelaza przebiega według równania:



lub ogólnie:



Dla równania (2) można napisać:

$$K_1 = \frac{[Fe^{+++}] \cdot [OH']^3}{[Fe(OH)_3]} \quad (3)$$

W równaniach swych chwilowo pominięte ograniczenia, które należałoby wprowadzić z punktu widzenia elektrostatycznej teorii elektrolitów i przyjmę, że w obecności fazy stałej Fe(OH)₃ stężenie w roztworze [Fe(OH)₃] = const.

Wtedy

$$i_1 = [Fe^{+++}] \cdot [OH']^3 \quad (4)$$

Stężenie jonów żelaza w roztworze zależy więc od stężenia jonów wodorotlenowych; zależność przybiera postać *iloczynu rozpuszczalności* wodorotlenku żelazowego I₁.

Proste przekształcenie prowadzi do następującego wyrażenia:

$$\begin{aligned} \log [Fe^{+++}] &= \log i_1 - 3 \log [OH'] = \\ &= \log i_1 - 3(p_H - 14,22) \\ \log [Fe^{+++}] &= c_1 - 3p_H \end{aligned} \quad (5)$$

Wyrażenie (5) pozwala wyliczyć stężenie [Fe⁺⁺⁺] w roztworach w zależności od stężenia jonów wodorowych p_H, w założeniu, że w fazie stałej znajduje się wodorotlenek żelazowy.

W przypadku szczególnym, gdy dodano tak duży nadmiar Al(OH)₃ do strącenia żelaza, że w fazie stałej po ustaleniu się równo-

wagi jest Al(OH)₃ obok Fe(OH)₃, powinny być spełnione następujące równania, wyrażające *iloczyn rozpuszczalności* obu wodorotlenków:

$$\begin{aligned} I_1 &= [Fe^{+++}] \cdot [OH']^3 \\ I_2 &= [Al^{+++}] \cdot [OH']^3 \end{aligned} \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{I_1}{I_2} = \frac{[Al^{+++}]}{[Fe^{+++}]} \quad (7)$$

W omawianym przypadku stosunek stężeń jonów glinu i żelaza w roztworze nie zależy od stężenia roztworu, jest stały i równy stosunkowi iloczynów rozpuszczalności wodorotlenków glinu i żelaza.

W literaturze znajdujemy pewne dane liczbowe co do wartości iloczynów rozpuszczalności I₁ i I₂.

Wartość I₁ *iloczynu rozpuszczalności* Fe(OH)₃ obliczył po raz pierwszy E. Müller³⁾, opierając się na przybliżonym wzorze

³⁾ E. Müller. Z. Elektrochem. 14, 77, (1908).

S. Bodländera⁴), początkowo podał wartość $I_1 = 1,1 \cdot 10^{-36}$, następnie skorygował ją, opierając się na nowszych pomiarach i wyliczył, że $I_1 = 10^{-47}$ ⁵).

Zdaniem K. Jellinka i H. Gordona obliczenia E. Müllera są bardzo niedokładne i mogły mieć wówczas wartość, gdy jeszcze nie było bezpośrednich pomiarów. K. Jellinek i H. Gordon⁶) oznaczyli doświadczalnie wartość $I_1 = 10^{-38}$.

O. Ruff i B. Hirsch⁷) przytaczają $I_1 = 1,1 \cdot 10^{-36}$. H. T. S. Britton⁸) na podstawie krzywych elektromiaremowania roztworów Fe^{+++} obliczył zgodnie z Jellinkiem i Gordonem (l.c.) wartość $I_1 = 10^{-38}$. P. A. Kriukow i G. P. Awsejczew⁹) otrzymali cyfry wyższe, I_1 rzędu 10^{-37} . Prawdopodobnie pomiary ich są najdokładniejsze z pośród wyżej cytowanych; należy przypuszczać, że w rzeczywistości wartość iloczynu rozpuszczalności $Fe(OH)_3$ I_1 jest rzędu 10^{-37} .

Znacznie mniej danych mamy o I_2 , iloczynie rozp. $Al(OH)_3$; dokładne pomiary rozpuszczalności, wykonane przez H. Remy'ego i A. Kuhlmann¹⁰) oraz W. Buscha¹¹) nie nadają się do wyliczenia I_2 , gdyż autorzy ci nie podali p_H badanych roztworów. Z konieczności musimy oprzeć się na mniej dokładnych cyfrach O. C. Magistada¹²); według pomiarów tego autora wielkość I_2 jest rzędu ok. 10^{-32} .

Mając wartości I_1 i I_2 łatwo można przekształcić wyrażenia (7) i (5), mianowicie:

$$K_2 = \frac{I_1}{I_2} \simeq 10^{-5} \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Przypuszczając, że $I_1 = i_1$, mamy:

$$\lg [Fe^{+++}] = -37 + 3 \cdot 14,22 - 3p_H \simeq 5,7 - 3p_H \quad . \quad . \quad (9)$$

W przypadku, gdy w fazie stałej mamy wodorotlenki Fe i Al w równowadze z roztworem siarczanów tych metali, stosunek $\frac{[Al^{+++}]}{[Fe^{+++}]}$ w roztworze powinien być bliski wartości $K_2 = 10^{-5}$ (8).

Stężenie jonów żelaza w roztworze z osadem $Fe(OH)_3$ po ustaleniu się równowagi można obliczyć z wyrażenia (9).

⁴) Z. physik. Chem. **27**, 55, (1898).

⁵) Das Eisen u. seine Verbindungen, Drezno. 1917 r., str. 271.

⁶) Z. physik. Chem. **112**, 247, (1924).

⁷) Z. anorg. allgem. Chem. **146**, 395, (1925).

⁸) J. Chem. Soc. London, **127**, 2148, (1925).

⁹) Z. Elektrochem. **39**, 884, (1933).

¹⁰) Z. analyt. Chem. **65**, 161, (1925).

¹¹) Z. anorg. allgem. Chem. **161**, 161, (1927).

¹²) Soil Science **20**: 181 por. artykuł B. P. Nikolskiewo i W. M. Gortikowa w pracy zbiorowej *Sowremennyye fizyko-chimicheskiye metody chimicheskogo analiza*, str. 261, Leningrad 1935.

O stopniu odżelazienia decyduje więc w przypadku ogólnym stężenie jonów $[H^+]$ w roztworze, zależnie od stopnia hydrolizy rozpuszczonych siarczanów.

Jak wiadomo, skutkiem hydrolizy roztworu siarczanów glinu i żelaza mają odczyn kwaśny.

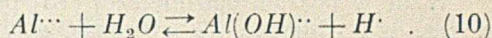
Z prac nad hydrolizą siarczanu glinowego należy wymienić badania L. Brunnera¹³), H. G. Denhama¹⁴), A. J. Pellinga¹⁵) i V. Čupra¹⁶).

Stopień rozszczepienia hydrolitycznego w wyższej temperaturze ($85,5^\circ$ i 100°) oznaczał Kullgren¹⁷).

Hydrolizę $Fe_2(SO_4)_3$ badał R. C. Wells¹⁸).

Prócz wymienionych mamy jeszcze dawne badania nad hydrolizą $Al_2(SO_4)_3$ i $Fe_2(SO_4)_3$, wykonane przez Carrarę i Vespięgniego¹⁹).

Z badań Denhama nad hydrolizą $Al_2(SO_4)_3$ wynika, że w roztworach, zawierających więcej, niż 0,1 mola $Al_2(SO_4)_3$ w litrze, reakcja przebiega prawie wyłącznie według równania dla 1. stopnia hydrolizy



można więc przyjąć w przybliżeniu, że stężenie jonów $[H^+]$ w roztworze zależy tylko od równowagi reakcji (10).

$$K_{Al}^I = \frac{[Al(OH)^{++}] \cdot [H^+]}{[Al^{+++}]} \quad . \quad . \quad (11)$$

Denham znalazł dla małych rozcieńczeń (Vmol 4—8 litrów)

$$K_{Al}^I = 0,7 \cdot 10^{-5} \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Siarczan żelazowy ulega znacznie łatwiej hydrolizie, niż siarczan glinu; z cyfr Wells'a (l.c.) wyliczyłem dla pierwszego stopnia hydrolizy $Fe_2(SO_4)_3$ stałą $K_{Fe}^I = 2,5 \cdot 10^{-4}$.

Oprócz przytoczonych mamy nowsze badania I. N. Brönstedta i K. Volquarta²⁰).

Znaleźli oni stałe hydrolizy dla jonów $[Fe(H_2O)_6]^{+++}$ i $[Al(H_2O)_6]^{+++}$, przytem obliczenia ich są dokładniejsze, uwzględniono w nich bowiem współczynniki aktywności jonów, wstawiając do wzorów na K aktywności jonów, a nie stężenia (jak we wzorze [11]). Autorzy ci znaleźli $K_{aFe}^I = 6,3 \cdot 10^{-3}$ i $K_{aAl}^I = 1,3 \cdot 10^{-5}$.

Przekształcając wyrażenie (11), otrzymujemy wzór na zależność p_H roztworu $Al_2(SO_4)_3$ od stężenia:

¹³) Z. physik. Chem. **32**, 134, (1900).

¹⁴) J. chem. Soc. **93**, 57, (1908).

¹⁵) Chem. News **132**, 49, (1926).

¹⁶) Z. anorg. allgem. Chem. **198**, 310, (1931).

¹⁷) Z. physik. Chem. **85**, 472, (1913).

¹⁸) J. Amer. Chem. Soc. **31**, 1027, (1909).

¹⁹) Gazz. Chim. **30**, 11, 50, 54, (1900).

²⁰) Z. physik. Chem. **134**, 97, (1928).

$$\log K_{Al}^I = \log [H^+] + \log \frac{[Al(OH)^{\cdot\cdot}]}{[Al^{\cdot\cdot\cdot}]}$$

$$p_H = c_2 + \log \frac{[Al(OH)^{\cdot\cdot}]}{[Al^{\cdot\cdot\cdot}]} \quad (13)$$

Oprócz tej ogólnej postaci zależności istnieje przypadek szczególny gdy $[Al(OH)^{\cdot\cdot}] = [H^+]$. Wówczas

$$p_H = \frac{C_2}{2} - \frac{1}{2} \log [Al^{\cdot\cdot\cdot}] \quad (14)$$

Wzory (13) i (14) mogą służyć do obliczania p_H roztworów, które stosowałem w moich doświadczeniach nad odżelazianiem, gdyż:

1) roztwory te były dość stężone (ponad 0,1 mola $Al_2(SO_4)_3$ w l),

2) stężenie $Al_2(SO_4)_3$ było zawsze wielokrotnie większe od stężenia $Fe_2(SO_4)_3$ i hydroliza siarczanu żelazowego nie mogła wpłynąć w dostrzegalny sposób na p_H roztworu (patrz niżej o działaniu buforowym roztworów $Al_2(SO_4)_3$).

Wzór w postaci ogólniejszej (13) pozwala w zasadzie obliczyć p_H wówczas, gdy zmieniono stężenie $[H^+]$ w roztworze, a zatem i stopień hydrolizy siarczanu glinowego (dodając np. kwasu lub zasady). W praktyce rachunek taki byłby bardzo trudny, stajemy na przeszkodzie brak niektórych niezbędnych danych liczbowych. Wartość wzoru (13) polega na tem, że można, dyskutując zmiany stosunku $\frac{[Al(OH)^{\cdot\cdot}]}{[Al^{\cdot\cdot\cdot}]}$, zorientować się w roli pewnych czynników, bardzo ważnych w reakcji odżelaziania (patrz niżej).

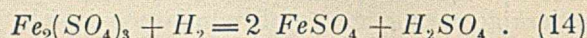
Oznaczanie p_H roztworów, zawierających $Al_2(SO_4)_3$ i $Fe_2(SO_4)_3$.

Z rozważań poprzedniego ustępu wynika, że mierzenie stężenia jonów wodorowych w roztworach badanych jest sprawą pierwszorzędного znaczenia dla poznania interesującej nas reakcji.

Przy oznaczaniu p_H roztworów $Al_2(SO_4)_3$ i $Fe_2(SO_4)_3$ posługiwałem się aparatem dr. Lüersa, w wykonaniu firmy Lautenschläger oraz przyrządem *Pehavi* firmy Hartman i Braun. Przyrządy te sprawdzono zapomocą mieszanin buforowych. Oznaczenia p_H omawianych roztworów nastroczało dość znaczne trudności. Ani elektroda wodorowa, ani powszechnie używana elektroda chinhydronowa według Biilmanna nie nadają się w zasadzie do tego celu: zarówno wódór, jak i chinhydron redukują $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$.

Tak n. p. stwierdziłem zapomocą kolorymetru, że po dodaniu nadmiaru chinhydronu do roztworu, zawierającego 10 mg Fe_2O_3 w 100 cm³, po 5' 85% $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ uległo redukcji do

$Fe^{\cdot\cdot}$. Przy redukcji musi się zmienić p_H roztworu:



Dlatego przy oznaczaniu p_H i elektromiaremierzowaniu roztworów zawierających dużo $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ posługiwałem się, podobnie jak Britton elektrodą tlenową, a ściślej mówiąc, powietrzną. Była to blaszka platynowa, wmyta uprzednio w gorącej mieszaninie chromowej; blaszkę tę zanurzałem do badanej cieczy i kierowałem na nią strumień pecherzyków powietrza, oczyszczonego od CO_2 . Taka elektroda doskonale nadaje się do miareczkowania roztworów, zawierających jony $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ²¹⁾.

Wyżej wzmiankowane trudności w oznaczaniu p_H są nieistotne, jeśli roztwór siarczanów zawiera niewielką ilość jonów $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ obok znacznych ilości jonów $Al^{\cdot\cdot\cdot}$. Roztwór taki zachowuje się jak mieszanina buforowa, nawet dość znaczne zmiany w stężeniach składników mało wpływają na jego p_H . Dla przykładu przytoczę p_H kilku roztworów $Al_2(SO_4)_3$ do których dodano H_2SO_4 (ilości $Al_2(SO_4)_3$ podano w pierwszym wierszu poziomym, ilości H_2SO_4 — w pierwszej kolumnie pionowej).

TABLICA 3.

Roztwór zawiera g H_2SO_4	g $Al_2(SO_4)_3$		
	18,048	9,024	4,512
	p_H	p_H	p_H
0,0368	2,91	3,11	3,32
0,0736	2,90	3,10	3,20
0,1104	2,89	3,06	3,04
0,184	2,85	2,95	2,26
0,276	2,78	2,42	1,89
0,460	2,37	1,70	1,65

Z tablicy tej widać, że nawet dość duże ilości dodanego H_2SO_4 bardzo mało zmieniają p_H stężonych roztworów $Al_2(SO_4)_3$. Dlatego można mierzyć p_H takich roztworów elektrodą chinhydronową, czy wodorową nawet wtedy, gdy zawierają one niewielkie ilości $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, powodujące wytwarzanie się H_2SO_4 według reakcji (14), — popełniamy przytem nieznaczne błędy. Przy pracy z elektrodą chinhydronową może być również inne źródło błędów: jak wiemy, dokładność tej elektrody jest uwarunkowana stałością stosunku stężeń chinonu i chydrochinonu w roztworze; w stężonych roztworach stosunek ten może ulec zmianie, a mierzone wówczas wartości p_H mogą być obarczone dużymi błędami. Coprawda pomiary Pellinga (l. c.) zdawały się wskazywać na bezpodstawność obaw w wypadku $Al_2(SO_4)_3$, jednak dla upewnienia się wykonałem kilka pomiarów porównawczych p_H roztworów $Al_2(SO_4)_3$ o różnych stężeniach zapomocą elektrod wodorowej i chinhydronowej.

²¹⁾ Berl-Lunge: *Chemisch-technische Untersuchungs-methoden*, I, 350, (1931), 8 wyd., Berlin.

TABLICA 4.

$g\ Al_2O_3$ w $100\ cm^3$	p_H elektroda chinhydronowa	p_H elektroda wodorowa
1,0	3,38	3,40
2,0	3,25	3,30
3,0	3,17	3,20
4,0	3,07	3,10
5,0	2,96	3,00
6,0	2,91	2,91

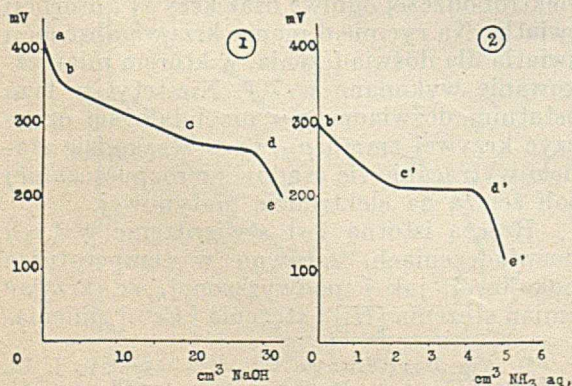
Jak widać na tablicy, mierząc p_H stężonych roztworów $Al_2(SO_4)_3$ elektrodą chinhydronową, popełniamy niewielkie błędy: jeśli więc, jak w wypadku większości moich pomiarów, wystarcza dokładność ok. $\pm 0,03$ jednostek p_H , można stosować elektrodę chinhydronową do mierzenia p_H stężonych roztworów $Al_2(SO_4)_3$, zawierających $Fe_2(SO_4)_3$, gdy $f = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} > 50$.

W pracy swej posługiwałem się głównie elektrodą chinhydronową i tlenową, uzupełniając te pomiary elektrodą wodorową. Próby zastosowania elektrody antymonowej nie dały pożądanego wyniku, — stwierdziłem, że pomiary źle się reprodukują.

Potencjometryczne i kolorymetryczne miareczkowanie roztworów, siarczanów glinu i żelaza.

Celem bliższego poznania zmian, zachodzących w roztworach siarczanów Al i Fe przy prowadzeniu reakcji odżelaziania, wykonałem kilkadziesiąt miareczkowań potencjometrycznych i kolorymetrycznych tych roztworów, lub ich mieszanin. Poczynilem przytem szereg obserwacji istotnych dla wyjaśnienia mechanizmu procesu odżelaziania.

Elektromiareczkowanie roztworów $Al_2(SO_4)_3$ roztworem $NaOH$ wykonałem z elektrodą tlenową. Otrzymałem krzywą 1. Krzywa 2 przedstawia przebieg elektromiareczkowania roztworu $Al_2(SO_4)_3$ (2,055 g siarczanu w $10\ cm^3$ roztworu) roztworem $6,5\ n\ NH_3$, z elektrodą chinhydronową. Dość ciekawe, choć niezbyt wyraźnie zaznaczone są przegięcia na krzywych (punkty c i c') po



Rycina 1.

dobaniu ok. $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ ilości alkali, potrzebnych do wytrącania całej ilości glinu (patrz niżej).

Odcinek ab krzywej 1 odpowiadał pewnej ilości H_2SO_4 , dodanej do roztworu $Al_2(SO_4)_3$. Elektromiareczkowanie zawiesiny $Al(OH)_3$ roztworem H_2SO_4 w temperaturze pokojowej z elektrodą chinhydronową dało krzywe o kształcie podobnym do przedstawionych na rycinie 1. Stwierdziłem, że równowaga ustalała się nadzwyczaj wolno; np. w pewnym doświadczeniu p_H ustalało się dopiero po 12 godz od chwili dodania kwasu, dodawałem więc co 12 godz $0,2\ cm^3\ 7,5\ n\ H_2SO_4$ (do rozpuszczenia całej ilości $Al(OH)_3$ trzeba było ok. $11\ cm^3\ H_2SO_4$). Prowadząc tak wolno miareczkowanie, można otrzymać krzywą o odcinku prawie równoległym do osi rzędnych (oś rzędnych podaje $cm^3\ H_2SO_4$, oś odciętych — p_H). Wobec niezwykle małej szybkości reakcji w temperaturze pokojowej, następne doświadczenie wykonałem w temperaturze podwyższonej.

Zmiany p_H roztworu $Al_2(SO_4)_3$ przy dodawaniu $Al(OH)_3$ w 80° . Doświadczenia te nie były właściwie miareczkowaniem. Dość stężony roztwór siarczanu glinu ogrzewałem do 80° na łaźni wodnej, energicznie mieszając i w odstępach $30'$ dodawałem świeżo strącony $Al(OH)_3$ o znanej ilości Al_2O_3 . W $20'$ po dodaniu $Al(OH)_3$ pobierałem małą próbkę, studziłem²²⁾ i oznaczałem p_H cieczy. Po ukończeniu doświadczenia odsączyłem nadmiar $Al(OH)_3$; w przesączu znalazłem (obliczone na $100\ cm^3$ przesączu):

12,220 g Al_2O_3 ; 18,071 g SO_3 i stosunek molowy $\frac{SO_3}{Al_2O_3} m = 1,89$.

Część roztworu wylałem na krystalizator; po trzech tygodniach woda wyparowała i otrzymałem igły rozpuszczalnego zasadowego siarczanu glinu²³⁾.

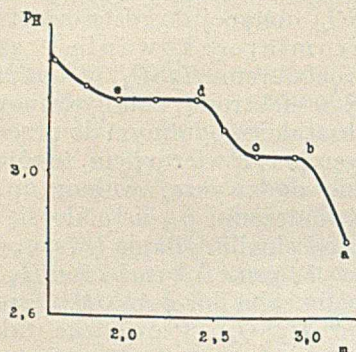
TABLICA 5.

Czas godz	Al_2O_3 dodano jako $Al(OH)_3$ g Al_2O_3	Ciecz zawiera Al_2O_3 mmoli	SO_3 mmoli	m	p_H
0	0	5,5600	54,51	175,7	3,22
0	0,5289	6,0889	56,69	„	2,94
$\frac{1}{2}$	0,5004	6,5893	64,60	„	2,72
1	0,4868	7,0761	69,37	„	2,54
$1\frac{1}{2}$	0,3900	7,4661	73,20	„	2,40
2	0,7104	8,1765	80,16	„	2,19
$2\frac{1}{2}$	0,8361	9,0126	88,36	„	1,99
3	0,9358	9,9484	97,53	„	1,80
$3\frac{1}{2}$	1,1714	11,1198	109,0	„	1,61
$4\frac{1}{2}$	0	„	„	„	„

²²⁾ Ze względu na dość znaczny współczynnik temperatury elektrody chinhydronowej wszystkie pomiary p_H wykonywałem w $15 - 17^\circ$ i wprowadzałem odpowiednie poprawki.

²³⁾ $Al_2O_3 \cdot 2 SO_3 \cdot 12 H_2O$ — R. Kremann i K. Hüttinger. Jahrb. geol. Reichsanstalt Wien, 58, 639, (1908), Gmelins Handbuch d. anorg. Chem. Nr. 35, cz. B—1, str. 276, (1933).

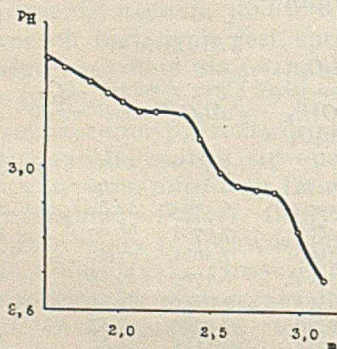
Przebieg doświadczenia najłatwiej rozważyć na wykresie 2 (dane cyfrowe podałem w tablicy 5). Roztwór wyjściowy zawiera



Rycina 2.

niedużo więcej SO_3 , niż by to odpowiadało obojętnemu siarczany glinu, $m=3,22$; przez dodanie takiej ilości $Al(OH)_3$, by otrzymać obojętny siarczan ($m=3$) wywołujemy wzrost p_H roztworu do wartości $p_H=3,05$ (odcinek ab krzywej). Dalszy dodatek $Al(OH)_3$ nie zmienia stężenia jonów wodorowych do chwili, gdy na 1 mol Al_2O_3 przypada ok. $2\frac{1}{2}$ mol SO_3 . Wtedy obserwujemy znów skokowy wzrost $p_H=3,05$ do 3,20 (odcinek $c-d$). Na tej wartości utrzymuje się stężenie $[H^+]$ do miejsca krzywej, gdy stosunek molowy $m = \frac{SO_3}{Al_2O_3} = 2$ (odcinek $d-e$) poczem dalsze dodawanie $Al(OH)_3$ powoduje stały wzrost p_H .

Zupełnie podobny przebieg zjawiska stwierdziłem, prowadząc doświadczenie w analogiczny sposób, jednak z bardziej stężonym roztworem $Al_2(SO_4)_3$ zawierającym 6,531 g Al_2O_3 i 16,026 g SO_3 w 100 cm³ (temperatura 79°, czas pomiaru 7 godz (rycina 3). Ustalanie się p_H na odcinkach między



Rycina 3.

$m=3$ i $2\frac{1}{2}$ oraz $2\frac{1}{2}$ i 2 występuje równie wyraźnie, jak na rycinie 1, oczywiście wobec innych stężeń odpowiednie wartości p_H różnią się między sobą w tych doświadczeniach.

Opisany kształt krzywej upoważnia do przypuszczenia, że mamy w roztworze zde-

finjowane rozpuszczalne siarczany glinu, zawierające $2\frac{1}{2}$ i 2 mol SO_3 na 1 mol Al_2O_3 .*) Zapewne widoczne na rycinie 1 przegięcia krzywej c i c' są wywołane również tworzeniem się zasadowych siarczanych. Punkt c odpowiada prawdopodobnie punktowi e krzywej 2. Istnienie siarczany o wzorze $Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot nH_2O$ można uważać za stwierdzone. Przemawiają za tem m. in. obserwacje Kremanna i Hüttingera (l.c.). Natomiast siarczan glinu o wzorze $2Al_2O_3 \cdot 5SO_3 \cdot xH_2O$ nie był do tej pory ani opisany, ani wydobywany. O tworzeniu się tego związku mogę sądzić jedynie na podstawie wyżej opisanych krzywych p_H , sprawa ta wymagałaby jeszcze dalszych badań. Należy podkreślić, że znany jest analogiczny związek żelaza o wzorze $Fe_2O_3 \cdot 2\frac{1}{2}SO_3 \cdot 9H_2O$ 24).

Miareczkowanie potencjometryczne i kolorymetryczne roztworów $Fe_2(SO_4)_3$. Miareczkowanie potencjometryczne roztworów $Fe_2(SO_4)_3$ wykonałem posługując się elektrodą powietrzną. Doświadczenia prowadziłem w następujący sposób: do 25 cm³ roztworu, zawierającego 0,6050 g Fe_2O_3 w postaci siarczany żelazowego, dodawałem 1 n NaOH z biurety dzielonej na setne części cm³. W 3' po każdorazowym dodaniu porcji 0,10 cm³ ługu oznaczałem zapomocą aparatu kompensacyjnego siłę elektromotoryczną ogniwa, złożonego z elektrody kalomelowej (z nasyconym roztworem KCl) i elektrody powietrznej, zanurzonej w roztworze badanym. Co 15' (po każdorazowym dodaniu 0,50 cm³ NaOH) brałem mikropipetką próbkę 0,01 cm³ cieczy ze zlewki, wlewałem do naczynia, zawierającego 100 cm³ wody destylowanej + 3 cm³ 10% KCNS i po 30'' oznaczałem absorbcję światła roztworu w kolorymetrze obiektywnym systemu dr. B. Langego. Kolorymetr ten, wyposażony w komórki fotoelektryczne, pozwala oznaczyć absorbcję światła z dokładnością do $\pm 0,5\%$. Za 100% przyjmowałem absorbcję światła próbki roztworu wziętej jak wyżej przed dodaniem pierwszej kropli NaOH.

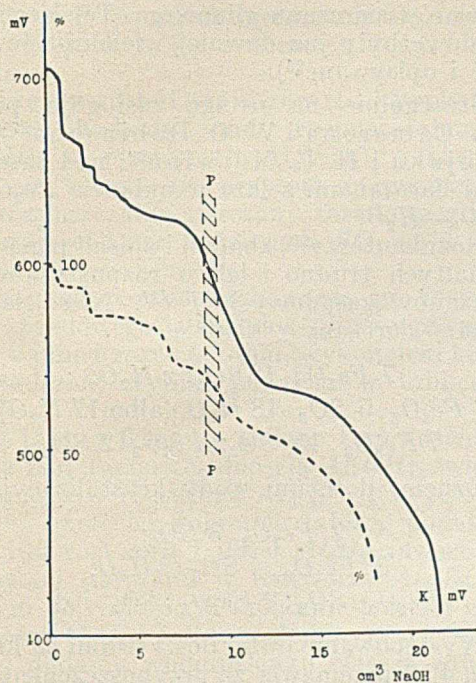
Na rycinach 4 i 5 mamy krzywe zmian siły elektrobodźczej ogniwa oraz krzywe absorbcji światła. Na rycinie 6 mamy krzywą absorbcji światła dla doświadczenia, w którym miareczkowanie wykonano w 70°. Niestety, w tym ostatnim doświadczeniu nie udało się oznaczyć krzywej zmian p_H , na przeszkodzie stało wytrącanie się osadów nierozpuszczalnej soli żelaza na elektrodzie platynowej.

Rzeczą istotną jest stwierdzenie w tych doświadczeniach, zarówno w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej, że krzywe zmian stężenia $[H^+]$ i stężenia $[Fe^{+++}]$ zmienia-

*) por. Berl-Lunge. l.c. str. 425—436; J. M. Kolthoff. Die p_H — Bestimmungen str. 105 (Berlin 1932).

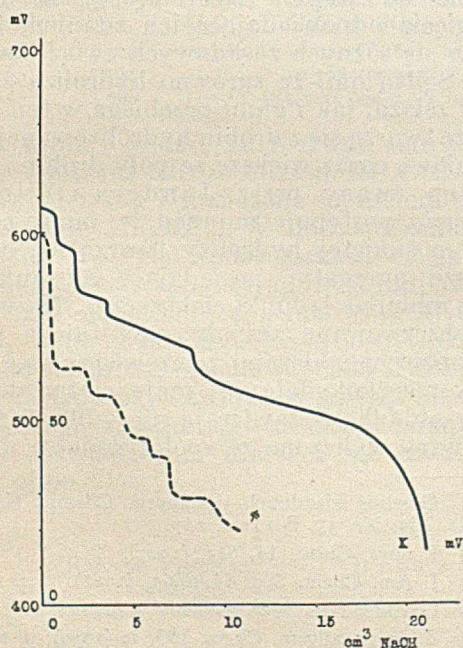
24) R. Scharizer. Z. Krist, 56, 370, (1921).

ją się w miarę dodawania roztworu NaOH nie równomiernie i ciągle, lecz dość wyraźnymi skokami. Zaobserwowanym stopniom na krzywej mV/cm^3 odpowiadają wyraźne przegięcia na krzywej absorbcji światła. Opisane zja-



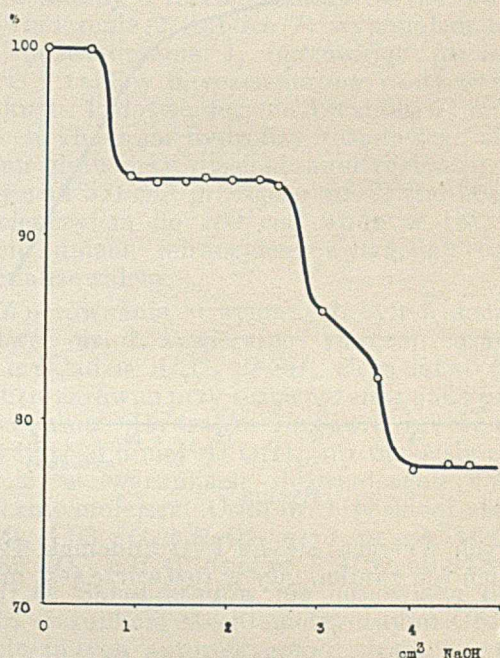
Rycina 4.

wisko zanika w dalszej części krzywej, gdzie obserwujemy początkowo zmętnienie roztworu, a następnie obfite wytrącanie się osadu. Należy tu wniosek następujący: w obszarze mniejszych p_H (początek miareczkowania) nie wytrąca się $\text{Fe}(\text{OH})_3$, lecz tworzą się rozpusz-



Rycina 5.

czalne zasadowe siarczany żelazowe o zdefiniowanej budowie drobiny; później, po przekroczeniu pewnego p_H następuje wytrącanie się osadu. Duże pochylenie krzywej po punkcie zmętnienia P wskazuje na to, że wytrącający się osad nie jest wodorotlenkiem żelazowym, lecz że zawiera on pewną ilość SO_3 bądź w postaci siarczanu zasadowego, bądź to jako roztwór stały siarczanów zasadowych, czy wreszcie siarczan żelazowy, zaadsorbowany na osadzie²⁵).



Rycina 6.

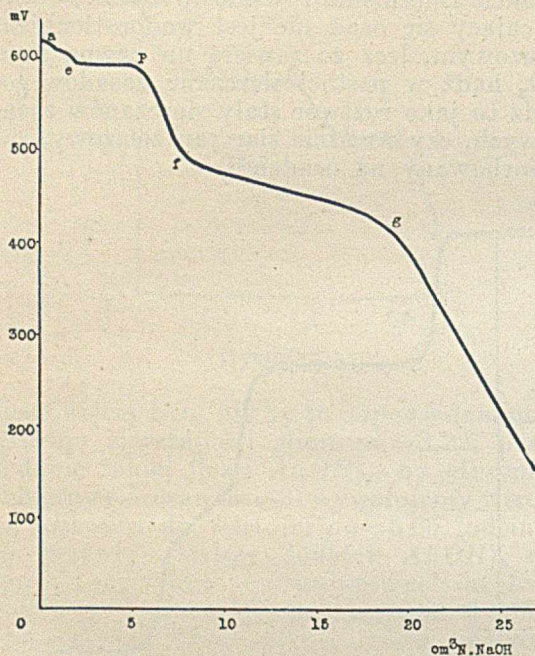
Należy podkreślić, że zmętnienie roztworu miareczkowanego następuje nie stopniowo, lecz dość nagle, po dodaniu ułamka cm^3 ługu. Jest to punkt zmętnienia, oznaczony na krzywych wykresów 4 i 7 literą P (Britton l.c.).

Elektromiareczkowanie roztworów zawierających siarczany glinu i żelaza. Dla przykładu przytoczę krzywe miareczkowania w temperaturze pokojowej z elektrodą powietrzną roztworu, zawierającego w 100 cm^3 $3,145 \text{ g Al}_2\text{O}_3$, $2,320 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$ i $11,521 \text{ g SO}_3$. Do doświadczenia brano $10,0 \text{ cm}^3$ tego roztworu. Krzywa 7 przedstawia cały przebieg miareczkowania 1 n NaOH , krzywa 8 — początek elektromiareczkowania takiej samej próbki roztworu zapomocą $0,1 \text{ n NaOH}$.

W krzywych zasługują na uwagę następujące szczegóły: a) roztwór zawierał pewną ilość wolnego H_2SO_4 , co uwiadcza się w odcinku a-b krzywej, b) szczególnie wyraźnie zaobserwowałem w tych doświadczeniach istnienie punktu zmętnienia P — początku

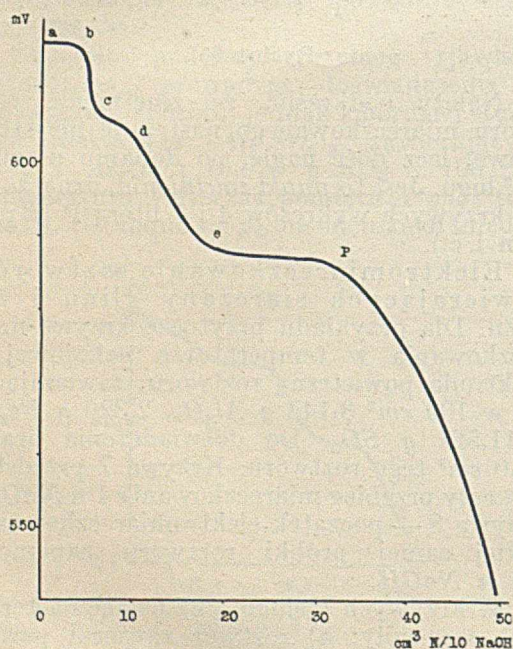
²⁵) N. Kühn i W. Pauli. Kolloidchem. Beihefte 20. 319, (1925).

wytrącania się osadu z żelazem, c) odcinek e-P odpowiada wytrącaniu się Fe , odcinek f-G wytrącaniu się Al z roztworu. f) Istnieje dość łagodny stopień między obszarami, w



Rycina 7.

których wytrąca się Fe i Al (odcinek P-f; stopień ten zanika, gdy w roztworze jest mało żelaza).



Rycina 8.

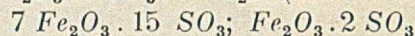
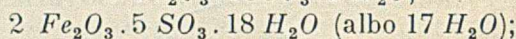
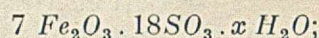
O siarczanach zasadowych glinu i żelaza.

Po stwierdzeniu w doświadczeniu wstępnym (tablica 1, doświadczenie 5), że roztwór

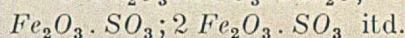
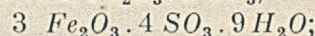
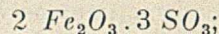
$Al_2(SO_4)_3$ rozpuszcza znaczną ilość $Al(OH)_3$ oraz po badaniach elektromiareczkowych, nie ulegało wątpliwości, że zjawisko tworzenia się zasadowych siarczanów glinu i żelaza odgrywa poważną rolę w procesie odżelaziania roztworów siarczanu glinowego. Te siarczany zasadowe były już dawniej wielokrotnie badane i opisywane²⁶⁾.

Szczególnie na uwagę zasługują prace F. K. Camerona i W. O. Robinsona²⁷⁾, E. Posnjaka i H. E. Merwina²⁸⁾ nad zasadowymi siarczanami żelaza w układzie Fe_2O_3 — SO_3 — H_2O .

Różni autorzy²⁹⁾ zbadali i opisali ponad 20 rozmaitych trudno i łatwo rozpuszczalnych siarczanów zasadowych Fe^{III} . Nieco lepiej poznano siarczany o składzie



(z różnymi ilościami wody krystalizacyjnej;



Występowanie dużej ilości stopni na krzywych 4 i 5 przemawia za przypuszczeniem, że przynajmniej niektóre z wymienionych tu siarczanów tworzą się podczas miareczkowania jako pośrednie stopnie hydrolizy $Fe_2(SO_4)_3$.

Do tego samego wniosku doszli G. Jander i A. Winkel³⁰⁾ na podstawie badań współczynników dyfuzji i absorpcji światła produktów hydrolizy soli żelazowych. Autorzy ci obserwowali na krzywych zależności absorpcji światła od stopnia hydrolizy liczne małe przegięcia odpowiadające ich zdaniem tworzeniu się różnych zasadowych związków żelaza. Sądzą oni, że zarówno hydroliza związków żelaza, jak i glinu przebiega w ten sposób, że tworzą się z drobin hydrolizowanej soli stopniowo coraz większe zespoły drobin. Proces ten, zwany przez Jandera i Winkla *agregacją*, postępuje naprzód, w miarę coraz dalej posuniętej hydrolizy tworzą się coraz większe agregaty, posiadające stosunkowo coraz mniejsze ładunki elektryczne. Największe obserwowane zespoły, powstające przy hydrolizie nadchloranu żelazowego, trwałe w roztworze (koloidalnym) mają ciężar drobinowy ok. 5000 i zawierają 40—50 atomów Fe (cyfry wyliczone ze współczynników dyfu-

²⁶⁾ Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie. Nr. 59 B 2, str. 465; Nr. 35, B 1, str. 277.

²⁷⁾ J. phys. Chem. 11, 645, (1907).

²⁸⁾ J. Am. Chem. Soc. 44, 1965, (1922).

²⁹⁾ Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie. I. c.

³⁰⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 193, 1, (1930); p. też Z. anorg. allgem. Chem. 200, 257, (1931) i cytowane tam prace; G. Jander i K. Jahr. Chem. Ztg. 58, 247 (1934).

zji). Zespoły takie mają małe ładunki elektryczne, dalsza hydroliza prowadzi do cząstek nienaladowanych — osiąga się *punkt izoelektryczny*, koagulację i wytrącenie zawiesiny z roztworu. Punkt ten odpowiada zapewne punktowi P (początek wytrącania się żelaza) na wykresach 4, 7 i 8 w moich doświadczeniach.

Kremann i Hüttinger (l.c.) wykonali ciekawe badania nad rozpuszczalnością $Al(OH)_3$ w roztworach $Al_2(SO_4)_3$ i stwierdzili, że tworzą się przytem rozpuszczalne i nierozpuszczalne siarczany zasadowe glinu, zawierające różne ilości moli SO_3 na 1 mol Al_2O_3 .

Pragnąc poznać zachowanie się roztworów zasadowego siarczanu glinowego przy ogrzewaniu i rozcieńczaniu, wykonałem kilka doświadczeń; wyniki podałem w tablicach 6 i 7.

W tablicy 6 mamy podane trzy doświadczenia nad rozpuszczalnością $Al(OH)_3$ świeżo strąconego w roztworze $Al_2(SO_4)_3$ w 18° . W drugiej i trzeciej kolumnie tablicy podałem objętości roztworu i ilości Al_2O_3 zawartego w postaci siarczanu w roztworze $Al_2(SO_4)_3$ użytym do reakcji. W kolumnie trzeciej mamy ilości Al_2O_3 zawarte w dodanym $Al(OH)_3$.

Po dodaniu wodorotlenku ciecz z zawiesiną mieszałem 8 godz, sączyłem i analizowałem przesącz. Ilości znalezione Al_2O_3 i SO_3 w przesączu podałem w następnych kolumnach tablicy. W ostatniej rubryce znajdują się wyliczone stosunki molowe $m = \frac{SO_3}{Al_2O_3}$ w przesączu.

TABLICA 6.

Nr	Roztwór vcm ³	$Al_2(SO_4)_3$ Al_2O_3 g	Dodano Al_2O_3 g	Przesącz po reakcji Al_2O_3 g SO_3 g	m
1	100	5,560	2,780	8,000 14,621	2,33
2	100	5,560	5,560	10,308 15,745	1,95
3	50	2,780	11,120	przesącz nie zawiera Al	

Na tablicy widać, że roztwór siarczanu glinu rozpuszcza bardzo duże ilości $Al(OH)_3$. W doświadczeniu 1 rozpuściła się niemal cała dodana ilość $Al(OH)_3$. W doświadczeniu 2 rozpuściło się tyle wodorotlenku, że skład otrzymanego siarczanu zasadowego odpowiada niemal dokładnie stosunkowi 1 Al_2O_3 : 2 SO_3 . Dodając jeszcze większą ilość $Al(OH)_3$ spowodowałem wytrącenie się całej ilości glinu, zawartego w roztworze w postaci nierozpuszczalnego zasadowego siarczanu glinowego, po doświadczeniu przesącz nie zawierał jonów glinu.

Uzyskane w wyżej opisanych doświadczeniach roztwory rozpuszczalnych zasadowych siarczanów glinu bardzo łatwo ulegają hydrolizie; zarówno przy ogrzewaniu, jak i przy rozcieńczaniu wytrącają się osady trudno rozpuszczalnych zasadowych siarczanów glinu.

W tablicy 7 podałem wyniki następujących doświadczeń: doświadczenie 1 polegało na ogrzewaniu do temperatury wrzenia w ciągu 1 godz 50,0 cm³ przesączu z doświadczenia 1 tablicy 6 rozcieńczonego 50 cm³ wody; doświadczenie 2 (tablica 7) wykonałem tak, jak doświadczenie 1, ogrzewając przesącz nr. 2 z tablicy 6, rozcieńczony wodą w stosunku 1 : 1; doświadczenie 3 (tablica 7) miało na celu zbadanie hydrolizy zasadowego siarczanu glinu przy rozcieńczaniu roztworu. W tym celu 5,0 cm³ przesączu nr. 2 (tablica 6) rozcieńczyłem do 100 cm³ wodą w 18° , po pięciu dniach odsączyłem wytrącony osad i zanalizowałem.

Z porównania otrzymanych cyfr widać, że roztwór nr. 2, zawierający siarczan zasadowy o składzie $Al_2O_3 \cdot 2 SO_3$ ulega łatwo hydrolizie zarówno przy rozcieńczaniu, jak i przy ogrzewaniu. Hydroliza roztworu nr. 1, zawierającego mniej $Al(OH)_3$, niż może się rozpuścić w warunkach doświadczenia, jest znacznie mniejsza. Osad nr. 1 posiadał skład $Al_2O_3 \cdot 1,53 SO_3 \cdot x H_2O$; osad nr. 2 $Al_2O_3 \cdot 1,39 SO_3 \cdot x H_2O$, osad nr. 3 $Al_2O_3 \cdot 0,84 SO_3 \cdot x H_2O$. Skład osadów nie odpowiada prostym stosunkom stechiometrycznym. Obserwacje innych autorów potwierdzają te spostrzeżenia (p. G. Jander i A. Winkel l.c.).

Wytrącanie Fe^{+++} działaniem $Al(OH)_3$ z roztworów $Al_2(SO_4)_3$.

Niżej opisane doświadczenia miały na celu wyjaśnienie wpływu różnych czynników na przebieg wytrącania żelaza z roztworu.

Do doświadczeń używałem roztworów $Al_2(SO_4)_3$ sporządzonych przez rozpuszczenie siarczanu glinu (chemicznie czystego preparatu Mercka) w wodzie destylowanej. Używany do doświadczeń siarczan glinu był wolny od żelaza i zawierał w 100 g 16,327 g Al_2O_3 i 40,066 g SO_3 . Żelazo do roztworu odżelazianego dodawałem w postaci roztworu $Fe_2(SO_4)_3$ zawierającego w 1 cm³ 0,0157 g Fe_2O_3 . Wodorotlenek glinu przygotowywałem, wytrącając $Al(OH)_3$ roztworem amoniaku w 75° z roztworu $Al_2(SO_4)_3$, zawierającego ściśle okre-

TABLICA 7.

Nr	Roztwór wyjściowy (100 cm ³)		Przesącz		O s a d		Wytrąciło się	
	Al_2O_3 g	SO_3 g	Al_2O_3 g	SO_3 g	Al_2O_3 g	SO_3 g	$Al_2O_3\%$	$SO_3\%$
1	4,000	7,311	3,778	7,042	0,2220	0,2688	5,55	3,68
2	5,154	7,872	4,290	6,929	0,8640	0,9430	16,75	11,98
3	0,5154	0,7872	0,3106	0,6487	0,2048	0,1385	39,73	17,59

ślona ilość Al_2O_3 . $Al(OH)_3$ przemawiałem następnie na lejkę Büchnera wodą destylowaną. Przebieg doświadczenia był następujący: do roztworu siarczanów glinu i żelaza dodawałem $0,5\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}_2$ 30% celem utlenienia Fe^{2+} roztwór w zlewce ogrzewałem na łaźni wodnej do 80° , poczem wprawiałem w ruch mieszadło i dodawałem świeżo przygotowanego $Al(OH)_3$. Od tej chwili liczyłem czas odżelaziania. Roztwór ogrzewałem, mieszając i dopełniając co $20'$ — $40'$ wodą destylowaną ubytek wody, parującej ze zlewki. W czasie trwania doświadczenia pobierałem próbki po 1 cm^3 do oznaczania p_H i zawartości Fe w roztworze. Żelazo oznaczałem metodą kolorymetryczną w wyżej opisanym kolorymetrze obiektywnym. Oznaczenia Al_2O_3 i SO_3 przeprowadzałem zwykłymi metodami wagowymi. Doświadczenie 9 (tablice 8 i 9) wykonałem nieco inaczej, mianowicie ciecz po dodaniu $Al(OH)_3$ ogrzewałem z chłodnicą zwrotną, bez mieszania i pobierania próbek.

Po ośmiu godzinach ogrzewania otrzymaną ciecz sączyłem przez lejek Büchnera i osad przemawiałem gorącą wodą. Następnie analizowałem przesącz i osad. Ponieważ osad często nie rozpuszczał się w kwasach (nawet w stężonych), suszyłem go w 120° , ważyłem i następnie część osadu stapiałem z mieszaniną boraksu i sody.

W tablicy 8 zestawilem dane, dotyczące stężeń składników roztworu wyjściowego oraz otrzymanych produktów odżelaziania. Tablica 9 zawiera wyliczone na podstawie cyfr tablicy 8 wartości stosunków molowych

$$m = \frac{SO_3}{Al_2O_3}, \text{ stosunki wagowe } f = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \text{ oraz}$$

ilości Al_2O_3 i SO_3 w przesączu po reakcji podane w procentach ilości wprowadzonych.

W ostatniej kolumnie podałem wartości i_1 , wyliczone według wzoru (4).

Dla obliczenia stałej równowagi i_1 należy znać p_H roztworu i stężenie $[Fe^{3+}]$. Obie te wartości mierzyłem po oziębieniu cieczy badanej (niefiltrowanej) do temperatury pokojowej i po ustaleniu się równowagi w cieczy (p_H roztworu z zawiesiną ustalało się po 2—3 godz), $[Fe^{3+}]$ oznaczałem zazwyczaj w 12 godz po oziębieniu). Wyżej wspomniałem, że najprawdopodobniejszą wartość iloczynu rozpuszczalności wodorotlenku żelazowego I_1 jest rzędu wielkości 10^{-37} . Gdyby reakcja wytrącania Fe^{3+} zapomocą $Al(OH)_3$ z roztworów $Al_2(SO_4)_3$ przebiegała bez komplikacji według równania (1), powinniśmy znaleźć wartości i_1 , obliczone według wzoru (4) również rzędu wielkości 10^{-37} , oczywiście, pod warunkiem, że podstawowe założenie: $[Fe(OH)_3] = \text{const.}$, zrobione przy wyprowadzaniu wzoru (4), jest słuszne.

Według nowej elektrostatycznej teorii elektrolitów wartość $[Fe(OH)_3]$ powinna zależeć od stężeń innych składników, — obecność $Al_2(SO_4)_3$ niewątpliwie wpływa na stężenie drobin $Fe(OH)_3$ w roztworze. Należy przypuścić, że wpływ ten jest jednak niezbyt wielki, skoro w doświadczeniach 1 i 2 (tablice 8, 9) znalazłem wartości rzędu teoretycznej wartości 10^{-37} mimo dużego stężenia $Al_2(SO_4)_3$ w roztworze.

Rozpatrując wartości i_1 tablicy 9, stwierdzamy, że w większości doświadczeń wartości te są znacznie wyższe od teoretycznej cyfry 10^{-37} . Istnieją trzy najważniejsze powody odchylenia:

1) Już z wyżej opisanych doświadczeń elektromiaremkowych wynika, że reakcja odżelaziania nie przebiega według równania (1), lecz, że tworzą się równo-

TABLICA 8.

Nr.	Temp.	Roztwór do odżelaziania							Al(OH) ₃ zawiera Al ₂ O ₃ g	Przesącz po odżelazieniu				Osad po odżelazieniu						
		Al ₂ O ₃		SO ₃		Fe ₂ O ₃		p _H		Al ₂ O ₃ g	SO ₃ g	Fe ₂ O ₃ g	Wysuszone w 120° g	Al ₂ O ₃		SO ₃		Fe ₂ O ₃		
		Vcm ³	g	g/100 cm ³	g	g/100 cm ³	g							g/100 cm ³	g	%	g	%	g	%
1	80°	240	24,490	10,20	60,688	25,28	0,3925	0,1630	8,163	2,25	27,795	52,206	0,2050	4,550	2,069	43,47	2,022	44,44	0,1326	2,91
2	„	320	„	7,65	60,761	18,98	„	0,1226	„	2,37	29,035	59,836	0,2450	1,705	0,7068	41,45	0,9254	54,27	0,0660	3,88
3	„	650	„	3,76	62,423	9,60	„	0,0604	„	3,18	29,940	61,070	0,2400	2,683	1,2288	45,79	1,3310	49,60	0,1152	4,29
4	„	600	4,898	0,816	12,635	2,105	0,0785	0,0131	1,632	3,63	6,177	12,574	0,0550	0,2982	0,1994	66,87	0,0569	19,08	0,0078	2,61
5	„	280	20,409	7,289	50,671	18,09	0,3925	0,1401	12,245	2,80	28,260	45,742	0,180	5,7896	2,0895	36,09	2,0889	36,08	0,1340	2,31
6	„	270	16,327	6,047	42,103	15,59	„	0,1453	16,327	3,29	21,130	34,512	0,0305	21,0410	10,059	47,81	7,591	36,07	0,2887	1,37
7	„	290	0	0	0,589	0,203	„	0,1353	8,163	4,25	—	65,10 ^a	—	—	—	—	—	—	—	—
8	„	290	1,633	0,563	5,885	2,03	„	„	„	3,85	0,8968	2,465	0,0032	—	8,070	—	3,420	—	0,3500	—
9	105°	240	24,490	10,20	66,076	27,53	„	0,1630	8,163	—	30,208	63,779	0,252	5,4192	2,012	37,12	2,297	42,38	0,1034	1,91
10 ^{b)}	17°	200	0	0	22,45	11,23	14,92	7,46	22,86	3,42	5,37	12,32	0,0040	—	17,49	41,1	10,13	23,8	14,92	35,1
11 ^{c)}	„	250	16,33	6,53	40,07	16,02	0	0	dodano Fe(OH) ₃ zawiera 16,65 g Fe ₂ O ₃	3,24	7,24	18,68	0,0107	—	9,09	19,3	21,39	45,3	16,64	35,4

¹⁾ reakcję prowadzono 24 godz., ilość składników osadu wyliczono z różnicy, skład przeliczono na suchą substancję.

TABLICA 9.

Nr	Roztwór do odżelaziania		Ciecz z zawiesiną po dodaniu $Al(OH)_3$ względnie $Fe(OH)_3$		Osad po odżelazieniu		Przesącz po odżelazieniu				
									% ilości wprowadzonej		1
	m	f	m	f	m	f	m	f	Al_2O_3	SO_3	
1	3,16	62,4	2,37	83,2	1,25	15,6	2,40	135,5	85,2	85,7	$0,13 \cdot 10^{-37}$
2	3,17	„	2,38	„	1,69	10,7	2,62	118,7	89,0	98,4	$0,28 \cdot 10^{-37}$
3	3,25	„	2,44	„	1,38	10,6	2,62	124,4	91,4	98,1	$0,35 \cdot 10^{-35}$
4	3,29	„	2,46	„	0,365	25,6	2,60	112,4	94,5	99,5	$0,20 \cdot 10^{-34}$
5	3,17	52,0	1,98	„	1,28	15,6	2,05	157	77,2	90,1	$0,44 \cdot 10^{-36}$
6	3,29	41,6	1,65	„	0,961	34,8	2,09	691	64,5	81,9	$0,24 \cdot 10^{-35}$
7	—	—	0,092	20,8	—	—	—	—	—	—	$0,34 \cdot 10^{-35}$
8	3,68	41,7	0,766	25,0	0,533	23,1	3,50	280	9,15	41,9	$0,11 \cdot 10^{-34}$
9	3,45	62,4	2,58	83,2	1,46	19,5	2,67	120,8	93,3	96,5	—
10	—	—	0,882	1,53	0,481	1,10	2,93	1350	28,0	54,9	$0,17 \cdot 10^{-36}$
11	—	—	1,90	1,02	1,39	0,54	3,29	674	44,3	46,6	$0,54 \cdot 10^{-36}$

wcześnie siarczany zasadowe glinu i żelaza. Analizy osadów (ostatnie kolumny tablicy 8) wykazują, że z roztworów wytrąca się przy odżelazianiu nie wodorotlenek żelazowy, lecz, że osad zawiera SO_3 obok Al_2O_3 i Fe_2O_3 . Jeżeli słuszne jest twierdzenie N. Kühnla i W. Pauli'ego³¹⁾, że osad taki jest roztworem stałym siarczanów zasadowych Al i Fe , oczywiście znalezione wartości i_1 muszą różnić się od teoretycznej wartości³²⁾ $I_1 = 10^{-37}$.

Zapewne zjawisko tworzenia się siarczanów zasadowych wywarło wpływ na wartości i_1 we wszystkich przytoczonych doświadczeniach; szczególnie wyraźnie jednak uwidocznił się wpływ na wartość K_2 , wyliczoną dla doświadczeń 10 i 11. Te ostatnie pomiary wykonałem tak, że w początku doświadczenia miałem z całą pewnością $Al(OH)_3$ i $Fe(OH)_3$ w fazie stałej, sądziłem więc, że mogę zastosować obliczenie według wzoru (8) na K_2 . Z rachunku teoretycznego wypadało, że wartość K_2 powinna być rzędu wielkości 10^{-5} (str. 255). W rzeczywistości znalazłem: $K_2 = 2120$ dla doświadczenia 10 i $K_2 = 1040$ dla doświadczenia 11. Analiza wykazała, że osadzie po doświadczeniu 10 23,8% SO_3 , po doświadczeniu 11 45,3% SO_3 , co tłumaczy dostatecznie rozbieżność między cyfrą wyliczoną, a znalezionymi wartościami K_2 . Jeszcze bardziej jaskrawym przykładem są dwa doświadczenia, przytoczone w tablicy 2. W doświadczeniach tych, działając na $Fe(OH)_3$ roztworem $Al_2(SO_4)_3$ i na $Al(OH)_3$ roztworem $Fe_2(SO_4)_3$, otrzymałem w obu przypadkach w przesączu po reakcji stosunek molowy $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 10$ (zamiast $K_2 = 10^{-5}$). Prosty ra-

chunek wykazuje, że w omawianych doświadczeniach faza stała musiała zawierać siarczany zasadowe Al i Fe , a nie $Al(OH)_3$ i $Fe(OH)_3$, gdyż w przesączu znalazłem znacznie mniej SO_3 , niż wprowadziłem do reakcji pod postacią roztworów $Al_2(SO_4)_3$, względnie $Fe_2(SO_4)_3$ ³³⁾.

2) Z kształtu krzywych przebiegu odżelaziania (wykresy 10—14) doświadczeń 3, 4, 5 i 6 (tablica 8, 9) widać, że czas odżelaziania w tych doświadczeniach był niewystarczający do osiągnięcia stanu równowagi. Doświadczenia te przerwałem przed zakończeniem procesu wytrącania żelaza, skutkiem tego stężenie $[Fe^{+++}]$ i wyliczone stąd wartości i_1 są zbyt wysokie.

3) jak wiadomo, wodorotlenek żelazowy łatwo ulega peptyzacji i pozostaje w cieczy w postaci roztworu koloidalnego. Jest to najpoważniejsza trudność, gdy chodzi o oznaczenie wartości I_1 iloczynu rozpuszczalności $Fe(OH)_3$ (por. K. Jellinek i H. Gordon l.c.).

W moich doświadczeniach z roztworami rozcieńczonymi (w szczególności doświadczenia 7 i 8, tablica 8, 9) niewątpliwie znaczna część żelaza znajdowała się w postaci roztworu koloidalnego. Duże zawartości Fe w przesączu w tych doświadczeniach były spowodowane przechodzeniem przez sączek cząstek koloidalnej zawiesiny, zawierającej związki żelaza. W bardziej stężonych roztworach nie należy spodziewać się tej komplikacji, bowiem zole mieszane siarczanów zasadowych glinu i żelaza ulegają w tych warunkach koagulacji. Wyczerpujące studia w dziedzinie

³¹⁾ Kolloidchem. Beihefte 20, 338, (1925).

³²⁾ O. Ruff i B. Hirsch l. c.

³³⁾ O wpływie komplikacji, jak tworzenie się roztworów stałych, względnie związków na przebieg procesu wytrącania się osadów z roztworów. L. Bruner i J. Zawadzki, Bull. acad. sci. Cracovie 1909, 312.

trwałości takich zolów zawdzięczamy N. Kühnlowi i W. Pauli'emu (l.c.).

Porównanie wartości otrzymanych w różnych warunkach może być podstawą do oceny roli poszczególnych czynników w interesującym nas procesie.

1. Wpływ stężenia $Al_2(SO_4)_3$ w roztworze można oceniać albo porównując doświadczenia 1, 2, 3 i 4, gdzie użyte ilości odczynników były jednakowe, a zmieniała się jedynie objętość roztworu, albo też doświadczenia 1, 2 i 7, 8, gdzie objętości cieczy były zbliżone, ilości $Fe_2(SO_4)_3$ i $Al(OH)_3$ te same, a zmieniała się ilość rozpuszczonego $Al_2(SO_4)_3$.

Z pierwszego porównania widać, że najlepszy stopień odżelaziania otrzymałem w najbardziej stężonym roztworze 1, zawierającym ok. 35,5 g $Al_2(SO_4)_3$ w 100 cm³; najgorzej reakcja przebiega w roztworze 4, zawierającym tylko ok. 2,9 g $Al_2(SO_4)_3$ w 100 cm³. Dla stężeń pośrednich (doświadczenia 2 i 3) otrzymałem pośrednie wartości stosunku

$f = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$. Fakt, że najmniejszy stosunek f ,

więc najlepsze odżelazienie, uzyskałem w najbardziej stężonym roztworze, jest pozornie sprzeczny z opisaną w poprzedniej pracy obserwacją⁸⁴); stwierdzono wówczas, że w roztworach średniostężonych, zawierających ok. 3,5 g $Al_2(SO_4)_3$ w 100 cm³ (więc zbliżonych do roztworu 4, tablica 8) reakcja odżelaziania przebiega znacznie gorzej, niż w roztworach bardzo rozcieńczonych, zawierających np. tylko 0,9 g $Al_2(SO_4)_3$ w 100 cm³. Wyjaśnienie tej pozornej sprzeczności jest łatwe, jeśli pamiętać, że stężenie jonów Fe^{+++} w roztworze zależy od p_H roztworu (wzór 5).

W roztworach stężonych po dodaniu siarczanu glinowego tworzą się zasadowe siarczany i p_H roztworu wzrasta, co znów powoduje wytrącanie się żelaza. Niewielki wpływ stężenia na stopień odżelaziania f wynika zapewne stąd, że w roztworach stężonych reakcja przebiega szybciej, niż w rozcieńczonych. Przemawia za tem przypuszczeniem wzrost wartości i_1 , obliczonych według wzoru (4) dla doświadczeń z roztworami bardziej rozcieńczonymi (tablica 9, i_1 dla doświadczeń 1—4).

W roztworach bardzo rozcieńczonych rozpuszczalne siarczany zasadowe nie tworzą się, ale p_H wzrasta szybko ze wzrostem rozcieńczenia (tablica 4 i wzór 14), dzięki temu, im bardziej roztwór rozcieńczony, tem lepsze jest wytrącanie żelaza. Najmniej korzystne warunki odżelaziania mamy w obszarze średnich stężeń, gdzie rozpuszczalne zasadowe siarczany glinu są w dużym stopniu zhydrolizowane, a p_H roztworu jest dość bliskie p_H roztworów stężonych.

Obok stopnia odżelaziania f ważną rzeczą dla oceny procesu jest określenie, jaką część wprowadzonego tlenku glinu otrzymujemy w oczyszczonym przesączu. Wydajność Al_2O_3 (stosunek procentowy ilości Al_2O_3 wprowadzonej do otrzymanej w przesączu) w doświadczeniach 1—4 (tablica 8) jest mniejsza dla roztworów stężonych, większa dla roztworów rozcieńczonych.

Dalsze uwagi nasuwają się przy porównywaniu wyników doświadczeń 1, 2 i 7, 8. Doświadczenie 7 wykonano normalnie, jednak roztwór odżelaziany nie zawierał $Al_2(SO_4)_3$; w rezultacie w przesączu stwierdzono bardzo drobną ilość żelaza, ok. $224 \cdot 10^{-6}$ g Fe_2O_3 /l. Do doświadczenia 8 użyto zaledwie 1/15 ilości $Al_2(SO_4)_3$, stosowanego w doświadczeniu 1, względnie 2 i pięciokrotny nadmiar $Al(OH)_3$. W rezultacie uzyskałem $f = 280$ i bardzo małe wydajności Al_2O_3 i Fe_2O_3 , co tłumaczy się wytrąceniem znacznej części Al_2O_3 w postaci nierozpuszczalnego siarczanu zasadowego (por. doświadczenie 3; tablica 7).

2. Wpływ temperatury na przebieg reakcji odżelaziania nie jest dość dobrze widoczny z danych tablicy 8 i 9. Ustalenie temperatury optymalnej 70—85° było wynikiem szeregu wstępnych doświadczeń, z których wynikało, że w temperaturach niższych reakcja przebiega bardzo wolno. O małej szybkości ustalania się równowagi w temperaturze pokojowej wspomniałem już wyżej, pisząc o miareczkowaniu $Al(OH)_3$ kwasem siarkowym. Stwierdziłem wówczas, że każdorazowo po oddaniu ok. 2% ilości kwasu, potrzebnej do całkowitego rozpuszczenia $Al(OH)_3$, trzeba było czekać 12 godz do chwili ustalenia się równowagi.

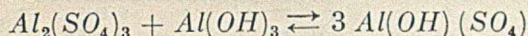
W jednym z wykonanych i szczegółowo w tej pracy nie opisanych doświadczeń stwierdziłem, że reakcja odżelaziania roztworu $Al_2(SO_4)_3$ zapomocą $Al(OH)_3$ w 18° nie rozpoczęła się nawet po 48 godz mieszania. Po podniesieniu temperatury do 55° uzyskałem stopień odżelaziania $f = 360$ przy $m = 2,56$ dopiero po 96 godz. Porównując ten wynik z analogicznymi doświadczeniami, prowadzonymi w temperaturze wyższej, można stwierdzić, że w 75—80° takie odżelazienie uzyskuje się już po 8—10 godz. Obok kwestji szybkości istnieje jeszcze sprawa zależności położenia równowagi reakcji od temperatury. Niestety, trudno jest ustalić dokładnie wpływ tego czynnika; brak niezbędnych danych uniemożliwia wyprowadzenie termodynamicznie zależności stałej równowagi reakcji od temperatury. Dobre wyniki, uzyskane w pewnych doświadczeniach, np. w doświadczeniu 10 (tablica 8 i 9) upoważniają do wypowiedzenia przypuszczenia, iż w temperaturze niższej równowaga jest przesunięta w kierunku wytrącania się związków żelaza

⁸⁴) J. Zawadzki i S. Bretsznajder l.c.

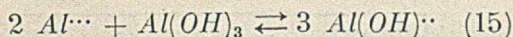
i dlatego w temperaturze pokojowej można uzyskać lepszy stopień odżelazienia. Za tem przypuszczeniem przemawia również fakt, opisany w poprzedniej pracy, dodatniego wpływu, jaki wywiera na stopień odżelazienia pozostawienie cieczy po reakcji na kilka nocy godzin w temperaturze pokojowej.

Zastosowanie temperatur wyższych, np. jak w doświadczeniu 9 (tablice 8, 9), nie prowadzi do osiągnięcia lepszego stopnia odżelazienia, natomiast skutkiem przyspieszenia reakcji hydrolizy rozpuszczalnych siarczanów zasadowych może spowodować znaczne straty Al_2O_3 i SO_3 , wytrącających się wraz z Fe_2O_3 w postaci osadu nierozpuszczalnych siarczanów zasadowych.

3. Wpływ ilości użytego do odżelazienia wodorotlenku glinowego. Czynniki ten w pierwszym rzędzie decyduje o uzyskaniu dobrego stopnia odżelazienia. Można łatwo uzasadnić wpływ nadmiaru $Al(OH)_3$ w następujący sposób: jak wiemy z wstępnych doświadczeń, po dodaniu $Al(OH)_3$ do roztworu siarczanu glinu tworzy się głównie siarczan zasadowy według reakcji



lub



Dodając $Al(OH)_3$, przesuwamy równowagę w roztworze w prawo, stężenie $[Al^{+++}]$ maleje, stężenie $[Al(OH)^{++}]$ wzrasta. Jak wynika z wzoru (13), musi to spowodować wzrost p_H roztworu, wzrasta bowiem licznik składnika $[Al(OH)^{++}]$. Skutkiem komplikacji (tworzenia się innych siarczanów zasadowych) krzywa zależności p_H od ilości dodanego $Al(OH)_3$ ma kształt przedstawiony na wykresach 2 i 3, przytem wzór (13) odpowiada części e—d krzywej (dla odcinka b—c musielibyśmy do wzoru (13) w miejsce stałej $c_2 = \log K''$ wstawić inną stałą, odpowiadającą $2 Al_2O_3 \cdot 5 SO_3$).

Porównanie doświadczeń 1, 2, 5, 6 (tablice 8, 9), wykonanych w bardzo zbliżonych warunkach przy zastosowaniu różnych ilości $Al(OH)_3$, prowadzi do wniosku, że zwiększenie ilości $Al(OH)_3$ znakomicie polepsza odżelazienie, równocześnie jednak znacznie wzrastają straty Al_2O_3 i SO_3 w osadzie. W doświadczeniach 1 i 2 użyto $Al(OH)_3$ w ilości ok. $\frac{1}{3} Al_2O_3$ zawartego w postaci $Al_2(SO_4)_3$, $m \approx 2,4$, więc nieco więcej, niż zawiera siarczan zasadowy $2 Al_2O_3 \cdot 5 SO_3$. Wynik odżelazienia był mierny — stosunek f wzrósł z 83,2 roztworu wyjściowego do 135, względnie 119 po odżelazieniu.

Podwyższenie nadmiaru $Al(OH)_3$ w doświadczeniu 5 do wartości $m = 1,98$ (więc

prawie $Al_2O_3 \cdot 2 SO_3$) niewiele pomogło, uzyskano odżelazienie $f = 157$. Dopiero, gdy w roztworze po dodaniu $Al(OH)_3$ połowa Al_2O_3 była w postaci wodorotlenku, połowa zaś w postaci siarczanu (doświadczenie 6; $m = 1,65$) odżelazienie bardzo znacznie wzrosło, $f = 691$. Na uwagę zasługuje fakt, że w doświadczeniach 5 i 6 otrzymałem w przesączu siarczan zasadowy $Al_2O_3 \cdot 2 SO_3$ i cały nadmiar $Al(OH)_3$, użyty w doświadczeniu 6, pozostał w osadzie jako siarczan zasadowy nierozpuszczalny, stąd zła wydajność procesu.

W doświadczeniach nad wytrącaniem żelaza wodorotlenkiem glinu z roztworów $Al_2(SO_4)_3$ wielokrotnie stwierdziłem bardzo ciekawe zjawisko: dodając różne ilości $Al(OH)_3$ nie osiąga się odpowiednio lepszego lub gorszego wytrącania żelaza, lecz poniżej pewnej określonej ilości $Al(OH)_3$ odżelazienie albo wcale nie zachodzi, albo przebiega bardzo słabo.

Po przekroczeniu wartości granicznej wysycenia roztworu $Al_2(SO_4)_3$ zapomocą $Al(OH)_3$ niewielki dodatek $Al(OH)_3$ wywołuje wytrącenie się znacznej ilości żelaza. Dla przykładu przytoczę tu trzy doświadczenia nad wytrącaniem żelaza z roztworu $Al_2(SO_4)_3$ zapomocą amoniaku.

Do 55 cm^3 roztworu, zawierającego 3,265 g Al_2O_3 , 0,165 g Fe_2O_3 (jako siarczany $f = 20$), 4,20 g $(NH_4)_2SO_4$ oraz 0,49 g H_2SO_4 dodawałem roztworu 5 n NH_3 , poczem ciecz ogrzewałem, mieszając w 70° przez 8 godz.

TABLICA 10.

Nr.	dodano mmol NH_3	$f = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$
1.	25,0	54,5
2	27,5	212,0
3	50,0	1180

Z tablicy widać, że dodanie 25 mmol NH_3 spowodowało wzrost stopnia odżelazienia f z 20 do 54,5. Dodając tylko o 1/10 więcej NH_3 (doświadczenie 2), otrzymałem czterokrotnie lepsze odżelazienie: zastosowanie dwa razy większej ilości NH_3 (doświadczenie 3) pozwoliło osiągnąć $f = 1180$, więc wynik zupełnie dobry. Równie wyraźnie wystąpiło omawiane zjawisko w pewnym doświadczeniu, w którym dodawałem w 80° $Al(OH)_3$ małemi porcjami w dwugodzinnych odstępach czasu do roztworu, zawierającego w 100 cm^3 3,65 g Al_2O_3 i 0,16 g Fe_2O_3 w postaci siarczanów.

Po dodaniu 1,24 g Al_2O_3 w postaci $Al(OH)_3$ (w ciągu 8 godz.) zawartość żelaza zmniejszyła się ośmiokrotnie i wynosiła 0,020 g Fe_2O_3 . Wtedy dodałem jeszcze jedną porcję $Al(OH)_3$, zawierającą 0,32 g Al_2O_3 . Po 2 godz zawartość Fe_2O_3 zmniejszyła się 20-krotnie, wynosiła 0,001 g, więc zaledwie 1/1240 ilości wprowadzonej.

Wyjaśnienie opisanego zjawiska nie jest zupełnie proste: co prawda p_H roztworu $Al_2(SO_4)_3$ zmienia się w sposób skokowy w miarę dodawania $Al(OH)_3$ (wykres 2), po dobie też na podstawie wzoru (5) powinno zmniejszać się stężenie $[Fe^{+++}]$ w roztworze; wkraczamy w obszar dobrego odżelaziania po przejściu granicy $m \approx 2,5$, więc po ominięciu przegięcia $o-d$ krzywej na wykresie 2. Trudność polega na wytłumaczeniu, dlaczego niewielka zmiana p_H roztworu (ok. 0,1 — 0,3 jednostek p_H) wpływa tak znacznie na stopień wytrącenia Fe^{+++} . Według wzoru (5) zmiana taka powinna tylko nieznacznie wpłynąć na stężenie $[Fe^{+++}]$. Zapewne obserwowany przebieg zjawiska zawdzięczamy temu, że w czasie alkalizacji nie wytrąca się od razu $Fe(OH)_3$, lecz początkowo tworzą się rozpuszczalne siarczany zasadowe żelaza (wykresy 4 — 8). Wytrącenie następuje z chwilą przekroczenia p_H , odpowiadającego punktowemu zmętnieniu P krzywej. Niewielka zmiana p_H roztworu, jak np. wspomniany skok $o-d$ krzywej 1, wystarcza, by osiągnąć ten punkt i wywołać nagłe wytrącenie się żelaza. Cały szereg obserwacji nad wartościami p_H i przebiegiem wytrącania żelaza przemawia za słusznością tego wyjaśnienia.

4. Wpływ sposobu dodawania $Al(OH)_3$ na przebieg odżelaziania jest bardzo duży. Wynika to z porównania następujących trzech doświadczeń nad odżelazianiem roztworów, otrzymanych przez rozkład gliny kwasem siarkowym. Doświadczenia wykonano z jednakowymi ilościami i stężeniami substancji wyjściowych w tej samej temperaturze 80°, natomiast $Al(OH)_3$ dodawano rozmaicie.

Roztwór do odżelaziania sporządzałem z gliny z pod Żarnowa, zawierającej 55,5% SiO_2 , 30,3% Al_2O_3 , 1,5% Fe_2O_3 , 2,0% TiO_2 , 0,6% CaO + MgO , 0,7% alkali (strata prażenia 9,4%). Glinę tę mieszałem z kwasem siarkowym i wodą (150 g gliny, 100 cm^3 kwasu siarkowego o c.wł. 1,84 i 75 cm^3 wody) i ogrzewałem w ciągu 3 godz w 215°. Otrzymaną twardą masę, zawierającą 14,59% Al_2O_3 i 0,64% Fe_2O_3 w postaci siarczanów rozpuszczalnych w wodzie zmelłem i używałem do doświadczeń nad odżelazianiem.

W tym celu 25,00 g masy, zawierającej 3,647 g Al_2O_3 i 0,160 g Fe_2O_3 zalewałem 100,0 cm^3 wody destylowanej, ogrzewałem do 80°, mieszając w zlewce, a po 30', gdy rozpuszczalne związki Al i Fe przeszły już do roztworu, dodawałem $Al(OH)_3$ bez uprzedniego odfiltrowania nierozpuszczalnej pozostałości (krzemionki, nierozłożonych składników gliny itp.).

W tablicy 11 zestawilem przebieg odżelaziania w trzech doświadczeniach.

TABLICA 11.

Doświadczenie 1		
Czas godz	dodano $Al(OH)_3 = g$ Al_2O_3	g Fe_2O_3
0	1,304	0,160
3	—	0,060
7	—	0,030
9	—	0,030
W produkcie $f = Al_2O_3 : Fe_2O_3$		149
Doświadczenie 2		
Czas godz	dodano $Al(OH)_3 = g$ Al_2O_3	g Fe_2O_3
0	0,489	0,160
1	—	0,125
1 ^h 40'	0,326	—
3	—	0,080
4 ^h 15'	0,326	—
4 ^h 40'	—	0,041
7 ^h 25'	—	0,020
7 ^h 45'	0,326	—
9 ^h 45'	—	0,001
W produkcie $f = Al_2O_3 : Fe_2O_3$		3441
Doświadczenie 3		
Czas godz	dodano $Al(OH)_3 = g$ Al_2O_3	g Fe_2O_3
0	0,652	0,160
1	—	0,125
4	—	0,125
4 ^h 30'	0,652	—
7	—	0,0005
W produkcie $f = Al_2O_3 : Fe_2O_3$		5720

W doświadczeniu 1 wprowadziłem do roztworu od razu całą ilość $Al(OH)_3$, w doświadczeniu 2 użyłem nieco większej ilości $Al(OH)_3$, wprowadzając w czterech porcjach; w doświadczeniu 3 użyłem tej samej ilości wodorotlenku, co i w doświadczeniu 1, wprowadzając go w dwóch porcjach.

Okazuje się, że dodając nie od razu całą ilość $Al(OH)_3$, lecz stopniowo porcjami, osiąga się znacznie lepsze wytrącenie żelaza — wyniki doświadczeń 2 i 3 (tablica 9) są znacznie lepsze, niż doświadczenia 1. Przyczyna opisywanego zjawiska jest dość prosta: wielokrotnie obserwowałem po dodaniu $Al(OH)_3$ do stężonego roztworu $Al_2(SO_4)_3$ w 70—80°, że $Al(OH)_3$ nie rozpuszcza się całkowicie. Z części zawiesiny tworzy się bardzo drobny ciężki i zbitý osad: osad taki nie rozpuszcza się w kwasach stężonych: właśnie ten proces starzenia się³⁵⁾ wodorotlenku, przejście od formy bezpostaciowej do krystalicznej i równocześnie przebiegające odwodnienie gelu jest przyczyną, że część dodanego $Al(OH)_3$ prze-

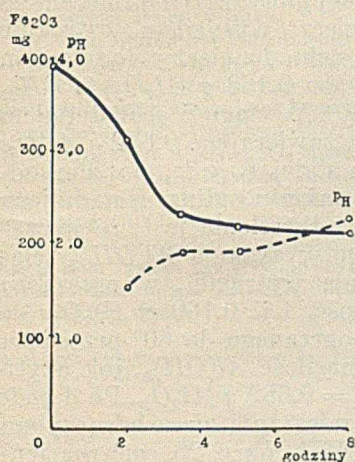
³⁵⁾ O procesach starzenia się $Al(OH)_3$ i innych wodorotlenków p. G. F. Hüttig i E. v. Wittgenstein Z. anorg. allg. Chem. 171, 329, 333, (1928); G. F. Hüttig i O. Kostelitz Z. anorg. allg. Chem. 187, 11, (1930); G. F. Hüttig i J. Brüll Ber. 65, 1795, (1932); G. F. Hüttig i F. Kölbl. Z. anorg. allg. Chem. 214, 289, (1933); R. Fricke Koll. - Z. 49, 230 (1929); R. Fricke i H. Severin Z. anorg. allg. Chem. 205, 287, (1932); E. Rosenkranz Z. physik. Chem. B14, 408, (1931).

chodzi w postać nieużyteczną dla reakcji odżelaziania. Straty tej można uniknąć, dodając nie od razu całą ilość $Al(OH)_3$, lecz powoli mniejszymi porcjami i równocześnie mieszając. W ten sposób stwarza się warunki dla pożytecznego procesu powstawania rozpuszczalnego zasadowego siarczanu glinu, niekorzystne zaś dla przebiegającego równoległe szkodliwego zjawiska *starzenia się* wodorotlenku.

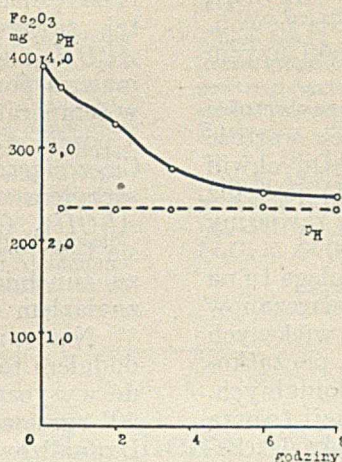
procesu wytrącania żelaza i zmiany pH w miarę postępującej reakcji (numery odpowiadają numeracji doświadczeń w tablicy 7 i 8).

Wykresy ułożyłem w ten sposób, że 1 podziałka osi XX odpowiada 1 godz., 1 podziałka osi YY odpowiada 100 mg Fe_2O_3 (dla krzywej Fe_2O_3) i jednostce pH (dla krzywej pH). Jedynie na wykresie 12 jednostka osi YY odpowiada 20 mg Fe_2O_3 .

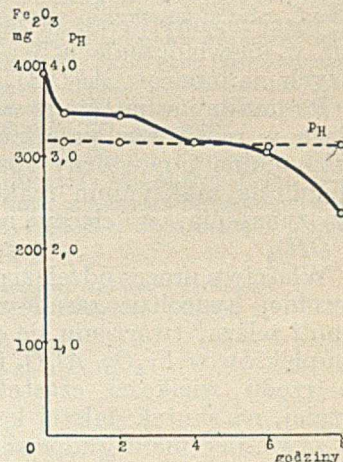
Kształt krzywych odżelaziania odtwarza



Rycina 9.



Rycina 10.



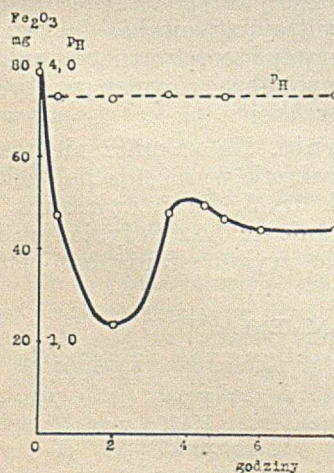
Rycina 11.

O mechanizmie procesu odżelaziania roztworów $Al_2(SO_4)_3$.

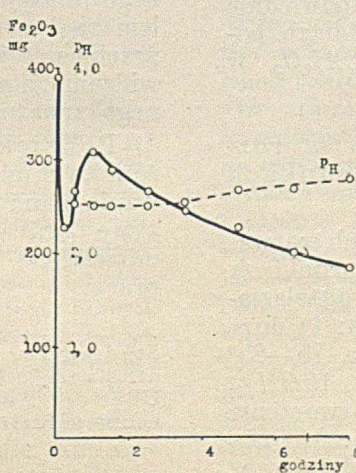
W tablicach 8 i 9 uwzględniłem tylko ostateczne wyniki doświadczeń nad odżelazianiem roztworów siarczanu glinu. W czasie wykonywania doświadczeń pobierałem jednak próbki z roztworu, oznaczałem co pewien czas zawartość żelaza i pH . Uzyskane w ten sposób krzywe przebiegu reakcyj usuwania żelaza z roztworu pozwalają znacznie lepiej, niż zestawienie ostatecznych wyników, zorientować się w roli poszczególnych procesów, zachodzących podczas odżelaziania. Na wykresach nr. 9 — 14 możemy śledzić przebieg

dobrze przebieg zjawisk, zachodzących podczas procesu. W szczególności krzywe 11, 12 i 13 są nader pouczające.

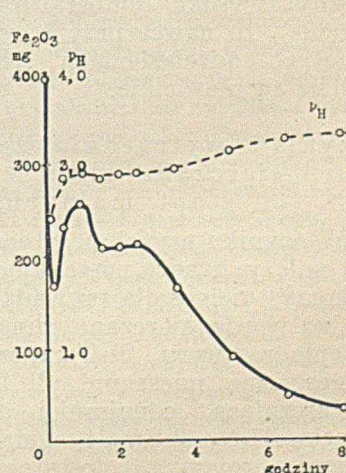
Po dodaniu wodorotlenku glinu do roztworu siarczanów glinu i żelaza przebiegają równoległe dwa procesy: po pierwsze, w obecności fazy stałej $Al(OH)_3$ następuje wytrącanie się $Fe(OH)_3$ na powierzchni wodorotlenku glinu według reakcji 1. Można ten proces doskonale obserwować, wystarczy wydobyć w tym okresie reakcji bryłkę $Al(OH)_3$ z roztworu i przeciąć. Powierzchnia bryłki jest pokryta warstwą brunatną $Fe(OH)_3$, wewnątrz stanowi biała galaretowata masa $Al(OH)_3$. Zawartość Fe^{++} w roztworze



Rycina 12.



Rycina 13.



Rycina 14.

maleje. Równocześnie przebiega drugi proces, powolniejszy — rozpuszczania się zawiesiny $Al(OH)_3$ i tworzenia się roztworu zasadowego siarczanu glinu. W miarę, jak podłoże $[Al(OH)_3]$ rozpuszcza się, następuje peptyzacja osadzonego na niem $Fe(OH)_3$, który pod postacią koloidalną wraca do roztworu — obserwujemy po minimum wzrost zawartości żelaza w roztworze. Zazwyczaj okres wstępny jest krótki: zjawisko to wystąpiło wyraźnie w doświadczeniu 4, gdzie roztwór $Al_2(SO_4)_3$ był rozcieńczony i reakcja zachodziła powoli, oraz w doświadczeniach 5 i 6 dzięki użyciu dużych nadmiarów $Al(OH)_3$.

Po minimum następuje wzrost zawartości żelaza w roztworze, przejście przez wartość maksymalną i powtórny spadek. Od chwili osiągnięcia maksimum reakcja (1) jest już bez znaczenia; w cieczy niema zawiesiny $Al(OH)_3$.

Właściwy proces odżelaziania polega tu na powolnej hydrolizie zasadowych siarczanów glinu i żelaza, tworzeniu się coraz większych kompleksów w Fe_2O_3 , Al_2O_3 i SO_3 , początkowo rzędu wielkości cząstek koloidalnych, później, na skutek dalszej koagulacji tworzą się zawiesiny makroskopowe. Bardzo szczegółowe badania nad mechanizmem opisanego procesu, w szczególności nad pierwszym stadium agregacji produktów hydrolizy związków glinu i żelaza wykonali G. Jander i A. Winkel (l. c.), obserwacje ich uzupełniają spostrzeżenia Pauli'ego i współpracowników (l. c.) nad koagulacją roztworów koloidalnych, których cząstki są zbudowane z Al_2O_3 , Fe_2O_3 anjonu i wody.

Podobieństwo właściwości związków glinu i żelaza powoduje, że w warunkach sprzyjających wytrącaniu się Fe również sporo soli glinowej ulega hydrolizie. W tablicy 8 można zauważyć równoległość tych procesów, przy lepszym odżelazieniu wytrącało się zwykle więcej Al_2O_3 , jednak ściślej zależności tu niema. Naogół można dobrać tak warunki (niezbyt wysoka temperatura, odpowiednie stężenie), że nawet przy bardzo daleko posuniętych odżelazieniach straty Al_2O_3 w osadzie są niewielkie.

Przykład wytrącania żelaza z roztworu siarczanu glinu w warunkach optymalnych.

W wyniku wyżej przytoczonych rozważań należy uznać następujące warunki za najkorzystniejsze dla prowadzenia odżelaziania roztworów siarczanu glinowego: 1) duże stężenie roztworu, 2) Temperatura $75-85^\circ$ i energiczne mieszanie, 3) Ilość $Al(OH)_3$, wystarczająca conajmniej do utworzenia związku $Al_2O_3 \cdot 2 SO_3$, 4) dodawanie $Al(OH)_3$ małymi porcjami, 5) dostatecznie długi czas reakcji.

Bardzo dobre wyniki otrzymałem, prowadząc w tych warunkach doświadczenie nad odżelazieniem cieczy, otrzymanej przez rozkład gliny kwasem siarkowym. Do doświadczenia użyłem część masy z gliny, zastosowanej w doświadczeniach 1, 2 i 3 (tablica 11). 25,0 g masy tej wylugowałem wodą na gorąco. Ciecz o objętości 65 cm^3 zawierała 3,647 g Al_2O_3 , 0,160 g Fe_2O_3 w roztworze w postaci siarczanów, a jako zawiesinę krzemionkę i resztę nierozłożonej gliny. Przed odsączeniem tej zawiesiny ciecz wysyciłem ostrożnie $Al(OH)_3$; w tym celu do cieczy dodawałem małymi porcjami (po 0,163 g Al_2O_3) $Al(OH)_3$ w temperaturze 80° . W ciągu 5 godz dodałem 4 porcje $Al(OH)_3$, zawierające 0,652 g Al_2O_3 . Ciecz ogrzewałem dalej 6 godz, poczem odsączyłem od krzemionki, gliny i nadmiaru $Al(OH)_3$. Godne podkreślenia jest, że w czasie tego wstępnego wysycania $Al(OH)_3$ żelazo zupełnie się nie wytrąciło, w przesączu znalazłem całą ilość, t.j. 0,160 g Fe_2O_3 .

Następnie do ograniczonego do 80° przesączu dodałem taką samą ilość $Al(OH)_3$, jak użyta do wysycania t.j. = 0,652 g Al_2O_3 . Po 4 godz 40' ogrzewania i mieszania ciecz odsączyłem i zanalizowałem. W próbce 25 cm^3 rozcieńczonego przesączu znalazłem 0,1823 g Al_2O_3 i 0,00025 g Fe_2O_3 współczynnik odżelazienia $f = 7295$, a więc wynik bardzo dobry. Obliczony nadmiar $Al(OH)_3$ odpowiadał stosunkowi molowemu $m = \frac{SO_3}{Al_2O_3} = 2,25$; był więc nawet nieco mniejszy od ilości, potrzebnej dla utworzenia związku $Al_2O_3 \cdot 2 SO_3$.

Zakończenie.

Pracując nad odżelazianiem soli glinowych wykonałem kilkaset różnych doświadczeń; oczywiście, tylko nieznaczna część zebranego materiału doświadczalnego mogła się znaleźć w niniejszej pracy. Zestawiając wyniki stale miałem na uwadze całość zebranego materiału, na tej też podstawie opierałem się, wyprowadzając wnioski, dotyczące przebiegu tej ciekawej z teoretycznego punktu widzenia, a mogącej nabrać również praktycznego znaczenia, reakcji.

Podziękowanie. Na zakończenie uważam za miły obowiązek wyrażenie podziękowania panu prof. dr. J. Zawadzkiemu za żywe zainteresowanie się oraz rady, jakich mi udzielał w czasie wykonywania niniejszej pracy.

ZUSAMMENFASSUNG:

Studien zur Darstellung von reinen Aluminiumverbindungen aus Ton und Kaolin II. Über die Ausfällung des Eisens aus Aluminiumsulfatlösungen mit Hilfe von Aluminiumhydroxyd.

1. Der Verlauf der Reaktion der Beseitigung von Eisen aus Aluminiumsulfatlösungen durch Behandlung mit

Aluminiumhydroxyd und die Wirkung verschiedener Faktoren auf den Verlauf des Prozesses wurden studiert.

2. Auf Grund von theoretischen Betrachtungen wurde nachgewiesen, dass der erreichte Grad der Enteisung der Lösung vor allem von der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung abhängig sein muss.

3. Es wurden mittels potentiometrischer Massanalyse, welche durch kolorimetrische Messungen vervollständigt war, die Veränderungen geprüft, welche in den Lösungen von $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ und in der Suspension von $Al(OH)_3$ bei Änderungen des pH eintreten. Dabei wurde festgestellt, dass die Prozesse der Bildung basischer Aluminium- und Eisensulfate einen sehr grossen Einfluss auf den Verlauf der Enteisungsreaktion ausüben.

4. Auf Grund der Experimente über die Enteisung der Lösungen von $Al_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3$ mittels $Al(OH)_3$ werden folgende Bedingungen als für die Enteisung günstig aufgezählt: a) eine hohe Konzentration von $Al_2(SO_4)_3$; b) eine genügende Menge von $Al(OH)_3$, welche mindestens zur Bildung von $Al_2O_3 \cdot 2 SO_3$ ausreichen soll; c) Hinzufügen des $Al(OH)_3$ in kleinen Portionen; d) eine Temperatur von 70—85°; e) ein hinreichendes Durchmischen der Flüssigkeit.

5. Auf Grund der Versuchsergebnisse wird gefolgert, dass in dem Prozess der Fällung des Eisens aus Aluminiumsulfatlösungen mittels $Al(OH)_3$ mehrere Teilprozesse zu unterscheiden sind:

a) Es wird auf der Oberfläche der festen Phase $Al(OH)_3$ ein Niederschlag vom $Fe(OH)_3$ ausgefällt.

b) $Al(OH)_3$ wird in der Lösung von $Al_2(SO_4)_3$ unter Bildung von löslichen basischen Aluminiumsulfaten aufgelöst.

c) Die Eisensalze werden zum Teil hydrolysiert, wobei basische Eisensulfate gebildet werden.

6. Der Enteisungsprozess in konzentrierten $Al_2(SO_4)_3$ -Lösungen beruht nicht auf gewöhnlicher Fällung, etwa laut der Reaktion

$2 Al(OH)_3 + Fe_2(SO_4)_3 = Al_2(SO_4)_3 + 2 Fe(OH)_3$, sondern ist auf Hydrolyse, und zwar Bildung und Ausfällung basischer Eisen- und Aluminiumsulfate zurückzuführen.

Wir haben es hier, übereinstimmend mit den Ausführungen von G. J a n d e r und Mitarbeitern, mit einer Bildung immer grösserer aus Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 und H_2O zusammengesetzter Aggregate zu tun. Infolge der Koagulation der in solcher Weise entstehenden kolloidalen Teilchen, wird das Eisen samt etwas Al_2O_3 und SO_3 ausgefällt.

7. Die Lösung enthält nach der Enteisung lösliche basische Aluminiumsulfate; auf 1 Mol Al_2O_3 entfallen 2—2,8 Mol SO_3 . Wenn man unter günstigsten Bedingungen arbeitet, kann man leicht ein Produkt erhalten, das 0,05—0,01% Fe_2O_3 in Al_2O_3 enthält.

Institut für Anorganische Chemische Technologie
der Technischen Hochschule. Warszawa.

Zadania i cele chemii gospodarczej

Les problèmes et les buts de la chimie économique

Dr. inż. ANTONI LIKIERNIK

Nadeszło 29 kwietnia 1936

Ogromny rozwój przemysłu i wielkie przeobrażenia gospodarcze i społeczne z tem związane, skierowały ogólne zainteresowania na badania wzajemnych zależności tych zjawisk. W szybkim tempie powstaje wielkie piśmiennictwo poświęcone tym sprawom nie tylko z ogólnego punktu widzenia, ale też zajmujące się poszczególnymi dziedzinami tych zjawisk, tak że następuje daleko idące zróżniczkowanie i specjalizacja. Tworzą się nowe nauki stosowane, zmierzające do usystematyzowania i odpowiedniego opracowania zebranego materiału. W ten sposób powstają nowe działy ekonomii jak np. ekonomia rolna, komunikacyjna, energetyczna, nauka o organizacji pracy itd. Niektóre z tych działów posiadają już obfitą literaturę, odrębne czasopisma i dość daleko posunięte naukowe uzasadnienie, inne zaś znajdują się dopiero w początkowym stadium rozwoju. Jedną z takich nauk jest chemia gospodarcza. Zakres jej nie jest jeszcze dokładnie sprecyzowany. Istnieje już wprawdzie obszerne piśmiennictwo, zajmujące się znaczeniem przemian chemicznych w życiu gospodarczym, oparte na bogatym materiale statystyczno-sprawozdawczym, brak jednak systematycznego opracowania i syntetycznego ujęcia. Różni autorzy rozmaicie rozumieją cele i zadania tej nauki. Nawet i obszerniejsze prace ograniczają się do pewnych specjalnych zagadnień, omawiając bądź to sprawy ogólne, jak np. racjonalizację wytwórczości chemicznej, bądź też poszczególne działy przemysłu, jak np. przemysł barwnikowy lub azotowy. Prace takie, zresztą często bardzo wartościowe, nie obejmują całokształtu zagadnień chemiczno-gospodarczych, zajmując się tylko pewnymi odcinkami tej nauki. Ogólniej, choć jeszcze nie wyczerpująco, zajmują się

temi zagadnieniami: Escalles¹⁾, Sulfrian²⁾, Koetschau³⁾, Hoppmann⁴⁾ i Bernard⁵⁾. Koetschau pierwszy zajmuje się teoretycznie tą nauką, ustalając jej pojęcie na podstawie przesłanek filozoficznych, ekonomicznych i chemicznych w matematycznym względnie graficznym ujęciu. Praca jego ma przedewszystkiem wartość terminologiczno-klasyfikacyjną, posiadając również i fenomenologiczne znaczenie, wykazując uprawnienie istnienia odrębnej samodzielnej nauki o chemii gospodarczej.

Nowoczesna ekonomia społeczna w różny sposób określa pojęcia gospodarki i techniki⁶⁾. Nie wdając się tu w teoretyczne ekonomiczne wywody, można w prosty sposób scharakteryzować te pojęcia. Jeśli gospodarka wyraża czynności, zjawiska i urządzenia, skierowane na stałe i planowe zaspokajanie potrzeb, a technika oznacza metody do osiągnięcia wyznaczonego celu, to gospodarka jest *porządkową* czynnością zaspokajania potrzeb, a technika *porządkową* wykonywania tych czynności. Podstawową zasadą gospodarczą jest uzyskanie najlepszego wyniku przy najmniejszym wysiłku i nakładzie. Technika zmierza do tego samego celu, ograniczając się jednak do bilansu materiałowo-energetycznego i nieuwzględniając obiegowych wartości początkowych i końcowych. Każdemu procesowi technicznemu odpowiadają więc dwie wielkości kierunkowe, odnoszące się do technicznej i gospodarczej celowości. Z tego wynika, że postęp techniczny nie jest jednoznaczny z postępem gospodarczym, gdyż nie zawsze technicznie lepszy sposób jest i gospodarczo korzystniejszy. Pewne techniczne udoskonalenia czekać muszą często czas dłuższy nim powstaną dogodne warunki gospodarcze ich przemysłowego urzeczywistnienia. Z dru-

giej zaś strony, pewne potrzeby gospodarcze wymagają od techniki rozwiązania aktualnych zagadnień. Możliwości techniczne czasem wyprzedzają, czasem zaś nie nadążają za żądaniami gospodarczymi.

Technika współpracuje w procesie zaspakajania potrzeb z czynnikami natury społecznej, finansowej itp., jako istotna podstawa wytwarzania dóbr użytkowych i jako czynnik pomocniczy w czynnościach organizacyjno-rozdzielczych. Operuje ona bezpośrednio materią i energią, podlega więc prawom przyrodniczym. Rozwój nauk przyrodniczych umożliwił naukowe opanowanie techniki i przyczynił się decydująco do przemiany empirycznego rzemiosła w nowoczesny przemysł, oparty na ścisłych naukowych podstawach, ujętych w ramy nauk technologicznych. Jedną z takich nauk jest technologia chemiczna, nauka o technicznych zastosowaniach przemian i własności chemicznych.

Samoczynne zjawiska chemiczne, zachodzące w przyrodzie, mające znaczenie dla powstawania dóbr użytkowych dają pojęcie o znaczeniu chemii biologicznej i geochemii dla gospodarki. Badając te zjawiska, wyjaśnia się ich istotę chemiczną i umożliwia celowe wyzyskanie. I tak np. gleboznawstwo jest podstawą racjonalnej gospodarki rolnej i w połączeniu z nauką o nawożeniu daje możność wzmocnienia pól z jednostki uprawianej roli. Przemiany chemiczne zachodzą w przyrodzie bez udziału świadomego czynnika kierującego gospodarką, mogą być jednak dzięki zastosowaniu nauk przyrodniczych poczęści ujarzmione. Wpływając na przebieg tych przemian można je przyspieszyć, powiększyć ich wydajności i nadać im inny kierunek. Wyzyskuje się to praktycznie, stosując metody hodowlane zwierząt i roślin, przyczem udział czynników chemicznych jest bardzo po ważny. Zjawiska geochemiczne, a więc tworzenie się pokładów bitumicznych, wietrzenie minerałów itp. są również wyrazem udziału przemian chemicznych w procesie tworzenia się dóbr użytkowych. Odpowiednie naginanie przejawów przyrody do celów gospodarczych oddaje ludzkości nieocenione usługi. Celowe wyzyskanie wszelkiego rodzaju energii i surowców naturalnych (mineralnych, atmosferycznych, zwierzęcych czy roślinnych) oraz surowców drugiego rzędu (odpadki przemysłowe i gospodarstw domowych i rolnych) odbywa się w najróżnorodniejszy sposób w zależności od rodzaju surowca i od celów, jakim służyć mają gotowe wyroby. W danym procesie wytwórczym posługiwać się trzeba niejednokrotnie różnymi metodami technologicznymi, tak że często trudne jest ustalenie do jakiej technologicznej dziedziny badane zjawisko należy. Do technologii chemicznej zalicza się potocznie, jak to już zaznaczono, zastosowanie techniczne zjawisk chemicznych wraz z zagadnieniami pobocznymi jak sprawy aparatury chemicznej, sposoby rozdzielania produktów itp.

Gospodarczym odpowiednikiem technologii chemicznej jest wytwórczość chemiczna, obejmująca wszystkie działy produkcji, w których zagadnienia chemiczne grają zasadniczą rolę. Wytwórczość chemiczna nie jest identyczna z przemysłem chemicznym, w potocznym słowa tego znaczeniu, który jest jednym z jej działów. Podział przemysłu na różne gałęzie jest wynikiem dziejowego rozwoju oraz szczególnych warunków gospodarczych i nie ma nic wspólnego z systematyką technologiczną. Taka systematyka wytwórczości chemicznej dotychczas właściwie nie istniała. Posługiwano się jedynie klasyfikacją, opartą na zewnętrznych cechach, charakteryzujących poszczególne działy wytwór-

czości. Liczono się z rozmiarami produkcji, jej celami, genetycznymi związkami surowców lub też z podobieństwem metod pracy. I tak część wytwórczości chemicznej zalicza się do przemysłu metalurgicznego, inne działy do przemysłu włókienniczego, inne zaś wyłączono w oddzielne grupy, jak przemysł fermentacyjny lub cukrownictwo, a wreszcie odrębną grupę tworzy właściwy przemysł chemiczny, podzielony znów na przemysł nawozów sztucznych, barwników, materiałów wybuchowych, przemysł elektrochemiczny, farmaceutyczny itp. Klasyfikacja taka nie może wystarczać dla systematycznego opracowania przedmiotu, gdyż nie jest konsekwentna, uwzględniając nierównomiernie różne zasady podziału. Ma ona wprawdzie swoje praktyczne zalety, zwłaszcza organizacyjno-dydaktyczne, tak że podział ten niewątpliwie utrzyma się dla pewnych celów. Podstawą tej klasyfikacji są przesłanki chemiczne i gospodarcze, dowolnie w tym celu wybrane. Celowa, naukowo uzasadniona systematyka musi być oparta na jednolitych, zasadniczych, logicznie umotywowanych podstawach. Tym warunkom odpowiada systematyka, proponowana przez Hoppmanna⁷⁾, która w sposób wyczerpujący podaje zasady podziału wytwórczości chemicznej:

Cel wytwórczości chemicznej	Dowolność pod względem materiałowym	Dowolność pod względem umiejscowienia ośrodka wytwórczego
Najlepsze chemiczne wyzyskanie danego surowca jakiegokolwiek rodzaju	Nie ma dowolności	Nie ma dowolności Ośrodek wytwórczy w pobliżu źródła surowca
Wytwarzanie określonych chemicznych przetworów	Pewna dowolność: Surowce muszą zawierać jedynie pierwiastki składowe wytworów gotowych, niezależnie od rodzaju połączeń	Pewna dowolność, jednak najlepiej w pobliżu surowca najmniej nadającego się do transportu
Wytwarzanie przetworów chemicznych o określonych własnościach bez oznaczenia charakteru chemicznego	Zupełna dowolność	Stosunkowo największa dowolność

Pierwsza grupa wytwórczości chemicznej ma za cel przeróbkę danego surowca, polega więc nie na syntezie chemicznej, lecz na wydzielaniu wartościowych składników surowca, względnie często ogranicza się do oddzielania takich składników od towarzyszących im zanieczyszczeń.

Druga grupa jest już typowo syntetyczna, istnieje tu znaczna dowolność w wyborze surowca i metody, ograniczona jedynie własnościami chemicznymi i warunkami technicznymi i gospodarczymi.

Wreszcie trzecia grupa obejmuje te gałęzie produkcji, które wytwarzają przetwory, mające służyć wskazanemu celowi. Właściwy rozwój tej grupy datuje się dopiero od niedawnych czasów, odkąd wiedza chemiczna umożliwiła rozwiązywanie tego rodzaju zagadnień. Największe wysiłki wytwórczości chemicznej skierowane są właśnie w tym kierunku i grupa ta obejmuje najważniejsze działy wytwórczości jak wyrób barwników, materiałów wybuchowych, sztucznych włókien itd.

Schemat powyższy tworzy ramy dla metodycznego omawiania zagadnień wytwórczości chemicznej, musi być jednak

uzupełniony rozważaniami, tłumaczącymi bliżej poszczególne punkty.

Reakcje chemiczne zachodzą na zasadzie praw ilościowych i zmieniając warunki reakcji możemy osiągnąć lepsze wydajności materiałowe i energetyczne oraz lepsze wyzyskanie aparatury, ale możliwości te są ograniczone, gdyż nie jesteśmy w stanie zmienić stosunków stechiometrycznych. Nie możemy tego uniknąć, że obok przetworów, które pragniemy wytworzyć, powstają wytwory niepożądane, które trzeba usunąć. Często usuwanie takie sprawia poważny kłopot, zwłaszcza, jeśli powstające ciała są szkodliwe dla otoczenia i gdy usuwanie ich połączone jest ze znacznymi kosztami. Niekiedy jednak tworzenie się takich odpadków staje się czynnikiem postępu, gdyż zmusza do zajęcia się ich zużytkowaniem. I tak np. przemysł chloru powstał przymusowo ze względu na konieczność wyzyskania chlorowodoru, uchodzącego przy wytwarzaniu siarczanu sodu, a wyrób kwasu siarkowego rozwinął się przy hutach cynkowych celem usunięcia dwutlenku siarki, powstającego przy prażeniu blendy cynkowej. Można by wyliczyć wiele takich przykładów. Jedną z głównych trosk wytwórczości chemicznej jest utrzymanie równowagi zbytu między wytworami powstającymi w stałych wzajemnych stosunkach, pozostającymi więc w związku genetycznym. Związek ten zachodzi i w innych wypadkach, gdy niezależnie od stechiometrycznych stosunków, z jednego surowca otrzymuje się równocześnie rozmaite wytwory, jak np. z kości uzyskuje się klej, łój i mączkę kostną, z nasion oleistych — oleje i makuchy, przy suchej destylacji drewna — smołę, ocet drzewny, spirytus i węgiel drzewny. Zużytkowanie takich wytworów musi często ulegać rozmaitym ewolucjom, zależnie od chwilowych koniunktur gospodarczych, a często od skutecznego rozwiązania takiego zagadnienia zależy powodzenie całej fabrykacji.

Aby przemiana chemiczna mogła być stosowana przemysłowo, musi przebiegać z dostateczną szybkością. Zbyt powolne przemiany chemiczne nie mogą być gospodarczo wyzyskane spowodu długiego zajmowania aparatury, co pociąga za sobą nie tylko stratę czasu, ale i zbyt wielkie unieruchomienie kapitału w inwestycjach i w towarze w obiegu, odbijające się na rentowności. Prędkość reakcji uwarunkowana jest prawami fizyko-chemicznymi, dającymi jednak możliwość regulowania jej w pewnych określonych rozmiarach. Można więc przyspieszyć reakcje przez podwyższenie temperatury lub przez zastosowanie katalizatorów, które swoiście wpływają na prędkość i kierunek reakcji. Również i zbyt szybki przebieg przemiany chemicznej (np. zjawiska wybuchowe) utrudnia przemysłowe zastosowanie.

Każda przemiana chemiczna stosowana przemysłowo musi być najpierw zbadana w pracowni w małym zakresie, gdzie ustala się najlepsze warunki reakcji. Jednak nie zawsze miarodajna jest najlepsza wydajność. Czasem osiąga się ją w takich warunkach, które czy to utrudniają techniczne wykonanie tej przemiany, czy też wymagają za wielkich kosztów energii, aparatury itd. A zatem, reakcja opracowana laboratoryjnie musi być w odpowiedni sposób dostosowana do warunków technicznych. Przeniesienie reakcji z laboratorium do skali przemysłowej jest czynem technicznym, od którego zależy gospodarcze znaczenie danej przemiany chemicznej. Sama przemiana odbywa się w pracowni i w technice tak samo. Różnice polegają na różnorodności rozmiarów, a co zatem idzie na odpowiednim doborze środków pomocniczych i na celowym zorganizowaniu produkcji. Trzeba uzgo-

nić sprawność środków pomocniczych z najlepszymi warunkami reakcji. Trudno więc rozpatrywać przemiany chemiczne stosowane przemysłowo jako oderwane zagadnienia, należy stale równocześnie zajmować się i czynnościami ściśle połączonymi z wytwórczością chemiczną, jakkolwiek nie opartymi na przemianach chemicznych.

Już z istoty swej wytwórczość chemiczna, polegająca na przemianie materiałowej odróżnia się od wytwórczości innego rodzaju. Produkcja oparta na przeróbce mechanicznej zmienia kształt i wygląd zewnętrzny, przystosowując przedmioty do użytku, gdy tymczasem przeróbka chemiczna zmienia zasadniczo surowiec, wytwarzając zupełnie nowe substancje. Wytwórczość chemiczna odgrywa więc rolę elementarną, przetwarzając ciała znajdujące w przyrodzie i tworząc wytwory, które dopiero wiedza chemiczna uprzystępnia ludzkości. Przeróbka chemiczna sięga głęboko w podstawy zmian materiałowo-energetycznych, przerabiając mało wartościowe, proste surowce na bardzo złożone, kosztowne wytwory. Wartość samego materiału wyjściowego jest zwykle niewielka, rozpiętość między ceną surowca a gotowego wyrobu jest często ogromna, a różnica wartości uwarunkowana jest wielkim wysiłkiem włożonym w zasadniczą przemianę, jaka zachodzi na drodze między surowcem a produktem. Zwiększeni wartości użytkowej okupione zostaje znaczny kosztami związanymi z produkcją. Obciążenia te dzielą się na rozmaite składniki, z których takie jak oprocentowanie kapitału, zużycie aparatury, napęd itd. są wspólne dla wszystkich dziedzin wytwórczości, które jednak w wytwórczości chemicznej mają inne natężenie. Szczególnym jednak obciążeniem jest czynność badawcza. Żmudne doświadczenia i próby, trwające nieraz wiele lat, nim doprowadzą do pożądanego wyniku, wymagają utrzymywania sztabu wykwalifikowanego fachowego personelu i powodują zużycie materiałów i aparatów. Koszty te mogą być odpisane z zysków danej produkcji dopiero po dłuższym okresie czasu. Dochodzi do tego i ryzyko nieudanych prób. Oczywiście nie wszystkie działy wytwórczości chemicznej wymagają jednakowych nakładów na prace badawcze, w całokształcie tej wytwórczości odgrywa to jednak bardzo poważną rolę, zazwyczaj większą niż w innych działach techniki. Kosztowna ta współpraca opłaca się jednak, gdyż tylko na tej drodze jest do pomyślenia rozwój wytwórczości chemicznej i tylko ona zapewnić może racjonalne przeprowadzanie przemian chemicznych w przemyśle.

Naukowe opracowanie przebiegu przemiany chemicznej, uzupełnione przesłankami technologicznej natury pozwala na ocenę możliwości technicznego przeprowadzenia reakcji. Z gospodarczego punktu widzenia nie wystarczy to jednak, uwzględnić jeszcze trzeba i warunki gospodarcze, uzupełniające kalkulację techniczną. Dla opłacalności przemiany chemicznej istnieć musi dostateczna rozpiętość cen między surowcem a produktem, tak aby różnica ta pokryć mogła koszty fabrykacyjne i ogólne, amortyzację, oprocentowanie włożonego kapitału, podatki itd., zapewniając jeszcze dostateczną rentowność. Zaznaczyć należy, iż amortyzacja w wytwórczości chemicznej jest zwykle bardzo poważna ze względu na szybkie niszczenie się urządzeń, tak aparatów i maszyn jak i budynków, spowodowane działaniem szkodliwych płynów i par, oraz na częste zmiany instalacji, gdyż tempo ulepszeń i konieczność wprowadzania nowych sposobów fabrykacji posiada tu bardzo znaczne nasilenie. Sprawa aparatury dla wytwórczości chemicznej zajmuje się maszyno-

znawstwo chemiczne względnie inżynieria chemiczna (*engineering chemistry*), bardzo się rozwijająca zwłaszcza w ostatnich czasach. Technika chemiczna uwzględnia wszystkie czynniki odgrywające rolę przy ocenianiu sprawności aparatury i przy przemysłowym przeprowadzaniu przemian chemicznych, a więc zajmuje się w znacznym stopniu też i sprawą racjonalizacji wytwórczości chemicznej.

Nowoczesny rozwój techniki chemicznej wraz z zastosowaniem metod katalitycznych, wysokich i niskich temperatur, wysokich ciśnień, próżni, energii elektrycznej, stworzył nowe warunki pracy i nowe wymagania pod względem chemicznej i mechanicznej wytrzymałości aparatury. Dlatego w ostatnich czasach usilnie pracuje się nad dostarczeniem wytwórczości chemicznej materiałów konstrukcyjnych, odpornych na wszystkie działania. Dla osiągnięcia największej sprawności urządzeń ważną rzeczą jest ciągłość przeprowadzania reakcji oraz harmonizacja poszczególnych stadiów procesu wytwórczego. Często stosowaną zasadą jest metoda przeciwwrzdów, przyczyniająca się do racjonalnej gospodarki oraz zasada *kierunkowości wytwórczej*.

Zagadnienia wytwórczości chemicznej są jeszcze związane i z całym szeregiem innych problemów, jak ze sprawami społecznymi, komunikacyjnymi i itd. Duże znaczenie ma w wytwórczości chemicznej higiena pracy i zagadnienie bezpieczeństwa pracy. Odrębnym zagadnieniem jest znaczenie wytwórczości chemicznej w obronie narodowej, wiążące się ze sprawą utrzymania pogotowia wojennego i pokojowego zatrudnienia tych działów przemysłu.

Zasadnicze jest zagadnienie zbytu wyrobów wytwórczości chemicznej, które spowodowało wielką różnorodność tych produktów jest właściwie konglomeratem bardzo złożonym i nie daje się jednolicie traktować. W przeważającej ilości wypadków przetwory chemiczne są od razu zużywane w przeciwieństwie np. do maszyn lub odzieży, które ulegają powolnemu zniszczeniu i są tylko periodycznie uzupełniane. Dlatego też wytwórczość chemiczna mniej podlega wpływom koniunkturalnym, czego dowodem jest znaczny wzrost udziału przetworów chemicznych w handlu światowym, gdyż w okresie ostrego, długotrwałego kryzysu, najbardziej odporną okazała się wytwórczość chemiczna. Zależnie od przeznaczenia danych wyrobów, zbytu ich odbywa się różnie, w pewnych wypadkach konieczna jest reklama, w innych fachowa propaganda. Z zagadnieniem zbytu związane są i sprawy organizacyjne, tworzenie się karteli itp.

Organizując więc chemiczny zakład wytwórczy trzeba wyciągnąć wypadkową wszystkich czynników chemicznych, technicznych i gospodarczych i wybrać takie warunki, w jakich przebieg przemiany najlepiej się opłaca. Uzgodnienie tych wszystkich momentów jest często bardzo uciążliwe i wymaga wielkiej wiedzy i doświadczenia.

Prócz zagadnień technologiczno-chemicznych w życiu gospodarczym mają jeszcze znaczenie i inne czynniki chemiczne, jak n. p. badania analityczne. Te towaroznawcze zagadnienia i polegające na nich praktyczne czynności odgrywają rolę bierną w całości zależności chemiczno-gospodarczych, w przeciwieństwie do charakteru wybitnie czynnego jaki posiada tu wytwórczość chemiczna, gdzie przemiany chemiczne wkraczają bezpośrednio w proces zaspakajania potrzeb. Bierna strona zagadnienia jest analogiczna do analitycznej, a czynna do syntetycznej działalności chemicznej. Oczywiście znaczenie czynnej roli gospodarczej objawów chemicznych jest ważniejsze, ale nie powinno się

niedoceniać i roli biernej, stanowiącej czynniki kontroli, umożliwiający celowe wyzyskanie energii i materji.

Chemiczne badanie surowców daje podstawę do oznaczenia ich wartości oraz do ustalenia możliwości ich zastosowania. Zagadnienie to jest ściśle związane z rozmieszczeniem surowców na kuli ziemskiej, gdyż rzeczywista ich wartość jest w znacznej mierze uzależniona od ich dostępności. A więc towaroznawstwo łączy się tu z geografją gospodarczą. Chemiczne badanie ma znaczenie nie tylko dla określenia wartości surowców, ale również i dla określenia wartości wszelkich towarów. Znając skład i własności chemiczne towarów możemy umiejętnie obchodzić się z nimi, a więc zastosować odpowiednie opakowanie, składowanie i przewożenie, przez co unika się strat, mogących wyniknąć przy tych czynnościach, skutkiem pewnych własności jak n. p. lotność, łatwopalność, wybuchowość, higroskopijność. Te czynności, oparte na towaroznawstwie mają ogromne znaczenie w gospodarce materiałowej, zwłaszcza przy konserwacji towarów i urządzeń. Dokładne zbadanie np. zjawisk korozyjnych umożliwia ochronę konstrukcji metalowych, badanie procesów gnilnych pozwala na celową ochronę materiałów drewnianych itd. W dalszym ciągu znajomość własności towarów umożliwia zastosowanie ich do wskazanych celów jak np. do celów leczniczych, budowlanych i innych. Potrzeby ludzkości są nierównomiernie rozmieszczone, a więc i tu wkracza geografia gospodarcza przy badaniu rynków zbytu, umiejscowienia ośrodków wytwórczych itp.

Rozpatrywanie wszystkich tych zagadnień musi być oparte na materiale statystycznym oraz na historycznym ujęciu przedmiotu. Pomijając poznawcze i dydaktyczne znaczenie dziejowego ujęcia, historia oddaje nieocenione usługi praktyczne, zwłaszcza w naukach gospodarczo-społecznych pozwalając wyciągnąć analogie i wnioski ze zdarzeń minionych. Historia taka nie może być jednak suchym wyliczeniem faktów, ale powinna być krytycznym opisem zjawisk i przeobrażeń w sensie zainteresowań naukowych chemji gospodarczej. Odnosi się to i do statystyki. I tu opracowanie musi być konsekwentnie przeprowadzone, tak aby materiał statystyczny był nie tylko zestawieniem liczbowych danych, ale by w sposób wyczerpujący oświecał zachodzące zjawiska. Odpowiednio wyzyskany materiał statystyczny daje pojęcie o gospodarczym znaczeniu przejawów chemicznych.

Celem dokładniejszego ujęcia zależności gospodarczo-chemicznych można wprowadzić pojęcie „wartości pracy chemicznej”, na które składa się z jednej strony wartość wytwórczości chemicznej, z drugiej zaś oszczędność, wynikła skutkiem wykonywania badawczych i analitycznych czynności oraz w konsekwencji innych działań chemicznych. Dokładne ilościowe ustalenie tej wartości nie zawsze jest możliwe, jednak już jakościowe określenie daje pojęcie o gospodarczym znaczeniu chemji. Ale wartość sama przez się nie jest dostatecznym miernikiem; dając jedynie liczbowy wskaźnik, nie wyrażając jednak rzeczywistej oceny zjawiska chemicznego jako zagadnienia gospodarczego. O tem stanowi dopiero „chemiczny współczynnik użyteczności”. Jest to gospodarcza wykładnia czynności chemicznych jako stosunek osiągniętego wyniku do użytych wysiłków. Nie można ocenić wartości przemiany chemicznej jako takiej, dopiero techniczne jej zastosowanie nadaje jej gospodarcze znaczenie przez tworzenie nowych wartości. Różnica więc między wartościami powstałymi a zużyтыми jest rzeczywistym skutkiem gospodarczym. Ustalenie tego chemicznego współczyn-

nika użyteczności, badanie możliwości gospodarczo najsukcesyjniejszego przeprowadzenia zjawisk chemicznych — oto najważniejsze zadania chemii gospodarczej. Zatem chemię gospodarczą uważać możemy jako naukę o zależnościach między zaspakajaniem potrzeb a zastosowaniem metod chemiczno-technologicznych. Badając wzajemne zależności spraw technicznych i gospodarczych, połączyć trzeba metodykę nauk technologicznych z metodyką nauk gospodarczo-społecznych. Zbadanie więc jakiegoś zagadnienia gospodarczo-chemicznego odbywa się w ten sposób, że omawiając możliwości techniczne, rozpatruje się czynniki gospodarcze na podstawie danych historycznych, statystycznych itp. z uwzględnieniem chwilowych i lokalnych momentów. Jeśli więc chemia gospodarcza ma nie tylko rejestrować objawy chemiczne, zachodzące w życiu gospodarczym, a systematycznie i celowo badać wzajemne zależności, opracowując je metodycznie, nie ograniczając się do sprawozdawczego opisu i źródłowo wnikać w istotę zagadnień, to istnieje podstawa do traktowania jej jako nauki. Nie jest to zatem ani „chemia przemysłowa”, ani też „chemia techniczna”, które to pojęcia przedstawiają inny podział przedmiotu, lecz nauka, której zadaniem jest ustalenie udziału zjawisk chemicznych w życiu gospodarczym, a więc przy wytwarzaniu, rozdziale i zachowaniu dóbr. Tak pojętą naukę o chemii gospodarczej podzielić można na jej poszczególne działy w sposób poniższy, przy czym podział działy technologicznego jest wzorowany na systematyce wytwórczości chemicznej, proponowanej przez Hoppmanna (l.c.):

Chemia gospodarcza:

I. Towaroznawstwo gospodarcze i chemiczna geografia gospodarcza:

a) Chemiczna charakterystyka surowców w związku z możliwościami wykorzystania oraz z ich rozmieszczeniem na kuli ziemskiej.

b) Chemiczne badanie towarów — tak surowców jak i pośrednich i gotowych wytworów — zmierzające do oceny ich wartości i do poznania ich własności celem odpowiedniego obchodzenia się z nimi i ustalenia możliwości ich zastosowania.

c) Badanie potrzeb oraz możliwości ich zaspakajania na podstawie przesłanek chemicznych i badania rynków zbytu. Normalizacja towarów pod względem chemicznym.

II. Wytwórczość chemiczna (chemiczna technologia gospodarcza) — badanie i stosowanie metod chemicznych w produkcji w związku z najlepszym wyzyskaniem energii i materii, a więc celowe przeprowadzenia tej wytwórczości pod względem technicznym i organizacyjnym:

a) Badanie zagadnień materiałowych w sensie celowości i kierunkowości wytwórczości chemicznej, zmierzające do najlepszego wyzyskania surowca przy produkcji określonych wytworów chemicznych i przy wyrobie ciał o wskazanych własnościach. Wybór surowców i materiałów pomocniczych, zużytkowanie przetworów pobocznych i odpadkowych, kontrola chemiczna procesu wytwórczego.

b) Badanie zagadnień operacyjnych: ustalenie sposobu fabrykacji, obiegu materiałów i przemian mechaniczno-fizycznego rodzaju w początkowym i końcowym stadium przebiegu, nadzór ruchu drogą fizykalnych pomiarów.

c) Badanie zagadnień konstrukcyjnych: sprawy aparatury chemicznej, materiałów konstrukcyjnych i ich normalizacja, budowa i urządzenie zakładów wytwórczych.

d) Badanie zagadnień gospodarki cieplnej, wodnej itd. chemicznych zakładów wytwórczych, badanie zagadnień społecznych (robotniczych), komunikacyjnych, prawnych, celnych itp., w związku z budową i prowadzeniem tych zakładów. Sprawy higieny i bezpieczeństwa pracy.

e) Ogólne zagadnienia kalkulacyjne i badanie rynków zbytu.

III. Statystyka gospodarczo-chemiczna i historyczny rozwój wytwórczości chemicznej:

a) Dzieje wytwórczości chemicznej, badanie gospodarczego znaczenia zjawisk chemicznych w różnych epokach i przeobrażenia gospodarcze spowodowane rozwojem zastosowania metod chemicznych.

b) Statystyczne ustalenie udziału zjawisk chemicznych w obrocie towarowym i badanie gospodarczych skutków tego udziału. Badanie ośrodków dyspozycji kapitałów w wytwórczości chemicznej i badanie koniunktur tej wytwórczości.

W powyższym szkicu starałem się uzasadnić możliwości naukowego traktowania chemii gospodarczej. Szczupłe ramy tego artykułu nie pozwalają na szczegółowe zajęcie się poszczególnymi zagadnieniami, które wymagałyby oddzielnych monografii, dlatego nie uważam powyższych rozważań za wyczerpujące omówienie zależności chemiczno-gospodarczych, a jedynie za podanie programu dalszej pracy w tym kierunku.

LITERATURA:

1. R. Escales. *Industrielle Chemie*, Monachium 1912.
2. A. Sulfrian. *Lehrbuch der chemisch-technischen Wirtschaftslehre*. Stuttgart 1927.
3. R. Koetschau. *Einführung in die theoretische Wirtschaftschemie*, Drezno 1929.
4. H. Hoppmann. *Die rationelle Gestaltung der chemisch-technischen Produktion*, Berlin 1934.
5. L. M. Bernard. *La chimie économique*, Paris 1934.
6. F. Zweig. *Ekonomia a technika*, Kraków 1935.
7. H. Hoppmann *zur Systematik der chemischen Technologie*, Chem. Fabrik 8, 468, (1935).

RESUME.

L'auteur discute les relations mutuelles entre les faits chimiques et économiques, c'est à dire l'importance des réactions et qualités chimiques dans la production, distribution et conservation des matériaux.

L'auteur expose les raisons pour l'existence d'une science spéciale — la chimie économique, et donne une classification systématique de cette science, complétée par un plan de division de la production chimique, d'après une proposition de Hoppmann.

Pracownia i Szkoła

Laboratoire et enseignement

O konsekwentne popieranie polskiego przemysłu chemicznego

TADEUSZ W. JEZIERSKI

Zakład Chemii Organicznej Politechniki Warszawskiej

Jako dalszy ciąg artykułu pod powyższym tytułem (ob. „Przemysł Chemiczny”, 19, zes. 11—12, 1935 r.) podaję poniżej uzupełnienie spisu wyrabianych w kraju chemikali oraz materiałów pomocniczych i przyrządów laboratoryjnych:

I. Chemikalia

acetylosalicylowy kwas — „Motor” (Warszawa, Marszałkowska 23).

acetylenu czterobromek ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

p-aminosalicylowy kwas — Prze n. Chem. „Boruta” (Zgierz). amonu azotan ch. cz. i do an., chlorek ch. cz. i do an. jodek ch. cz. i do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

izo-amilu azotan — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

anilina ch. cz. i do an., aniliny chlorowodorek kryst. i siarczan kryst. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

benzenosulfoamina — Przem. Chem. „Boruta” (Zgierz).

benzyna wzorcowa (normalna) i odpowied. niem. D. A. B. 6 — „Karpaty” (Warszawa, Marszałkowska 151); „Glimar” (Lwów, Batorego 26).

bromu jodek (jedno) — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

cupron do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

chromowy kw. do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

cyнку jodek ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

dwuchlorobenzyna — Przem. Chem. „Boruta” (Zgierz).

dwumetyloaminoazobenzen (wskaźnik) — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

dwucyjanodwuanizydyny siarczan. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

p-dwumetyloaminobenzaldehyd do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

dwumetylogliksym ch. cz. i do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

eter naftowy do an. — „Glimar” (Lwów, Batorego 26).

fluoresceina — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

guanidyny azotan ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

hydroksyloaminy chlorowodorek ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

kadmu azotan ch. cz., chlorek ch. cz., siarczan ch. cz. i do an., tlenek — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

magnezu węglan — Zjedn. Fabr. Związków Azot. w Chorzowie i Mościcach (Mościce),

metali (antymonu, baru, bizmutu, cynku, cyny, kadmu, kobaltu, litu, niklu, seleniu, strontu) sole — J. Tobis (Warszawa, Świętokrzyska 23).

metyloranż (wskaźnik) — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

metylu jodek ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

miedzi(awy) chlorek ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

miedzi(owy) chlorek techn. i ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

miedzi benzenodwusulfonian — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

naftyloaminosulfonowy kwas — Przem. Chem. „Boruta” (Zgierz).

o- i p-nitrochlorobenzen — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

nitron do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

olejowy kwas ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

palmitowy kwas ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

platyna (czerni) do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

potasu sole (chloran, dwufosforan, nadchloran, trójfosforan) — „Radocha” S. A. (Sosnowiec).

potasu sole (azotan do an., kwaśny siarczan do an., kwaśny winian ch. cz. i do an., palmitynian, szczawian ch. cz. i do an., żelazocyjanek do an.) — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

semikarbazdu octan do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

siarki chlorek — Wytwórnia Węgla Aktywnego (Kamienna-Skarżysko 2).

sodu sole (kwaśny węglan do an., nitroprusydek, siarczan bezwodny do an., winian) — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

sodu siarczan (sól glaub.) — „Radocha” S. A. (Sosnowiec).

sodu siarczan bezwodny ch. cz. — „Synthesa” (Warszawa, Dolna 4).

sodu siarczan bezwodny do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

srebra azotan do an. — „Motor” (Warszawa, Marszałkowska 23); Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

stearowy kwas ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

sulfanilowy kwas ch. cz. i do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).

wapnia stearynian — „Stre n” S. A. (Warszawa, Mazowiecka 7).

węgiel aktywny — Wytwórnia Węgla Aktywnego (Skarżysko-Kamienna 2).

węgla dwusiarczek — Tomasz. Fabryka Sztucznego Jedwabiu (Tomaszów Mazowiecki).

II. Materiały pomocnicze i przyrządy laboratoryjne

metalowe przyrządy (łączniki, palniki, pompki wodne, statywy, trójnogi, uchwyty) — Berent i Plewiński (Warszawa; Moniuszki 12).

mikroskopów, przyrządów optycznych wag analit. (naprawa) — Berent i Plewiński (Warszawa, Moniuszki 12).

szklane przyrządy dmuchane (areometry, biutery, chłodnice, cylindry i kolby miarowe, pitety i in. — Berent i Plewiński (Warszawa, Moniuszki 12), A. Pfützner (Lwów, Słowackiego 4).

szklane krany — A. Pfützner (Lwów, Słowackiego 4).

Wiadomości Związku Inżynierów Chemików R. P.

Rok I.

Warszawa, Krucza 14, tel. 727-06

Nr. 4

WYCIECZKA ZWIĄZKU INŻYNIERÓW CHEMIKÓW DO NIEMIEC.

Dokończenie.

Cały czas trwania wycieczki uczestnicy, po za ściśle fachową częścią, mieli możliwość zapoznawania się z zabytkami i krajobrazami Niemiec, wynosząc wiele niezapomnianych wrażeń. Po noclegu w Dreźnie drugi dzień wycieczki rozpoczęto zwiedzeniem słynnej galerii drezdeńskiej i zabytków architektonicznych tego pięknego miasta po czym udano się do fabryk aluminium, położonych w dość zapadłej miejscowości Lautawerk na północ od Drezna. Po gościnnym przyjęciu wycieczki w kasynie fabrycznym, dyrektor fabryki oprowadził uczestników po fabryce. Zwiedzenie fabryki metalu, którego produkcja jest w Polsce ciągle na porządku dziennym, przyniosło uczestnikom wiele korzyści. Naogół udzielano wyjaśnień dość szczegółowych, aczkolwiek fabryka ta należy w przeważającej części do Rządu i znajduje się w sferze ścisłych zainteresowań przemysłu wojennego, o czym świadczą ograniczenia dla zwiedzających, napisy na ścianach przestrzegające przed szpiegami itd. Produkcję aluminium oceniano na ponad 1000 ton miesięcznie. Jako surowiec stosuje się boksyt węgierski. Po suszeniu i przemieleniu idzie on po zmieszaniu z sodą do pieców obrotowych, gdzie wypala się na klinkier, zawierający glinian sodowy. Ten ostatni rozpuszcza się w wodzie, sący i z roztworu wytrąca $Al(OH)_3$. Po ponownym odsączeniu $Al(OH)_3$ poddaje się w piecach obrotowych kalcynacji. Otrzymany Al_2O_3 idzie na elektrolizę, a po przetopieniu glin odlany w odpowiednie formy handlowe, daje już produkt rynkowy o czystości 99,6%.

Po zwiedzeniu Lautawerk wycieczka udała się możliwie najkrótszymi drogami, przy czym trzeba było jechać nawet obywatelom się miejscami bez szosy, przez Miśnię do Lipska.

Nocleg wypadł w Lipsku, skąd następnego dnia, po obejrzeniu miasta i pomnika „Bitwy Narodów” pod uprzejmym przewodnictwem konsula generalnego Czudowskiego i urzędników konsulatu, oraz po złożeniu wienca na pomniku księcia Józefa Poniatowskiego, wycieczka udała się autostradą do Halle, do siedziby Riebecke Montanwerke. Jest to wielka firma zajmująca się przerobem węgla brunatnego. Wycieczka obejrzała pod Halle jedną z licznych kopalń odkrywkowych, w której dzienne wydobycie wynosi 12000 ton węgla, przy tak daleko posuniętej mechanizacji, że na jednego robotnika przypada wydobycie 100 ton na 8 godzin pracy. Z kopalni tej węgiel idzie do Leuna, odległego o kilkanaście kilometrów. Ogólny rzut oka na Leunawerke mieli uczestnicy, przejeżdżając koło nich po drodze do zakładów destylacji węgla brunatnego w Deuben i zakładów przerobu smoly z węgla brunatnego w Webau. Te zakłady są raczej przestarzałe, ale dawały pojęcie o całokształcie tak ważnej, szczególnie ze względu na sztuczną benzynę, a u nas jeszcze nie istniejącej fabrykacji, opartej na przerobie węgla brunatnego.

Następny nocleg w Magdeburgu, gdzie zwiedzono 30 września dwie nowoczesne fabryki w nowo utworzonym ośrodku przemysłowym nad Łabą. Szczególnie imponujące wrażenie zrobiły zakłady cynkowe, należące do firmy Giesche, będącej odpowiednikiem Spółki Akcyjnej Giesche w Polsce.

Zakłady te o rocznej produkcji 40000 ton cynku i 56000 ton H_2SO_4 są tak wzorowo rozplanowane i wybudowane, że nawet dla niefachowców branży cynkowej były jaknajbardziej godne widzenia. Zakłady swoje zapotrzebowanie na energię (25000 kW), a nawet na parę pokrywają w centralnej elektrowni, która po za cynkownią zaopatruje w energię jak dotychczas dwa inne zakłady: fabrykę sztucznej benzyny i gazownię rejonową o zdolności produkcyjnej 200000 m^3 gazu na dobę. Zwiedzenie fabryki sztucznej benzyny nie mogło być objęte programem wycieczki, natomiast zwiedzono gazownię wraz z ubocznymi fabrykacjami (m. i. fabryka kwasu azotowego). Gazownia ta zaopatruje w gaz nie tylko Magdeburg, ale i inne osiedla w promieniu do 100 km. Cały ten ośrodek przemysłowy stanowił jaskrawy dowód co raz bardziej postępującego uprzemysłowienia Niemiec. Widok zgromadzonych na niewielkiej przestrzeni wielkich fabryk, stumetrowych kominów, nowych budynków, będących pod względem architektonicznym rozwiązaniem nowoczesnym i śmiałym — dawał silne i pouczające wrażenie.

Z Magdeburga udała się wycieczka prosto autostradą do Berlina, z krótkim tylko zatrzymaniem się w Poczdamie, dawnej rezydencji dynastii Hohenzollernów, dla odbicia interesującej wieczornej przechadzki po ogrodach pałacowych. Wreszcie przyjazd do Berlina przez rzeszkie oświetlone i najruchliwsze arterie miasta zakończył ten pełen wrażeń dzień.

W Berlinie wycieczka zwiedziła znaną państwową fabrykę porcelany, gdzie wyczerpująco zapoznała się z metodami pracy tej, jednej z najstarszych fabryk w Europie, a popołudniu udała się do oddalonego o 30 km Oranienburgu dla zwiedzenia urządzeń przeciwgazowych „Degea”, należącej do koncernu „Gaslicht-Auergesellschaft”. Kierownictwo fabryki rozwiązało problemat pogodzenia gościnności ze zrozumiałą niechęcią dla zbyt licznych zainteresowań uczestników drażliwymi tematami przez możliwe szybkie przeprowadzenie wycieczki przez działy fabrykacji, a wyczerpujące informacje w pokoju propagandowym, gdzie zgromadzono rzeczywiście imponującą kolekcję wyrobionych przez firmę przyrządów ochronnych przeciw gazom przemysłowym, a również i masek i przyrządów ochronnych dla ludności cywilnej przeciw gazom bojowym. Filiżanka kawy w kasynie, położonym malowniczo nad jeziorem zakończyła zwiedzanie „Degea” i jednocześnie chemiczną część wycieczki.

Po powrocie do Berlina nastąpiło poznawanie wieczorowego życia miasta, którego szczegóły kronika może opuścić i w piątek, 2 października, po objeździe turysty-

cznym Berlina z polskim przewodnikiem dostarczonemu przez berliński „Orbis” nastąpił wyjazd w drogę powrotną.

Po uciążliwej 12 godzinnej podróży przez Frankfurt nad Odrą i Wrocław dotarło do Bytomia i do Katowic, skąd uczestnicy z Warszawy, częściowo koleją, częściowo aeroplanem powrócili do stolicy. Ogólne wrażenie z wycieczki było, jak twierdzili jednomyślnie uczestnicy, bardzo dodatnie. Nieuniknione niedociągnięcia i małe przygody, jak również drobne zatargi minęły bez wrażenia, budząc raczej wesołość i stanowiąc nieszkodliwe urozmaicenie. Wesoły i pogodny nastrój nie opuszczał uczestników do końca. Korzyść fachowa była duża dla wszystkich, nie mówiąc już o specjalistach z poszczególnych działów. Niespecjaliści w tym bezpośrednim zetknięciu się z niemieckim przemysłem chemicznym, dużym i średnim, mogli nauczyć się bardzo wiele i niewątpliwie liczne obserwacje, choćby ogólniejszej natury, z pożytkiem w swojej działalności przemysłowej obecnej i przyszłej zastosować. Jeżeli dodać, że 2000 kilonetrowy objazd autobusem dostarczył wielu wrażeń turyistycznych, że koszty wycieczki wypadły bardzo tanio — nic dziwnego, że uczestnicy żegnali się słowami „dowidzenia na następnej wycieczce”. Okazja do niej nadarzy się, gdyż w roku przyszłym w Frankfurcie n. Menem odbędzie się periodyczna, zawsze interesująca wystawa aparatury chemicznej *Achema*, na którą Związek Inżynierów Chemików z okazji kurtuazyjnej wizyty przedstawicieli Związku w Verein Deutscher Chemiker w Berlinie został oficjalnie zaproszony. Zatem, jeżeli nie zajdą nieprzewidziane przeszkody, wycieczka do Frankfurtu dojdzie do skutku i niewątpliwie może liczyć nie tylko na uczestników wycieczki wrześniowej, ale i na grono znacznie liczniejsze.

Otwarcie lokalu Związku.

Dnia 21 listopada o godz. 19.30 odbyło się otwarcie lokalu Związku. Uroczystość nosiła charakter skromny i ściśle wewnętrzno-organizacyjny jednak uświetniony obecnością pp. ministrów dyr. inż. Eugeniusza Kwiatkowskiego i prof. dr. Wojciecha Świątosławskiego, którzy są członkami Związku. Ponadto zaproszone zostało grono osób, interesujących się naszą działalnością. Po oprowadzeniu zaproszonych gości po lokalu odbyła się w sali Związku Polskich Inżynierów Kolejowych część oficjalna. O przebiegu t.j. uroczystości poinformujemy Kolegów w następnym numerze Wiadomości Z. Inż.-Chem. R. P.

Inż. St. Szymankiewicz. *Bezrobocie wśród inżynierów i techników w dobie dzisiejszej na tle ustosunkowania się przemysłu i kapitału obcego do najaktualniejszych potrzeb życia gospodarczego Polski.* Sprawozdanie z odczytu wygłoszonego 20. X. 36 r.

Referent na wstępie po uwzględnieniu danych statystycznych Polski, Niemiec i Czechosłowacji, dotyczących produkcji niektórych gałęzi przemysłu bezpośrednio związanych z obroną Państwa wskazał na bardzo małe uprzedmiotwienie Polski w stosunku do najbliższych sąsiadów.

Po czym powołując się na liczne przykłady bardzo krytycznego ustosunkowania się przemysłu o kapitale zagranicznym i krajowym do młodych sił fachowych, scharakte-

ryzował przyczyny słabego zatrudnienia inżynierów i techników polskich.

Omawiając działalność kapitału obcego w spółkach na podstawie danych wziętych z małego rocznika statystycznego, referent wykazał, iż kapitał obcy w wysokości 1848,6 mil. zł. czerpie bardzo poważne, a nawet kolosalne zyski, mimo iż przedsiębiorstwa o kapitale zagranicznym w swych bilansach przeważnie wykazują straty względnie minimalne zyski, jak o tem świadczą poniższe zestawienie: ogółem jest 466 spółek z kapitałem zagranicznym o łącznym kapitale 2897,4 mil. zł., z czego kapitał krajowy wynosi — 1048,8 mil. zł.

Zyski i Straty Spółek Akcyjnych.

Ogółem Spółek		Kapitał zagraniczny	% stosunek	Straty 1933 r.	Straty wszystkich przedsiębiorstw za okres 1928—1933 r.	Straty spółek zagranicznych 1928—1933 r.
45	górnictwo	443,1	64,2%	17,4 mil. zł.	— 14,4 mil. zł.	— 2,6
22	węglownictwo	248,6	87,6%	7,5 „	— 6,6 „	—
20	hutnictwo	545,6	84,4%	7,2 „	— 6,6 „	— 0,9
55	przemysł					
	mineralny	22,4	19,3%	3,9 „	— 2,7 „	—
104	metalowy	65,2	25,2%	13,1 „	— 10 „	— 0,5
87	chemiczny	172,1	57,7%	6,8 „	+ 0,5 „	— 0,7
19	apiern.	30,4	32,2%	0,5 „	+ 4,9 „	
39	drzewny	12,4	26,6%	2,6 „	— 2,3 „	
44	cukrown.	22,3	9,4%	1,2 „	+ 11,7 „	
78	spożywczy	40,2	14,5%	2,8 „	+ 0,8 „	

Przywóz i wywóz za lata 1928 — 1935.

Lata	1928	1929	1930	1931	1932	1933	1934	1935	Łącznie
	w milionach złotych:								
Przywóz	2,362	3,111	2,246	1,468	852	827	799	861	13,536
Wywóz	2,508	2,813	2,433	1,879	1,084	960	975	925	13,577
Różnica	— 854	— 298	+ 187	+ 411	+ 222	+ 33	+ 176	+ 54	+ 41

Po omówieniu działalności kapitału obcego referent dał zestawienie przywozu i wywozu od roku 1928 — 1935, oraz zestawienie kurczenia się zapasu walut i złota w Banku Polskim w tychże latach upatrując jedną z głównych przyczyn takiego stanu w wywozi: przez obcy kapitał nadmiernych zysków dochodzących do 30% zainwestowanego kapitału.

Stan zapasu w Banku Polskim w milionach złotych.¹⁾

L a t a	1928	1929	1930	1931	1932	1933	1934	1935
Złota	621	701	562	600	502	476	503	444
Walut zagan.	714	526	413	213	137	88	28	27
R a z e m	1.335	1.227	975	813	639	564	531	471

Sumując całokształt poruszonych zagadnień, referent wysunął wniosek utworzenia centrali badań przedsiębiorstw w dzisiejszym stanie wytworzonych warunków gospodarczo-przemysłowych.

¹⁾ Mały Rocznik Statystyczny 1935.

WYDAWNICTWO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

POD REDAKCJĄ PROF. DR. BOGDANA KAMIEŃSKIEGO

ADRES REDAKCJI: ZAKŁAD CHEMII FIZYCZNEJ I ELEKTROCHEMII
UNIwersytetu Jagiellońskiego UL. GRODZKA 53. KRAKÓW

OD REDAKCJI.

Redakcja Kroniki chemicznej podaje drugi numer Wielce Szanownym Czytelnikom do łaskawego przeczytania i oczekuje nadsyłania referatów do druku. Reefraty będą honorowane w wysokości 17 gr. od wiersza szpaltowego.

Nowa epoka w dziedzinie stosowania światła spolaryzowanego, dzięki odkryciu koloidalnych filtrów o dowolnej wielkości.

Zastosowanie praktyczne światła spolaryzowanego nie miało dotychczas większego znaczenia. Wprawdzie już podczas wojny światowej stosowano filtry polaryzacyjne do obserwacji łodzi podwodnych, kiedy zbliżały się od strony słońca do upatrzonego celu. Światło odbite od powierzchni morza razi obserwatora znajdującego się w bocianim gnieździe okrętu, albo też w balonie na uwięzi tak, że nie zauważy on zbliżającej się łodzi. Światło odbite jest jednak silnie lub całkowicie spolaryzowane. Obserwując rażące światło przez pryzmat nikola zauważymy zanikanie światła, zależnie od skręcenia nikola. Światła odbite pod pewnym kątem od powierzchni lśniącej jest całkowicie spolaryzowane (kąt Brewstera). A zatem da się całkowicie zagasić. Wówczas wszystkie szczegóły łodzi podwodnej stają się widoczne. W czasie wielkiej wojny używano w Admiralicji francuskiej bardzo niedoskonałych filtrów polaryzacyjnych sporządzonych z nadjodku siarczanu chininy tak zwanego herapatytu. W dobie ostatniej E. H. Land dokonał w dziedzinie konstrukcji filtrów bardzo doniosłego odkrycia.

Jak wiadomo zjawisko podwójnego załamania światła i związanej z tem polaryzacji światła znane jest od czasów Erazma Bartholinusa (1669), który odkrył własności optyczne szpatu islandzkiego. Dziwna jednak rzecz, że to odkrycie nie zwróciło pilniejszej uwagi ogółu uczonych poza Huyghensem i Newtonem, aż w roku 1808. Malus zauważył przy pomocy szpatu islandzkiego, że światło odbite od okien pałacu luksemburskiego w Paryżu jest spolaryzowane. Później zaś Biot zbudował aparat optyczny dostarczający światła spolaryzowanego przez odbicie: aparat ten był jednak bardzo mało wydajny. Wreszcie w r. 1928 Nikol zbudował słynny pryzmat dostarczający czystego światła spolaryzowanego. Niestety szczupłość materiałów szpatu nie pozwala na sporządzanie większych pryzmatów, nadających się do celów praktycznych. Wszelkie wysiłki Foucaulta, Dovea, Hartnacka, Prazmowskiego, Jamina, Glana, Feussnera, Zenkera, Abbego, Ahrensa, Silvanusa Thompsona i innych nie dały w rezultacie pryzmatów polaryzacyjnych o dowolnej wielkości, a kończące się zapasy szpatu islandzkiego czystego wywołują wzrastającą drożyznę pryzmatów nikola. Wprawdzie nie wytworzono dotychczas nic lepszego, niż pryzma-

ty z szpatu islandzkiego, ale ich grubość i małe światło nie pozwala na ogólne stosowanie, pomijając wysoką cenę. Stąd też odkrycie E. H. Landa ma pierwszorzędne znaczenie. Uczony ten zastosował rozmaite substancje otrzymywane w dowolnej ilości i odznaczające się tak zwanym dichroizmem. Tak np. dawniej stosowany minerał turmalin odznacza się tak zwanym dichroizmem. Światło przechodzące przez turmalin ulega polaryzacji i daje dwie wiązki światła spolaryzowanego. Jedna wiązka zostaje jednak prawie całkowicie zatrzymana przez kryształ, a druga przechodzi częściowo. Najlepsze gatunki turmalinu przepuszczają minimalną ilość światła, a zresztą natura nie dostarcza nawet tego niedoskonałego materiału w dowolnych wymiarach i ilości. Land używa do konstrukcji filtrów polaryzacyjnych głównie tak zwanego herapatytu odkrytego przez Dr. Williama Bird Herapatha w roku 1851. Jest to interesujący związek jodu i siarczanu chininy, jodosiarczan chininy $4 \text{ Chin} \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{HI} \cdot \text{I}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Drugim związkiem, który próbował stosować Land, jest purpureonadodek siarczanu chlorku kobaltu. Związek ten podobno daje jeszcze lepsze rezultaty przepuszczając tylko zupełnie białe światło spolaryzowane. Na razie jednak w Zakładzie chemii fiz. U. J. mamy do dyspozycji filtr Landa oparty na herapatycie. Światło spolaryzowane przepuszczone przez ten filtr ma kolor szaro-zielonkawy. Sposób sporządzania podany przez Landa jest następujący: Ultramikroskopowe kryształy herapatytu miesza się z roztworem nitrocelulozy i przeciąga przez wąską szczelinę. W tych warunkach chaotycznie rozpuszczone kryształki niesymetryczne herapatytu porządkują się zachodząc jedne na drugie. W pobliżu ostrza szczeliny po jednej i drugiej stronie błonki szybkość przesuwania się plastycznej masy celulozy nie jest taka sama, jak w głębi cienkiej błonki, stąd też ultramikroskopowe kryształki nie są wszędzie jednakowo rozłożone. W tym celu przeciąga się błonkę plastycznej masy pomiędzy dwiema błonkami nie zawierającymi herapatytu. Inna metoda polega na tem, że polaryzujący ośrodek celulozowy rozciąga się na płycie nie polaryzującego ośrodka rozpostartego na szkle. Ośrodkiem, w którym znajduje się herapatyt koloidalny może być także inny bezbarwny oleisty ester. Orientację herapatytu można też wywołać przez działanie pola magnetycznego lub elektrycznego na stygnącą masę koloidalnej suspensji. W handlu znajdują się obecnie dwa typy filtrów. Jedne w postaci błonki, drugie w postaci szklanej płytki na której rozpostarto materiał polaryzujący światło. Jeśli chodzi o doskonałe spolaryzowanie światła najlepsze są błony. Giętkość ich jednak, brak doskonałej płaskorównoległości, jako następstwo pierwszej własności ogranicza ich użycie do aparatów optycznych, jak dobre lunety, gdzie chodzi o dobrą definicję konturów obrazu. Filtry na szkle są poprawniejsze optycznie, ale

wskutek rozpraszających własności szkła, a zwłaszcza zaś pyłu na szkło oraz baniek powietrza o ultramikroskopowej wielkości wewnątrz szkła, światło spolaryzowane bardzo dobrze przez błonkę depolaryzuje się w czasie rozpraszania na ultramikroskopowych zanieczyszczeniach. Depolaryzacja jest wprawdzie tylko częściowa, ale wynosi do 4%. Poniższa tabela podaje przepuszczalność światła poprzez błony i płyty w zależności od długości światła.

Długość Fali μ	Polaryzacja w %	Przepuszczaln. w procentach			
		Błony		Płyty	
		równoległe	skrzyż.	równoległe	skrzyż.
0,3	—	0	0	0	0
0,4	70	1,5	0	22	5
0,45	70	12	0,5	28	4
0,5	95	13	0	32	3
0,55	98	15	0	33	2,5
0,60	98	16	0	33	2,5
0,65	96	25	0	33	2,5
0,70	91	34	2,5	32	2
0,80	32	63	62	28	5
0,90	9	77	77	37	29
1,0	5	85	85	39	43
1,1	—	85	85	41	41
1,5	1	—	—	—	—
2,0	0,5	—	—	—	—

Fakt depolaryzacji światła przez rozproszenie na powierzchniach koloidalnych, który obniża wartość płyty polaryzacyjnej może być jednak w świetny sposób wykorzystany. Tak np. wyobraźmy sobie, że pojazd mechaniczny zaopatrzony jest w filtry polaryzujące światła frontowe. Wówczas nadjeżdżający z przeciwnej strony szofer zaopatrzony w okulary polaryzacyjne skrzyżowane z filtrami lamp przeciwnego samochodu zobaczy tylko słabo lampy ale drogę doskonale, gdyż światło rozproszone na powierzchni drogi, choć pochodzące z źródła spolaryzowanego światła, przestaje być po odbiciu od drogi spolaryzowane. Z pewnych stron twierdzą, że należałoby prawnie przymusić właścicieli do stosowania tych filtrów (Anglja). Mogą to ocenić najlepiej ci, którzy byli świadkami nieszczęśliwych wypadków, wskutek oślepienia przez pojazd mechaniczny. Na razie jednak fabrykacja filtrów zakryta jest w szczegółach tajemnicami fabrycznymi, a koncerny produkujące filtry doskonale wykorzystują sytuację i dyktują ogromne ceny. Z tabeli wiadać, że skrzyżowane filtry są doskonałym filtrem podczerwonym, przepuszczają bowiem 40 do 85 procent światła podczerwonego, zatrzymując światło widoczne.

Bardzo liczne są zastosowania światła spolaryzowanego do efektów fotograficznych: tak np. można fotografować przedmioty znajdujące się poza szybą mimo przeszkód pochodzących od światła odbitego, które można zatrzymać i w ten sposób przedmiot za szybą staje się jasnym. Wreszcie można uzyskać barwne efekty sceniczne, używając dwóch filtrów i celofanu pomiędzy nimi. Przez obrót filtrów uzyskuje się w sposób łatwy zmianę barw. Wyjaśnienie tego zjawiska jest zupełnie proste: celofan bowiem zachowuje się optycznie jak kryształ jednoosiowy. Praktycznie jest użyć kilka błon celofanowych, gdyż wówczas efekt potęgu-

je się, albo też grubszej płytki celofanu. Szczególnie piękne są w tym wypadku barwy purpurowa i zieleni. Przejście barw jest prawie ciągłe i może być powolne lub nagle w zależności od szybkości obrotu filtra.

Kiedy fotografować przedmioty nawpół przezroczyste, jak np. skórę żywą, w świetle spolaryzowanym, wówczas można łatwo usunąć szkodliwe odbicia, natomiast światło rozproszone w tkance skóry jako zdepolaryzowane dochodzi do obiektywu i lepiej oddaje budowę tkanki. W tych wypadkach trzeba oczywiście oświetlać przedmiot fotografowany poprzez filter polaryzacyjny, oraz użyć drugiego filtra na obiektywie aparatu fotograficznego.

Z innych zastosowań fotograficznych wymienić trzeba możliwość osłabiania tła nieba. Pochodzi to stąd, że światło pochodzące z kierunku prostopadłego do promieni słońca oraz z kierunków zbliżonych do prostopadłego jest silnie spolaryzowane, a zatem przez użycie filtra można silnie osłabić tło nieba, co jest korzystne dla konturów przedmiotów fotografowanych na tle nieba (aeroplany, ptaki w locie i t. p.).

B. K.

Otrzymywanie bromu z wody morskiej. Rozwój motoryzacji w krajach zachodnich przyczynił się do powstania nowej gałęzi przemysłu, do otrzymywania bromu z wody morskiej. Z chwilą zastosowania motorów wybuchowych o dużej kompresji, odznaczających się dużą wydajnością, koniecznym było stosowanie środków przeciwstukowych. Jak powszechnie wiadomo organiczne połączenie ołowiu (cztery grupy etylowe połączone z ołowiem) jest dobrym środkiem przeciwstukowym. Połączenia ołowiu powodują jednak silną korozję pewnych części motorów benzynowych. Obserwacja dobrze ugruntowana doświadczeniami wykazała, że związki bromu rozpuszczalne w benzynie przeciwdziałają korozji.

Popyt na związki bromu stał się w miarę rozwoju automobilizmu tak duży, że źródła solne w Michigan i Ohio w Stanach Zjednoczonych stały się niewystarczające. Wobec tego rozpoczęto próby nad otrzymywaniem bromu z wody morskiej. Początkowo syntetyzowano wodę morską i wykonano próby wypędzenia bromu z syntetycznej wody morskiej przy pomocy chloru. Okazało się, że bardzo ważną rolę odgrywa w tym procesie koncentracja jonów wodorowych. Na pozór wydaje się, że niema łatwiejszej reakcji do przeprowadzenia jak ilościowe wyparcie bromu przez chlor: jeżeli jednak woda nie jest zakwaszona, straty bromu są znaczne. Tak np. dla koncentracji jonów wodorowych pH 7,2, w tak dużych rozcieńczeniach bromu jak w wodzie morskiej (0,007%) traci się około 40% bromu, gdyż brom przechodzi na oksyaniony. Kiedy koncentracja jonów wodorowych wzrasta do pH 7, strata bromu wynosi jeszcze 32%. Powodem jest hydroliza bromu wedle reakcji $3 Br_2 + 3 H_2O \rightleftharpoons 6 H^+ + 5 Br^- + BrO_3^-$. Hydroliza ta bardzo niska w zwyczajnych koncentracjach staje się bardzo znaczna w rozcieńczeniach dużych. Kiedy pH wynosi 3,5, co uzyskuje się przez dodanie jakich 120 g kwasu siarkowego (96%) do jednej tony wody morskiej, straty bromu wynoszą tylko 1%. Ilościowe traktowanie chlorem badane jest przy pomocy metod elektrochemicznych. Mamy tu przepiękny przykład stosowania metody potencjometrycznej w ogromnym i nowoczesnym przemyśle opartym na niesłychanej precyzji. Elektroda platynowa zanurzona jest

w roztworze traktowanym chlorem i wykazuje w stosunku do normalnej elektrody kalomelowej potencjał 0,97 V, kiedy praktycznie biorąc cała ilość bromu zostanie wydzielona. **W fabryce produkującej obecnie 7 ton bromu dziennie z wody Atlantyku** w Stanach Zjednoczonych proponuje się automatyczne mierzenie porcji chloru przy pomocy potencjału elektrycznego roztworu. Po wykonaniu wielu prób na syntetycznej wodzie morskiej, następnie zaś na wodzie morskiej, przystąpiono do budowy fabryki. W dawniejszych metodach traktowano chlorowaną wodę aniliną. W procesie dawniejszym otrzymano trójbromoanilinę, która może służyć po oddzieleniu od nadmiaru wody jako środek przeciw korozji. Później jednak używano dwubromku etylu z dwóch powodów. Jednym jest taniejsze alkohole etylowe w stosunku do aniliny, drugim większa procentowa zawartość bromu w dwubromku etylu. Niemniej jednak zagadnieniem, niż fizykochemiczne rozwiązanie problemu otrzymywania bromu z wody morskiej było wyszukanie odpowiedniego miejsca do pobierania olbrzymiej ilości wody morskiej potrzebnej do fabrykacji. Na minutę pobiera się z górą 260000 litrów wody (260 ton na minutę), by wyprodukować 7 ton bromu na dobę. Rzecz jasna, że podobna ilość wody pozbawionej bromu splywa z powrotem do morza. Ponieważ na wschodnim wybrzeżu Stanów Zjedn. prądy płyną z północy na południe, dopływ wody musi się znajdować na północ od wypływu, by nie mieszać produktu surowego bogatego (względnie bardzo bogactwo, gdyż woda morska zawiera zaledwie 0,007% bromu) w brom z produktem odpadkowym. Odpowiednim miejscem był przylądek u ujścia Cape Fear River w Półn. Karolinie. Woda pompowana jest do stawu, w którym w gorące lato zagęszcza się nieco. Bez względu jednak na to woda traktowana jest odpowiednią ilością 10% kwasu siarkowego i wpływa do komór gdzie spotyka się z przeciwrądem chloru pobieranego z jednotonowych cylindrów. Następnie sączy się przez wąskie komory wypełnione włóknem drzewnym i spotyka prąd powietrza. Woda pozbawiona bromu płynie przez syfon do morza. Powietrze niosące brom przechodzi przez sztuczny deszcz i następnie wieże absorpcyjne, gdzie spotyka się z roztworem węgla sodu, tworząc roztwór bromku i bromianu wedle reakcji $3Br_2 + 3CO_2 = 5Br^- + BrO_3^- + 3CO_3^{2-}$. Reakcja ta przebiega całkowicie przy koncentracji używanej praktycznie w fabryce. Silny roztwór bromku i bromianu usuwa się z pierwszej wieży i traktuje się kwasem siarkowym w celu wydzielenia bromu, który się odparowuje parą i kondensuje. Brom reaguje następnie z etylenem otrzymanym z alkoholu etylowego za pośrednictwem katalitycznej reakcji nad kaolinem.

B. K.

O flotacji. A. M. Gaudin w książce *Flotation* (1932) cytuje Herodota *Melpomene*, IV, rozdział 195. Korzystając z uprzejmości lektora języka greckiego Un. Jag. Dr. Jerzego Schnaydra, pozwolę sobie dokładniej zacytować Herodota w dosłownym tłumaczeniu. Czynie to dlatego, że cytat ten istotnie może być dobrym punktem wyjścia dla krótkiego wyjaśnienia podstaw zjawiska flotacji, stosowanego coraz obszerniej do wzbogacania rud i mającego bardzo doniosłe znaczenie ekonomiczne, zresztą nie tylko zagranicą, ale także u nas byłoby pole po temu, gdzie nam nie zbywa na ubogich rudach, wymagających wzbogacania przy pomocy flotacji.

Herodot podaje: „Kartagińczycy powiadają, że w ich kraju (t.zn. Gydzantów, niektóre rękopisy podają „Zygantów”) leży wyspa, które się nazywa Kyranin, (prawdopodobnie dziś Kerkena, u wejścia do malej Syrty) dostępna (pieszo) z lądu... Na niej znajduje się jezioro, z którego miejscowe dziewczęta przy pomocy piór ptasich, posmarowanych smołą (żywicą), wydobywają z mułu ziarenka złota. Nie wiem, czy to jest prawda, ale piszę, co opowiadają”. Wprawdzie, gdybyśmy rzucili okiem na jakiś zakład flotacyjny, nie zobaczylibyśmy wcale piórek ptasich, tylko potężne mieszadła, nie zobaczylibyśmy smoły, ale pewne frakcje terpentyny, ale i czasem niektóre frakcje smoły, zobaczylibyśmy „muł” niosący drogocenny składnik — rozproszony w kotle muł drgający wznoszącą się pianą, która wynosi drogocenny składnik pozostawiając na dnie złożo obciążające składnik cenny. Zobaczylibyśmy jeszcze jedną „fazę”, o której Herodot nie wspomina, a mianowicie powietrze wtłaczane w rzadki muł i wynoszące w postaci piany cenny składnik, zabierany natychmiast przez mechaniczne łopaty — zbierany jak śmietana z garnka.

Teraz możemy przystąpić do suchego bardziej, ale ściślejzego ujęcia zagadnienia. Wnoszenie ton cennego materiału z małowartościowej mieszaniny odbywa się dzięki działaniu skromnych sił powierzchniowych napięcia powierzchniowego i napięcia elektrycznego na granicach faz następujących w procesie flotacji. Zmianom napięć powierzchniowych i elektrycznych towarzyszą adsorpcje powierzchniowe, a nierzadko reakcje chemiczne. W celu systematycznego ujęcia zjawiska rozważmy przedewszystkiem jakiś przykład flotacji, a następnie fazy występujące w procesie, zjawiska adsorpcji, oraz zmiany napięć powierzchniowych i elektrycznych.

Przykład flotacji, który zacytuję z dzieła Gaudina praktykowany jest w towarzystwie Utah Copper Company. Są to największe zakłady flotacyjne świata ...dwa oddziały tych zakładów flotują po 35000 ton surowej rudy dziennie. Mogą się też chwalić tem, że flotują z dobrym zarobkiem bardzo nisko procentową rudę. Surowiec składa się z więcej lub mniej zwietrzałego granitu, w którym tkwią ziarna siarczków. Jeśli uporządkować minerały w szeregu wedle ich zawartości, otrzyma się następujący spis: piryt, chalkopiryt, kowelit, bornit. Złożo składa się głównie z minerałów spokrewnionych z ortoklazem, oraz produktami ich zwietrzenia jak serycyt i minerały zawierające magnez i żelazo. Siarczki rozdzielone są delikatnie i pomieszane, oraz są silnie związane z złożem, co wymaga bardzo silnego mielenia. Zmieloną rudę miesza się z wodą w stosunku mniej więcej 1 do 4. Do mieszaniny dodaje się ksantogenianu potasu w ilości 70 g na tonę surowca (rudy), następnie dodaje się około 50 g kwasu krezyłowego na tonę surowca, i z względu na obecność pirytu nieco cyjanku (około 30 g/t). Ten ostatni odczynnik ma za zadanie przeszkodzić wypływowi pirytu na powierzchnię zbiornika. Dodatek mleka wapiennego alkalizuje wodę zawierającą surowiec do pH 8,6 lub 9,0. Sporządzony taką mieszaniną zawierającą zatem minimalne ilości substancji organicznych, wpuszcza się powietrze do mieszaniny wśród energicznego działania mechanicznych mieszadeł. Powietrze rozbite na drobne kropelki jest ośrodkiem wokół którego zbierają się myśli reguły W. Gibbsa te substancje, które obniżają napięcie powierzchniowe. Z wymienionych substancji kwasy krezyłowe są tymi substancjami. Drugi składnik organiczny

gromadzi się na powierzchni przewodzących elektryczność siarczków, tworząc tam warstwę adsorbowaną natury organicznej. Powodem adsorpcji jest zdolność zmiany napięcia elektrycznego na granicy faz przewodników, w myśl rozszerzonej reguły W. Gibbsa. Tak rozpuszczalność ksantogenianu ciężkich metali (miedzi w tym wypadku) w kwasach krzeglowych, jak siły elektrostatyczne na granicy faz kroplek powietrza i okruchu siarczku powodują przylepienie się bańki powietrza do siarczku, a w następstwie tego wzniesienie minerału na powierzchnię. Jest bowiem rzeczą interesującą i zasadniczą, że zależnie od powierzchni ciała zawieszonego w wodzie adsorbowane bywają na tych powierzchniach rozmaite substancje. Tak np. ksantogenian nie bywa adsorbowany na powierzchni dielektryka, jakim jest bańka powietrzna w wodzie, natomiast adsorbowany jest na powierzchni każdego przewodnika zanurzonego w wodzie; a wskaźnikiem i wyrazem tej adsorpcji jest zmiana napięcia elektrycznego zachodząca w czasie adsorpcji. Wprost przeciwnie ma się rzecz z adsorpcją kwasów krzeglowych. Zmniejszają one napięcie powierzchniowe i elektryczne na granicy faz woda — powietrze. Stąd też zgodnie z rozszerzoną zasadą W. Gibbsa adsorbowane są na tej granicy faz, nie ulegają zaś adsorpcji na minerałach przewodzących elektryczność i nie zmieniają w sposób wybitny napięcia elektrycznego na przewodnikach elektrycznych, jakimi są siarczki wielu metali. Piana wzniesiona przez bańki powietrza zawiera główną, prawie całkowitą ilość siarczków miedzi. Dla orientacji podam skład surowca przed flotacją i skład koncentratu otrzymanego przez flotację. Surowiec poddawany flotacji w Utah Copper Co zawiera zaledwie 0,98% Cu, oraz 2,5% Fe. Koncentrat zaś zawiera 32% Cu oraz 30% Fe. Zatem koncentrat jest bogatszy w miedź aniżeli żelazo, podczas gdy surowiec jest znacznie bogatszy w żelazo niż miedź. Procent miedzi wydobytej z surowca i znajdującej się w koncentracie wynosi 89%. Ilość miedzi pozostającej w odpadkach różna jest 0,1%.

Zastosowanie flotacji do celów praktycznych ma bardzo doniosłe znaczenie ekonomiczne. Do przeróbki hutniczej nadają się tylko rudy zawierające kilkadziesiąt % metalu (za wyjątkiem metali szlachetnych). Tymczasem większość rud jest uboga w pożądany metal. Dawniej odrzucano takie rudy, obecnie zaś są one bardzo cenne, gdyż cena takiego surowca jest niska, a dzięki zastosowaniu flotacji można otrzymać z taniego surowca, bardzo dobry koncentrat, pozbawiony częściowo obciążen szkodliwych, nadający się doskonale do normalnej przeróbki hutniczej.

U nas w Polsce istnieje tylko jeden zakład flotacji, a mianowicie w firmie Giesche Sp. Akc. na Śląsku. W zakładzie tym wzbogaca się ubogie w cynk rudy z doskonałym skutkiem i otrzymuje bardzo zbliżone do teoretycznych wydajności maksymalnie możliwych. Poza tym w Polsce były czynione próby nad flotacją niedawno odkrytych rud manganowych. W czasie prób okazało się, że myśl polska zdolna jest do wielkich wysiłków i jest w stanie rozwiązać ten trudny w tym szczególnie wypadku problem przy pomocy odczynników, których nasz kraj dostarcza.

Flotacja rud tlenkowych, fosforanowych i węglanowych przedstawia zupełnie osobny problem fizykochemiczny. Warunki są tu odmienne. Przeważna część tlenków nieprzewodzi elektryczności, albo też przewodzi źle elektryczność. Są one natomiast bardziej dostępne dla działania chemicznego.

go. To też w tych wypadkach korzysta się z zdolności reagowania z niektórymi odczynnikami chemicznymi, zdolnymi równocześnie do wytwarzania piany. Wymienić trzeba wyższe kwasy organiczne, jako substancje tworzące trudno w wodzie rozpuszczalne związki z metalami ciężkimi. Związki te są jednak rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, a tem samem ulegają doskonałemu zwilżaniu przez nadmiar kwasów organicznych. Koniecznym warunkiem powodzenia jest tu wedle dotychczasowych badań (patent B. Kamieński, S. Pilat, inż. Sereda, dr. K. Karczewski) zdaniem autora zastosowanie takiej substancji organicznej, która jest trudno rozpuszczalna w wodzie, która daje nierozpuszczalne względnie bardzo trudno rozpuszczalne połączenia chemiczne z jednym z składników choćby nawet zanieczyszczeń zawartych w materiale podawanym flotacji. Wreszcie związek wytworzony winien rozpuszczać się w nadmiarze odczynnika organicznego lub ciał organicznych.

Typowym przykładem takich flotacji jest flotacja węglanów lub wodorotlenków miedzi przy pomocy kwasów olejowych, albo kwasów naftenowych (wspomniany patent, którym zainteresowała się od kilku lat niemiecka firma Cesag).

Tak warunki zmiany potencjału elektrycznego, jak rozpuszczalność zależy jednak w wysokim stopniu od koncentracji jonów wodorowych. Tak np. w czasie flotacji pirytów pożądany jest kwaśny odczyn ośrodka wodnego. Flotacji pirytu można dokonać prostymi środkami używając ksantogenianu potasu jako adsorbowanego na pirycie kolektora i terpenów (*pine oil*), jako środka pieniącego wznoszącego piryt. W czasie adsorpcji ksantogenianu na okrucach pirytu spada potencjał elektryczny elektrody pirytowej zanurzonej w roztworze ksantogenianu. Jest to właśnie dowodem adsorpcji ksantogenianu. Adsorpcja ta przebiega jednak dużo energiczniej w ośrodku kwaśnym niż zasadowym. Innymi słowy ksantogenian potasu traci stopniowo swą moc „zbierania”, traci swe własności jako kolektor w miarę przyrostu pH roztworu. Poza tym odbywają się inne procesy na powierzchni pirytu wskutek energicznego doprowadzenia dużych ilości powietrza, a mianowicie utlenienie. Podczas gdy utlenienie w roztworach kwaśnych nie zmienia powierzchni pirytu, gdyż powstające tlenki rozpuszczają się w ośrodku kwaśnym, w roztworze bardzo słabo kwaśnym ulega wytworzony na powierzchni wodorotlenek koagulacji. Stąd też gwałtowny spadek wydajności flotacji pirytu i markazytu około pH 5 do 6 (w pracy ogłoszonej w rocznikach chemii 1936 r.) wyjaśniono to szczegółowo w odniesieniu do markazytu).

Jeśli chodzi o flotację miedzi przy pomocy kwasów naftenowych zaznaczyć należy, że w roztworach silnie kwaśnych tlenek miedzi nie rozpuszcza się w nadmiarze kwasów naftenowych: stąd można przewidzieć, że w roztworach silnie kwaśnych kwasy naftenowe tracą swe cenne własności.

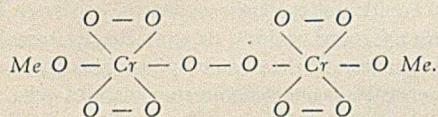
B. K.

Budowa nadchromianów (właściwiej nadtlenochromianów). Nadchromiany powstają, jak wiadomo przez działanie H_2O_2 na kwas chromowy i dalsze zobojętnienie. Wyodrębnione zostały: niebieskie nadchromiany np. $NH_4CrO_5 \cdot H_2O$, $KCrO_5 \cdot H_2O$ (Wiede, Monachjum, 1898) i czerwone, pochodne kwasu H_2CrO_5 np. K_2CrO_5

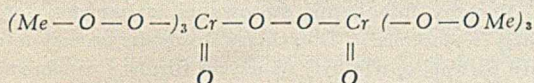
(Riesenfeld, Fryburg w Br., 1908); w tych dopatrywano się chromu siedmiowartościowego.

Obecnie zgodnie z współczesną nauką o wartościowości nadchromiany uważane są za pochodne Cr^{VI} (Schwarz i Giese, Frankfurt n. M., 1932 i 1933) i dwutlenku wodoru, z mostkami nadtlenkowymi $-\text{O}-\text{O}-$.

Mianowicie niebieskie posiadają wzór nie $\text{MeCrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, lecz $\text{MeCrO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (udało się otrzymać bezwodne MeCrO_6), są solami dwuchromowymi i posiadają budowę pięciomostkową:



Czerwone zaś, też dwuchromowe, posiadają budowę siedmiomostkową:



Istnienie mostków nadtlenkowych: $-O-O-$ i ich liczbę można stwierdzić działając na owe nadchromiany nadmanganianem wobec molibdenianu amonu, służącego jako katalizator. Wtedy z nadchromianu wywiązuje się nie tlen lecz H_2O_2 , dający się właśnie mianować kwasem nadmanganowym.

M. K.

„Panphot, — uniwersalny mikroskop. Wypuszczony ostatnio na rynek przez Leitz'a uniwersalny mikroskop pod nazwą *Panphot* jednocy w sobie niemal wszechstronne zastosowanie mikroskopji, jak też makro i mikro-fotografji.

Ogólna charakterystyka przyrządu i ważniejsze jego zastosowania są następujące:

W przeciwieństwie do używanych dotychczas mikroskopów typu Le Chateliera, panfot jest mikroskopem nieodwróconym, z obiektywem skierowanym ku dołowi. Nad tubusem znajduje się kamera fotograficzna z urządzeniem lustrzanem, pozwalającym na obserwację obrazu na matówce. Do właściwej obserwacji przedmiotu, służy boczny tubus mikroskopu. Jest on też przeznaczony, przy mikrofotografii, do nastawienia obrazu przed ostatecznym przesłaniem go na kliszę (przez częściowe wysunięcie bocznego tubusu).

Jako źródło światła — stosownie do potrzeby — służyć może lampa niskowoltowa (6 wolt, 5 amp), lub lampa łukowa.

Odpowiednio do swego przeznaczenia, panfot jest wyposażony w urządzenia optyczne, pozwalające posługiwać się nim jako zwykłym mikroskopem do badań w świetle przechodzącym z polem widzenia jasnym lub ciemnym. Specjalne, łatwo dające się włączać urządzenie, daje oświetlenie górne przedmiotu, pozwalające na obserwację w świetle odbitem (*Ultropak*)

Osobne wyposażenie panelu umożliwia zmianę mikroskopu na dwa rodzaje ultramikroskopów: szczelinowe-

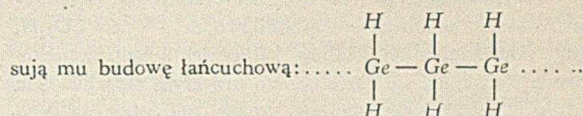
go (oświetlenie boczne) i kardiodowego (oświetlenie ukośne przy ciemnym polu), służących do badań koloidowych.

Obsługa panfotu jest bardzo prosta i wygodna; obrazy daje jasne i wyraźne — dzięki czemu znalazł panfot zastosowanie w Polsce już w kilku pracowniach.

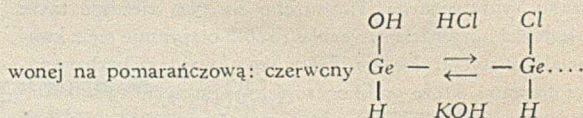
A. K.

O nowym germanowodorze i jego pochodnych.

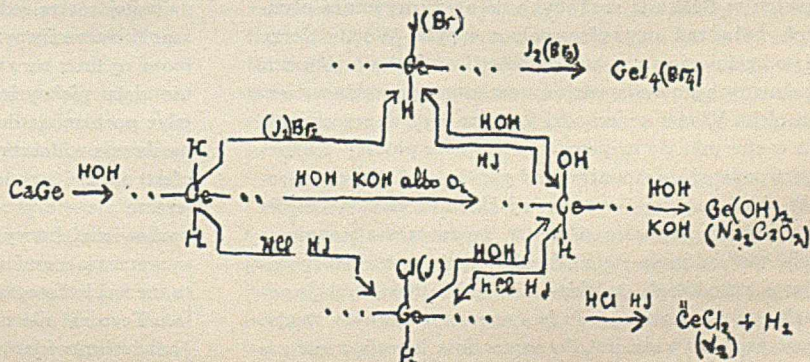
O nowym germanku wapnia CaGe i otrzymanym z niego germanowodorze o wzór $(\text{GeH}_2)_x$ donosi P. Royer i R. Schwarz (Frankfurt n. M. 1933 r.). Germanek wapnia otrzymuje się najlepiej z wodoru wapnia i germanu w temp. 900° : $\text{CaH}_2 + \text{Ge} = \text{CaGe} + \text{H}_2$. Hydroliza kwasami bez dostępu powietrza doprowadza do nienasyconego germanowodoru $(\text{GeH}_2)_x$. Suchy $(\text{GeH}_2)_x$ wybucha w powietrzu. Jest to ciało żółte, bezkształtne. Posiada własności redukujące. Pod wpływem bromu zachodzi reakcja: $\text{GeH}_4 + 6\text{Br} = \text{GeBr}_4 + 2\text{HBr}$. Autorzy przypi-



Ogrzany ostrożnie bez dostępu powietrza rozkłada się: $(GeH_2)_x \rightarrow Ge + GeH_4 + Ge_2H_6 + Ge_3H_8 + \dots + H_2$, przyczem ok. 11% germanu przypada na germanowodory, Reakcja z ługami w kierunku otrzymania germaninu i wodoru: $GeH_4 + 2NaOH = Na_2GeO_2 + 2H_2$ nie przebiega ilościowo, lecz etapami. Atomy wodoru zostają stopniowo zastępowane grupami hydroksylowymi. Powstają czerwone oksypoligermeny tem ciemniejsze, im więcej grup hydroksylowych weszło do związku. Poza tem wydziela się GeH_4 . Oksygermeny traktowane kwasem solnym przechodzą w odpowiednie chlorki. Jednocześnie barwa zmienia się z czer-



po.narańczowy. Chlorki te można również otrzymać wprost z $(GeH_2)_x$ przez hydrolizę kwasem solnym, $(GeH)_x$ ogrzewany z kwasem solnym w atmosferze wodoru ulega rozpadowi i częściowemu uwodornieniu: $(GeH)_x + HCl \rightarrow GeCl_2 + GeH_4 + Ge_2H_6 + Ge_3H_8 + \dots + H_2$, przyczem ok. 16% germanu tworzy nasycone germanowodorysty. Poniższy schemat daje zestawienie opisanych przekształceń.



I. H. K.

Karbonilki. Na skalę przemysłową już otrzymywano karbonilek niklu $Ni(CO)_4$, ażeby z niego przez rozkład termiczny otrzymywać nikiel metaliczny.

W większej ilości jeden z karbonilków żelaza — $Fe(CO)_5$ został otrzymany przypadkowo w czasie wojny (Berlin 1916) przez Mittascha. Jest to ciecz o t. wrz. 103° ; redukuje bardzo energicznie nitrobenzen do aniliny, ketony do alkoholi. Stosowano ją do benzyny przeciwko stukaniu motorów. Otrzymują z niej bardzo drobny tlenek żelazawy.

W latach ostatnich W. Hieber i współpracownicy (Heidelberga 1935) otrzymali cały szereg karbonilków innych metali z ich soli, jak np. $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ i t. d. posilkując się do redukcji reakcją Grignarda.

Działając wodorotlenkiem sodowym na $Fe(CO)_5$ otrzymano żelazocząterokarbonilowodór — $Fe(CO)_4H$ — jest to gaz. Nie jest kwasem, ale daje połączenia addycyjne z pirydyną, fenantroliną i t. d.

Przypuszczają (W. Hieber, Stuttgart 1934), że istnieje również kobaltocząterokarbonilowodór — $Co(CO)_4H$, gdyż pod działaniem alkaliów karbonilek kobaltu zmienia barwę i wydziela się gaz o bardzo przykrym zapachu. Gaz ten nie został wyodrębniony, znane natomiast są jego połączenia z pirydyną i fenantroliną.

W. S.

Zjazd chemików niemieckich odbył się między 7 a 11 lipcem w Monachium. Bardzo wiele czasu poświęcono na tym zjeździe chemii stosowanej. Nie brakło zatem takich tematów, jak otrzymywanie kauczuku. Wiele uwagi poświęcono chemii acetyleny i produktom jego polimeryzacji, nie pomijając sprawy chloroprenu i syntetycznemu kauczukowi, który nosi w Ameryce nazwę *Dupren*. Polimerizacja chloroprenu prowadząca do duprenu odbywa się siedemset razy prędzej niż izoprenu do odnośnego kauczuku syntetycznego. Rozważono na tym zjeździe także własności „organicznego szkła”, które otrzymuje się z kwasu alfa-metylakrylowego. Estrы tego kwasu są bezbarwnymi cieczami, które polimeryzują „w trudnych warunkach” na szkliste ciała stałe o dużej przezroczystości i małym współczynniku rozszerzalności. Dzięki tej ostatniej własności żywi się nadzieję zastosowania „szkła” do celów optycznych. Z sztucznych żywic omówiono własności trolitolu otrzymywanego przez polimeryzację styrenu. Trolitol odznacza się niezwykle cennymi własnościami izolacyjnymi nawet dla prądów wysokiej częstotliwości.

F. Vollette podaje w Bull. Soc. d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, 1936 opis urządzeń francuskich w Béthune służących do otrzymywania płynnych połączeń organicznych z węglem. Wodór tłoczy się pod ciśnieniem 200 atm do baterji wąskich długich rur, napełnianych stale suspenzją sproszkowanego węgla w ciężkim oleju. Wodór przechodzi poprzez rury w przeciwną stronę w stosunku do suspenzji jak gaz przez płóćki. Temperatura podnosi się stopniowo od 350 do 470° . Gazowy produkt składający się z wodoru i lekkich produktów oziębia się zachowując wysokie ciśnienie, dzięki czemu stopniowo około 300° oddziela się ciężki olej, około temperatury pokojowej zaś oddziela się lekkie frakcje. Najlżejszą frakcję oddziela się od gazu przez adsorpcję na aktywnym węglu. Część gazu używana jest do ogrzewania baterji, część zaś miesza się z wodorem. Ciężki olej służy do przygotowania suspenzji. Produkt nietłoty poddawany jest częściowo

dalszemu działaniu wodoru, częściowo zaś poddawany koksowaniu w celu otrzymania gazu wodnego i potem wodoru przez konwersję z parą wodną. Wodór zawierający nawet 50% zanieczyszczeń może być używany w tej metodzie otrzymywania lekkich produktów z węgla. Autor podaje następnie wydajność procesu. Z tony węgla otrzymuje się przeciętnie 660 kg lekkich olejów, które zawierają około 25 do 30 kg fenoli i krezoli. 87,5% tego oleju destyluje poniżej 300° , a 27,5% poniżej 200° . Z ilości 660 kg oleju otrzymuje się około 460 kg benzyny, to jest z 2,2 ton węgla otrzymuje się mniej więcej 1 tonę benzyny. Trzeba na to zużyć 3500 m³ wodoru, na co trzeba 2,2 tony koksu. Na tonę benzyny trzeba wytworzyć parę wodną zużywając 1 tonę węgla, zaś na wytworzenie energii trzeba 2 tony węgla. Innymi słowy dla otrzymania jednej tony benzyny trzeba 7,400 ton węgla.

B. K.

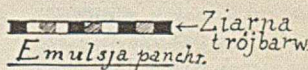
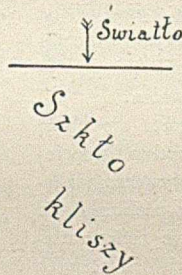
Postępy fotochemii stosowanej w barwnej fotografii (Kodachrome). Dotychczas stosowane procesy fotografii barwnej oparte były na użyciu filtrów i panchromatycznej emulsji. W znanych *autochromach* Lumiera światło padające na kliszę przechodziło przez małe filtry niewidoczne gołym okiem sporządzone z ziaren barwionej skrobi, by następnie paść na światłoczułą warstwę emulsji panchromatycznej. Ponieważ nieznano podówczas substancji nadającej się do dowolnej zmiany czułości emulsji na barwę, musiano stosować prócz tych filtrów zespolonych w całość z emulsją jeszcze filter żółty przed obiektywem, w celu zatrzymania promieni najsilniej działających na kliszę, to jest fioletowych i niebieskich. Po naświetleniu kliszy wywoływano ją i odwracano obraz, otrzymując pozytywy. Barwy, które obserwuje się na tym rodzaju klisz powstają przez addycję kolorów ziarenek filtra, które od początku do końca procesu pozostają w kliszy. Tak np. jeśli fotografować tą metodą firmament, wówczas światło mniej więcej białe firmamentu przechodzi przez wszystkie barwne ziarenka, gdyż składa się z równej miary (dla oka) z wszystkich barw. A zatem emulzja czerniała po wywołaniu pod wszystkimi ziarenkami barwnymi. Przez odwrócenie zaś obrazu wymywa się srebro; kiedy spojrzeć przez taką kliszę po wywołaniu i odwróceniu obrazu zobaczy się światło przechodzące przez wszystkie, rozmaicie zabarwione filtry. Światło to daje w sumie barwę białą. Niestety jednak przechodzi ono przez rozmaite filtry, z których każdy zatrzymuje dwie trzecie części widma widocznego, gdyż przepuszcza z trzech uzupełniających się kolorów jeden tylko. W rezultacie intensywność światła, które przechodzi przez kliszę jest co najwyżej równą jednej trzeciej światła padającego na kliszę. Niektóre firmy stosowały zamiast ziarenek barwionych mozaikę linii barwnych. Jak łatwo zrozumieć klisze takie nie dają pięknych świetlnych efektów jako przezroczysta, gdyż pochłaniają dużo światła. Wreszcie w powiększeniu na ekranie widoczne stają się ziarna lub linie filtrów i psują efekt obrazu zwłaszcza w silnym powiększeniu. Poza tem jeszcze ciemne przedmioty mają barwę neutralnej czerni pozbawionej barwy, gdyż wszystkie ziarenka przysłonięte są warstwą czerni srebra. Dodatnią stroną tych klisz jest to, że każdy fotograf amator może je bez trudności wywołać. Tego zaś nie można powiedzieć o filmie *Kodachrome*. Naświetlanie filmów *Kodachrome* jest natomiast prostsze, gdyż w zasadzie nie używa się tu filtrów, a czas naświetlenia odpowiada zwykłemu.

System *Kodachrome* wychodzi z zupełnie odmiennego optycznego założenia. Podczas gdy w systemie poprzednim dodają się efekty barwne w myśl praw addycji barw, w systemie *Kodachrome* odejmuje się barwy, to znaczy barwy kombinowane powstają przez nakładanie filtrów wytworzonych w kliszy w czasie wywołania kuplującymi wywołaniami barwnymi, które wprowadza się w miejsce koloidalnego srebra. W filmie wywołanym niema zupełnie srebra koloidalnego, które wytwarza się całkowicie po zabarwieniu emulsji. Film jest wskutek tego niezwykle jasny.

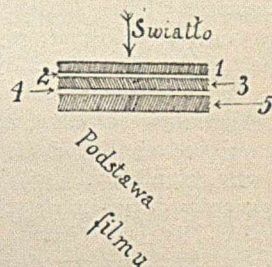
Jak zatem może powstać obraz, jeśli w filmie wywołanym niema wogóle srebra, to jest gdy brak tego składnika, któremu zawdzięczamy widoczność obrazu w emulsji? W systemie *Kodachrome* postępuje się (w przenośni) podobnie jak w malarstwie impresjonistycznym używając jedynie zasadniczych barw do tworzenia obrazu, unikając czerni. Stąd podobnie jak w obrazach impresjonistycznych w przezroczach *Kodachrome* napotykamy nadmiar światła. Dla zrozumienia mechanizmu optycznego i chemicznego porównajmy powiększony schematyczny obraz przekroju kliszy *autochrome* Lumiera i *Kodachrome* Kodaka. W systemie *autochrome* światło przechodzące przez żółty filtr i obiektyw aparatu pada na szklaną płytę (1), przechodzi przez ziarenka barwne (2) i naświetla emulsję panchromatyczną (3). Jeżeli przedmiot fotografowany jest czerwony, światło pochodzące z niego przechodzi przez żółty filtr przed obiektywem umieszczony, następnie przechodzi przez obiektyw, a wreszcie przeszedłszy przez szkło płyty i filtr czerwony pada na emulsję panchromatyczną. Filtr przed obiektywem ma za zadanie zatrzymać nadmiar światła fioletowego i niebieskiego, które działa bardzo silnie, dodajmy za silnie na emulsję fotograficzną. Światło czerwone nie przechodzi jednakże przez filtr zielony, wskutek tego emulsja leżąca pod zielonym ziarenkiem nie zostaje naświetlona. Gdyby teraz wywołać kliszę i utrwalić, wówczas czerni srebra koloidalnego zasłoni ziarenko czerwone na kliszy, natomiast zielone ziarenko nie zostanie zasłonięte. To znaczy przedmiot czerwony jest na fotografii zielony („negatyw” barwny). Wywołanie zatem tego rodzaju nie prowadzi do celu. Można bardzo łatwo zaradzić temu w sposób następujący. Po normalnym wywołaniu wytrawia się srebro koloidalne przy pomocy środków utleniających srebro i rozpuszczających je. Pozostały bromek srebra wystawia się na światło dzienne i wywołuje powtórnie. Otrzymuje się w ten sposób pozytywny wprost na kliszy i równocześnie „pozytywny” barwny.

Znacznie bardziej skomplikowany jest sposób wywołania filmu *Kodachrome*. Dla zrozumienia mechanizmu tego procesu podaję obraz przekroju filmu w powiększeniu 250-krotnym. Światło padające z obiektywu (w zasadzie niezaopatrzonego w filtr) naświetla bardzo ciekłą warstwę emulsji czułą na światło niebieskie. Światło o krótkiej fali (niebieskie) ulega jak wiadomo najsilniejszemu rozproszeniu w ośrodkach koloidalnych takich, jak emulsja i z tego też powodu „chwyta” jest i zatrzymywane przez groną warstwę emulsji. Filmy *Kodachrome* zaś mają nie jedną warstwę, lecz trzy warstwy światłoczułe przedzielone warstewkami żelatyny. W sumie, grubość tych warstw jest niewiele większą, niż warstwa zwyczajnej emulsji. Górna warstwa (1) czuła jest na światło niebieskie; do następnej warstwy dochodzi światło poprzez wspomnianą warstwę żelatyny (2). Ponieważ środkowa warstwa (3) czuła jest na

światło zielone, tworzy się w niej obraz złożony z tych elementów przedmiotu fotografowanego, które są zielone. Wreszcie światło o najdłuższej fali dochodzi poprzez następną warstwę żelatyny (4) do ostatniej warstwy emulsji czułej na barwę czerwoną (5). Moim zdaniem „selektywne” uczulenie w znacznej mierze zawdzięcza firma doskonałemu stosowaniu chemii fizycznej. Wiadomo, że, jak to zresztą wspominałem, najsilniejszemu rozproszeniu w ośrodkach koloidalnych ulega światło o krótkiej fali. Stąd też pierwsza warstwa emulsji zatrzymuje z natury rzeczy właśnie to światło przepuszczając światło o dłuższej fali do warstw następnych. Stąd w rekonstrukcji filmu *Kodachrome* należałoby się posłużyć, moim zdaniem, zwykłą i małą czułą emulsją w górnej warstwie, gdyż jest ona bardzo czuła na światło niebieskie i fioletowe, natomiast prawie zupełnie nieczuła na światło zielone, żółte, pomarańczowe i czerwone. Zupełnie inaczej przedstawi się rzecz w środkowej warstwie. Użycie filtra żelatynowego pomiędzy pierwszą warstwą a drugą warstwą jest niemożliwe z tego powodu że filtr zielony zatrzymuje światło czerwone, przypuszczam więc, że radzi się tu inaczej. Niebieskie światło zostało już pochłonięte, „kwantowo” zużyte na wyświetlenie halogenków srebra w pierwszej warstwie. Reszta zaś światła krótkofalowego uległa rozproszeniu w ośrodku koloidalnym w myśl



Rycina 1.



Rycina 2.

praw fizyki o rozpraszaniu światła w zależności od długości fali. Fala dłuższa jednak (zielona) przechodzi przez tę warstwę i jeśli tylko napotka na warstwę bardzo czułą na światło zielone, pozostawi w tej warstwie ślad w postaci naświetlonej emulsji przy pomocy światła zielonego. Wyraźmy się w ten sposób: zielona składowa obrazu została zaznaczona w środkowej emulsji. Druga warstwa żelatyny może już być nawet zabarwiona, gdyż tylko czerwone światło ma przejść przez żelatynę, by dojść do ostatniej warstwy emulsji uczulonej na światło czerwone. Czerwona składowa część obrazu notowana jest na dolnej warstwie emulsji.

Cóżby się stało, gdyby wywołać i utrwalić taki film? Otrzymalibyśmy zupełnie zwyczajny negatyw panchromatyczny wcale niebarwny. W dalszym postępowaniu leży główna, najzwyklejsza i najbardziej trudna część postępowania, którą laboratorium naukowe firmy *Kodak* musiało pokonać. W celu otrzymania barwnego obrazu należałoby wytrawić srebro w wszystkich warstwach, a następnie zastąpić pozostały bromek srebra w górnej warstwie substancją niebieską, bromek srebra w warstwie środkowej zastą-

pić ciałem zielonym, w dolnej zaś zastąpić bromek srebra np. fuksyną. Firma Kodak w istocie rzeczy w ten sposób postępuje. Małe tylko zmiany wprowadzono w postępowaniu, które jest następujące. W rzeczywistości wywołuje się w zakładach Kodak ujemne kolory w warstwach. A więc w górnej warstwie minus błękit, to jest żółcień, w środkowej minus — zieleni, to znaczy fuksynę i minus — czerwień fuksyny to jest błękitną zieleni w dolnej warstwie. Wywołanie tych barw oparte jest na dożyć „starych” badaniach Fischera (1912). Istnieją pewne substancje, które wedle dzisiejszego stanu elektrochemii zwiemy systemami oksydacyjno-redukcyjnymi, o tak zwanym typie odwracalnym. Odnaczają się one zdolnością zmiany barwy w zależności od stanu utlenienia w jakim się znajdują. W chemii organicznej zwą się bezbarwne (dla oka) odmiany leukozwiązkami. W stanie bezbarwnym są one silnymi środkami redukującymi, a zatem mają zdolność wywoływania naświetlonych klisz. W czasie wywoływania barwią one kliszę w miejscu tem, które było naświetlone, ulegają bowiem utlenieniu przy pomocy naświetlonego halogenku srebra.

Na podstawie tego co podano można już odtworzyć „historję” wywołania barw na filmie w wszystkich trzech warstwach, ale niestety nie można odtworzyć praktycznych szczegółów postępowania. Trudno np. określić koncentrację, temperaturę kąpieli wywołującej i czas wywoływania poszczególnych barw. Czas wywoływania odgrywa w postępowaniu niepoślednią rolę, gdyż cały prawie proces wywoływania zależy od szybkości dyfuzji wywoływacza.

Po normalnem wywołaniu filmu odwraca się obraz w wszystkich warstwach przez wytrawienie srebra. Naświetla się pozostały bromek i wywołuje wywoływaczem barwiącym wszystkie warstwy na kolor zielono-niebieski. Po wysuszeniu otrzymuje się pozytyw w barwie zielono-niebieskiej. Następnie wytrawia się barwnik z dwóch górnych warstw, działając przez odpowiedni czas i w odpowiedniej temperaturze i koncentracji, pozostawiając natomiast substancję barwiącą w dolnej warstwie. Środek utleniający nie tylko wytrawia ciało barwne, ale z powrotem tworzy w dwóch górnych warstwach halogenek srebra. Halogenek utworzony na nowo naświetla się i wywołuje wywoływaczem dającym kolor fuksyny. Po wysuszeniu wytrawia się substancję barwiącą i utlenia srebro koloidalne tylko w górnej warstwie. Wreszcie ostatnie wywołanie w kolorze żółtym uzupełnia obraz. W każdej jednak warstwie znajduje się jeszcze srebro koloidalne zaciemniające obraz. Przez wytrawienie tegoż otrzymuje się obraz barwny powstający przez subtrakcję optyczną trzech barwnych obrazów w kolorze niebieskim, żółtym i czerwonym.

Efekt jaki daje barwna fotografia *Kodachrome* jest bardzo silny spowodu wielkiej jasności obrazu i trzeba przyznać, że laboratorium naukowe *Kodaka* zastosowało najnowsze zdobycze chemii fizycznej, a zwłaszcza wykazuje doskonałą znajomość systemów oksydacyjnych i redukcyjnych w czasie wywołania, gdzie stosuje się środki utleniające i redukujące w najdelikatniejszych ich właściwościach z niebywałą precyzją. Interesującym jest, że te systemy oksydacyjno-redukcyjne odgrywają równocześnie ogromną rolę w nowoczesnej biochemii i badania z tej dziedziny narastają z coraz większą szybkością.

B. K.

Pierwiastki o ciężarze większym niż ostatni pierwiastek układu perjodycznego, uran. Nowoczesny

rozwój nauki o budowie materji i radioaktywności jest tak ważny i ogromny, że z biegiem czasu poświęci się tej dziedzinie nieco więcej miejsca w *Kronice Chemicznej*. Na razie jednak pozwolę sobie zwrócić uwagę na pewien punkt rozwoju charakteryzujący zmiany poglądów na układ perjodyczny. Wskutek odkryć Fermiego układ perjodyczny rośnie, pojawiają się nowe pierwiastki cięższe niż ostatni uran. Wprawdzie Grosse i Agruss poddali w wątpliwość odkrycia Fermiego przypuszczając, że odkryty przez Fermiego pierwiastek cięższy niż uran nie jest niczem innem jak izotopem protaktynu, ale na wiosnę bieżącego roku profesor Otto Hahn, Luiza Meitner i F. Strassmann znaleźli dobre potwierdzenie dla zapatrywania Fermiego. Podali oni dobrą metodę chemiczną rozdzielania produktów bombardowania uranu od znanych pierwiastków i metodę rozdzielania nowych pierwiastków, cięższych niż uran. Bombardując uran neutronami otrzymał Fermi dwa nowe pierwiastki o czasach rozpadu połowicznego 13 min i 90 do 100 min.

Wedle późniejszych doświadczeń wspomnianych autorów tak zwany 13 minutowy i 100 minutowy transurany pierwiastek strąca się z roztworów bardzo kwaśnych siarkowodorem, jeżeli te roztwory zawierają platynę albo ren jako sztucznie dodane pierwiastki. Osad zatem nabiera radioaktywności, czyli pierwiastki nowe są podobne w własnościach analitycznych do platyny względnie renu. Pierwiastki zaś o numerze 90 do 92 zostają w roztworze. Pierwiastki cięższe niż uran nie strącają się, natomiast tak jak protaktynium fosforanem cyrkonu. Stąd wyprowadzają autorzy wniosek, że te pierwiastki są „transuranowymi”. Nie są one izotopami uranu, gdyż mogą być oddzielone przy pomocy wodorotlenku sodu. Już z tych krótkich danych można wnioskować, jak ważną rolę odgrywa chemia analityczna w badaniu sztucznych pierwiastków radioaktywnych otrzymanych przez działanie neutronów na znane pierwiastki. Systematyczne badania czasu połowicznego rozkładu wykazały, że poprzednie badania (Fermiego) nie zostały wykonane dosyć dokładnie. Produkt 100 minutowy składa się wedle nowszych badań z mieszaniny homologów grupy platyny (Numery 94 do 96). Naogół odkryto sześć pierwiastków promieniotwórczych pozauranowych o bardzo różnych czasach połowicznego rozkładu. Autorzy zajmują się też mechanizmem reakcji powstawania rozmaitych pierwiastków pod wpływem bombardowania neutronami. Neutrony otrzymywano jak zwykle mieszając preparaty radowe z preparatami berylu. W tych warunkach wydzielają się obficie neutrony. W niektórych wypadkach jest rzeczą pożądaną posiadać do dyspozycji neutrony o rozmaitych szybkościach. W tych wypadkach otacza się mieszaninę preparatów związkami zawierającymi dużo wodoru np. wodą lub parafiną. Neutrony szybkie ulegają ugięciu na atomach wodoru i zmieniają szybkość. Jak widać z warunków technicznych doświadczenia, ostatecznem źródłem sztucznych pierwiastków promieniotwórczych w tych warunkach są naturalne pierwiastki promieniotwórcze, t.j. w tym wypadku rad. Można jednak otrzymać nowe pierwiastki promieniotwórcze na innej, bardziej „sztucznej” drodze posługując się wysokimi napięciami i protonami lub deutronami. Nie chciałbym jednak narazie wykraczać poza ramy zamierzone.

B. K.

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

WARSZAWA, DNIA 1 LISTOPADA 1936 R.

ROKOWANIA HANDLOWE

Zbliżający się koniec roku pozwala na zestawienie prowizorycznego bilansu naszej polityki traktatowej. W bilansie tym na pierwszym miejscu postawić należy zawarcie porozumienia handlowego polsko-francuskiego w lipcu oraz porozumienia polsko-włoskiego we wrześniu rb.

O porozumieniu polsko-francuskim pisaliśmy obszerniej w N-rze 15 „Wiadomości”; obecnie dodać należy że charakter prowizoryczny tego porozumienia zdaje się ustępować pewnym cechom trwałości. Podjęcie dalszych rokowań, mających na celu wyrównanie całokształtu stosunków gospodarczych polsko-francuskich, poprzedzone zostało wizytą przemysłowców polskich we Francji, którzy udali się tam na zaproszenie Ministra Przemysłu i Handlu p. Bastida, celem omówienia warunków ożywienia wymiany towarowej pomiędzy obu krajami, ze szczególnym uwzględnieniem interesów eksportu polskiego. Należy przypuszczać, że zarówno rezultaty tej wizyty, jak tendencje zliberalizowania warunków importu do Francji przyniosą owoce w postaci ułatwienia naszego wywozu, zasadniczo jednakże przyjąć można że ramy naszych obrotów towarowych z Francją nakreślone zostały w układzie z dn. 18 lipca.

Kompleks układów polsko-włoskich miał za zadanie z jednej strony przywrócić obrotom między dwoma krajami ich rozmiary z okresu poprzedzającego sankcje, następnie zaś przygotować obroty te do zmienionych, zarówno po stronie polskiej jak i włoskiej, warunków dewizowych.

Zawarty został 13 września rb. układ, na mocy którego obroty polsko-włoskie poddane zostały clearingowi, którego technikę w Polsce objęło Polskie Towarzystwo Handlu Kompensacyjnego. Dodać należy, że, o ile dewaluacja franka francuskiego stawia pod znakiem zapytania niektóre pozycje obrotów z Francją, o tyle dewaluacja lira, nie będąca niczym innym jak usankcjonowaniem kursu gospodarczego tej wa-

luty, raczej upraszcza, niż utrudnia wymianę polsko-włoską.

W następnej kolejności wymienić należy rokowania z Danią, Rumunią, Austrią, Holandią i Belgią, które zakończone zostały zawarciem układów, oraz niezakończone jeszcze rozmowy ze Szwajcarią.

Jak wiadomo z Danią od dłuższego czasu już trwał stan beztraktatowy w zakresie układów kontyngentowych — zakończony w sierpniu podpisaniem nowego układu, niewprowadzającego istotniejszych zmian do dawnych stosunków.

Z Rumunią podpisany został w dniu 22 października układ regulujący obroty towarowe na okres roczny i wprowadzający prowizorium w zakresie stosunków płatniczych. Należy sądzić, że układ ten pozwoli na wzmożenie eksportu naszego do tego kraju, całkowicie niemal zahamowanego od chwili wypowiedzenia w grudniu roku ubiegłego umowy z r. 1934.

Układ austriacki zawarty w lipcu, obok korektyw w zakresie obrotu towarowego, wprowadził system clearingowania wzajemnych pretensji towarowych i pieniężnych, tworząc w ten sposób warunki do gładkiego przebiegu wymiany między obu krajami.

Wreszcie układy belgijskie i holenderskie, zawarte jeszcze z początkiem roku, stanowią typ układów celnych i kontyngentowych, realizujących obustronnie zaktualizowane postulaty.

W dniu 2 kwietnia zawarty został układ kontyngentowy i clearingowy z Turcją, pozwalający wreszcie na rozpoczęcie wymiany handlowej z tym krajem.

Na zakończenie przypomnieć należy odnowienie normalnych układów z Estonią, Finlandią, Grecją, Norwegią, Szwecją i Z. S. R. R.

Otwarta nareszcie powstaje sprawa rewizji naszych zeszłorocznych układów z Niemcami, których funkcjonowanie zresztą nie budzi poważniejszych zastrzeżeń.

FUNDACJA IM. INŻ. F. WISLIŃSKIEGO

Prezes Zarządu Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu Inż. Feliks Wiślicki, z okazji 40-lecia swej pracy zawodowej, powołał do życia Fundację swego imienia, o kapitale trzysetu tysięcy złotych. Celem Fundacji jest stworzenie podniety do prac naukowych we wszystkich dziedzinach chemii, a w szczególności w dziedzinie chemii koloidów i technologii włókna sztucznego.

Komitet Fundacji, w skład którego wchodzi kilkunastu przedstawicieli chemii teoretycznej i organizacji przemysłowych, rozporządza w roku bieżącym niewydatkowaną jeszcze sumą około 26 tysięcy złotych, stanowiącą dochód z ofiarowanego Fundacji majątku.

Dochód ten Komitet może wydatkować na subsydiowanie prac naukowych, na wydanie drukiem już wykonanych prac, oraz na stypendia dla osób, przygotowujących się do zawodowej pracy naukowej lub technicznej. *Zainteresowane osoby i instytucje mogą zgłaszać odpowiednie propozycje listownie, do dnia 20-go listopada r. b. pod adresem Komitetu Fundacji: Warszawa, Wilcza 9A.*

NOWE DZIAŁY PRODUKCJI

Ostatnie miesiące były okresem silnego rozwoju krajowej produkcji odczynników chemicznych oraz różnych preparatów do celów laboratoryjnych, farmaceutycznych i naukowych. Powstał szereg przedsiębiorstw bądź wytwarzających wspomniane odczynniki i preparaty, bądź oczyszczających i rafinujących sprowadzane z zagranicy produkty.

Należąca do Związku Sp. Akc. „Laokoon” (Lwów, Kąpielna 6) przesłała nam cennik licznego zespołu odczynników i preparatów laboratoryjnych.

Firma Adolf Pfützner i Synowie (Lwów, Słowackiego 4) wyrabia szereg odczynników „Normalfix”, służących do sporządzania roztworów mianowanych.

NOWE WYDAWNICTWA

Izba Przemysłowo-Handlowa w Warszawie przystąpiła do wydawania biuletynu „Gospodarczej Służby Informacyjnej”. Wydawnictwo to ma na celu zapełnienie istniejących luk w obsłudze informacyjnej kierowników warsztatów pracy i zrzeszeń gospodarczych co do wszelkich przepisów, dotyczących obrotów handlowych z zagranicą (reglamentacji przywozu, handlu kompensacyjnego, transakcji wiązanych, eksportu, cel i procedury celnej), handlu wewnętrznego i administracji przemysłowej, podatków, ubezpieczeń społecznych i ochrony pracy, jak również zmian w taryfach kolejowych, pocztowych, traktach morskich i opłatach ekspedycyjnych.

Poza ustawami i rozporządzeniami, publikowanymi w Dzienniku Ustaw i Monitorze Polskim, a komentowanymi w poważnych czasopiśmie fachowych, istnieje znaczna ilość nowych instrukcji, okólników, wskazówek i orzeczeń władz, które najczęściej uchodzą uwagi zainte-

resowanych, nawet prenumerujących dzienniki urzędowe ministerstw.

Zadaniem Gospodarczej Służby Informacyjnej, powołanej do życia w myśl życzeń, wielokrotnie wypowiedzianych przez przedsiębiorstwa, jest sprawne i szybkie zbieranie u źródeł *wszystkich*, nadających się do rozpowszechniania informacji o przepisach, interesujących sfery gospodarcze.

INFORMACJE EKSPORTOWE

Zanotowane zostały następujące zmiany przepisów celnych i reglamentacyjnych (NNr. 29 i 30 „Informatora Eksportowego”).

Cypr. Opublikowanie nowej taryfy celnej.

Czechosłowacja. Skontyngentowanie przywozu glejty ołowianej.

Holandia. Przedłużenie okresu skontyngentowania przywozu superfosfatów.

Zwracamy uwagę na następujące raporty opublikowane w „Informatorze Eksportowym”: zarządzenia wykonawcze po wejściu w życie traktatu z Polską w *Kanadzie*, stawki transportowe z Gdyni do portów zatoki meksykańskiej (Nr. 29 „Informatora”), warunki zbytu *makuchoń w Szwajcarii* (Nr. 30 „Informatora”).

Do związku zgłosiły się następujące firmy zagraniczne, poszukujące przedstawicielstwa i sprzedaży produktów chemicznych polskich: Société des Produits pour l'Industrie et l'Agriculture, Paris V-e 23 rue du Renard (sprzedaż we Francji).

Miguel Kosiński, Rio de Janeiro, Caixa Postal 3258 (sprzedaż w Brazylii).

KRONIKA

Na dzień 12 listopada rb. na godzinę 18 min. 15 zwołane zostało posiedzenie plenarne Sekcji Eksportowej Związku. Do wzięcia udziału w posiedzeniu tem za pośrednictwem przedstawicieli zaproszone zostały wszystkie przedsiębiorstwa należące do Związku.

Porządek obrad obejmuje:

1) Referat p. Henryka Taubenfelda p. o. dyrektora Rady Handlu Zagranicznego, na temat zmian w naszym handlu zagranicznym wywołanych dewaluacją 5-ciu walut.

2) Sprawozdanie z położenia wywozu produktów chemicznych i przegląd środków aktywizacji eksportu.

3) Wnioski członków.

Ze względu na znaczenie poruszanych tematów i przewidywany liczny udział zaproszonych gości — zrzeszone przedsiębiorstwa proszone są o delegowanie przedstawicieli swych na posiedzenie.

Przed posiedzeniem Sekcji odbędzie się posiedzenie Zarządu Związku.

Dnia 15 października b. r. odbyło się rozszerzone posiedzenie Sekcji Komunikacyjnej Związku z udziałem delegata Izby Przemysłowo-Handlowej w Warszawie oraz przedstawicieli zainteresowanych fabryk chemicznych.

Posiedzenie poświęcone zostało przedyskutowaniu zagadnienia wyrównania taryf kolejowych na nasiona i oleje egzotyczne oraz rozpatrzeniu sprawy taryf eksportowych na wypołki pirytowe.

Zebrani stanowczo wypowiedzieli się przeciwko projektowi zniesienia taryfy specjalnej GM-22 na eksport wypołków przez granice lądowe, wskazując na liczne momenty przemawiające za utrzymaniem tej taryfy, — co znalazło swój wyraz w szeroko umotywowanej opinii Związku, przesłanej pod adresem Ministerstwa Komunikacji i Izby Przemysłowo-Handlowej.

Dnia 20 października b. r. odbyło się przy licznych współudziale przedstawicieli fabryk chemicznych posiedzenie Sekcji Pracy Związku, na którym, po wysłuchaniu sprawozdania z przebiegu zebrania Komisji Pracy w Centralnym Związku Przemysłu Polskiego, zapoznano się z bieżącym stanem i zagadnieniami spraw robotniczych.

Rozważeniu poddano również sprawę akcji pomocy zimowej dla bezrobotnych, opierając się na rozesłanej przez Związek odezwie, wzywającej zrzeszone fabryki do natychmiastowej i najszerszej pomocy w formie pieniężnej i ofiarach w naturze.

Dnia 21 października r. b. odbyło się na terenie Ministerstwa Komunikacji kolejne posiedzenie stałej Komisji dla spraw przewozowych.

Komisja, po wysłuchaniu sprawozdania o przewozach dokonanych we wrześniu b. r., zatwierdziła plan przewozów na okres 1 — 30 listopada 1936 r. oraz rozpatrzyła szereg zgłoszonych wniosków w zakresie usprawnienia ruchu towarowego i osobowego P. K. P.

Dn. 23 października do wiernych rąk Związku zostało złożone drugie „pismo zapieczętowane”. Mianowicie p. Dr. Anastazy Boryniec złożył pismo p. t. „Sposób otrzymywania nasyconych roztworów siarczynu wzgl. dwusiarczynu sodu lub potasu z soli glauberskiej lub siarczanu potasu”.

Pismo to zostało zarejestrowane pod Nr. 2 pism zapieczętowanych, składanych w Związku Przemysłu Chemicznego.

Komitet Organizacyjny Działu Polskiego na Międzynarodowej Wystawie w Brukseli w r. 1935 donosi, iż zostały z tytułu uczestnictwa w kolektywnej ekspozycji działu polskiego na Wystawie, przyznane Dyplomy i medale pamiątkowe Związkowi Przemysłu Chemicznego Rz. P., oraz firmom:

Zjednoczone Fabryki Związków Azotowych, w Mościcach i w Chorzowie,

Sp. Akc. „Polchem”, Toruń,

Tomaszowskiej Fabryce Sztucznego Jedwabiu, Warszawa.

Dnia 5 listopada (czwartek) r. b. o godz. 18-ej w Audytorium Chemicznym Politechniki Warszawskiej (Polna 3) odbędzie się odczyt prof.

Dr. Tadeusza Urbańskiego p. t. „Sprawozdanie z kongresu inżynierii chemicznej w Londynie:

Treść odczytu:

1) Przebieg kongresu.

2) Wystawa Brytyjska aparatury chemicznej.

3) Podstawowe zagadnienia inżynierii i technologii chemicznej w świetle kongresu.

4) Inżynieria chemiczna jako przedmiot nauki w wyższych uczelniach St. Zjedn. Am. Półn., Niemczech i W. Brytanii.

5) Organizacja chemicznych instytucji badawczych w W. Brytanii, St. Zjedn. Am. Półn., ZSRR i Japonii.

Odczyt zorganizowany jest staraniem Sekcji Przemysłowej Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Towarzystwa Wojskowo-Technicznego.

NOWE ROZPORZĄDZENIA

W Dz. Ust. R. P. Nr. 81 z dn. 26 października 1936 ukazało się pod poz. 560 rozporządzenie Ministra Skarbu z dnia 19 września 1936 r. w porozumieniu z Ministrem Przemysłu i Handlu oraz Rolnictwa i Reform Rolnych o zniżkach celnych.

Spośród artykułów wytwarzanych przez przemysł chemiczny — następujące opłacają przy przywozie cło zniżone:

z poz. 576 — tkaniny, oprócz osobno wymienionych z jedwabiu sztucznego: jedno- lub wielobarwne o szerokości najwyżej 58 cm, zaopatrzone w brzegi o splocie taftowym szerokości nie węższej, niż 5 mm, przeznaczone do wyrobu parasoli i parasolek — o wadze 1 m kw.:

a) powyżej 120 g — 2.000 zł. od 100 kg.

b) 120 g i mniej — 3.000 zł. od 100 kg.

Rozporządzenie powyższe obowiązuje od dn. 30 października 1936 r.

W Dz. Ust. R. P. Nr. 81 z dn. 26 października 1936 r. ukazało się pod poz. 561 rozporządzenie Ministra Skarbu z dnia 13 października r. b., wydane w porozumieniu z Ministrem Przemysłu i Handlu o opłatach stempłowych, wiążących się z rejestrem kartelowym.

W Dz. Ust. R. P. Nr. 81 z dn. 26 października 1936 r. ukazało się pod poz. 563 rozporządzenie Ministra Skarbu z dn. 14 października r. b. o utworzeniu w Białymstoku urzędu celnego kolejowego.

ECHA

PP. Dr. Józef Landau, wiceprezes Związku oraz Inż. Tadeusz Zamojski wyjechali do Francji jako członkowie misji przemysłowców polskich, która na zaproszenie Francuskiego Ministra Przemysłu i Handlu p. Bastida udała się do Francji dla omówienia aktywizacji obrotów handlowych polsko-francuskich. Misji przewodniczy Prezes Centralnego Związku Przemysłu Polskiego b. min. p. Henryk Strasburger. P. Inż. Zamojski wchodzi ponadto w skład ścisłego polsko-francuskiego komitetu studjów, pozostającego pod przewodnictwem Prezesa p. Dr. P. Minkowskiego.

Podczas rokowań handlowych polsko-rumuńskich w Bukareszcie, zakończonych podpisaniem w dniu 22 października nowej umowy handlowej, Rada Traktatowa reprezentowana była przez p. Dr. Andrzeja Marchwińskiego.

CENY NIEKTORYCH ARTYKUŁÓW CHEMICZNYCH W/G NOTOWAN DOMU HANDLOWEGO

B. NEUFELD, WARSZAWA, Leszno 54.

Cena w zł. za 100 kg.

Aceton	350.—
Alun chromowy	72.—
Alun krystaliczny	55.—
Alun mielony	55.—
Antichlor kryst.	41.—
Antimonium crud. w kawalkach	130.—
Antimonium crud. w proszku	180.—
Asfalt Gilsonit	85.—
Azotan baru	180.—
Barwniki anilinowe — ceny i katalogi na żądanie	
Biel cynkowa	64.—
Biel ołowiana	150.—
Boraks kryst.	90.—
Boraks w proszku	95.—
Boran manganu	65.—
Braunsztyn	80.—
Chlorek baru	62.—
Chlorek cynku w proszku 98/100%	100.—
Chlorek wapna	40.—
Dwuchromian potasu	145.—
Dwuchromian sodu	130.—
Dwusiarczyn sodu bezwodny 60/62%	45.—
Fenol	310.—
Fosforan sodu trójasadowy	100.—
Fosfor czerwony	650.—
Glejta angielska w proszku	150.—
Glin metaliczny w proszku	550.—
Grafit angielski w łuskach	130.—
Grafit angielski w proszku 95/97%	130.—
Hydrosulfit	230.—
Kalafonia	65.—
Kamfora w taflach	650.—
Klej kostny	150.—
Klej skórnv	185.—
Kaolina w kaw. i w proszku	14.—
Kreda chem. czysta	52.—

Kwas borny	190.—
Kwas szczawiowy	185.—
Litopon 30%	72.—
Minja ołowiana	125.—
Minja żelazowa min. 90%	85.—
Nadboran sodowy	400.—
Nadmanganian potasu	350.—
Naftalin w łuskach	63.—
Nitrobenzol	450.—
Octan kobaltu	1200.—
Octan ołowiu	165.—
Oleina	190.—
Olej rycynowy med.	230.—
Olej turecki 50%	90.—
Pumeks w kawalkach	75.—
Pumeks w proszku	45.—
Rtęć w butlach à 34,6 kg za butlę	390.—
Sadza ameryk. Carbon black marki Witco — ceny konwencyjne.	
Salmjak mielony	115.—
Salmjak w kaw. subl.	200.—
Siarczan kobaltu	750.—
Siarczan magnezu	18.—
Siarczan miedzi	55.—
Siarczan żelazowy	17.—
Siarka mielona	36.—
Siarka w łuskach	36.—
Talcum 000	19.—
Talcum 00000	26.—
Talcum 000000	29.—
Tanina 92%	800.—
Tlenek kobaltu 76%	2000.—
Węglan magnezu w cegielkach	210.—
Węglan magnezu w proszku	150.—
Węgiel aktywowany odbarwiający do olejów	160.—
Ziemia okrzemkowa	35.—
Żelazocjanek potasowy	350.—
Żelazocjanek sodowy	250.—

Ceny powyższe są cenami hurtowymi i rozumieją się za 100 kg. loco skład Warszawa wraz z opakowaniem.

PRODUKTY WYTWÓRCZOŚCI KRAJOWEJ

Barwniki i półprodukty organiczne:
„PRZEMYSŁ CHEMICZNY, BO.
RUTA Sp. Akc.“, Łódź tel. 195-96,
195-97; Warszawa, Piusa XI. 3.
m. 8, tel. 8-38-78.

„WOLA KRZYSZTOPORSKA“
Fabr. Chem. Piotrków Tryb., tel.
Piotrków Tryb. 165.

ZAKŁADY CHEMICZNE W WIN-
NICY, S. A. Winnica, poczta Hen-
ryków k/Warszawy, tel. 1-a podm. 17.
Biuro sprzedaży: Inż. Oskar Gross.
Łódź, Gdańska 81, tel. 186-12.

Chlorek wapna bielący:
Akc. Tow. „ELEKTRYCZNOŚĆ“,
Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.

Chlorek wapnia (CaCl₂):
„ZAKŁADY SOLVAY W POL-
SCE“, Warszawa, Czackiego 14,
tel. 5-91-24.

Dwuchromian potasu i dwuchromian
sodu, sól glauberska kalc:
Tow. Fabryk Portl. Cem.
„WYSOKA“ Sp. Akc. Warszawa,
Mazowiecka Nr. 7, fabryka w
Wrzosojej, p-ta Częstochowa 4.
Wylączna sprzedaż: D/H. Maury-
cy Luxemburg. Warszawa, Sena-
torska 28/30, tel. 6 00 19.

Farmaceutyczne przetwory:
Sp. Akc. „LUDWIK SPIESS
i SYN“, Warszawa, Daniłowiczow-
ska 16, tel. Centrala-Spiess.
„Fr. KARPINSKI Spółka Akcyjna“,
Warszawa, Wolność 9, tel. 11-06-00.

Gliceryna farmaceutyczna i technicz-
na:

Sp. Akc. „STREM“, Warszawa,
Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Przem. Tłuszcz. „SCHICHT-LE-
VER“ Sp. Akc., Warszawa, Nowy
Zjazd 1, telefony 605-77, 605-99.

Gumowe artykuły techniczne:

Sp. Akc. „WOLBROM“, Warsza-
wa, Leszno 15, tel. 11-06-81,

Zakł. Kauczukowe „PIASTÓW“ Sp.
Akc., Warszawa, Złota 35, tel.
533-49.

Jedwab sztuczny:

Sp. Akc. „TOMASZOWSKA FA-
BRYKA SZTUCZNEGO JEDWA-
BIU“, Warszawa, Wilcza 9a, tel.
875-39.

FABRYKA PRZĘDZY I TKANIN
SZTUCZNYCH „CHODAKÓW“,
Sp. Akc., poczta Sochaczew. Tel.
Sochaczew 81.

Karbid:

Akc. Tow. „ELEKTRYCZNOŚĆ“,
Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.

Klej kostny i skórnv:

Sp. Akc. „STREM“, Warszawa,
Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Kwaśny węglan sodowy (bikarbonat):
„ZAKŁADY SOLVAY W POL-
SCE“, Warszawa, Czackiego 14,
tel. 591-24.

Oleina zwierzęca:

Sp. Akc. „STREM“, Warszawa,
Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Siarczek węgla:

Sp. Akc. TOMASZOWSKA FA-
BRYKA SZTUCZNEGO JEDWA-
BIU, Warszawa, Wilcza 9a, tel.
875-39.

Słomka i włosie wiskozowe:

Sp. Akc. TOMASZOWSKA FA-
BRYKA SZTUCZNEGO JEDWA-
BIU“, Warszawa, Wilcza 9a, tel.
875-39.

Soda amonjakalna, krystaliczna i kau-
styczna:

„ZAKŁADY SOLVAY W POL-
SCE“, Warszawa, Czackiego 14,
tel. 591-24.

Soda kaustyczna:

Akc. Tow. „ELEKTRYCZNOŚĆ“,
Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.

Sól glauberska krystaliczna:

„TOMASZOWSKA FABRYKA
SZTUCZNEGO JEDWABIU“,
Warszawa, Wilcza 9a, tel. 8-75-39.

Stearyna:

Sp. Akc. „STREM“, Warszawa
Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Członkowie Związku Przemysłu Chemicznego otrzymują „Wiadomości Przemysłu Chemicznego“ bezpłatnie.

Redakcja i Administracja: Warszawa, Czackiego 1, telefon 510-14.

Wydawca: w imieniu Związku Przem. Chemicznego Rzplitej Polskiej — Dyrektor Związku Inż. EDMUND TREPKA

Redaktor: Inż. TADEUSZ ZAMOYSKI

Druk L. Bogusławskiego i S-ki, Świętokrzyska 11.

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

WARSZAWA, DNIA 15 LISTOPADA 1936 R.

POLSKA MISJA GOSPODARCZA WE FRANCJI

Pod przewodnictwem Prezesa Centralnego Związku Przemysłu Polskiego, p. Ministra H. Strassburgera, udała się do Francji misja przemysłu polskiego w składzie 18-tu osób. Celem misji, która bawiła we Francji od 25 do 31 października r. b., było omówienie z przemysłem francuskim spraw, związanych ze zwiększeniem wzajemnych obrotów towarowych w zakresie artykułów przemysłowych. Środkiem, zmierzającym do tego celu, było nawiązanie jaknajliczniejszych kontaktów z możliwie szerokim gronem przemysłowców francuskich. Podróż przemysłowców polskich była jednym z wyników rozmów polskiego i francuskiego Ministrów Przemysłu i Handlu — podczas pobytu we wrześniu r. b. Ministra P. Bastida w Warszawie.

Należy stwierdzić, że jeśli chodzi o nawiązanie owych kontaktów — to misja odniosła niewątpliwie sukces. Na terenie Izb Przemysłowo-Handlowych — paryskiej i kilku prowincjonalnych, na zebraniach i przyjęciach, zorganizowanych przez Ambasadę Polską w Paryżu, francuskie Ministerstwo Przemysłu i Handlu, Grupę Przemysłowców Francuskich pracujących w Polsce, Konfederację Generalną Przedsiębiorców Francuskich, Zrzeszenie Ekspansji Ekonomicznej, Komitet Radców Handlu Zagranicznego i innych — misja polskich przemysłowców zetknęła się z kilkuset decydującymi w przemyśle francuskim osobistościami. We wszystkich tych kontaktach dawano ze strony polskiej wyraz też, iż wzmożenie wzajemnych obrotów — do których zgodnie dążą Rządy i sfery gospodarcze obu krajów — może i powinno mieć miejsce pod warunkiem znacznego zwiększenia wywozu polskiego do Francji.

Pogląd ten znalazł też sformułowanie w protokole posiedzenia, jakie odbyło się dn. 29 października r. b. u Ministra P. Bastida — w obecności Ambasadora Rzeczypospolitej Polskiej w Paryżu, J. Łukasiewicza. Protokół stwierdza, że badania wymiany towarowej między obu krajami wykazują niski jej poziom, nie odpowiadają ani potrzebom ani możliwościom obydwu krajów i powinny być obustronnie podwyższone przez wspólną i ciągłą akcję. Sytuacja Polski w stosunku do Francji, zarówno jeśli chodzi o import jak o zobowiązania finansowe wskazuje, iż na szczególną uwagę zasługuje sprawa eksportu polskich produktów do Francji, zwłaszcza że rynek francuski z natury rzeczy ofiarować może polskiemu

eksporterowi wyższe niż dotychczas możliwości. Sprawa zwiększenia eksportu francuskiego do Polski musi być rozważana pod tym samym kątem widzenia.

W wyniku powyższych rozważań został powołany stały Komitet współpracy przemysłowej polsko-francuskiej, który zbierać się będzie w Paryżu i w Warszawie a którego zadaniem jest: przestudiowanie możliwości zwiększenia obustronnej wymiany towarowej, ułatwienie bezpośrednich kontaktów między zainteresowanymi ośrodkami, przygotowanie dla obu Rządów wniosków, w zakresie realizacji prac Komitetu.

Do Komitetu powołani zostali ze strony polskiej p. Dr. Paweł Minkowski jako przewodniczący, oraz jako członkowie pp.: Dr. Roger Bataglia, Prezes Julian Cybulski, Senator Tadeusz Karszo-Siedlewski, Generał Feliks Maciszewski, Inż. Tadeusz Zamoyski; ze strony francuskiej — p. Fougère, Prezes Zrzeszenia Ekspansji Ekonomicznej — jako przewodniczący, oraz jako członkowie pp.: Huet, przewodniczący grupy przemysłów francuskich w Polsce, Robichez, dyrektor Centralnego Komitetu Wełnianego, Parent, vice-prezes Centralnego Komitetu Węglowego, Gounod — vice-prezes Związku Przemysłu Chemicznego, Spitzer — Generalny Dyrektor Banku Francusko-Polskiego. Ponadto, Rządy wyznaczyły w charakterze obserwatorów swych delegatów do Komitetu; są to — ze strony polskiej Radca Handlowy Ambasady Polskiej w Paryżu, p. Henryk Stebelski, ze strony francuskiej — Szef Gabinetu Ministra Handlu, p. Hervé Alphand.

Natychmiast po wyjeździe polskiej misji gospodarczej, Komitet współpracy przystąpił do konkretnych studiów nad możliwością rozszerzenia wzajemnej wymiany towarowej. Prace Komitetu z natury rzeczy potrwać będą musiały czas dłuższy, zanim doprowadzą do konkretnych rezultatów. W pierwszym etapie została obustronnie stwierdzona możliwość podwyższenia wymiany towarowej w zakresie wielu ściśle oznaczonych artykułów.

Jeśli chodzi o przemysł chemiczny, to oddawna już istnieją bliskie i przyjazne kontakty między wytwórczością polską i francuską — zarówno w formie bezpośredniej współpracy wielu przedsiębiorstw, jak współdziałania obu naczelných ugrupowań przemysłu chemicznego, a więc

Związku Przemysłu Chemicznego w Polsce i we Francji. W tej sprawie został złożony specjalny komunikat Komitetowi współpracy, stwierdzający zgodny pogląd na konieczność zwiększenia obustronnej wymiany towarowej w zakresie artykułów chemicznych oraz decyzję najdalej posuniętego ułatwiania kontaktów między zainteresowanymi przemysłami. Ta ogólna deklaracja jest realizowana w konkretnej pracy, dotyczącej szeregu artykułów chemicznych.

Wynik dotychczasowych poczynań należy ocenić pozytywnie. Strona polska miała bowiem możliwość przedstawienia szerokiemu gronu przemysłowców francuskich swego punktu widzenia, który naogół znalazł należyte zrozumienie. Obustronna dobra wola niewątpliwie zdoła doprowadzić do realizacji zasadniczego celu, jakim jest znaczne zwiększenie wymiany towarowej między Polską a Francją — drogą zwiększenia wywozu francuskiego na rynek polski, przez zwiększenie wywozu polskiego na rynek francuski.

POSIEDZENIE PLENARNE SEKCJI EKSPORTOWEJ ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

W dn. 12 listopada odbyło się posiedzenie plenarne Sekcji Eksportowej Związku Przemysłu Chemicznego. Posiedzenia Sekcji spełniają dwójne zadanie; z jednej strony są one okazją do wysłuchania referatu o bieżących zagadnieniach gospodarczych, związanych z obrotem z zagranicą, z drugiej — zaś stanowią bezpośrednie zetknięcie władz Związku z przedstawicielami przedsiębiorstw zrzeszonych, które dają sposobność wymiany poglądów.

Posiedzenie, w obecności przedstawicieli Min. Przemysłu i Handlu w osobach pp. Nacz. Dr. Łychowskiego i Konopskiego i Państwowego Instytutu Eksportowego w osobach pp. Inż. Wolskiego, Dr. Wiczukowskiego i Dadlezowej, oraz w obecności przedstawicieli z górą 40 przedsiębiorstw — zajął Przewodniczący Sekcji Eksportowej, p. Inż. Feliks Wiślicki, Prezes Związku.

W przemówieniu swym p. Wiślicki podkreślił, że eksporter polski nie zdaje sobie jeszcze w pełni sprawy ze skutków, które wywoła niedawna dewaluacja pięciu walut. Dewaluacja ta przyszyła w okresie wznastającej koniunktury światowej; obawy wzrostu koniunktury dają się odczuwać i w naszym gospodarstwie. Produkcja chemiczna polska, jak wiadomo nastawiona jest przede wszystkim na rynek wewnętrzny, jednakże byłoby nieostrożnym opierać się wyłącznie na tym rynku; w działalności przemysłowej możliwość eksportowania, zachowanie ofensywnego kontaktu z rynkiem światowym stanowi zawsze swoistą kląpę bezpieczeństwa. O potrzebie podtrzymywania wysiłków eksportowych decydują inne jeszcze względy. Konieczności ogólnogospodarcze, jak konieczność czynnego salda, obrotów handlowych i zrównoważonej gospodarki dewizowej — szczególnie jaskrawo zarysowują się w przemyśle chemicznym. Przemysł ten oparty jest u nas w bardzo znacznym stopniu — i przez długie jeszcze lata oparty będzie o maszyny, aparaty, licencje, a często i o surowce

pochodzenia zagranicznego. Usiłowania zatem przemysłu chemicznego polskiego winny tembardziej iść w kierunku aktywizacji bilansu wymiany surowców i produktów chemicznych z zagranicą.

Po przemówieniu p. Wiślickiego zabrał głos p. Henryk Taubenfeld p. o. dyrektora Rady Handlu Zagranicznego wygłaszając referat na temat skutków ostatnich zjawisk gospodarczych w stosunku do polskiego handlu zagranicznego.

Referent rozpoczął od wnikliwej analizy rewaloryzacji walut w okresie po wojnie, wskazując że rewaloryzacja ta, w parze ze zmianami struktury gospodarczej szeregu państw stworzyła w okresie do r. 1931 tylko pozory trwałej stabilizacji walut, rewolucjonizując równocześnie wymianę handlową przez np. nadwartościowanie funta angielskiego lub podwartościowanie franka.

Wstrząs spowodowany kryzysem produkcyjnym, który rozpoczął się w r. 1929 wywołał zaburzenia walutowe, w wyniku których utworzyły się trzy bloki; trzy zasadnicze systemy walutowe; blok dewaluacyjny funta i szterlinga, blok walut reglamentowanych i blok złoty, z których ostatni przestał istnieć obecnie.

W szeregu wymownych przykładów mówca przedstawił niesłychaną komplikację przepisów reglamentujących dewizy, ich rozmaitych technikę i odmienne cele. W szczególności posługiwał się przytym przykładami, dotyczącymi państw Ameryki Południowej i stosunków gospodarczych tych państw z Niemcami, które, jak wiadomo, są krajem waluty o kilkunastu rzeczowo i kierunkowo zindywidualizowanych parytetach.

Manipulacje walutami, są, zdaniem referenta, wywołane przede wszystkim względami natury wewnętrznej, jak sprawa poziomu cen i kosztów produkcji, sprawy budżetów; kredytu publicznego i prywatnego. Te właśnie względy, m. in., nakazują Polsce utrzymać parytet walutowy na niezmiennym poziomie.

Oczywiście, mimo iż względy wewnętrzne przeważają przy rozstrzygnięciu kierunku polityki walutowej — wpływ tych rozstrzygnięć na obroty światowe jest olbrzymi. Wystarczy zastanowić się nad tendencjami do bilateralizmu w obrotach płatniczych, aby rozumieć że zasada wyrównanych dwustronnie sald płatniczych automatycznie przyczynia się do zmniejszenia obrotów.

Analiza polskiego handlu zagranicznego w roku 1936 wykazuje wszystkie wpływy opisanych zjawisk. Wzrost produkcji, wywołuje nieuchronny wzrost przywozu surowców, częściowo tylko skompensowany wzrostem wywozu i to wyłącznie, dzięki specjalnej naszej polityce, produktów rolnych. Eksport przemysłowy, broniący naogół swych pozycji w wywozie do państw europejskich, nie może rozwinąć się w kierunku państw zamorskich wskutek braku sieci układów, ułatwiających przede wszystkim pod względem walutowym — penetrację na te rynki, jak również wskutek swych stosunkowo szczupłych rozmiarów, utrudniających założenie sieci domów handlowych i agentów.

Kończąc swój referat p. Taubenfeld podkreślił, że ostatnia dewaluacja pięciu walut, zdaniem jego, nie przyczyniła się do istotniejszej zmiany warunków handlu światowego. Zarządzenia ochronne z zakresu popierania eksportu już funkcjonują i pozwolą przetrwać okres przejściowy. Zadania organizatorów eksportu nie uległy zmianie.

W dalszej części zebrania zabrał głos Dr. Andrzej Marchwiński, przedstawiając położenie wywozu chemicznego w trzech kwartałach roku bież.

Eksport ten przeżył pewne przesilenie, zwłaszcza w początku roku. W pierwszym kwartale zmniejszenie wywozu, w porównaniu z odpowiednim okresem roku ubiegłego, wynosiło aż 18%, w drugim kwartale spadek był już mniejszy — 14%, wreszcie w trzecim ograniczył się do 10%. Ewolucja cyfr tych dowodzi, że na eksporcie chemicznym szczególnie ostro odbiło się przesilenie, które przeżywał przemysł polski na przełomie 1935 i 1936, że natomiast wprowadzenie formalności dewizowych, wbrew przypuszczeniom, nie odbiło się niekorzystnie na prężności tego wywozu.

Mówca krótko scharakteryzował przyczyny, które wpłynęły na zmniejszenie wywozu poszczególnych produktów. Przyczyny te wskutek znacznego zróżniczkowania wywozu chemicznego są rozmaite. Eliminując czynniki przypadkowe — dojść należy do wniosku, że przede wszystkim utrudnienia reglamentacyjne i dewizowe wpływają na zmniejszenie wywozu chemikali, w mniejszym zaś stopniu poziom cen światowych. Horoskopy na przyszłość są raczej pomyślne.

W sprawie wpływu ostatnich dewaluacji — mówca powołał się na artykuł w Nr. 20 „Wiadomości Przemysłu Chemicznego”, stwierdzający, że, poza wyjątkami, dewaluacje te nie powinny wyrzucić większych skutków na sytuację eksportu.

Na zakończenie mówca złożył krótkie sprawozdanie z działalności Związku, podkreślając że obok zwykłej działalności w zakresie spraw traktowanych, finansowania eksportu i informacji handlowych — Związek wydaje zaświadczenia walutowe i prowadzi obszerną działalność informacyjno-pośredniczącą przy wiązanych transakcjach kompensacyjnych.

Po referatach odbyła się interesująca dyskusja, w której zabierali głos pp.: Dyr. Brzezowski, p. Freider, Dyr. Podraszko, oraz Dyr. Schönberg.

ZNIŻKI CELNE

Nowe Rozporządzenie o zniżkach celnych i zwolnieniach od cła ogłoszone zostało w Dz. Ust. Nr. 83 z dn. 31 października r. b. pod poz. 576. Układ rozporządzenia nie odbiega od dotychczasowego, dzieląc zniżki celne na trzy kategorie, ujęte w wykazach. Wykaz Nr. 1 obejmuje zniżki celne udzielane za pozwoleniem Ministra Skarbu; wykaz Nr. 2 — na podstawie zaświadczeń Izby Przemysłowo-Handlowych; wykaz Nr. 3 — bez osobnych na to pozwoleń lub zaświadczeń. Rozporządzenie obowiązuje do dn. 30

kwietnia 1937; pozwolenia, wydane przez Ministra Skarbu na podstawie poprzednio obowiązujących rozporządzeń o zniżkach celnych, zachowują moc obowiązującą również do dn. 30 kwietnia 1937.

Spośród artykułów, bezpośrednio interesujących przemysł chemiczny, Rozporządzenie obejmuje następujące zniżki celne, nieuwzględnione lub uwzględnione inaczej w poprzednich rozporządzeniach:

ograniczenia zniżkę na masy plastyczne z poz. 488 do materiałów niewyrabianych w kraju, wprowadza zniżkę celną na katalizatory przy utwardzaniu tłuszczów i olejów,

przesuwa szereg zniżek celnych na półprodukty organiczne z wykazu Nr. 2 do wykazu Nr. 1.

KRONIKA

Polskie Zakłady „Friddor” w Krakowie, ul. Wiślna 10, donoszą nam, iż są w stanie wykonywać wszelkie urządzenia chłodnicze dla przemysłu.

Targi Brytyjskie w r. 1937 odbędą się w dn. od 15 do 26 lutego w Londynie i w Birmingham.

Bliższych szczegółów dotyczących Targów udziela Komisarz Handlowy Dep. Handlu Zamorskiego, 35, Old Queen Street, London S. W. 1., lub Izba Handlowa w Birmingham, 95, New Street, Birmingham 2.

Dn. 12 listopada r. b. odbyło się posiedzenie Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego, na którym ustalono normy ofiar przedsiębiorstw chemicznych na pomoc zimową — zgodnie ze wskazówkami Naczelnego Komitetu Pomocy Zimowej. Szczegółowe wskazówki Związku w tej sprawie zostały przesłane fabrykom chemicznym i będą opublikowane w najbliższym numerze „Wiadomości Przemysłu Chemicznego”.

NOWE ROZPORZĄDZENIA

W Dz. Ust. Nr. 86 z dn. 10 listopada r. b. ogłoszone zostało pod poz. 603 Rozporządzenie Ministra Skarbu z dn. 21 października 1936 r. w sprawie ustalenia pozycji taryfy celnej dla towarów, których przynależność taryfowa wzbudza wątpliwości.

Rozporządzenie to jest skodyfikowaniem szeregu okólników taryfikacyjnych, jakie były ogłaszane w swoim czasie w „Monitorze Polskim”. W zakresie artykułów chemicznych przepisy dotyczą w szczególności roślin leczniczych, wód mineralnych, esencji i ekstraktów, kwasu chromowego oraz półproduktów organicznych.

ECHA

* Z okazji święta listopadowego odznaczony został Krzyżem Komandorskim Orderu Odrodzenia Polski p. Inż. Feliks Wiślicki, Prezes Związku Przemysłu Chemicznego i Prezes Zarządu Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu.

Zasłużonemu działaczowi na polu przemysłu chemicznego składamy serdeczne powinszowania z powodu wysokiego odznaczenia.

ORIENTACYJNE CENY NIEKTÓRYCH WYTWÓRÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

	Cena zł.
Aceton	320.—
Alkohol metylowy techniczny 98%	160.—
Alkohol metylowy czysty 100%	220.—
* Amoniak skroplony za 1 kg NH ₃	1.53
* Azotniak mielony za 1 kg % N ₂	1.25
Azotan amonu	100.—
Azotyn sodowy	110.—
Benzol chem. czysty (łącznie z opłatą na fundusz drogowy zł. 12)	80.—
Benzol handlowy 90%, (łącznie z opłatą na fundusz drogowy zł. 12)	75.—
Bisulfat (kw. siarczan sodu)	13.50
* Boraks	75—85.—
Chloran potasu	175.—
Chlor ciekły	115.—
Chlorek cynku 50° Bé	30.—
Chlorek cynku w proszku biały	95.—
* Chlorek wapna bielący	30.60
Chlorek wapnia (CaCl ₂)	18—20.—
Chlorobenzol	160.—
Chloroform czysty „purissimum”	660.—
Chloroform „pro narcosi” w opakowaniu 100,0	1.400.—
Chloroform „pro narcosi” w opakowaniu 50,0	1.700.—
Dwuchromian potasu	100.—
Dwuchromian sodu	75.—
Dwuwęglan sodowy	38.—
Eter siarkowy	385—425.—
Fenol czysty	195.—
Formalina 40%	160.—
Formalina 30%	140.—
* Gliceryna farmaceutyczna 30° Bé	240.—
„techniczna 85/88%	180.—
Karbid	49.—
Karbolineum	20.50
Krezol czysty	75.—
Klej kostny	180.—
Klej skórny	250.—
Kwas azotowy tech. 36°Bé za 100% HNO ₃	85.—

Kwas cytrynowy zwykły	460.—
Kwas mrówkowy 80%	210.—
Kwas winowy zwykły	480.—
Kwas siarkowy 60° Bé	4.25
Kwas solny 19°/21° Bé	9.50
„octowy techn. 30%	85.—
Mączka kostna odklejona 30% P ₂ O ₅	15.—
„rogowa 13/14% N ₂	35.—
* Naftalin czysty w łuskach	48.—
Octan amylu	400.—
Octan metylu	300.—
Octan sodu	105.—
„olowiu	170.—
Oleina	185.—
Oleum 20%	12.75
Olej lniany	125.—
Olej kokosowy	98.—
Olej palmowy (z ziarn)	100.—
* Potaż kalcynowany 90/95%	120.—
* Potaż żrący topiony 88/92%	140.—
Saletra amonowa	100.—
Saletra potasowa	120.—
* Saletra sodowa przem.	58.—
Saletra sodowa rafin.	69.—
* Salmiak sublimowany	180.—
Siarczan amonu (frco. stacja odbiorcza)	24.20
* Siarczan miedzi	55.—
* Siarczek sodu 60/62%	58.—
Smola preparowana	14.50
Soda amonjakalna 98%	20.70
* „kaustyczna 97,5% loco Podgórze	49.70
Sól glauberska krystaliczna	7.—
Sól Seignette'a (aptek)	420.—
Stearyna	170.—
Superfosfat 16% par. Warszawa luzem	10.75
Toluol czysty	95.—
Woda amonjakalna	43.—
Żelatyna techn.	450.—

Ceny powyższe są cenami hurtowymi i rozumieją się za 100 kg loco fabryka bez opakowania; ceny za produkty oznaczone gwiazdką rozumieją się wraz z opakowaniem

PRODUKTY WYTWÓRCZOŚCI KRAJOWEJ

Barwniki i półprodukty organiczne: „PRZEMYSŁ CHEMICZNY, BO. RUTA Sp. Akc.”, Łódź tel. 195-96, 195-97; Warszawa, Piusa XI. 3. m. 8, tel. 8-38-78.	Gliceryna farmaceutyczna i techniczna: Sp. Akc. „STREM”, Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.	Kwaśny węglan sodowy (bicarbonat): „ZAKŁADY SOLVAY W POL. SCE”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.
„WOLA KRZYSZTOPORSKA” Fabr. Chem. Piotrków Tryb., tel. Piotrków Tryb. 165.	Przem. Tłuszcz. „SCHICHT-LEVER” Sp. Akc., Warszawa, Nowy Zjazd 1, telefony 605-77, 605-99.	Oleina zwierzęca: Sp. Akc. „STREM”, Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.
ZAKŁADY CHEMICZNE W WINNICY, S. A. Winnica, poczta Henryków k/Warszawy, tel. 1-a podm. 17. Biuro sprzedaży: Inż. Oskar Gross, Łódź, Gdańska 81, tel. 186-12.	Gumowe artykuły techniczne: Sp. Akc. „WOLBROM”, Warszawa, Leszno 15, tel. 11-06-81.	Siarczek węgla: Sp. Akc. TOMASZOWSKA FABRYKA SZTUCZNEGO JEDWABIU”, Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.
Chlorek wapna bielący: Akc. Tow. „ELEKTRYCZNOŚĆ”, Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.	Zakł. Kauczukowe „PIASTÓW” Sp. Akc., Warszawa, Złota 35, tel. 533-49.	Sólka i włosie wiskozowe: Sp. Akc. TOMASZOWSKA FABRYKA SZTUCZNEGO JEDWABIU”, Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.
Chlorek wapnia (CaCl ₂): „ZAKŁADY SOLVAY W POL. SCE”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 5-91-24.	Jedwab sztuczny: Sp. Akc. „TOMASZOWSKA FABRYKA SZTUCZNEGO JEDWABIU”, Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.	Soda amonjakalna, krystaliczna i kaustyczna: „ZAKŁADY SOLVAY W POL. SCE”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.
Dwuchromian potasu i dwuchromian sodu, sól glauberska kalc: Tow. Fabryk Portl. Cem. „WYSOKA” Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka Nr. 7, fabryka w Wrzósowej, p-ta Częstochowa 4. Wyłączna sprzedaż: D/H. Maurycy Luxemburg, Warszawa, Senatorska 28/30, tel. 6-00-19.	FABRYKA PRZĘDZY I TKANIN SZTUCZNYCH „CHODAKÓW”, Sp. Akc., poczta Sochaczew. Tel. Sochaczew 81.	Soda kaustyczna: Akc. Tow. „ELEKTRYCZNOŚĆ”, Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.
Farmaceutyczne przetwory: Sp. Akc. „LUDWIK SPIESS i SYN”, Warszawa, Daniłowiczowska 16, tel. Centrala-Spiess. „Fr. KARPINSKI Spółka Akcyjna”, Warszawa, Wolność 9, tel. 11-06-00.	Karbid: Akc. Tow. „ELEKTRYCZNOŚĆ”, Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.	Sól glauberska krystaliczna: „TOMASZOWSKA FABRYKA SZTUCZNEGO JEDWABIU”, Warszawa, Wilcza 9a, tel. 8-75-39.
	Klej kostny i skórny: Sp. Akc. „STREM”, Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.	Stearyna: Sp. Akc. „STREM”, Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Członkowie Związku Przemysłu Chemicznego otrzymują „Wiadomości Przemysłu Chemicznego” bezpłatnie.

Redakcja i Administracja: Warszawa, Czackiego 1, telefon 510-14.

Wydawca: w imieniu Związku Przem. Chemicznego Rzplitej Polskiej — Dyrektor Związku Inż. EDMUND TREPKA

Redaktor: Inż. TADEUSZ ZAMOYSKI

Druk L. Bogusławskiego i S-ki, Świętokrzyska 11.