

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Sprawozdanie z XV Zwyczajnego Walnego Zgromadzenia Członków Stowarzyszenia „Chemiczny Instytut Badawczy”

Compte-rendu de la XV Assemblée Générale de l'Institut de Recherches Chimiques

Zgromadzenie odbyło się w gmachu Ch. I. B. w Warszawie dnia 10 grudnia 1938.

Obecni byli Członkowie Stowarzyszenia: dr inż. Stanisław Bąkowski, inż. Kazimierz Cybulski, gen. Józef Czikel, prof. Walenty Dominik, min. Kazimierz Górski, prof. dr Kazimierz Kling, inż. Jerzy Pfanhauser, dyr. Witold Sağajłło, prof. Kazimierz Smoleński, inż. Halina Starczewska-Chorażyna, inż. Jakub Zdzisław Zaleski. Przez pełnomocnictwa było zastąpionych 53 członków. Ponadto obecni byli inż. Stanisław Gąsiorowski mgr. Wacław Jaworski, kierownik biura Instytutu.

Dyrektor prof. dr Kazimierz Kling stwierdził prawomocność zebrania i zaproponował na Przewodniczącego inż. Witolda Sağajłłę, co Zebrani jednomyślnie uchwalili. Na sekretarza Przewodniczący zaprosił inż. J. Z. Zaleskiego.

Na wstępie Zebrani uczcili przez powstanie pamięć zmarłych w 1938 r. Członków Stowarzyszenia ś.p. Michała Nikła i Adama Podolskiego.

Następnie Przewodniczący odczytał następujący porządek dzienny: 1) Zagajenie, 2) Odczytanie protokołu ostatniego Walnego Zgromadzenia, 3) Sprawozdanie Dyrektora i Kierowników Działów z działalności Instytutu, 4) Sprawozdanie Kuratorium, 5) Wnioski i Interpelacje.

Po przyjęciu porządku obrad Przewodniczący udzielił głosu Sekretarzowi inż. J. Z. Zaleskiemu, który odczytał protokół ostatniego XIV Walnego Zgromadzenia. Protokół przyjęto bez dyskusji.

W punkcie trzecim porządku obrad, na zaproszenie Przewodniczącego, Dyrektor Instytutu prof. dr Kazimierz Kling złożył sprawozdanie z działalności Instytutu, zaznajamiając Walne Zgromadzenie z wynikami prac oraz ważniejszymi wydarzeniami na terenie Instytutu.

Po sprawozdaniu Dyrektora składali sprawozdania z prac badawczych Instytutu: inż. J. Z. Zaleski z prac Działu Nieorganicznego, inż. St. Gąsiorowski, z prac Działu Węglowego, inż. H. Starczewska-Chorażyna z prac Działu Węgla Aktywnego, inż. K. Cybulski z prac Działu Syntezy Kauczuku, dr. St. Bąkowski z prac Działu Organicznego, inż. J. Z. Zaleski w zastępstwie prof. Dr. J. Czochralskiego z prac Działu Metalurgicznego, inż. J. Pfanhauser z prac Działu Analitycznego.

Po sprawozdaniu z prac badawczych Działu Węgla Aktywnego wywiązała się dyskusja, w której zabierali głos prof. K. Smoleński i inż. H. Starczewska-Chorażyna.

W punkcie czwartym porządku dziennego gen. Józef Czikel przedłożył Walnemu Zgromadzeniu następujące Sprawozdanie Kuratorium:

Kuratorium Chemicznego Instytutu Badawczego na posiedzeniu odbytym w dniu 6 kwietnia 1938 r. w obecności Pana Prezydenta Rzeczypospolitej, Prof. Dr. Ignacego Mościckiego, i Ministra Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego, prof. dr. Wojciecha Świątowskiego, pod przewodnictwem Prezesa Kuratorium pana Wicepremiera inż. Eugeniusza Kwiatkowskiego, wysłuchało sprawozdania z ogólnej działalności Instytutu, złożonego przez dyrektora prof. dr. Kazimierza Klinga, oraz zapoznało się ze sprawozdaniem finansowym Zarządu za okres od 1 kwietnia 1936 r. do 31 marca 1937 r. i Komisji Rewizyjnej za powyższy okres.

W dyskusji Pan Wicepremier podniósł, że jedna część postulatów Instytutu, a mianowicie zabieg o stabilizację, została pomyślnie załatwiona. Również pomyślnie zapowiada się sprawa rozbudowy pawilonów specjalnych. Pan Wicepremier sądzi, że także chemiczny przemysł prywatny weźmie udział w rozbudowie Instytutu.

Pan Prezes Ciszewski oświadczył, że Przemysł Węglowy, dla którego Chemiczny Instytut Badawczy jest autorytetem naukowo-badawczym, nadal utrzyma najściślejszy kontakt z Instytutem. Wykonywane przez Instytut prace koksownicze, prace nad samozapalaniem się węgla, analizy węglowe, są niezmiernie ważne dla Przemysłu Węglowego.

Po wyczerpaniu dyskusji Przewodniczący poddał pod głosowanie następujący wniosek, który został przyjęty jednomyślnie: „Kuratorium Chemicznego Instytutu Badawczego na posiedzeniu w dniu 6 kwietnia 1938 r., po przyjęciu do wiadomości sprawozdania finansowego Zarządu Instytutu za czas od 1 kwietnia 1936 r. do 31 marca 1937 r., oraz sprawozdania Komisji Rewizyjnej Instytutu, uchwała udzielić Zarządowi Instytutu absolutorium za powyższy okres sprawozdawczy”.

Wniosek Prezesa Ciszewskiego o koordynacji prac nad polskim węglem uchwalono przekazać Zarządowi Instytutu.

Sprawozdania z prac Instytutu złożyli kierownicy Działów.

Po wysłuchaniu sprawozdań z prac badawczych Kuratorium uchwalilo następujący wniosek: „Kuratorium po rozpatrzeniu sprawozdań za rok 1936/37 wyraża pełne uznanie za dokonaną pracę przede wszystkim p. prof. dr Klingowi oraz wszystkim pp. Kierownikom Działów Ch. I. B.”

Przewodniczący poddał głosowaniu wniosek Dyrektora Instytutu następującej tre-

ści: „Kuratorium Chemicznego Instytutu Badawczego uchwała serdeczne podziękowanie Towarzystwom Węglowym, które zadeklarowały pomoc finansową na cele budowy pawilonu węglowego Instytutu”. Kuratorium powyższy wniosek uchwalilo jednomyślnie.

Preliminarz budżetowy Instytutu na okres od 1. IV. 1938 r. do 31 marca 1939 r. według układu rzeczowego oraz działowego, zamykający się w wpływach i wydatkach ogólną sumą 1 532 000 zł, referował Dyrektor Instytutu, który zwrócił uwagę Kuratorium na przewidywany niedobór w wysokości 69 000 zł, o ile Instytut nie otrzyma odpowiednich subwencji na rozszerzone prace.

Preliminarz budżetowy na rok 1938/39 Kuratorium przyjęło jednomyślnie.

Kuratorium uchwalilo zaprosić do Komisji Rewizyjnej Instytutu:

1. B. Wiceministra inż. Kazimierza Górskiego,

2. Inspektora Banku Gosp. Krajowego, Gustawa Scholtza.

Powyższe Sprawozdanie Kuratorium Zebrani przyjęli bez dyskusji po czym Przewodniczący złożył w imieniu Walnego Zgromadzenia podziękowanie Dyrektorowi i Członkom Zarządu za wyczerpujące zaznajomienie Walnego Zgromadzenia z pomyślnymi wynikami prac Instytutu.

Wobec nie zgłoszenia wolnych wniosków i interpelacji Przewodniczący zamknął zebranie.

O szelaku syntetycznym¹⁾

La laque en écailles synthétique

T. DOMAŃSKI i S. DZIACZKOWSKI

Lignoza S. A. Katowice, Wytwórnia Krywałd, Laboratorium

Nadeszło 8 listopada 1938

Zagadnienie zastąpienia szelaku naturalnego produktami syntetycznymi wydaje się interesujące zarówno ze względu na samowystarczalność, jak również ze względu na stale wzrastające użycie tych środków syntetycznych do celów lakierniczych, co przemawia za opłacalnością dobrego rozwiązania tej kwestii. O ważności tego zagadnienia świadczy również fakt istnienia całego szeregu takich środków zastępczych oraz dążność do opracowywania coraz to nowszych i dostosowania ich do różnorodnych wymagań, jakie im stawia technika lakiernicza.

Dotychczas używane środki syntetyczne zastępcze dla szelaku naturalnego należą przeważnie do grupy żywic sztucznych, produktów kondensacji fenolowo-formaldehadowej. Czynnikiem hamującym przez czas dłuższy zastosowanie tych produktów były: kruchość filmu, jego wrażliwość na światło oraz przykry zapach. Trudności te w dużej mierze usunięto z produktów obecnie stosowanych, a znanych pod różnymi nazwami jak np. *Laccain*, *Celoresen* itp. Zwłaszcza duże zastosowanie znalazł cały szereg albertoli jak *Albertol 110 K*, *Albertol K 6 S*, *Albertol 35 K* i wiele innych.

Druga grupa tych środków zastępczych oparta jest na znanym od dawna zjawisku polikondensacji aldehydów pod wpływem al-

¹⁾ Referat wygłoszony na IV Zjeździe Chemików Polskich w Wilnie 29/VI — 2/VII 1938

kaliów. O ile nam wiadomo, zagadnienie to zostało praktycznie dobrze rozwiązane, jedynie przez firmę dr Aleks. Wacker w Monachium, która wprowadziła na rynek produkty oparte na tej reakcji pod nazwą *Syntellack* lub *Wackerkunstschellack*.

Rozwijający się obecnie przemysł acetyleny i jego pochodnych, a więc i aldehydów, skłonił nas do zbadania przydatności aldehydu octowego do syntezy szelaku sztucznego.

Literatura omawia to zagadnienie ogólnikowo i nie dostarcza wskazówek odnoszących się do przebiegu tej syntezy. Wśród patentów będących własnością firmy Aleks. Wacker jedynie niem. pat. 639624 odnosi się do wyżej omawianych produktów, przy czym chroni on zastosowanie do tego celu tylko aldehydów wyższych, to jest krotonowego, butylowego i kapronowego.

Początkowo przeprowadziliśmy doświadczenia w myśl cytowanego patentu, przy czym okazało się, że reakcje przebiegają na ogół zgodnie z opisem, produkty otrzymane są dobre, jednak wysoka cena stosowanych tu wyższych aldehydów wyklucza praktyczne zastosowanie tych metod w naszych warunkach.

Z kolei stosowaliśmy aldehyd octowy i wodorotlenek sodowy. Reakcja zachodziła wprawdzie dobrze, jednakże produkt wykazywał początkowo szereg wad, które utrudniały jego zastosowanie lakiernicze. Zadaniem więc naszym było produkt ten uszlachetnić w tym stopniu, by w użyciu wykazywał wszelkie cechy szelaku naturalnego. Najważniejszą z wad była zbyt ciemna barwa surowego produktu. Roztwór bowiem alkoholowy barwy ciemno-wiśniowej, dawał film o niemal tym samym odcieniu, w przeciwieństwie do filmów szelaku naturalnego, które cechują się barwą żółtą lub jasno-brunatną, mimo również ciemnej barwy roztworów alkoholowych. Również niski punkt topnienia, oraz mała wytrzymałość powodowały bezużyteczność w omawianym przez nas zastosowaniu.

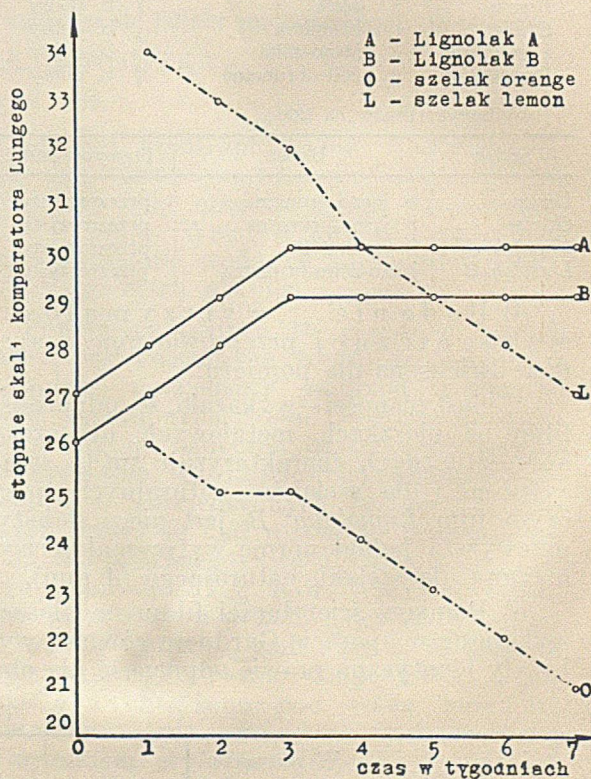
Trudności te udało się przewyciężyć i ostatecznie przyrządzić żywicę dwoma metodami, opartymi na polikondensacji aldehydu octowego pod wpływem wodorotlenku sodowego z zastosowaniem dodatku kwasu salicylowego oraz odpowiedniej obróbki cieplnej.

Badania porównawcze pomiędzy produktami naszymi, z których jaśniejszy nazwaliśmy *Lignolakiem A*, zaś ciemniejszy *Lignolakiem B*, a szelakami naturalnymi gatunku *Lemon* i *Orange* polegały na porównaniu; 1) rozpuszczalności, 2) barwy, 3) połysku, 4) wytrzymałości mechanicznej i chemicznej.

1) Rozpuszczalność badano w kilku rozpuszczalnikach organicznych. Próby prowadzono jedynie do koncentracji maksymalnej 50%-ej wyrażonej liczbą 100.

Szelak	Rozpuszczalnik				
	Me-tanol	Eta-nol	Pen-tanol	Ace-nton	Kw. octowy
<i>Lemon</i>	93	93	97	62	90
<i>Orange</i>	93	93	97	62	90
<i>Lignolak A</i>	100	100	100	55	100
<i>Lignolak B</i>	100	100	100	60	100

2) Barwa. Trwałość barwy a) sproszkowanych szelaków naturalnych i sztucznych, badano w komparatorze odblaskowym *Hellige*. Wykazano, co uwidoczni wykres, że szelaki naturalne wystawione na działanie światła i powietrza, ciemnieją (krzywe



Rycina 1.

opadające L i O), podczas gdy szelaki sztuczne w słabym stopniu jaśnieją (wzrost krzywych A i B) co, jak stwierdzono nie wpływa na pogorszenie filmu. b) Badanie nad trwałością barwy 50%-owych roztworów szelaku w alkoholu wykonywano w kolorymetrze

Barwa 50%-owych roztworów alkoholowych		
Szelak	Barwa	Rcztwór
<i>Lemon</i>	brunatna	mętny
<i>Orange</i>	ciemno-brunatna	mętny
<i>Lignolak A</i>	czerwona	klarowny
<i>Lignolak B</i>	ciemno-czerwona	klarowny

Lungego. Pomiary przez cały czas obserwacji wykazały niezmienną adsorpcję światła, wyrażającą dla *Lignolaku A*—78,5%, zaś dla *Lignolaku B*—88,5%.

3) Badanie połysku i barwy filmu przeprowadzono przez porównanie ze sobą filmów szelaków naturalnych i sztucznych wykonanych a) na drzewie i b) na szkle. Połysk obu par produktów jest identyczny: różnica w barwie między szelakiem *Lemon* i *Lignolakiem A* początkowo nie istniejąca, po pewnym czasie pojawiła się w postaci ściemnienia szelaku naturalnego. Porównanie szelaku *Orange* i *Lignolaku B* również wykazało zmianę w kierunku ściemnienia *Orange'u*.

a) Barwa i połysk na drzewie.

Szelak	Barwa	Roztwór
<i>Lemon</i>	żółta	b. dobry
<i>Orange</i>	brunatna	b. dobry
<i>Lignolak A</i>	jasno-żółta	b. dobry
<i>Lignolak B</i>	żółto-brunatna	b. dobry

b) Barwa filmów na szkle.

Szelak	Barwa	Przezroczystość
<i>Lemon</i>	b. jasno-brunatna	przezroczysty
<i>Orange</i>	b. jasno-brunatna	przezroczysty
<i>Lignolak A</i>	b. jasno-żółta	przezroczysty
<i>Lignolak B</i>	jasno-żółto-brunatna	przezroczysty

4) Badanie wytrzymałości mechanicznej przeprowadzone w aparacie Erichsena dla pomiaru:

a) elastyczności—wykazało, że odporność filmu na blaszkach metalowych dla szelaków sztucznych charakteryzuje się tą samą cyfrą co i dla szelaków naturalnych, przy czym film *Lignolaku B* jest nieco słabszy, przewyższa jednak normę wytrzymałości wymaganej dla szelaku naturalnego (4 mm).

b) Pomiary ścieralności filmu na blaszce wykonane w aparacie Gardnera również wykazały identyczną prawie odporność dla obu

naturalnych szelaków i *Lignolaku A*, oraz nieco mniejszą dla *Lignolaku B*, co pokrywa się z oceną wyników osiągniętych na aparacie Erichsena.

Wytrzymałość filmu na blaszkach:

a) w aparacie Erichsena.

Szelak	Wytrzymałość w mm ugięcia blaszki
<i>Lemon</i>	7,0
<i>Orange</i>	7,0
<i>Lignolak A</i>	7,0
<i>Lignolak B</i>	5,2

} pomiar wykonany
} aż do pęknięcia
} blaszki

b) w aparacie Gardnera.

Szelak	Wytrzymałość w kg przesypanego karborundu
<i>Lemon</i>	wytrzymuje 2,5 kg
<i>Orange</i>	wytrzymuje 3,0 kg
<i>Lignolak A</i>	wytrzymuje 3,0 kg
<i>Lignolak B</i>	wytrzymuje 1,75 kg

Badania wpływu rozcieńczonych kwasów i zasad na filmy przeprowadzono przez zanurzenie w odpowiednich roztworach deszczek pociągniętych szelakiem. Po dwóch tygodniach stwierdzono podobne na ogół zachowanie się szelaków sztucznych i naturalnych wobec tych roztworów, co ujęto w zestawieniu na tablicy 1.

Wnio s k i.

Jak z powyższych zestawień wynika, *Lignolaki* nasze odpowiadają na ogół wymaganiom stawianym szelakom naturalnym, a nawet przewyższają te ostatnie pod względem trwałości barwy. Praktyczne znaczenie opisanej metody ich otrzymywania wydaje się być jednak ograniczone, ze względu na wysoką cenę surowców wyjściowych na rynku krajowym. Możliwość konkurencji tych produktów z szelakami naturalnymi zjawiałaby się dopiero przy znacznym potaniu aldehydu octowego, co może być wynikiem rozwoju przemysłu acetylenowego w Polsce.

TABLICA 1.

Szelak	W roztworze 5 %						
	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ CO ₃	NaOH	
<i>Lemon, Orange, Lignolak A, Lignolak B</i>	nie ulega zmianie	nie ulega zmianie	słabo rozpuszczalny	słabo rozpuszczalny	silniej rozpuszczalny	b. silnie rozpuszczalny	

W y g ł ą d f i l m u p o w y s u s z e n i u :

<i>Lemon</i>	słabo zmatowany	bez zmian	słabo zmatowany	silnie zmatowany	silnie zmatowany	film zupełnie zeszedł
<i>Orange</i>	zmatowany	słabo zmatowany	słabo zmatowany	silnie zmatowany	silnie zmatowany	film zupełnie zeszedł
<i>Lignolak A</i>	słabo zmatowany	bez zmian	słabo zmatowany	zmatowany	b. silnie zmatowany	zmatowany
<i>Lignolak B</i>	słabo zmatowany	słabo zmatowany	słabo zmatowany	silnie zmatowany	b. silnie zmatowany	silnie zmatowany

Streszczenie.

Podano sposób otrzymywania 2-ch szelaków syntetycznych, opartych na podstawie polikondensacji aldehydu octowego pod wpływem stałego wodorotlenku sodowego oraz omówiono własności tych produktów pod względem: barwy i jej trwałości, polysku, wytrzymałości mechanicznej i chemicznej, przy czym stwierdzono, że te produkty sztuczne odpowiadają wymaganiom dla szelaków naturalnych i nadają się do ich zastąpienia.

ZUSAMMENFASSUNG

Ueber Synthetische Schellacke.

Verfasser berichten über zwei, auf der Polykondensation von Azetaldehyd unter dem Einfluss von festem Natriumhydroxyd beruhende Verfahren der Darstellung von synthetischen Schellacken. Die Eigenschaften der so erhaltenen Produkte, wie Farbe, Glanz, mechanischer Widerstand, werden im Vergleich mit natürlichen Schellacken besprochen. Es wird festgestellt, dass diese künstlichen Produkte den an die natürlichen Schellacke gestellten Anforderungen entsprechen und die natürlichen Stoffe ersetzen können.

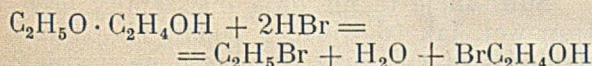
O pewnych własnościach wodnych roztworów jednoetylowego eteru glikolu

Sur quelques propriétés caractéristiques des solutions aqueuses de l'éther monoéthylique du glycol

W. DOMINIK i J. WOJCIECHOWSKA

Nadeszło 16 stycznia 1939

W pracy jednego z nas, wykonanej wspólnie z M. Hausem¹⁾ zwrócono uwagę na szczególną przydatność eteru jednoetylowego glikolu, zwanego także celosolwem, do ekstrakcji drewna, przy czym jako pozostałość stałą dostaje się mniej lub więcej czystą celulozę, podczas gdy w roztworze znajduje się obok drobnej ilości kwasu reszta, która przy odpowiednich warunkach gotowania przedstawia 50—55% pierwotnej masy drewna. W wymienionej pracy stwierdzono, że eter jednoetylowy glikolu nie łączy się na trwałe związki ani z celulozą ani ze składnikami ekstraktu, gdyż daje się i z jednego i z drugiego z tych materiałów wypędzić za pomocą pary wodnej. Wypędzanie to uskuteczniano w temperaturze 130°. Do oznaczania rozpuszczalnika posługiwano się przeprowadzaniem go na bromek etylu, który zbierano w probówce z podziałką i przeliczano na eter etylowy glikolu według równania:



Jeśli szukaną ilość celosolwu w gramach oznaczymy przez X zaś odczytaną ilość bromku etylu w cm^3 nazwiemy a , wtedy mamy $X = 1,18 a$.

Celem niniejszej pracy było szczegółowe zbadanie tych własności celosolwu, które mogą mieć znaczenie przy jego regeneracji. Należało więc przede wszystkim zbadać temperatury wrzenia różnych mieszanin omawianego związku z wodą i z ewentualnymi

dodatkami azeotropującymi. Nadto zajęliśmy się ilościowo zjawiskiem kontrakcji, zachodzącej przy mieszanii tego rozpuszczalnika z wodą. Wreszcie zwróciliśmy uwagę na wymrażanie wodnych roztworów jednoetylowego eteru glikolu.

Ponieważ chodziło tu często o analizę bardzo rozcieńczonych wodnych roztworów celosolwu, musieliśmy naprzód usprawnić samą metodę oznaczania. Ostatecznie zastosowaliśmy do oznaczeń następujący sposób postępowania. Do ilościowego oznaczania celosolwu w rozcieńczonych roztworach wodnych brano 40 cm^3 roztworu, mieszano go z 39 cm^3 stężonego kwasu siarkowego i do tego dodawano 32 g KBr. Wszystko razem ogrzewano powoli w kolbie destylacyjnej na 500 cm^3 w ciągu 1/2 godz., po czym bromek etylu oddestylowywano do probówki z podziałką i chwymano pod wodą nasyconą bromkiem etylu. Ponieważ jednak wraz z bromkiem etylu destyluje około 25 cm^3 wodnego roztworu bromowodoru, który także rozpuszcza bromek etylu, należało ustalić poprawkę, jaką trzeba wprowadzić na rozpuszczalność bromku etylu w tymże roztworze. Poprawkę tę należy dodać do odczytanej objętości bromku. Wartość tę znalazłono przez kilkakrotne oznaczenie bromku etylu w wodnych roztworach celosolwu o znanym stężeniu, przy czym posługiwano się 2%-owym roztworem celosolwu. Średnio poprawka wynosiła 0,13 cm^3 . Wobec tego posługiwaliśmy się w przeliczeniach wzorem: $X = 1,18 (0,13 + a)$

Po usprawnieniu metody oznaczania przystąpiliśmy do badań właściwych, które po kolei opiszemy.

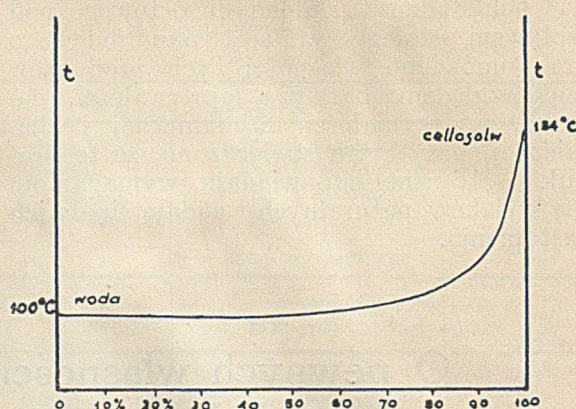
¹⁾ W. Dominik i M. Haus. *Ekstrakcja drewna zapomocą jednoetylowego eteru glikolu*. Przem. chem. 22, 97—107. (1938).

I. Krzywa wrzenia mieszanin eteru jednoetylowego glikolu z wodą.

Do oznaczeń punktów wrzenia różnych mieszanin posługiwano się ebulioskopem W. Świątosławskiego¹⁾.

Zastosowano następujący sposób postępowania: Do suchego ebuliometru dano 25 cm³ destylowanej wody i oznaczono jej temperaturę wrzenia. Następnie wprowadzano porcjami celosolw i oznaczano temperaturę wrzenia poszczególnych mieszanin, powiększając za każdym razem stężenie celosolwu w roztworze w przybliżeniu o 1%. Postępowano tak dotąd, aż objętość cieczy w ebulimetrze wyniosła 50 cm³. Następnie znowu do suchego ebuliometru dano 25 cm³ celosolwu i dodawano stopniowo wodę podnosząc stężenie wody w roztworze za każdym pomiarem w przybliżeniu o 1%. Równocześnie notowano temperaturę wrzenia otrzymanych mieszanin.

Podana powyżej tablica zawiera punkty wrzenia różnych mieszanin pod ciśnieniem zbliżonym do 1 atmosfery.



Rycina 1.

W rezultacie dochodzi się do krzywej, przedstawionej na rycinie 1. Minimum temperatury wrzenia przypada dla tych mieszanin na 99,2^o co odpowiada zawartości około 40% eteru w wodzie. Jednak w granicach od 20%—50% eteru temperatury wrzenia niewiele się różnią między sobą.

Z krzywej 1 widać, że rozdzielanie eteru jednoetylowego glikolu od wody przez zwyczajną destylację nie jest możliwe. Należało pomyśleć o usuwaniu wody z takich roztworów przy pomocy mieszaniny azeotropowej trójskładnikowej. Jako dodatek wybraliśmy naprzód symetryczny dwuchloroetan, który może być produktem ubocznym przy fabrykacji eterów glikolu. W związku z tym przystąpiliśmy do ustalenia, jak zachowują się podczas wrzenia mieszaniny tej substancji z celosolwem.

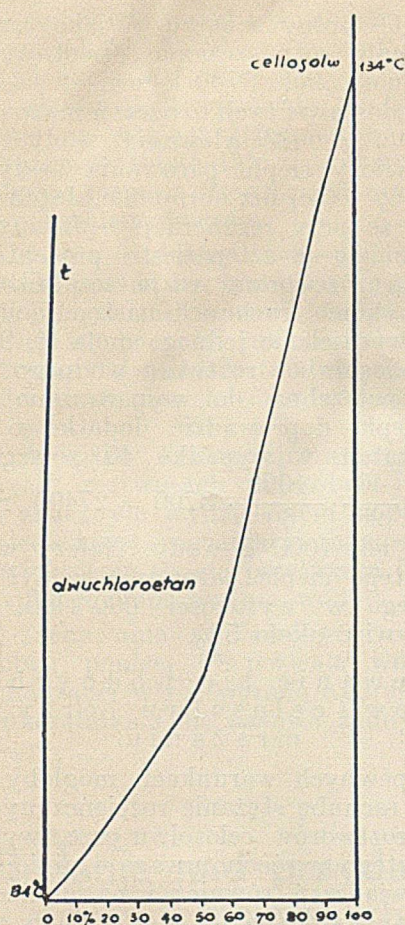
II. Krzywa wrzenia mieszanin eteru jednoetylowego glikolu i symetrycznego dwuchloroetanu

Substancje te nie dają mieszaniny azeotropowej, jak to widać z podanych poniżej punktów wrzenia oraz z wykresu na rycinie 2 otrzymanego przy ich pomocy.

% zawartość cell. w roztworze	Temp. wrzenia °	Ciśnienie w mm Hg	% zawartość cell. w roztworze	Temp. wrzenia °	Ciśnienie w mm Hg
0.	100°	760	46,03	99,247	760,5 mm
0,76	99,974	..	47,03	99,264	..
1,88	99,944	..	48,00	99,274	..
2,87	99,870	..	49,05	99,293	..
3,80	99,822	..	50,06	99,313	..
4,69	99,800	..	51,04	99,335	..
5,55	99,740	..	52,00	99,349	..
6,36	99,710	..	53,01	99,385	..
7,27	99,660	..	54,00	99,413	..
8,12	99,600	..	55,03	99,447	..
8,92	99,610	..	56,04	99,481	..
9,71	99,573	..	57,00	99,515	..
10,49	99,560	762	58,00	99,560	755,5 mm
11,25	99,540	..	59,01	99,622	..
12,28	99,532	..	60,06	99,674	..
12,74	99,478	..	61,00	99,726	..
13,46	99,498	..	62,01	99,781	..
14,18	99,485	..	62,91	99,851	..
14,88	99,453	..	63,94	99,940	..
15,57	99,480	..	65,00	100,020	..
16,25	99,470	..	66,02	100,110	..
16,92	99,456	..	67,00	100,210	..
17,57	99,446	764	67,99	100,320	..
18,22	99,419	..	68,98	100,470	..
18,86	99,409	..	70,00	100,620	..
19,49	99,384	..	70,96	100,780	..
20,10	99,352	..	71,95	100,940	..
20,74	99,368	..	72,84	101,120	..
21,36	99,359	..	73,77	101,320	..
21,95	99,331	..	74,85	101,590	..
22,53	99,314	..	75,97	101,870	758 mm
23,10	99,305	..	77,09	102,150	..
23,64	99,292	..	78,04	102,350	..
24,25	99,284	..	78,99	102,850	..
24,84	99,282	758	79,94	103,130	..
26,03	99,279	..	80,91	103,450	..
27,04	99,275	..	81,90	104,010	..
28,02	99,270	763	82,92	104,630	..
28,98	99,267	..	83,99	105,150	759 mm
30,04	99,265	..	85,00	105,710	..
31,06	99,266	..	85,95	106,520	..
32,06	99,261	..	86,92	107,430	..
33,03	99,255	..	87,90	108,320	..
33,98	99,258	..	88,93	109,200	..
35,01	99,254	..	89,94	110,425	..
36,00	99,225	..	91,00	111,609	..
36,98	99,217	..	92,00	113,230	..
38,01	99,213	..	92,96	114,520	..
39,02	99,224	..	93,94	116,410	760,5 mm
40,00	99,124	..	94,90	118,500	..
41,04	99,199	..	95,96	120,805	..
42,04	99,204	..	97,00	123,300	..
43,00	99,210	..	98,00	126,350	..
44,03	99,219	..	99,00	129,450	..
45,01	99,230	..	100,00	133,930	..

% zawartość eteru w chlorku etylenu	Temp. wrzenia
0	83,2
9,71	85,6
20,2	88,4
30,7	91,4
39,98	94,0
49,6	97,5
52,6	98,8
63,2	104,8
74,2	112,0
90,2	127,7
100,0	134,0

¹⁾ Prof. dr W. Świątosławski. *Ebuliometria*, Warszawa 1935 str. 12.



Rycina 2.

Destylacja azeotropowa.

Symetryczny dwuchloroetan daje się więc oddzielić przez zwyczajną destylację od cellosolwu. Z wodą natomiast daje ten związek mieszaninę azeotropową o p. wrz. 72° pod ciśnieniem 1 atm. W kilku oznaczeniach stwierdzono, że z wodnymi roztworami cellosolwu daje nasz dwuchloroetan mieszaniny wrzące około 72—73° jak to widać z następujących przykładów:

Zawartość cellosolwu w wodnym roztworze destylowanym z $C_2H_4Cl_2$	25%	36%
Temperatura wrzenia w °	72,5—73	73—73,5
Zawartość cellosolwu w wodnej warstwie destylatu	7,67%	8,4%
Stosunek obj. warstwy $C_2H_4Cl_2 : H_2O$	435 : 55	405 : 51

Z danych tych wynika, że można przy pomocy $C_2H_4Cl_2$ osiągnąć przy jednorazowej destylacji wodnego roztworu cellosolwu znaczne zagęszczenie wody w destylacie. Dla przekonania się o rezultacie wielokrotnego powtórzenia tej czynności wykonano próbę destylacji 6%-owego wodnego roztworu cellosolwu z symetrycznym dwuchloroetanem z kolumną wzmacniającą dwudziestopółkową. Rezultat był następujący:

Zawartość cellosolwu w wodnym roztworze destylowanym z $C_2H_4Cl_2$	6%
Zawartość cellosolwu w wodnej warstwie destylatu	0,38%
Stosunek obj. warstwy $C_2H_4Cl_2$ do warstwy H_2O	900 : 100

W próbie powyższej oddestylowano 20% obj. pierwotnego wodnego roztworu. Doświadczenie to wskazuje, że symetryczny dwuchloroetan nadaje się wcale dobrze do stężania wodnych roztworów cellosolwu na drodze destylacji azeotropowej. Wadą jego jest dość duże zużycie ciepła na oddestylowanie wody. Z jedną objętością wody przechodzi bowiem 9 objętości dwuchloroetanu o c. wł. 1,265. Na 1 kg. wody wypada więc 11,4 kg $C_2H_4Cl_2$. Regnault podaje całkowite ciepło parowania dwuchloroetanu na 97,7 kal. skąd na 1 kg. destylującej równocześnie wody mamy 1114 kal. Zaletą $C_2H_4Cl_2$ jest natomiast duża różnica p. wrz. między nim a cellosolwem.

Dla zbadania, jakby się oddzielanie wody układało przy użyciu wyżej wrzącego dodatku, zrobiono kilka oznaczeń punktu wrzenia oraz próbnych destylacji wodnych roztworów eteru etylowego glikolu z mrówczanem amilowym. Wybrano mrówczan amilowy jako jeden z estrów, które mogłyby wchodzić w rachubę przy usuwaniu wody. Związek ten pod względem temp. wrzenia zbliża się do stosowanego przy odwadnianiu octanu butylu, ale dla naszych celów był on wygodniejszy w użyciu ze względu na stosowaną metodę oznaczania cellosolwu w destylacie. Z octanu butylu mogła bowiem większa ilość alkoholu butylowego przedostać się do roztworu wodnego i wpływać w postaci bromku butylu na wyniki oznaczeń cellosolwu. Ester alkoholu amilowego, jako trudno w wodzie rozpuszczalnego, dawał większą pewność uniknięcia błędów.

Wyniki destylacji z mrówczanem amilu są następujące:

Zawartość cellosolwu w wodnym roztworze destylowanym z mrówczanem amilowym	25%	40%
Temp. wrzenia	90°	90°
Zawartość cellosolwu w wodnej warstwie destylatu	16,59%	16,69%
Stosunek warstwy estru do warstwy wody	170 : 54	173 : 55

Destylacja 16%-owego roztworu wodnego cellosolwu z nadmiarem mrówczanu amilowego z zastosowaniem kolumny wzmacniającej dwudziestopółkowej doprowadziła do następującego wyniku:

Zawartość cellosolwu w wodnym roztworze destylowanym z mrówczanem amilu	16%
Zawartość cellosolwu w wodnej warstwie destylatu	0,38%
Stosunek obj. warstwy mrówczanu amilu do warstwy wody	340 : 108

Wyniki te są znacznie korzystniejsze od uzyskanych przy pomocy dwuchloroetanu,

gdyż ilość porywacza na 1 kg wody jest mniejsza, a efekt pod względem rozdzielania raczej lepszy.

Fakt ten był do przewidzenia, gdyż podobne zjawisko można obserwować przy stężaniu wodnych roztworów kwasu octowego, na co jeden z nas już dawniej zwrócił uwagę.^{3, 4)}

Użycie wyżej wrzącego dodatku azeotropowego redukuje w tym wypadku ilość potrzebnego dodatku do 2,74 kg mrówczanu amilu (c.wł. 0,871) na 1 kg wody, co przy całkowitym cieple parowania tego związku wynoszącym 130 kal/kg pozwala obliczyć zapotrzebowanie ciepła w wysokości 356 Kal na 1 kg destylującej równocześnie wody tj. przeszło trzy razy mniej niż przy zastosowaniu dwuchloroetanu.

Przedstawione tu wyniki wskazują, że usuwanie wody z celosolwu daje się zrealizować na drodze destylacji azeotropowej bez szczególniejszych trudności i przy stosunkowo małym zużyciu ciepła. W dążeniu do zredukowania rozchodu ciepła do minimum należy raczej poświęcić korzyści, wynikające z dużej różnicy punktów wrzenia między celosolwem a dodatkiem azeotropującym, poszukując najwłaściwszych rozwiązań przez odpowiednią konstrukcję aparatury, uwzględniającą krzywą destylacji mieszanin wody i celosolwu.

Kontrakcja w roztworach wodnych celosolwu.

Zjawisko kontrakcji w wodnych roztworach celosolwu połączone jest ze znacznym efektem kalorycznym, o którym przy stężaniu takich roztworów nie należy zapominać.

Samą kontrakcję znaleziono, mierząc objętość mieszanin znanych objętości wody i celosolwu przy stałej temperaturze 20°. Oto wyniki pomiarów:

Wody cm ³	celosolwu cm ³	miesz- niny cm ³	Kontrakcja w %-ch		
			ogólnej obj.	objęt. eteru	objęt. wody
45,0	5	49,6	0,8	8	0,9
42,5	7,5	49,4	1,2	8	1,4
40,0	10	49,2	1,6	8	2,0
37,5	12,5	49,0	2,0	8	2,66
25,0	25,0	48,3	3,4	6,8	6,8
12,5	37,5	48,6	2,8	3,79	11,2
7,5	42,5	49,15	1,7	2,00	11,3
5	45,0	49,44	1,12	1,24	11,2

Należy podkreślić, że celosolw w nadmiarze wody zmniejsza swą objętość stale o 8% Woda zaś w nadmiarze celosolwu o 11,2%.

³⁾ W. Dominik *Metody przeróbki destylatów drewna*, Przegląd chem. II, 4 (1938)

⁴⁾ W. Dominik. *Sposób otrzymywania stężonego kwasu octowego z surowego octu drzewnego*, Pat. pol. 26172. 1938.

Efekt cieplny oznaczony, jako cząsteczkowe ciepło rozpuszczania celosolwu w wodzie wynosi około 3700 kalorii.

Na podstawie tych oznaczeń można przyjąć, że przy oddestylowaniu wody z celosolwu należy ciepło parowania wody obliczać nieco wyżej niż normalnie. Jeżeli przyjmiemy, że przy regeneracji będziemy mieć do czynienia z czterdziesto procentowymi wodnymi roztworami rozpuszczalnika, możemy wykonać rachunek następujący:

Na wydzielenie jednego mola tj. 90 gramów celosolwu z roztworu wodnego trzeba ponad potrzebną do wyparowania wody ilość ciepła doprowadzić dodatkowo 3700 kal a zatem w wypadku 40%-owego roztworu $\frac{40}{90} \cdot \frac{1000}{60} \cdot 3700 = 27400$ małych kaloryj na 1000 g wody. Należy więc do całkowitego ciepła parowania wody, przyjmowanego w wysokości 600 kal. dodać 27,4, a więc około 5%.

Zachowanie się wodnych roztworów celosolwu przy wymrażaniu.

W pewnych warunkach mogłoby wchodzić w rachubę stężanie rozcieńczonych wodnych roztworów celosolwu przez wymrażanie. Dlatego zwrócono uwagę w niniejszej serii doświadczeń również i na obniżenie p. zamarzania wody przez eter etylowy glikolu. Okazało się przy tym, że znalezione obniżenia są znacznie większe od teoretycznie przewidywanych przy założeniu, że eter etylowy glikolu rozpuszcza się bez hydratacji. Gdy natomiast założymy, że na jedną cząsteczkę eteru ulega związaniu 4—5 cząsteczek wody, zgodność z teorią jest wystarczająca, jak to widać z zestawienia.

Rozpuszczono na 1000 g wody	Znaleziono obniżenie p. zam.	Obniżenie temperatury obliczone dla C ₂ H ₅ O	Obniżenie temperatury obliczone dla C ₂ H ₅ O ₂ H ₂ O
0,5275 mola eteru	1,006°	0,950°	1,024°
1,0000 „ „	2,040°	1,850°	2,040°
2,4400 „ „	5,706°	4,514°	5,790°

Zachodzące tu zjawisko uwodnienia celosolwu nie wpływa zresztą w niekorzystny sposób na możliwości stężania rozcieńczonych roztworów przez wymrażanie, które mogłoby być aktualne wtedy, gdyby z jakichkolwiek powodów w trakcie przeróbki wystąpiły takie roztwory w większej ilości i gdyby ich stężanie na drodze gotowania wypadło za drogo.

Streszczając uzyskane w powyższej pracy wyniki możemy powiedzieć, że:

1) jednoetylowy eter glikolu daje z wodą mieszaninę o temp. wrzenia niższej od

wody, mianowicie pod ciśnieniem atmosferycznym około 99,2^o, odpowiadającą zawartości około 40% eteru w wodzie.

2) właściwość ta pozwala na łatwe wypędzenie za pomocą pary wodnej resztek tego rozpuszczalnika tak z celulozy jak też i z otrzymanego z drewna ekstraktu ligninowo-polisacharydowego.

3) wodne roztwory celosolwu dają się odwozić prawie bez strat samego rozpuszczalnika przez zastosowanie destylacji azeotropowej w obecności takich dodatków jak symetryczny dwuchloroetan lub pewne estry kwasów tłuszczowych, np. mrówczan amilowy.

4) Zjawisko kontrakcji występujące w wodnych roztworach celosolwu i związane ze znacznym wydzieleniem ciepła zwiększa nieco koszt regeneracji rozpuszczalnika ale zwiększenie to nie przekracza 5% kosztu zwykłego odparowania wody.

5) zachowanie się wodnych roztworów celosolwu poniżej 0^o pozwala wnioskować o zachodzącej w roztworach hydratacji tego rozpuszczalnika i nie nasuwa żadnych trud-

ności przy ewentualnym stężeniu rozcieńczonych wodnych roztworów przez wymrażanie wody.

ZUSAMMENFASSUNG

Über einige Eigenschaften wässriger Lösungen von Glykolmonoäthyläther.

Die Verfasser besprechen ihre Versuche über die Ebulliometrie und Kryometrie wässriger Lösungen von Glykolmonoäthyläther. Sie finden, dass solche Lösungen leicht durch Destillation mit Äthylenchlorid oder mit leicht siedenden Fettsäureestern entwässert werden können.

Die mit Wärmeentwicklung stattfindende Kontraktion beim Vermischen von Glykolmonoäthyläther mit Wasser beeinträchtigt den Wärmehaufwand bei der Entwässerung des Äthers nur in einem zu vernachlässigenden Grade. Das Minimum der Siedekurve der Gemische von Glykolmonoäthyläther und Wasser befindet sich bei ca 99,2^o (760 mm Hg) und ca 60% von Wasser.

Aus dem Institut
für Anorganische Chemie der Landwirtschaftlichen
Hochschule in Warszawa.

Badania nad przydatnością kazeiny krajowej do celów klejarskich w przemyśle dyktowym

Etudes sur l'utilisation de la caséine d'origine polonaise dans l'industrie des contre-plaques

Dr. Inż. T. PERKITNY i Mgr. H. KRACHÓWNA.

Z laboratorium Państwowych Zakładów Przemysłu Dyktowego i Fornierowego w Bydgoszczy

Nadeszło 17 stycznia 1939

Do produkcji kazeiny, zapoczątkowanej w roku 1920 przez Stany Zjednoczone Ameryki Północnej, przystąpiły w latach 1921—1925 liczne inne kraje, jak Argentyna, Australia, Anglia, Holandia i Francja, a w roku 1929 również i Polska.

Rozwój produkcji kazeiny w Polsce charakteryzują niżej podane liczby, zaczerpnięte z okólników Związku Gospodarczego Spółdzielni Mleczarskich w Poznaniu.

TABLICA 1.
Produkcja kazeiny w Polsce.

Rok	Ilość wy- prod. ka- zeiny w tonach	Rok	Ilość wy- prod. ka- zeiny w tonach	Rok	Ilość wy- prod. ka- zeiny w tonach
1929	222	1932	37	1935	298
1930	444	1933	82	1936	430
1931	91	1934	141	1937	442

Na skutek chwilowego braku fachowców i odpowiednich urządzeń technicznych ka-

zeina wyrabiana w Polsce nie dorównywała początkowo pod wieloma względami kazeinie zagranicznej, co wpływało ujemnie na jej konsumpcję i poza ogólnym kryzysem gospodarczym przyczyniło się prawdopodobnie do przejściowego spadku produkcji w latach 1931 do 1934.

Do głównych wad ówczesnej kazeiny zaliczano wysoki stopień zanieczyszczeń, dużą zawartość tłuszczu, słabą kleistość, nadmierną kwasowość i wygórowaną cenę, która mimo wprowadzenia ceł protekcyjnych przewyższała cenę towaru obcego.

Dopiero od roku 1935 mniej więcej, dzięki stałemu udoskonalaniu metod fabrykacji i obniżeniu kosztów produkcji zarysowuje się znacznie poprawa zarówno jakości kazeiny krajowej, jak i jej popytu na krajowym rynku. Obecny przemysł kazeinowy w Polsce, koncentrujący się głównie w kilkunastu nowoczesnych mleczarniach Województwa Poznańskiego i Pomorskiego, nastawiony jest już na roczną produkcję

około 1250 ton kazeiny włókienniczej, podpuszczkowej i kwasowej, mimo że wszystkie zainteresowane gałęzie przemysłu, jak przemysł włókienniczy, galalitowy, papierniczy, spożywczy i drzewny, zaopatrują się nadal w znaczne ilości surowca na rynkach zagranicznych.

Do głównych odbiorców kazeiny kwasowej, bo użytkowujących ją w ilościach do tysiąca ton rocznie, należą liczne fabryki dykt w Polsce, to też ustosunkowanie się tych właśnie fabryk do kwestii zakupu surowca na rynku krajowym lub też zagranicznym posiada doniosłe znaczenie dla dalszego rozwoju krajowej produkcji kazeiny i stanowi tym samym ważne zagadnienie ogólnie gospodarcze.

Zagadnienie to zawiera w sobie dwa oddzielne problemy:

1) Problem kalkulacyjno-handlowy, który, o ile autorom wiadomo nie został, dotąd definitywnie rozwiązany przez miarodajne czynniki gospodarcze i zmusił fabryki dykt do przejściowego zwiększenia przywozu kazeiny zagranicznej.

2) Problem techniczny, dotyczący wyłącznie jakości kazeiny, bez uwzględnienia jej ceny.

Abstrahując w zupełności od problemu pierwszego, tj. od strony kalkulacyjno-handlowej zagadnienia, stwierdzić należy, że zarzuty techniczne, stawiane przez fabrykantów dykt kazeinie krajowej, wypływają raczej z domysłów i majsterskich przesądów, niż z szczegółowych obserwacji i konkretnych danych.

Ponieważ zaś dla rozstrzygnięcia tak ważnej gospodarczej kwestii, jaką jest techniczna przydatność krajowej kazeiny do celów klejarskich, miarodajne mogą być, zdaniem autorów, jedynie ściśle dane cyfrowe, przystąpiło laboratorium Państwowych Zakładów Przemysłu Dyktowego i Fornirowego w Bydgoszczy z początkiem roku 1937 do odnośnych badań na skalę zarówno laboratoryjną jak i fabryczną. Dotychczasowe wyniki tych badań zestawione są w pracy niniejszej.

Własności chemiczne kazeiny

Badaniom chemicznym poddano 26 różnych rodzajów kazeiny krajowej i 2 rodzaje kazeiny zagranicznej. Próbkę pobrane do analiz pochodziły z 10% ilości worków, dostarczanych bieżąco do fabryki, tak że materiał objęty badaniami wynosił w sumie 231 ton kazeiny polskiej, 30 ton kazeiny holenderskiej i 30 ton kazeiny argentyńskiej.

Analizy chemiczne przeprowadzono w myśl Norm Niemieckich o Badaniu i Do-

stawie Kazeiny R. A. L. nr. 093 B z lutego 1932, oznaczając:

1) zawartość wody z różnicy wagi przed i po wysuszeniu około 3 g kazeiny w temperaturze 105°

2) zawartość popiołu przez spopielenie około 3 g kazeiny w tyglu porcelanowym

3) zawartość białka drogą oznaczenia azotu metodą Kjeldahla i przemnożenia procentów azotu przez współczynnik kazeinowy 6,39

4) kwasowość przez oznaczenie ilości cm³ 0,1n ługu sodowego, zużytego do zobojętnienia 1 g kazeiny.

Wyniki powyższych analiz, wyrażone w procentach wagi kazeiny bezwodnej oraz dla porównania odnośne normy niemieckie zawiera tablica 2.

TABLICA 2.

Dane analityczne kazeiny polskiej, argentyńskiej i holenderskiej

Pochodzenie kazeiny	Nr próbki	Zawartość w % wagi kazeiny bezwodnej			Kwasowość w cm ³ 1,0 n NaOH
		wody	popiołu	białka	
Polska . . .	1	14,94	3,59	88,30	10,10
Polska . . .	2	12,76	3,55	86,76	11,67
Polska . . .	3	11,38	3,79	84,11	10,64
Polska . . .	4	11,46	3,78	88,62	10,23
Polska . . .	5	9,70	2,19	86,98	12,37
Polska . . .	6	9,96	2,87	87,09	12,85
Polska . . .	7	10,70	4,11	85,75	14,30
Polska . . .	8	8,59	3,69	85,09	11,87
Polska . . .	9	8,41	4,11	84,13	12,55
Polska . . .	10	8,48	4,10	86,37	9,96
Polska . . .	11	10,33	3,32	87,32	10,31
Polska . . .	12	9,76	3,55	86,17	10,79
Polska . . .	13	10,83	4,39	85,96	14,04
Polska . . .	14	10,79	3,38	87,80	10,79
Polska . . .	15	10,44	3,82	86,25	10,29
Polska . . .	16	9,19	3,37	85,52	12,62
Polska . . .	17	10,54	4,03	85,98	11,87
Polska . . .	18	10,86	3,29	88,34	11,65
Polska . . .	19	7,22	3,68	85,41	12,72
Polska . . .	20	8,58	4,22	85,24	13,04
Polska . . .	21	8,74	3,73	85,26	12,22
Polska . . .	22	8,61	4,23	85,38	12,10
Polska . . .	23	10,89	4,46	86,44	10,88
Polska . . .	24	8,63	3,21	83,05	13,45
Polska . . .	25	10,72	4,42	86,39	11,04
Polska . . .	26	13,57	4,10	87,08	11,84
Średnio dla kazeiny polskiej . . .		10,2	3,7	86,2	11,8
Argentyna . . .	27	10,72	3,91	89,44	9,03
Holandia . . .	28	12,11	4,38	85,53	10,93
Normy niem. R. A. L. 093 B		maks. 13,6	maks. 4,4	min. 86,7	maks. 13,9

Jak wynika z tablicy 2, dane analityczne kazeiny krajowej nie we wszystkich wypadkach odpowiadają podanym normom niemieckim. Z ogólnej ilości zbadanych pró-

bek około 4% wykazuje nadmierną wilgotność, około 8% nadmierną zawartość popiołu, około 65% niedostateczną zawartość białka i około 8% nadmierną kwasowość. Stwierdzone odchylenia in minus zrównoważone są jednak odchyleniami in plus, tak że przy uwzględnieniu wartości przeciętnych dla całego zbadanego materiału, jedynie średnia zawartość białka, wynosząca 86,2% odbiega o 0,5% od obowiązującej normy 86,7%. Pozostałe zaś średnie wartości przewyższają wymagania norm, przy czym odchylenia na korzyść kazeiny krajowej wynoszą dla wilgotności 3,4%, dla zawartości popiołu 0,7% i dla kwasowości 2,1 cm³ 0,1n NaOH.

Dane analityczne kazeiny argentyńskiej przedstawiają się, jak wynika z tablicy 2, mniej korzystnie od średnich danych kazeiny krajowej pod względem wilgotności i zawartości popiołu, korzystniej natomiast pod względem zawartości białka i kwasowości. Na uwagę zasługuje głównie wysoka zawartość białka (89,4%) u kazeiny argentyńskiej, przewyższająca wymagania norm o 2,7%.

Kazeina holenderska przedstawia się jedynie pod względem kwasowości korzystniej od kazeiny krajowej, ustępuje jej natomiast pod względem zawartości tak wody i popiołu, jak zwłaszcza białka, które stwierdzono w nieoczekiwaniu niskiej ilości 85,5%, tj. o 1,2% poniżej obowiązującej normy.

Dla ostatecznego porównania własności chemicznych kazeiny pochodzenia krajowego i zagranicznego, przeciwstawiono wreszcie w tablicy 3 średnim danym analitycznym kazeiny krajowej również i średnie dane kazeiny zagranicznej, tj. średnie wartości dla 30 ton towaru argentyńskiego i 30 ton towaru holenderskiego.

TABLICA 3.

Średnie dane analityczne kazeiny krajowej i zagranicznej.

Pochodzenie kazeiny	Sposób obliczenia danych analitycznych	Zawartość w %			Kwasowość w cm ³ 0,1 n NaOH
		wody	popiołu	białka	
Krajowa	w stosunku do wagi kazeiny bezwodnej	10,2	3,7	86,2	11,8
Zagraniczna		11,4	4,1	87,4	9,9
Krajowa	w stosunku do wagi kazeiny handlowej	—	3,3	77,5	10,6
Zagraniczna		—	3,6	77,5	8,8

Z tablicy 3 wynika, że kazeina krajowa przewyższała jakościowo kazeinę zagraniczną pod względem zawartości wody i popiołu, a ustępowała jej pod względem zawartości białka i kwasowości.

Wyższa kwasowość kazeiny krajowej tłumaczy się prawdopodobnie mniej dokład-

nym przepłukiwaniem twarogu, choć jest ona jeszcze, jak już zaznaczono o 2,1 cm³ 0,1 n NaOH niższa od dopuszczalnego maksimum i tym samym odpowiada w zupełności wymaganiom, stawianym kazeinie klejarskiej.

Niższą zawartość białka u kazeiny krajowej przypisać należy natomiast prawdopodobnie gorszym warunkom pastwiskowym w Polsce w stosunku do pastwisk argentyńskich, a więc czynnikiem od producentów kazeiny niezależnym. Większa średnia zasobność w białko stanowi z punktu widzenia chemicznego niezaprzeczną zaletę kazeiny zagranicznej, gdyż jest teoretycznie równoznaczna z większą wydajnością kleju, niemniej jednak należy stwierdzić, że dla badanego materiału zaleta ta została z punktu widzenia kalkulacyjnego całkowicie zanulowana przez wyższą wilgotność kazeiny zagranicznej. Przy uwzględnieniu bowiem średniej wilgotności kazeiny krajowej (10,2%) i kazeiny zagranicznej (11,4%) znajdowało się, jak wynika z drugiej części tablicy 3, w 100 kg wilgotnej kazeiny handlowej zarówno w jednym jak i w drugim wypadku 77,5 kg białka, tak że dla nabywcy obydwaj rodzaje towaru posiadały przypadkowo identyczną zasobność w białko i były tym samym teoretycznie tak samo wydajne.

Własności fizyczne kazeiny.

Z pośród własności fizycznych kazeiny interesuje producenta kleju głównie jej mechaniczna spoiistość w stanie grudkowatym, od której zależy szybkość i temperatura przemiału surowca. Z braku ściślejszych metod ograniczono się w tej dziedzinie badań do próby na skalę fabryczną, polegającej na przepuszczeniu przez młynek zainstalowany w fabryce, w identycznych warunkach 15 rodzajów kazeiny i odnotowaniu ilości kazeiny, zmielonej w ciągu jednej minuty oraz jej temperatury w chwili opuszczenia młynka. Wyniki zestawione w tablicy 4 ograniczają się niestety tylko do kazeiny krajowej, gdyż kazeinę zarówno argentyńską jak i holenderską otrzymano w stanie już zmielonym przez producenta.

Szybkość przemiału kazeiny, wahająca się w obszernych granicach od 703 g/min. do 3912 g/min. rozłożono w tablicy 4 ponadto na cztery klasy: poniżej 1000 g/min., 1000 do 2000 g/min., 2000 do 3000 g/min. i powyżej 3000 g/min., przyjmując na podstawie praktyki fabrycznej, że przy wydajności posiadanego młynka o sile 7,5 KM poszczególne klasy charakteryzują kazeinę: bardzo trudną, trudną, łatwą i bardzo łatwą do przemiału.

TABLICA 4.
Dane o przemiele kazeiny grudkowatej.

Nr próbki	Ilość kazeiny przemielennej w g/min	Temperatura przemiału	Klasa trudności przemiału kazeiny	Charakterystyka przemiału kazeiny	% całkowitej ilości zbadanych próbek	Średnia temp. przemiału surowca
4 1. 12	703 801 895	56° 65° 34°	poniżej 1000 g/min	b. trudny	20	52°
11 9 3 14 2	1000 1028 1044 1337 1545	33° 32° 54° 60° 39°	1000 do 2000 g/min	trudny	34	44°
7 5 8 13	2082 2273 2326 2454	32° 32° 30° 32°	2000 do 3000 g/min	łatwy	26	32°
15 10 6	3230 3240 3912	27° 27° 33°	wyżej 3000 g/min	b. łatwy	20	29°

Przemiał „b. trudny” względnie „trudny”, który, jak wskazuje tablica 4, zaobserwowano u 54% zbadanych próbek należy poczytać jako dość poważną wadę kazeiny klejarzkiej, tak że względu na pomniejszenie się wydajności pracy przy produkcji kleju, jak i ze względu na niebezpieczeństwo nadmiernego nagrzania kazeiny w młynku. Z wzrostem trudności przemiału wzrasta bowiem, choć w grubszych zarysach, również i temperatura kazeiny. Z tablicy 4 wynika mianowicie, że temperatura kazeiny w chwili wysypywania się z młynka wynosi niekiedy 65° a w samym młynku osiąga prawdopodobnie wartości jeszcze wyższe, działające destrukcyjnie na związki białkowe.

Lepkość kleju z kazeiny.

Lepkość kleju wapienno-kazeinowego zależna jest, jak wykazano¹⁾ od stopnia rozcieńczenia wodą, zawartości wapna, czasu mieszania, temperatury i własności samej kazeiny. Przy zrównaniu czterech pierwszych czynników, tj. przy zastosowaniu jednakowej recepty i jednakowych warunków wyrobu, lepkość kleju zależy więc wyłącznie od pewnych właściwości kazeiny, które są charakterystyczne dla jej poszczególnych rodzajów i mogą być dla skrótowo określone jako ich „lepkości właściwe”.

Mimo, że ta lepkość właściwa posiada doniosłe znaczenie dla produkcji kleju, brak niestety dotąd w literaturze ściśle określonych norm jej oznaczania, gdyż objęta nor-

mami tzw. „próba boraksowa” może być siłą faktu miarodajna jedynie dla roztworów boraksowych kazeiny, nie zaś dla wapienno-kazeinowych, stosowanych w klejarstwie. W związku z powyższym określono lepkości właściwe w warunkach obranych we własnym zakresie, zachowując metodę tę samą, jak w pracy: *Przyczynek do badań nad lepkością kleju wapienno-kazeinowego*.¹⁾

W tym celu sporządzono z 17 rodzajów kazeiny krajowej i dwóch rodzajów kazeiny zagranicznej kleje wapienno-kazeinowe w myśl identycznej recepty:

Kazeina 100 części wagowych
Ca(OH)₂ 7,5 „ „
H₂O 690 „ „

przy czym temperatura kleju w mieszadle wynosiła 20° a czas mieszania 30 minut.

Sporządzone w ten sposób kleje poddano badaniom na lepkość przy temperaturze 20° metodą Höpplera^{2,3)} polegającą na pomiarze szybkości, z jaką opada w kleju kulka metalowa o znanej średnicy i znanym ciężarze właściwym. Dynamiczną lepkość kleju obliczono z wzoru:

$$\eta = F (sk - sf) k$$

gdzie η oznacza absolutną, dynamiczną lepkość w centipoise'ach, F —czas opadania kulki w sekundach na przestrzeni między dwoma markami rurki wiskozymetru, sk —ciężar właściwy kulki, sf —ciężar właściwy badanego kleju i k —spółczynnik stały kulki. Otrzymane w ten sposób lepkości właściwe dla poszczególnych rodzajów kazeiny w centipoise'ach i dla porównania w stopniach Englera (obliczonych według tabel zamiennych Höpplera) zestawiono w tablicy 5.

Z tablicy 5 wynika, że lepkość badanych 19 klejów waha się w nieoczekiwanie obszer-nych granicach od 34,6 do 3937,6 cP przy czym jednak u 17 klejów lepkość nie przekracza 314,5 cP, a tylko u dwóch osiąga anormalnie wysokie wartości 2703,0 i 3937,6 cP.

Jeśli chodzi o jakościowe zakwalifikowanie poszczególnych rodzajów kazeiny na podstawie ich lepkości właściwych, to stwierdzić należy, że i pod tym względem brak ściśle określonych danych w literaturze klejarzkiej. Tu i ówdzie napotyka-
ne wzmianki^{4,5)} są nawet niekiedy sprzeczne ze sobą, poczytując wysoką lepkość właściwą kazeiny, jako jej zaletę lub wadę. Polega to prawdopodobnie na tym, że przy

¹⁾ F Höppler. Z. tech. Physik 14, 165 (1933).

²⁾ F. Höppler. Chem. Ztg. 7. 62 (1933).

³⁾ E. Sutermeister. Das Kasein, Berlin (1932).

⁴⁾ H. Hadert. Kaseinleim u. Kaseinfarbenbindemittel, Berlin (1937).

¹⁾ T Perkitny i H. Krachówna. Przegląd chem. 2, 594 (1938).

TABLICA 5.
Lepkość kleju z kazeiny.

Pochodzenie kazeiny	Nr próbki	Lepkość kleju	
		w centi-poisea'ch	w stopniach Englera
Polska	2	34,6	4,44
Polska	4	35,9	4,60
Polska	3	36,1	4,63
Polska	1	41,1	5,24
Polska	12	42,9	5,46
Polska	5	47,0	5,94
Polska	11	50,1	6,32
Holandia	28	53,6	6,75
Polska	14	55,3	6,95
Polska	9	64,1	8,06
Polska	6	73,1	9,19
Polska	8	74,6	9,38
Polska	15	88,4	11,10
Polska	16	93,5	11,73
Argentyna	27	148,9	18,71
Polska	13	258,4	32,50
Polska	10	314,5	39,50
Polska	17	2703,0	340,10
Polska	7	3937,6	495,00

produkcji kleju wapienno-kazeinowego występują obok siebie równocześnie dwa czynniki, z których jeden wymaga dużej, drugi zaś małej lepkości właściwej surowca. Pod względem wydajności kleju mianowicie korzystniejsza jest kazeina o wyższej lepkości właściwej, gdyż wydaje klej o pożądanej konsystencji przy mniejszym zużyciu surowca. Pod względem mocy natomiast korzystniejsza jest kazeina o niższej lepkości właściwej, gdyż pozwala na sporządzenie kleju bogatszego w kazeinę, a więc mocniejszego, bez zbytowego jego zagęszczenia, które, jak wiadomo, jest niepożądane z uwagi na wzmożone pienienie, rozrzutne nakładanie na fornier i szybkie psucie się kleju.

Jako najkorzystniejszą lepkość właściwą kazeiny należałoby zatem, zdaniem autorów, uważać lepkość średnią, wahającą się przy zastosowanej receptce między 40 a 100 centipoise'ami względnie 5,10 a 12,57 stopni Englera. Z spośród całkowitej ilości zbadanych próbek wykazuje wówczas 16% próbek lepkość cokolwiek za niską, 58% próbek lepkość średnią i 26% próbek lepkość nadmierną, przy czym kazeina holenderska przypada do grupy drugiej a kazeina argentyńska do trzeciej grupy lepkości.

Zaznaczyć jednak należy, że wzrost lepkości właściwej do 314,5 cP, zanotowanej dla próbki kazeiny krajowej nr 10, nie pociągał za sobą żadnych poważniejszych trudności w fabrycznej produkcji kleju. Do-

piero lepkości takie, jak 2703,0 i 3937,6 cP, zaobserwowane u kazeiny krajowej nr 17 i 7, stanowią zdecydowaną wadę kazeiny i zmusiły zarząd fabryki do wyeliminowania jej z produkcji. Dla uzyskania kleju o lepkości stosowanej przy wyrobie dykt, należałoby bowiem, jak już wykazano¹⁾, zwiększyć niewspółmiernie rozcieńczenie kleju lub też, jak wykazują bieżące doświadczenia tutejszego laboratorium, skompensować wysoką lepkość właściwą kazeiny większymi dawkami wapna, co wpłynęłoby nader ujemnie na moc względnie na trwałość kleju.

Moc kleju z kazeiny.

Wychodząc z założenia, że moc kleju, sporządzonego z różnych rodzajów kazeiny, wykazać mogą najdokładniej badania, zakrojone na skalę fabryczną, a więc obejmujące nie drobne partie, lecz całe wagonowe transporty kazeiny, pobierano próbki kleju do badań dwa razy na dobę wprost z mieszadeł fabrycznych, obsługiwanych bieżąco przez dyżurnych klejarzy. W ten sposób zorganizowane badania szły zatem równolegle z zużyciem kazeiny w fabryce i w ciągu kilku miesięcy objęły 114 próbek kleju sporządzonego z kazeiny krajowej nr 10, 15 i 16 oraz 116 próbek kleju sporządzonego z kazeiny zagranicznej nr 27 i 28, tak że ilość surowca, dla którego bieżąco pobierano próbki kleju, wyniosła w sumie 46 ton kazeiny krajowej i 30 ton kazeiny zagranicznej. Kleje pobierane do badań sporządzane były zasadniczo według jednej recepty. W związku z koniecznością kompensowania różnych lepkości właściwych surowca wahała się jedynie cokolwiek procentowa zawartość kazeiny w klejach, przy czym jednak wahania te były znikome i wynosiły zaledwie $\pm 0,3\%$.

Przy pomocy każdej z wspomnianych próbek wyklejono na prasie laboratoryjnej jedną dyktę brzoową o wymiarach 25.25 cm, składającą się z trzech równoległych ułożonych warstw bezsęczonego fornieru grubości 4 mm i to tak, że warstwa wewnętrzna była w pośrodku poprzecznie przecięta i rozdzielona szparą szerokości około 4 mm. Wytrzymałość na rozierwanie użytego drewna brzoowego wynosiła średnio 1300 kg/cm² przy wilgotności około 8%. Ilość nałożonego kleju wahała się między 200 a 250 g/m². Klejenie odbywało się w temperaturze 100 do 110° pod ciśnieniem 18 kg/cm² i trwało 10 minut.

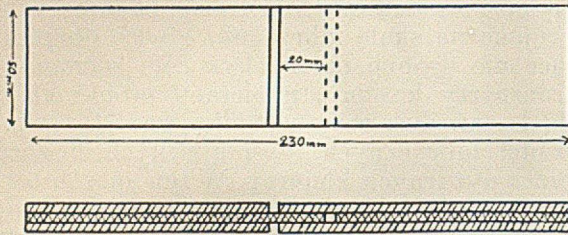
Po przecięciu każdej w ten sposób wyklejonej dykty na cztery pasma długości 23 cm i szerokości 5 cm oraz zaopatrzeniu w odpowiednie nacięcia na okładzinach, otrzymano właściwe próbki do badań mocy kleju, uwidocznione na rycinie 1.

Próbka powyższa o powierzchni ścicia

spoiny klejowej $2 \cdot 10 = 20 \text{ cm}^2$ należy do typu próbek „bez-momentowych”, zalecanych przez Mörath⁶⁾, nie wymaga jednak stosowanego przez tegoż autora, kłopotliwego przewiercania świdrem warstwy środkowej, co ułatwia znacznie masowy jej wyrób.

Każdą próbką kleju, pobraną z mieszadła fabrycznego, wyklejono jedną dyktę o wymiarach $25 \cdot 25 \text{ cm}$. Łączna ilość próbek o wymiarach $5 \cdot 23 \text{ cm}$ wynosiła zatem 920 sztuk, z czego 456 sztuk zawierało kleje z kazeiny krajowej a 464 sztuk kleje z kazeiny zagranicznej.

Podaną ilość próbek należy zdaniem autorów uważać za całkiem wystarczającą, zwłaszcza jeśli się zważy, że szereg poważ-



Rycina 1.

nych autorów niemieckich^{7,8)} ogranicza się przy porównywaniu mocy klejów do podawania wartości średnich, wyliczonych na podstawie zbadania 10, a nawet tylko 6 próbek.

Próbki ścinano na uniwersalnej maszynie probierczej typu *Losenhausenwerk U.N.P.* 3 tony, obciążając je na rozerwanie, to jest w tym wypadku na ścięcie spoin klejowych, z przyrostem siły około 100 kg/cm^2 na minutę.

Przeliczone na kg/cm^2 średnie moce poszczególnych klejów zestawiono w tabelicy 6.

TABELICA 6.
Średnia moc kleju z kazeiny.

	Kazeina krajowa			Kazeina zagraniczna	
	Nr 10	Nr 15	Nr 16	argentyńska Nr 27	holenderska Nr 28
Ilość próbek	116	236	104	268	196
Średnia moc kleju w kg/cm^2	61	60	63	58	54
	Średnio: 61 kg/cm^2			Średnio: 56 kg/cm^2	

⁶⁾ E. Mörath u. H. Mertz. *Untersuchungen über die günstigsten Bedingungen bei Leimverbindungen*. Mitteilung des Ausschusses f. Holzfragen. 4. 10. (1936).

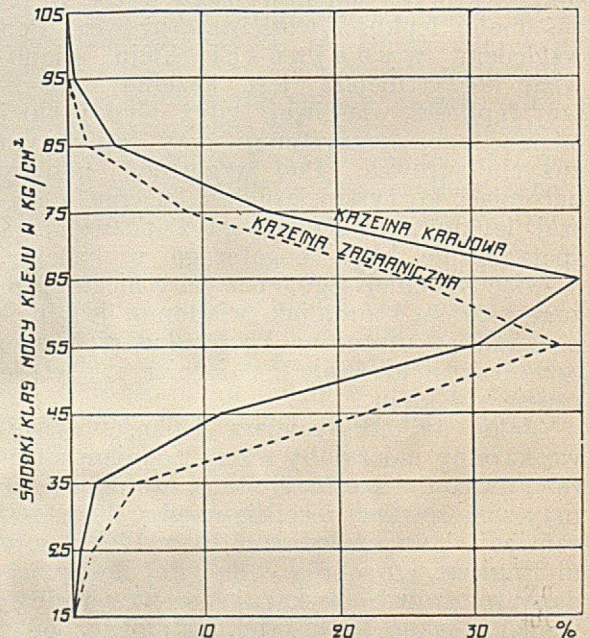
⁷⁾ E. Mörath. *Eigenschaften u. Verwendung von Kunstharzleimen*. Holz als Roh- u. Werkstoff str. 21 (1937).

⁸⁾ H. Klemm. *Neue Leimuntersuchungen* München (1938).

Z tabelicy 6 wynika, że średnia moc klejów sporządzonych z kazeiny zagranicznej wynosiła 56 kg/cm^2 , średnia moc klejów sporządzonych z kazeiny krajowej natomiast 61 kg/cm^2 , co stanowi przewagę w jakości sklejaną próbek o blisko 9%.

Przewagę tę uwidocznią jeszcze wyraźniej wykres na rycinie 2, gdzie na osi rzędnych przedstawiono środki poszczególnych klas mocy kleju, odstopniowanych co 10 kg/cm^2 na osi odciętych zaś procentową liczebność próbek w poszczególnych klasach i to sumaryczną dla trzech zbadanych rodzajów kazeiny krajowej i również sumaryczną dla dwóch rodzajów kazeiny zagranicznej.

Abstrahując od stosunkowo dużego rozrzutu wartości, który przy wyklejaniu materiału tak niejednorodnego jak drewno, jest zjawiskiem normalnym, ogólnie znanym i nieuniknionym nawet przynajlepszych dotąd znanych klejach, stwierdzić można na podstawie wykresu, że krzywa liczebności dla kazeiny zagranicznej z wierzchołkiem przy 55 kg/cm^2 , tj. przy najliczniej obsadzonej klasie 50 do 60 kg/cm^2 jest wyraźnie przesunięta w dół w stosunku do krzywej liczebności dla kazeiny krajowej, której wierzchołek leży przy wartości 65 kg/cm^2 , tj. przy klasie 60 do 70 kg/cm^2 .



PROCENTOWY UDZIAŁ PRÓBEK W KLASACH MOCY KLEJU

Rycina 2.

Dodać należy, że doświadczenia czysto laboratoryjne, polegające na wyklejeniu po 20 próbek klejami całkowicie identycznymi, sporządzonymi z poszczególnych rodzajów kazeiny w laboratorium potwierdzi-

ty wyniki doświadczeń fabrycznych, wykazując w sumie przewagę mocy kleju krajowego nad zagranicznym ok. 8%.

Wnioski końcowe

Reasumując wyniki opisane w rozdziałach poprzednich, stwierdzić należy, że kazeina krajowa jakościowo tylko nieznacznie różni się od kazeiny zagranicznej, wykazując częściowo lepsze, częściowo gorsze własności.

Z pośród danych analitycznych niższa wilgotność stanowi niezaprzeczalną, kalkulacyjno-handlową zaletę kazeiny krajowej, gdyż dla odbiorcy jest równoznaczna z niższą ceną jednostkową towaru. Zalety tej, jako zależnej od wielu zmiennych czynników, nie wolno oczywiście uogólniać po za obręb zbadanych 231 ton kazeiny krajowej i 60 ton kazeiny zagranicznej, nie mniej jednak wyrazić można przekonanie, że dalekomorskie transporty towaru tak higroskopijnego, jakim jest kazeina sprzyjają więcej wtórnemu podwyższeniu się jego wilgotności, aniżeli krótkie, kolejowe transporty wewnątrz kraju.

Pozostałe różnice w danych analitycznych, a więc korzystniejsza zawartość popiołu, a mniej korzystna zawartość białka i kwasowość kazeiny krajowej w stosunku do analogicznych danych kazeiny zagranicznej, posiadają raczej znaczenie teoretyczne i są tym samym mniej istotne dla praktyki klejarskiej. Biorąc bowiem pod uwagę, że dotąd nie stwierdzono i prawdopodobnie też nie stwierdzi się ścisłej zależności między danymi analitycznymi kazeiny a wydajnością, lepkością i przede wszystkim mocą sporządzonego z niej kleju, należy wyniki analiz traktować jedynie jako orientacyjną podstawę do eliminowania towaru wybitnie anormalnego, nigdy zaś do subtelnego klasyfikowania i porównywania towarów w przybliżeniu normalnych, do których, jeśli chodzi o dane analityczne, zaliczają się wszystkie zbadane rodzaje surowca, (przykład: kazeina argentyńska nr 27 wykazywała w stosunku do w przybliżeniu tak samo wilgotnej kazeiny krajowej nr 15 zawartość białka o 3,6% wyższą, moc natomiast o 3,3% niższą.)

Z pośród własności fizycznych trudność przemiału kazeiny stanowi znów ważny czynnik praktyczny w przemyśle klejarsko-dyktowym. Nieoczekiwany wzrost trudności przemiału surowca zakłóca bowiem, zwłaszcza w większych, dokładnie zorganizowanych przedsiębiorstwach, synchronizację poszczególnych czynności przy wyrobie kleju, tak że stwierdzone w tej dziedzinie dość częste niedomagania kazeiny krajowej należałoby polecić baczniejszej,

niż dotąd, uwadze wytwórców. Dodać warto, że rozwiązanie wspomnianych trudności, nie polega, zdaniem autorów, bynajmniej na przesunięciu kłopotów związanych z przemiałem z odbiorcy na dostawcę, tj. na dostarczaniu kazeiny już zmielonej, lecz na usunięciu wadliwej struktury fizycznej towaru przez ulepszenie metod jego fabrykacji, tym bardziej, że dostarczanie kazeiny miękkiej utrudnia odbiorcy stwierdzenie zanieczyszczeń i pozbawia go możliwości bardzo ważnej oceny surowca na podstawie makroskopowego wyglądu w stanie grudkowatym.

Z dalszych zbadanych własności posiada lepkość właściwa kazeiny także, doniosłe znaczenie dla praktyki klejarskiej. Dla kazeiny krajowej i zagranicznej stwierdzono przy tym podobne, choć szeroko rozrzucone wartości, które świadczą o tym, że zarówno u jednej jak i drugiej, lepkość właściwa jest własnością niestałą, zależną od bliżej niezbadanych czynników i tym samym dotąd nie opanowaną w metodach fabrykacji. Jedynie dwie nieoczekiwane wysokie lepkości, stwierdzone u kazeiny krajowej nr 17 i 7 wydają się świadczyć o wyraźnych błędach w sposobie produkcji, co należałoby również polecić uwadze wytwórców.

Z wszystkich zbadanych własności posiada oczywiście moc kleju najważniejszą i wprost decydującą znaczenie praktyczne. Obok ceny jest ona bowiem w przemyśle jedynym i ostatecznym wykładnikiem jakości surowca.

Fakt więc, że na podstawie przeprowadzonych badań mechanicznych klej sporządzony z kazeiny krajowej przewyższał właśnie pod względem mocy analogicznie sporządzony klej zagraniczny przeciętnie o 9%, należy poczytać, zdaniem autorów, jako dominującą zaletę kazeiny krajowej, która kompensuje w dużym stopniu pozostałe jej wady i upoważnia poniekąd do ogólnego, wyższego jej zakwalifikowania. Nie chcąc jednak narażać się na zarzut pochopności, postanowiono zreasumować wynik badań w ostatecznym wniosku, że zbadana kazeina krajowa jako surowiec klejarski dla przemysłu dyktowego nie ustępowała pod względem technicznym zbadanej kazeinie zagranicznej i mogła ją zastąpić bez uszczerbku dla jakości wyprodukowanej dykty.

Zestawienie wyników

Badaniom poddano 231 ton kazeiny krajowej i 60 ton kazeiny zagranicznej. Na

podstawie analiz chemicznych stwierdzono u kazeiny krajowej korzystniejszą zawartość wody i popiołu, a mniej korzystną zawartość białka i kwasowość w stosunku do analogicznych danych kazeiny zagranicznej.

Z pośród 15 zbadanych rodzajów kazeiny krajowej zanotowano dla trzech rodzajów nieodpowiednią strukturę fizyczną, utrudniającą nadmiernie przemiał surowca.

W lepkości kleju sporządzonego z kazeiny krajowej i zagranicznej nie zaobserwowano istotnych różnic. Jedyne dwa rodzaje kazeiny krajowej wyróżniały się lepkością nadmiernie wysoką.

Moc kleju sporządzonego z kazeiny krajowej przewyższała moc kleju sporządzonego z kazeiny zagranicznej.

W rezultacie ostatecznym stwierdzono, że zbadana kazeina krajowa jako surowiec klejarski dla przemysłu dyktowego nie ustępowała pod względem technicznym zbadanej kazeinie zagranicznej.

ZUSAMMENFASSUNG.

Über die Verwendbarkeit von inländischem Kasein als Leimrohstoff in der Sperrholzindustrie.

Zur Untersuchung gelangten 231 t inländisches und 60 t ausländisches Kasein. Anhand von chemischen Analysen wurde bei dem inländischen Kasein ein günstigerer Wasser- und Aschegehalt, dagegen ein weniger günstiger Eiweiss- und Säuregehalt festgestellt.

Von 15 untersuchten inländischen Kaseinsorten wurde bei drei Sorten eine anormale physikalische Struktur verzeichnet, die sich in einer unzulässigen Erhöhung des Mahlwiderstandes auswirkte.

In der Viskosität der aus in- und ausländischem Kasein hergestellten Leimlösungen wurden keine nennenswerten Unterschiede beobachtet. Zwei inländische Kaseinsorten zeichneten sich lediglich durch anormal hohe Viskosität aus.

Die Bindekraft der aus inländischem Kasein hergestellten Leime übertraf die Bindekraft der ausländischen Leime.

Im allgemeinen wird festgestellt, dass das inländische Kasein als Leimrohstoff in der Sperrholzindustrie dem ausländischen völlig ebenbürtig ist.

Labolatorium der Staatlichen Sperrholzwerte zu Bydgoszcz

Dyfuzja a ruchliwość jonów*)

La diffusion et la mobilité des ions.

STANISŁAW PLEŚNIEWICZ

Nadeszło 21 czerwca 1938

Dyfuzja jako samorzutne wyrównywanie się stężeń, samorzutne rozpraszanie się cząstek materialnych jest procesem dobrze ilustrującym drugą zasadę termodynamiki.

Możemy pobierając ciepło od ciała o niższej temperaturze ogrzać nim ciało o temperaturze wyższej. Jednak tego rodzaju przeniesienie ciepła możliwe jest jedynie pod warunkiem zacierpnienia dodatkowej energii z zewnątrz, z poza układu. Samorzutnie odbywa się tylko odwrotna przemiana: przejście ciepła od ciała cieplejszego do zimniejszego, wyrównywanie, niwelowanie temperatur. Podobnie możemy przemienić słup roztworu o jednostajnym stężeniu w układ stężeń malejących ku górze. Możemy na przykład, jak w doświadczeniu Hittorfa, zróżnicować początkowo jednostajne stężenie słupa roztworu azotanu srebra uzyskując niejednakową ruchliwość jonu srebra i azotanowego. Jednak na tego rodzaju zróżnicowanie stężenia musimy zużyć dostarczoną z zewnątrz układu energię elektryczną. Jeśli chodzi o zjawisko w ujęciu statystycznym (nie indywidualizującym poszczególnych cząstek materialnych), to samorzutnie biec będzie jedynie wędrówka cząstek z miejsc o większym ku miejscom o mniejszym stężeniu czyli wyrównywanie stężenia. Szybkość, z jaką odbywa się wyrównywanie stężenia, szybkość dyfuzji, jest w każdej chwili proporcjonalna do gradientu stężenia $\frac{dc}{dx}$, podobnie jak szybkość wyrównywania się temperatur jest proporcjonalna do

gradientu temperatury $\frac{d\theta}{dx}$. Ilość substancji dm , która na skutek dyfuzji przenosi się w czasie dt wzdłuż cylindrycznego naczynia o przekroju q z poziomu x na poziom $x+dx$ jest równa

$$dm = Dq \frac{dc}{dx} dt \quad (1)$$

dm uważamy za dodatnie, gdy za dodatni kierunek osi x oberzemy kierunek, w którym stężenie maleje. Równanie (1) zawiera dwie zmienne zależne, masę i stężenie i dwie niezależne, długość i czas. Gdy mamy do czynienia z naczyniem cylindrycznym lub prostopadłościennym, q jest wielkością stałą. Wielkość D charakteryzuje substancję dyfundującą. Wielkość t , w pierwszym przybliżeniu stałą, nazywamy współczynnikiem dyfuzji.

Jedną ze zmiennych zależnych możemy eliminować. Równanie (1) przekształca się wtedy w równanie

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

Oba równania (1) i (2) wyrażają prawo Ficka¹⁾.

Ze względu na analogię pomiędzy dyfuzją a przewodzeniem ciepła zastosowano do interpretacji zjawiska dyfuzji aparat matematyczny, którym oddawna posiłkowano się w teorii przewodnictwa cieplnego, przytem współczynnik dyfuzji odpowiada we wzorach współczynnikowi przewodnictwa cieplnego, stężenie temperaturze.

*) Odczyt wygłoszony dnia 27 maja 1938 r. w Kole Chemików Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego.

¹⁾ A. Fick. Pogg. Ann. 94, 59 (1855).

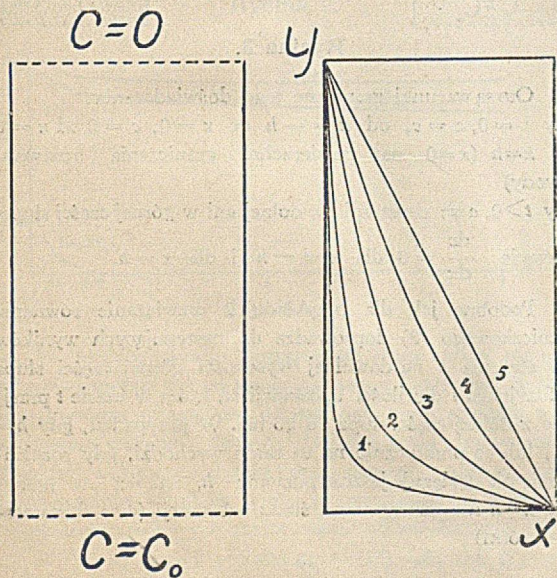
Wyrażając m w gramach, molach lub równoważnikach gramowych, c w tychże odpowiednio jednostkach na 1 cm^3 , q w cm^2 , x w cm , t w sekundach, mamy z równania (1) wymiar wielkości D

$$[D] = \frac{\text{cm}^2}{\text{sek}} = \text{cm}^2 \text{ sek}^{-1}$$

W zastosowaniu do roztworów stosujemy zwykle jednostkę $0,864 \cdot 10^5$ razy mniejszą: $\text{cm}^2 \text{ d}^{-1}$ (1. doba = 86400 sekundom).

W roku 1888 W. Nernst²⁾ rozszerza na zjawiska dyfuzji teorię osmotyczną, podaje dla elektrolitów temperaturowy współczynnik wielkości D (jest ona funkcją liniową temperatury). Dla elektrolitów znajduje Nernst zależność pomiędzy współczynnikiem dyfuzji a ruchliwością jonów. Nim jednak przejdziemy do tego trzeciego zagadnienia, poświęćmy trochę czasu rozpatrzeniu w jak najkrótszym zakresie metodyki pomiaru współczynnika dyfuzji. Zatrzymamy się na trzech przykładach.

1. Wyobraźmy sobie pionową rurkę o wysokości h i przekroju q . Podstawa jej styka się z roztworem o stałym stężeniu c_0 . Rurka jest napełniona wodą. Niech powolny strumień wody opłukuje w ciągu doświadczenia górny wylot rurki. Stężenie substancji równa się tu stale zero. Jeśliśmy po zapoczątkowaniu dyfuzji mogli zbadać rozkład stężeń wzdłuż rurki a wartości stężenia w ściśle oznaczonym czasie na różnych poziomach słupa odkładali jako odcinki poziome, poczynając od osi wysokości, otrzymalibyśmy dla różnych czasów pęk krzywych o malejącej krzywnie, pęk izochron stężenia. (rycina 1).



Rycina 1.

Gdybyśmy doczekali się chwili, gdy spadek stężenia w rurce stał się liniowy, spełnilibyśmy warunek

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_0 - 0}{h} = \frac{c_0}{h}$$

i zamiast równania (1) mielibyśmy nowe równanie

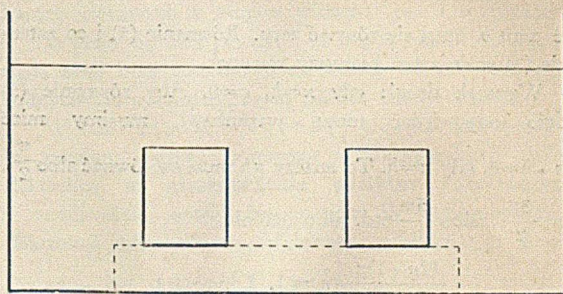
$$m = \frac{Dqc_0 t}{h}$$

skąd bardzo łatwo moglibyśmy oznaczyć współczynnik D wziętej do badania substancji. Pomiar wartości D mogli-

byśmy rozpocząć z chwilą, gdy w dwóch równych okresach czasu znaleźlibyśmy powyżej poziomu h równe wartości m dostarczonej w drodze dyfuzji substancji. Mielibyśmy w doświadczeniu tak pomyślanym warunki jak najbardziej upraszczające obliczenie współczynnika dyfuzji. Jednak przeprowadzenie doświadczenia byłoby nad wyraz trudne. Podkreślamy ważny warunek doświadczenia $c_0 = \text{const}$ i $c_h = 0 = \text{const}$ w ciągu całego biegu doświadczenia.

2. W roku 1881 S. Wróblewski³⁾ badał dyfuzję elektrolitów ustawiając w dużym zbiorniku cylindrycznej naczynka po brzegi napełnione badanym roztworem (rycina 2). Nalanie wody do zbiornika a właściwie podniesienie jej poziomu powyżej poziomu roztworu w cylinderkach zapoczątkowywało dyfuzję, która biegła nieprzerwanie i bez wstrząsów do chwili, aż usuwając wodę ze zbiornika eksperymentator obniżył poziom jej poniżej powierzchni roztworu w naczyniach. Wróblewski badał następnie zaszłą stratę substancji w każdym naczyniu, ze straty zaś obliczał współczynnik dyfuzji.

O ile wzór ostateczny pozwalający na obliczenie D nie przedstawia się tu zbyt zawiłe, wywód wzoru daleki jest od prostoty. Wskażę tu tylko kierunek drogi, którą iść należy, aby zadanie rozwiązać, nie będą się jedna: wdawał w szczegóły rozwiązania.



Rycina 2.

Opieramy się na różniczkowym równaniu

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t \quad (2)$$

Równanie to może mieć nieskończenie wielką liczbę rozwiązań. Jedno rozwiązanie jedyne możemy otrzymać ustalivszy fizyczne warunki doświadczenia, czyli tak zwane warunki graniczne.

Na początku doświadczenia ($t=0$) mamy w cylindrze jednostajne stężenie ($c=c_0$) w granicach od $x=0$ (u podstawy cylindra) do $x=h$ (warunek 3). U podstawy cylindra w ciągu trwania dyfuzji iloraz różnicowy $\frac{dc}{dx}$ jest stale równy zero, to znaczy, że przez ten poziom substancja nie przepływa wcale (warunek 1). Na wysokości $x=h$, stężenie przez cały czas doświadczenia równe jest zero $c = \text{const} = 0$ (warunek 2): substancja bowiem, która się znajduje powyżej wylotu cylindra, tworząc roztwór zawsze cięższy od wody sphywać będzie po jego ścianach. W miarę biegu dyfuzji maleć będzie stężenie w cylindrze ($c \neq \text{const}$), rozcieńczenie postępować będzie od górnych warstw ku dolnym.

Przypuśćmy, iż $c = e^{\alpha x + \beta t}$ (3) jest rozwiązaniem równania (2) w założeniu, że α i β są to wielkości stałe. Podstawiając wartość c do równania (2) mamy

$$\beta = D \alpha^2 \quad (4)$$

³⁾ S. Wróblewski. Wied. ann. 13, 606 (1881).

²⁾ W. Nernst. Z. physik. Chem. 2, 613 (1888).

Jeśli równanie (4) jest istotnie rozwiązaniem równania (2) będzie ono słuszne, jakkolwiek wartość nadamy stałej α , zatem słuszne gdy $\alpha = \mu$: (liczba urojona)

$$c = e^{\alpha x + \beta t} = e^{\mu x} + D\alpha^2 t = e^{\mu x} - D\mu^2 t$$

stąd zarówno $c = e^{-D\mu^2 t} \cdot e^{\mu x}$ jak $c = e^{-D\mu^2 t} \cdot e^{-\mu x}$ są to dwa możliwe rozwiązania równania (2) a w konsekwencji suma równie dobrze jak różnica

$$c = \frac{1}{2} e^{-D\mu^2 t} (e^{\mu x} \pm e^{-\mu x})$$

jest rozwiązaniem tegoż równania. Zastosowanie szeregu Eulera daje nam

$$c = (a \cos \mu x + b \sin \mu x) e^{-D\mu^2 t} \quad (5)$$

gdzie a i b są to liczby stałe.

Chodzi teraz o dostosowanie stałych a i b do granicznych warunków doświadczenia.

Warunek pierwszy: gdy $x=0$, $\frac{dc}{dx} = 0$. Zrózniczkujemy równanie (5) względem x

$$\frac{dc}{dx} = (-\mu a \sin \mu x + \mu b \cos \mu x) e^{-D\mu^2 t} \quad (5a)$$

Jeśli $x=0$, $\sin \mu x=0$ i $\cos \mu x=1$ i aby $\frac{dc}{dx}$ mogło się równać zeru b musi się równać zeru. Równanie (5) i co zatem

idzie (3) spełnia ten pierwszy warunek.

Warunek drugi: gdy $x=h$, $c=0$. Aby równanie (5) mogło odpowiadać temu warunkowi, musimy mieć $\cos \mu h=0$, gdy $x=h$. To znaczy μh musi się równać albo $\frac{\pi}{2}$, albo $\frac{3\pi}{2}$, albo $\frac{5\pi}{2}$ itd. albo ogólnie

$$\frac{(2n-1)\pi}{2} \quad (n=1, 2, 3... \infty), \text{ zaś}$$

$$\mu = \frac{\pi}{2h}, \frac{3\pi}{2h}, \frac{5\pi}{2h} \dots \frac{(2n-1)\pi}{2h}$$

Wstawmy kolejno wartości μ do równania (5) i wynikłe wyrazy dodajmy:

$$c = a_1 e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 Dt} \cos \frac{\pi x}{2h} + a_2 e^{-\left(\frac{3\pi}{2h}\right)^2 Dt} \cos \frac{3\pi x}{2h} + \dots$$

do nieskończoności (6).

Równanie (6) istotnie czyni zadość warunkowi 1 i 2.

Warunek trzeci: gdy $t=0$, $c=c_0$. Współczynniki a_1, a_2, \dots zwane współczynnikami Fourierskimi wyznaczamy metodą Eulera.

Otrzymujemy w końcu dla stężenia na dowolnym poziomie słupa dyfuzyjnego

$$c = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n-1} \cdot e^{-\left(\frac{2n-1}{2h}\pi\right)^2 Dt} \cdot \cos \frac{2n-1}{2h} \pi x \quad (7)$$

i dla ilości substancji, która wywędrowała z naczynia:

$$m = c_0 q h \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} e^{-\left(\frac{2n-1}{2h}\pi\right)^2 Dt} \right) \quad (8)$$

Gdy $h=\infty$, albo co praktycznie na jedno wychodzi, gdy czas t jest dostatecznie mały i rozcieńczenie nie dosięgło poziomu $x=0$ mamy rozwiązanie:

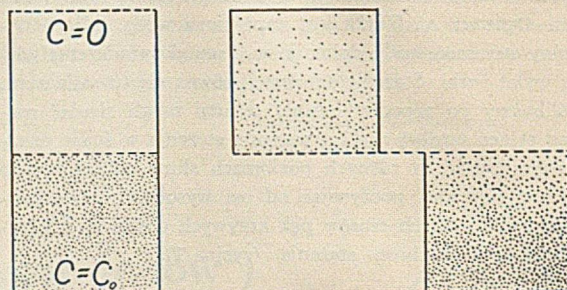
$$c = c_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \quad (9)$$

zaś dla ogólnej ilości substancji, która wywędrowała z cylindra

$$m = 2q c_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (10)$$

Należy nadmienić, że założenie, iż $c=0$ na wysokości $x=h$ nie może być w doświadczeniach Wróblewskiego przyjęte bez zastrzeżeń.

3. Weźmy teraz przykład eksperymentu dyfuzyjnego łatwiejszego do urzeczywistnienia. Dla zapoczątkowania dyfuzji podsuśmy cylindryczny słup roztworu o jednostajnym stężeniu c_0 pod takiż słup wody o tym samym przekroju. Przerwiemy po pewnym czasie dyfuzję usuwając dolną część słupa dyfuzyjnego z pod górnej. Schemat dyfuzjometru podany jest na rycinie 3.



Rycina 3.

Oto są warunki graniczne tego doświadczenia:

gdy $t=0$, $c=c_0$ od $x=-h$ do $x=0$; $c=0$ od $x=0$ do $x=h$ ($x=0$ na powierzchni graniczenia roztworu i wody)

gdy $t>0$, $c \neq \text{const}$ ani w dolnej ani w górnej części słupa, wreszcie $\frac{dc}{dx} = 0$ dla $x=-h$ i dla $x=h$.

Podobne jak dla przykładu 2 rozwiązanie równania różniczkowego (2) doprowadza do następujących wyników dla stężenia c na dowolnej wysokości górnej części słupa dyfuzyjnego i dla ilości substancji m , która w czasie t przedzie z dolnej części słupa do górnej. W przypadku, gdy $h=\infty$, lub co praktycznie na to samo wychodzi, gdy rozcieńczenie nie dosięgnie jeszcze poziomu $-h$, ani też na poziomie $x=h$ nie mamy nawet śladu substancji (czas dostatecznie krótki)

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \quad (11)$$

$$m = q c_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (12)$$

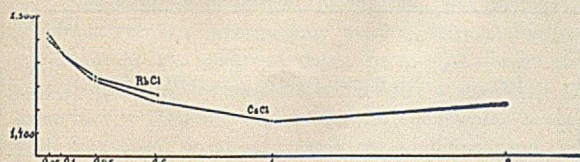
Dla tej samej substancji, w tej samej temperaturze i w cylindrach o tym samym przekroju szybkość dyfuzji jest dwa razy mniej za w doświadczeniu trzecim niż w drugim. Dyfuzja biegnie w trzecim wolniej oczywiście, nie dlatego aby się zmieniła wielkość D , a jedynie dzięki zmienionym warunkom granicznym. Jeżeli bieg dyfuzji w doświadczeniu typu trzeciego uważać będziemy za normalny jej bieg,

proces w doświadczeniu typu drugiego (a tymbardziej pierwszego) możemy nazwać dyfuzją przyspieszoną.

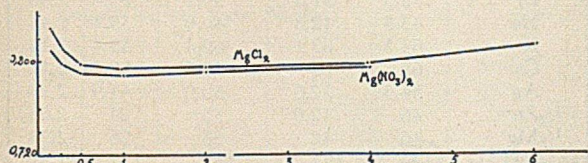
Matematyczne opracowanie teorii dyfuzji, którego szczerze fragmenty podaliśmy wyżej, oparte jest na założeniu

$$D = \text{const}$$

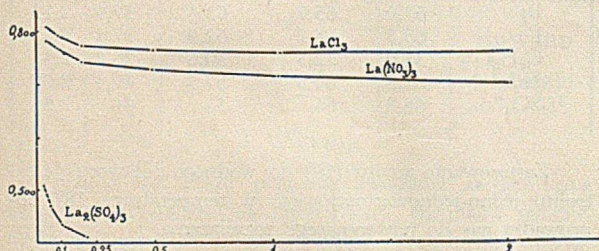
Założenie to słuszne jest jedynie w pierwszym przybliżeniu. Jeśli chodzi o elektrolity, stwierdzamy, że wielkość D zależy od wyjściowego stężenia substancji. Na rysunkach 4, 5 i 6 widzimy krzywe zależności współczynnika dyfuzji od stężenia dla dwóch elektrolitów jedno-jednowartościowych, dwóch elektrolitów dwu-jednowartościowych i dwóch trój-jednowartościowych. Ryciny zostały zaczerpnięte z prac L. W. Öhölma⁴⁾ ogłoszonych w roku 1936.



Rycina 4.



Rycina 5.



Rycina 6.

Po to, aby wyniki liczbowe uzyskane przez różnych autorów i dotyczące tej samej substancji mogły być ze sobą porównywane, muszą one odpowiadać temu samemu wyjściowemu stężeniu. Sprawa niejednakowej temperatury, w jakiej wykonane zostały dwa pomiary nie ma przy porównywaniu wyników wielkiego znaczenia; w granicach temperatur pokojowych zastosowanie wzoru Nernsta

$$D_{\theta} = D_{18} [1 + 0,026 (\theta - 18)] \text{ dla soli i}$$

$$D_{\theta} = D_{18} [1 + 0,024 (\theta - 18)] \text{ dla kwasów i zasad}$$

w żadnym razie nie powoduje błędów, któreby przewyższyły normalne błędy doświadczeń.

Wiadomo nam, iż wszelka teoria elektrolitów napotyka trudności coraz większe, gdy od rozcieńczonych roztworów przechodzimy ku większym stężeniom. Ograniczmy nasze rozważania do tej części krzywej współczynnika dyfuzji, która po przebyciu minimum (patrz ryc. 4 i 5) wznosi się w miarę wzrostu rozcieńczenia.

Już dawno zauważył Kawałki⁵⁾, że rozcieńczone roz-

twoy elektrolitów znacznie wrażliwsze są niż stężone na mechaniczne i konwekcyjne (termiczne) zakłócenie słupa dyfuzyjnego. Mniejszą wrażliwość stężonych roztworów na zakłócenia tłumaczymy sobie większą bezwładnością układu o dużym gradiencie gęstości. Można więc przypuszczać, iż wzrost współczynnika dyfuzji z rozcieńczeniem jest jedynie odbiciem wzrastających dla roztworów rozcieńczonych trudności eksperymentalnych.

W dzisiejszym stanie techniki doświadczalnej, znacznie od czasów Kawalkiego ulepszonej, wydaje się rzeczą wskazaną równoległe z dalszym jej doskonaleniem poddać systematycznemu badaniu błąd metody pomiaru. Dla przykładu: nawarstwienie cieczy w chwili rozpoczęcia doświadczenia (3) powoduje nieuniknione, acz drobne zaburzenia. Równoległe z polepszaniem mechanicznych i termicznych warunków tej czynności należy w drodze prób znaleźć średnią wartość zaburzenia odpowiadającego normalnemu przebiegowi nałożenia warstw, innymi słowy oznaczyć ilość substancji uniesionej do górnej części słupa dyfuzyjnego podczas normalnego nasunięcia i następującego natychmiast po nim rozłączenia obu części słupa, wreszcie wprowadzić do obliczeń odpowiednią poprawkę. Uwolnione od nieuniknionych systematycznych błędów pomiaru niechybnie dostarczą izoterm współczynnika dyfuzji bardzo ciekawych z punktu widzenia teorii roztworów.

Wydaje się dziś pewnym, iż współczynnik dyfuzji posiada swój bieg stężeniowy niezależny od zaburzeń przygodnych lub systematycznych usterek doświadczenia.

W roku 1888 W. Nernst⁶⁾ wywiódł zależność, jaka powinna istnieć pomiędzy współczynnikiem dyfuzji elektrolitu w nieskończenie wielkim rozcieńczeniu a ruchliwością jonów obu znaków. W zastosowaniu do elektrolitu jedno-jednowartościowego zależność ta brzmi:

$$D = \frac{RT}{F} \cdot 2 \cdot \frac{U_K \cdot U_A}{U_K + U_A} \quad (13)$$

gdzie pod R rozumiemy stałą gazową = 8,313 Volt. Coulomb, pod T temperaturę bezwzględną, pod F stałą Faradaya pod U_K i U_A ruchliwość odpowiednio kationu i anionu w $\text{cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \text{ sek}^{-1}$

Dla elektrolitu $\nu_K - \nu_A$ wartościowego wzór ten przybiera postać

$$D = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\nu_K} + \frac{1}{\nu_A} \right) \frac{U_K U_A}{U_K + U_A} \quad (14)$$

lub, jeśli zamiast ruchliwości weźmiemy F razy większą od niej wielkość: przewodnictwo jonowe (u_K, u_A), które mierzymy w $\text{cm}^2 \Omega^{-1}$, postać:

$$D = \frac{RT}{F^2} \left(\frac{1}{\nu_K} + \frac{1}{\nu_A} \right) \frac{u_K \cdot u_A}{u_K + u_A} \quad (15)$$

Wzór Nernsta zgadza się z oznaczeniami współczynnika dyfuzji. Tak więc, gdy obliczona dla chlorku potasu wartość $^{0,1}D_{18}$ równa się $1,687 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$ ekstrapolowana dla $c = 0$ wartość z oznaczeń Öhölma = $1,69 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$

Jak to już wyżej widzieliśmy, współczynnik dyfuzji powoli wzrasta w miarę jak do doświadczenia bierzemy coraz bardziej rozcieńczone roztwory.

Oczywiście ulega również wzrostowi, co prawda jeszcze powolniejszemu, współczynnik dyfuzji w biegu pojedynczego doświadczenia, albowiem w miarę jak się przedłuża

⁴⁾ Finska Kemistsamfundets Medd. N: 0 1, 1936; N: 0 2, 1936; Soc. Sci. Fennica, Commentationes Phys. Math. IX. 2. (1936).

⁵⁾ S. Kawałki. Wied. Ann. 52, 185 (1894).

⁶⁾ W. Nernst. Z. Physik. Chem. 2, 613 (1888).

czas trwania doświadczenia, objętość zajmowana przez ogół cząstek ciała rozpuszczonego zwiększa się. Porównując zatem dane uzyskane z obserwacji dyfuzji normalnej, trzeba uwzględnić czas trwania procesu. Wartość współczynnika niezależną od czasu trwania dyfuzji, dawać nam mogą tylko doświadczenia, w których operujemy jak w przykładzie pierwszym, stałym spadkiem stężenia.

Teoria Arrheniusa tłumaczy powolny wzrost współczynnika dyfuzji zwiększaniem się (w miarę postępującego rozcieńczenia roztworu) stopnia dysocjacji elektrolitu. Zakłada przytem dodatkowo, iż z dyfuzji cząsteczki soli powstają jony ruchliwsze aniżeli cząsteczka niezdysojowana. Podjęte były usiłowania (praca ang. Haskella⁷⁾, obliczenia współczynnika dyfuzji niezdysojowanej i zdysocjowanej na jony cząsteczki soli (siarczany talu i azotanu baru). Autor wzmiankowanej pracy dochodzi do ciekawego wniosku, że w czasie biegu dyfuzji niema tworzenia się jonów z niezdysojowanych cząsteczek pomimo iż rośnie rozcieńczenie roztworu. Wniosek ten sprzeczny jest z podstawowym założeniem teorii Arrheniusa.

Przypomnijmy sobie teraz, jakie w ostatnich czasach zaszły zmiany w zapatrywaniach na istotę przewodnictwa elektrolitów.

Według teorii Arrheniusa przewodnictwo cząsteczkowe elektrolitu wzrasta w miarę jego rozcieńczenia dlatego, iż powiększa się stopień dysocjacji elektrolitu. Ruchliwość jonu według tej teorii posiada wartość stałą niezależną od rozcieńczenia.

Twórcy teorii elektrostatycznej (Bjerrum, Ghosh, Debye, Hückel, Schärer, Onsager i inni) zakładają, iż w elektrolitach mocnych, a do nich ograniczamy w tej chwili nasze rozpatrywanie, stopień dysocjacji równa się jedności, czyli że elektrolit mocny niezależnie od stężenia jest całkowicie zdysocjowany na jony, zwiększa się natomiast w miarę wzrostu rozcieńczenia ruchliwość a więc i przewodnictwo jonowe.

Oddawna już cały szereg autorów opierając się z jednej strony na pomiarach liczby Hittorfa, czyli liczby przenoszenia jonów

$$n_K = \frac{U_K}{U_K + U_A} \quad n_A = 1 - n_K \quad (16)$$

z drugiej posiłkując się pomiarami konduktometrycznymi i rozciągając prawo Kohlrauscha ważne dla nieskończonego wielkiego rozcieńczenia na stężenia skończone

$$\mu_c = u'_K + u'_A \quad (17)$$

gdzie pod u' rozumiemy przewodnictwo jonowe w badanym stężeniu c , zebrał dane dotyczące przewodnictwa jonowego w różnych stężeniach. Podajemy odpowiednią tablicę (1). i wykres kilku krzywych (rycina 7).

Warto zauważyć, iż izotermi przewodnictwa jonów wielowartościowych wznoszą się ku osi y bardziej stromo niż odpowiednie krzywe jonów jednowartościowych. Podobną rzecz możemy obserwować porównując ze sobą krzywe współczynników dyfuzji (patrz ryc. 4, 5, 6) soli rubidu, cezu, magnezu, lantanu.

Kohlrausch na podstawie zebranego materiału doświadczalnego wyprowadził następujący wzór na zależność pomiędzy spadkiem przewodnictwa cząsteczkowego elektrolitu ($\mu_\infty - \mu_c$)—(odpowiadającym przejściu od stężenia

nia równego zero do stężenia c)—a stężeniem c tegoż elektrolitu

$$\mu_\infty - \mu_c = A \sqrt{c} \quad (18)$$

W roku 1926 Onsager oblicza stałą A teoretycznie.

Dla elektrolitu, którego jony są jednakowej wartościowości równej z , mamy

$$A = \left[\frac{58,0\sqrt{2}}{(\epsilon T)^{\frac{3}{2}} \eta} z^{\frac{3}{2}} + \frac{0,986 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{\frac{3}{2}}} (2\sqrt{2}-2) \mu_\infty z^{\frac{5}{2}} \right] \quad (19)$$

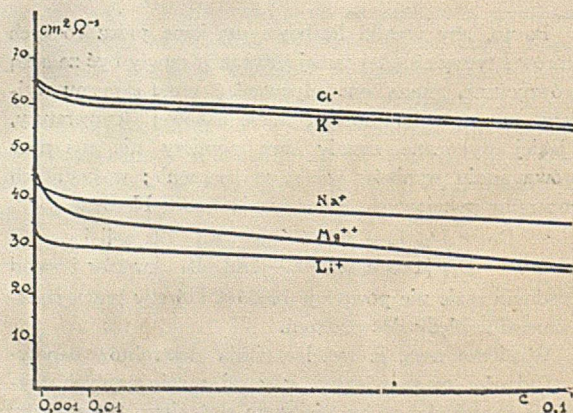
gdzie ϵ oznacza stałą dielektryczną ośrodka, η lepkość tegoż ośrodka, T temperaturę.

TABLICA 1.
Ruchliwość jonów w różnym stężeniu.

Jon	$c = 0$	$c = 0,001$	$c = 0,01$	$c = 0,1$	Współczynnik temperaturowy
H'	314,5	311,8	307,0	294,4	1,54
Li'	33,3	31,3	30,1	25,8	2,65
Na'	43,5	42,3	40,0	35,4	2,44
K'	64,5	63,1	60,4	55,4	2,17
Cs'	68	66	63,5	58,0	2,12
Ag'	54,3	52,6	50,0	44,9	2,29
$\frac{1}{2}$ Zn''	46	42,0	35	24	2,54
$\frac{1}{2}$ Mg''	46	42	36	26	2,54
OH'	174	171	167	157	1,80
F'	46,6	43,0	40,3	36	2,38
Cl'	65,5	64,2	62,0	56,6	2,16
Br'	67,0	65,7	63,4	57,9	2,15
J'	66,5	65,2	62,9	57,4	2,13
$C_2H_3O_2'$	35,0	32,3	30,6	26,2	2,4
NO ₃ '	61,8	60,5	57,8	49,4	2,05
$\frac{1}{2}$ SO ₄ ''	68,3	64	56	40	2,3

Zastosowanie wzoru (19) do wodnego roztworu elektrolitu jedno-jednowartościowego w temperaturze 18° doprowadza nas do następującego rozwiązania

$$\mu_\infty - \mu_c = [0,227 \mu_\infty + 50,2] \sqrt{c} \quad (20)$$



Rycina 7.

Gdybyśmy przypuścili, że spadek przewodnictwa jonowego dla jonów podlega temu samemu prawu proporcjonalności do \sqrt{c} co i spadek przewodnictwa cząsteczkowego, wtedy na podstawie równania

$$u_\infty - u_c = A \sqrt{c} \cdot n \quad (21)$$

⁷⁾ R. Haskell. Phys. Rev. 27, 145 (1908).

gdzie n oznacza liczbę przenoszenia rozważanego jonu, moglibyśmy, znając ruchliwość jonu w rozcieńczeniu nieskończonym, obliczyć jego ruchliwość w dowolnym stężeniu.

Ponieważ w ostatnich czasach mierzymy współczynnik dyfuzji znacznie dokładniej niż przed laty, wydaje się wskazanym zastosować dyfuzjometrię do oznaczania ruchliwości jonów a stąd przewodnictw jonowych. Próbę tę podjąłem w ogłoszonych niedawno dwóch pracach⁸⁾.

Dla przeprowadzenia rozumowań wypada najpierw ustalić to pojęcie ruchliwości i przewodnictwa jonowego, jakim możemy posługiwać się w zjawiskach dyfuzji.

Mierzac konduktometrycznie przewodnictwo jonowe, otrzymujemy (dla ściśle określonej temperatury) pewną wartość przewodnictwa jonowego niezmienną. W pomiarach dyfuzjometrycznych otrzymujemy średnią wartość nieznanego przewodnictwa jonowego, dajmy na to w_K^y . Tu jon posiadać będzie wszelkie wartości ruchliwości w granicach od ruchliwości w stężeniu wyjściowym do ruchliwości w stężeniu panującym w górnej części słupa dyfuzyjnego, na przykład od $c=c_0$ do $c=0$, jeśli w górnej części słupa mamy czystą wodę.

Zmodyfikujmy wzór Nernsta

$$\frac{1}{D} = \frac{F^2}{RT} \cdot \frac{v_K v_A}{v_K + v_A} \cdot \left(\frac{1}{w_K} + \frac{1}{w_A} \right) \quad (22)$$

przez w_K i w_A oznaczając właśnie takie przewodnictwa jonowe średnie.

Wyobraźmy sobie, iż znamy krzywą przewodnictwa jonowego anionu, chcemy zaś otrzymać wykres krzywej niezbadanego dotąd przewodnictwa kationu.

Przeprowadzamy szereg doświadczeń, na przykład dyfuzję 1 normalnego roztworu badanego elektrolitu do 0,5 normalnego roztworu tegoż elektrolitu, 0,5 n do 0,25 n , 0,125 n do 0,0625 n itd. otrzymujemy szereg wartości współczynnika dyfuzji. Podstawiamy do wzoru Nernsta interpolowane wartości średniego przewodnictwa jonowego anionu i znając D rozwiązujemy równanie (22) względem w_K , średniego przewodnictwa jonowego kationu. Krzywa przewodnictw średnich kationu zleje się z krzywą jego przewodnictw.

Dyfuzjometryczna metoda, przyczyniając się w ten sposób do oznaczania przewodnictwa jonowego jako funkcji stężenia, powinna współdziałać z metodami Hittorfa i konduktometryczną w sprawdzaniu założeń elektrostatycznej teorii elektrolitów.

O solwatacji jonów^{*)}

Sur la solvation des ions.

EDWARD JÓZEFOWICZ.

Nadeszło 28 czerwca 1938

I. Wstęp.

Niemal od czasu poznania związków zawierających t.zw. wodę krystalizacyjną interesowało chemików pytanie, czy i w roztworach istnieją związki pomiędzy ciałem rozpuszczonym i wodą lub, mówiąc ogólniej, rozpuszczalnikiem. O ile jednak oznaczenie ilościowego składu wodzianu krystalicznego nie nastęrcza najczęściej poważniejszych trudności, o tyle sprawa zbadania składu i natury solwatów w roztworze nie została dotąd rozwiązana w sposób zadowalający. Istnieje wprawdzie cały szereg zjawisk przemawiających dosyć przekonująco za solwatacją jonów, a także (aczkolwiek w słabszym stopniu) cząsteczek obojętnych w roztworach. Dotychczasowe jednak próby różnych autorów ilościowego ujęcia zagadnienia doprowadziły do bardzo rozbieżnych, a częściowo nawet sprzecznych ze sobą rezultatów. Literatura tego tematu jest bardzo obszerna, z konieczności więc będę musiał ograniczyć się do omówienia jedynie prac ważniejszych, dotyczących przede wszystkim uwadniania się jonów w roztworach wodnych.¹⁾

2. Metody oznaczania stopnia uwodnienia.

Należy oczekiwać, że bezpośrednim skutkiem tworzenia się związków pomiędzy rozpuszczalnikiem a ciałem roz-

puszczonym będzie obniżenie prężności pary rozpuszczalnika większe, niż odpowiadające prawu Raoult'a. Dlatego też pomiar prężności pary roztworów nasuwał się jako najbardziej bezpośrednia metoda oznaczenia stopnia uwodnienia ciała rozpuszczonego. Pod tym kątem widzenia wykonał w r. 1908 pomiary prężności pary roztworów Callendar²⁾, nieco później Bousfield³⁾, wreszcie Sidgwick i Ewbank⁴⁾, którzy stwierdzili, że przy jednakowym stężeniu molowym soli rozpuszczonych obniżenie prężności pary roztworu jest tym większe, im większa zdolność soli do tworzenia wodzianów krystalicznych.

Znacznie wcześniej i częściej, niż ta metoda bezpośredniego oznaczania obniżenia prężności pary roztworów, stosowane były, jako bardziej dokładne i wygodniejsze pod względem eksperymentalnym, metody pośrednie, a więc metoda krioskopowa i ebullioskopowa. Już Arrhenius⁵⁾ w r. 1888 zauważył tu pewne odchylenia od wymagań klasycznej teorii dysocjacji elektrolitów. Stwierdził on miano-

1) Bardziej szczerze gółowe zestawienie literatury omiawianego zagadnienia, zwłaszcza dawniejszej, znajdzie czytelnik w artykułach referatowych N. R. Dhara, Z. Elektrochem. 20 57 (1914), 31 261 (1925) oraz R. Fricke, Z. Elektrochem. 28 161 (1922).

2) Callendar, Z. physik. Chem. 63 641 (1908).
3) W. R. Bousfield, J. Chem. Soc. 105 600 (1914), Proc. Roy. Soc. A 90 544 (1914).

4) N. W. Sidgwick i E. K. Ewbank, J. Chem. Soc. 125 2273 (1924).

5) S. Arrhenius, Z. physik. Chem. 2 491 (1888),

*) Odczyt wygłoszony na posiedzeniu naukowym Koła Chemików S. U. J. P. w dniu 24 maja 1938 r.

⁸⁾ S. Pleśniewicz, Roczniki chem. 14, 764, 1934; 16, 223, 241 (1936).

wicie, że stała krioskopowa, obliczona z doświadczalnie oznaczonego obniżenia punktu krzepnięcia, zamiast stopniowo opadać ze wzrostem stężenia odpowiednio do malejącego stopnia dysocjacji elektrolitu, opada wprawdzie w mniejszych stężeniach, jednak powolniej, niż to przewiduje teoria; następnie przechodzi przez pewne minimum, (najczęściej w granicach stężeń 0,1—0,5 mol/l), wreszcie ponownie wzrasta. Jeśli ciałem rozpuszczonym jest nieelektrolit, stała krioskopowa nieprzerwanie wzrasta ze wzrostem stężenia. Spostrzeżenia te potwierdzili na bardzo obszernym materiale doświadczalnym Jones ze współpracownikami⁶⁾ oraz W. Biltz⁷⁾. Jako wytlomaczenie tego zjawiska autorzy ci podają uwadnianie się cząsteczek względnie jonów ciała rozpuszczonego. Część wody związana z ciałem rozpuszczonym nie może już działać jako rozpuszczalnik, istotne stężenie roztworu jest większe, niż stężenie obliczone z ilości ciała rozpuszczonego i stąd pozorny wzrost stałej krioskopowej w większych stężeniach. Z wielkości zaobserwowanych odchyłań Jones usiłuje obliczyć przeciętną liczbę cząsteczek wody związanych z jedną cząsteczką ciała rozpuszczonego. Liczba ta jest tym większa, im większe rozcieńczenie, co można było przewidzieć na zasadzie prawa działania mas. Niektóre liczby Jonesa dla stężeń soli ok. 1 norm. podane są w tabl. 1, kol. 1.

Liczby te podają uwodnienie obu jonów soli. Obliczenie liczb uwodnienia poszczególnych jonów wyłącznie na podstawie pomiarów krioskopowych jest oczywiście niemożliwe. Przez porównanie jednak soli różnych kationów o wspólnym anionie lub odwrotnie można uszeregować kationy i aniony podług wzrastającego stopnia uwodnienia. Biltz otrzymał w ten sposób następujące szeregi dla kationów: $Gs' < Rb' < K' < NH_4' < Na' < Li' & Ba'' < Sr'' < Ca'' < Mg''$ oraz dla anionów: $NO_3' < CNS'' < CN' < Cl' < Br' < F' < I'$.

Można tu zauważyć następujące prawidłowości. Uwodnienie jest tym większe, im wyższa jest wartościowość jonów, wchodzących w skład soli i im mniejsza ich objętość. W szeregu chlorków alkalicznych stopień uwodnienia wzrasta równoległe do ciepła rozpuszczania soli. Jones zwraca nadto uwagę, że stopień uwodnienia soli różnie naogół wraz ze zdolnością do tworzenia wodzianów krystalicznych.

Podobne odchylenia jak w pomiarach krioskopowych spotyka się też w pomiarach temperatur wrzenia roztworów np. u Kahlenberga⁸⁾ lub Smitsa⁹⁾. Tu jednak wspomniane minimum stałej ebullioskopowej występuje znacznie mniej wyraźnie, co dowodziłoby, że uwodnienie soli maleje ze wzrostem temperatury.

Wspomnę tu jeszcze o pracach Jabłczyńskiego¹⁰⁾, który oznacza liczby uwodnienia soli w roztworze przy pomocy metody krioskopowej oraz ebullioskopowej. Obliczenia jego tym się jednak różnią od obliczeń innych autorów, że zamiast prawa rozcieńczeń Ostwalda dla elektrolitów, Jabłczyński stosuje równanie nieco zmienione, w którym w liczniku występuje wykładnik

4/3 zamiast 2. Liczby uwodnienia otrzymane przez Jabłczyńskiego dla niektórych soli w 0° i 100° zawiera tabl. 1, kol. 2 i 3. Jak widać, Jabłczyński znajduje, że uwodnienie wzrasta z temperaturą, co tłumaczy on dezasocjacją cząsteczek wody. Wobec tego, że jony $K' & Cl'$ w 0° są według Jabłczyńskiego niewudnione, można też obliczyć liczby uwodnienia poszczególnych jonów. Liczby te podaje tabl. 2, kol. 1.

Pewna modyfikacja metody krioskopowej i ebullioskopowej polega na tym, że oznacza się ciężar cząsteczkowy jakiegokolwiek nieelektrolitu w roztworze wodnym oraz w roztworach elektrolitu o zmiennym stężeniu. Na skutek wiązania części rozpuszczalnika przez jony elektrolitu obniżenie temperatury krzepnięcia (względnie podwyższenie temperatury wrzenia) wywołane przez nieelektrolit jest tym większe, im większe stężenie elektrolitu, czyli pozorny ciężar cząsteczkowy nieelektrolitu maleje w miarę wzrostu stężenia elektrolitu. Z tego obniżenia ciężaru cząsteczkowego można obliczyć liczbę uwodnienia elektrolitu. Niektóre liczby otrzymane tą metodą przez Bouriona i współpracowników¹¹⁾ dla szeregu soli wobec rezorcyny jako nieelektrolitu podaje w tabl. 1, kol. 4. W podobny sposób, zastępując jedynie rezorcynę przez mannit lub mocznik, Jabłczyński¹²⁾ potwierdził znalezione przez siebie liczby uwodnienia.

Inne metody badania uwodnienia soli polegają na oznaczeniu wpływu tych soli na rozpuszczalność nieelektrolitów. Lecz i tu również można co najwyżej obliczyć liczby uwodnienia soli jako całości, nie zaś poszczególnych jonów. Założenie jest tu podobne, jak w metodach „osmotycznych”: woda związana z jonami soli nie działa jako rozpuszczalnik, dzięki czemu roztwór soli rozpuszcza mniej nieelektrolitu, niż czysta woda (t. zw. „wyalanie”). Z licznych badań nad wysalaniem ciał rozpuszczonych przez elektrolity wymienię tylko niektóre, jak prace Rothmunda i współpracowników¹³⁾ nad wysalaniem wodoru, azotu, tlenku węgla, octanu etylu i fenilotiokarbamidu; Philipa i Bramlaya¹⁴⁾ (octan etylu, fenol, aceton); Glasstone i Pounda¹⁵⁾ (octan etylu), wreszcie Manchota, Jarnstorfera i Zeptera¹⁶⁾ (podtlenek azotu i acetylen). Liczby uwodnienia dla poszczególnych soli różnią się od liczb Jonesa, kolejność ich jest jednak na ogół ta sama (tabl. 1, kol. 5 i 6).

Według nieco odmiennej metody badał zjawisko wysalania Sugden¹⁷⁾. Oznaczał on mianowicie współczynnik

11) F. Bourion, E. Rouyer i O. Hun, *Compt. rend.* **196** 1015 (1933), **204** 1420 (1937); F. Bourion i E. Rouyer *Compt. rend.* **196** 1111 (1933), **197** 52 (1933), **198** 175 (1934), **198** 1490 (1934) **201** 65 (1935), **204** 1562 (1937); F. Bourion i O. Hun, *Compt. rend.* **196** 1489 (1933), **198** 1921 (1934), **201** 660 (1935), **202** 2149 (1936); O. Hun, *Compt. rend.* **198** 740 (1934), **201** 547 (1935), **202** 1779 (1936); F. Rouyer, *Compt. rend.* **198** 742 i 1156 (1934).

12) K. Jabłczyński, ostatnie 4 prace cytowane pod 10).

13) Rothmund, *Z. physik. Chem.* **33** 401 (1900), Rothmund i Wilsmore, *Z. physik. Chem.* **40** 611 (1902).

14) Philip i Bramlay, *J. Chem. Soc.* **107** 377 (1915).

15) S. Glasstone i A. Pound, *J. Chem. Soc.* **127** 2660 (1925).

16) W. Manchot, M. Jarnstorfer i H. Zepfer, *Z. anorg. allgem. Chem.* **141** 45 (1924).

17) J. N. Sugden, *J. Chem. Soc.* 1926 174.

6) H. P. Jones, *Z. physik. Chem.* **74** 325 (1910), *Z. Elektrochem.* **20** 552 (1914); tamże podany wykaz dawniejszych prac Jonesa i współpracown.

7) W. Biltz, *Z. physik. Chem.* **40** 185 (1902).

8) Kahlenberg, *J. physik. Chem.* **35** 362 (1901).

9) Smits, *Z. physik. Chem.* **39** 385 (1902).

10) K. Jabłczyński, i współprac. *Roczniki Chem.* **1** 116 (1921), **2** 407 (1922), **3** 206 (1923), **9** 97 i 418 (1929), **12** 880 (1932), **13** 167 (1933), **15** 351 (1925).

T a b l i c a 1.

A u t o r	1	2	3	4	5	6	7	8
	Jones	Jabczyński		Bourion i współp.	Glasstone i Pound	Manchot i wsp.	Sugden	Freundlich i Schnell
Metoda	kriosk.	kriosk.	ebul.	kriosk.	wysalanie oct. et.	wysal. N ₂ O	spółcz. podz.	nap. pow.
Stężenie	ok. 1n.	—	—	0,5 m	0	1n.	0,1—1n.	1n.
Temperatura	0°	0°	100°	0°	25°	25°	25°	18°
Sól:								
NaCl	—	3	6,5	—	24	12,0	8,0	16
NaBr	4,2	4	9	15,3	19	10,8	6,6	15
NaNO ₂	—	—	—	11,1	—	8,9	1,8	10
KCl	—	0	4	10,2	22	8,7	3,4	14
KBr	—	1	6	9,6	17	7,6	1,9	13
KNO ₃	—	—	—	—	—	6,2	— 2,6	11
CaCl ₂	30,7	—	—	27,0	—	20,0	18,4	—
CaBr ₂	31,0	—	—	—	—	—	16,3	—
Ca(NO ₃) ₂	15,0	—	—	21,3*)	—	14,3	6,75	—
BaCl ₂	—	(30)	—	23,8	—	22,2	16,2	—
BaBr ₂	28,0	—	—	—	—	—	13,5	—
Ba(NO ₃) ₂	—	—	—	—	—	—	4,1	—

*) Stężenie soli 0,25 m.

podziału kwasu octowego pomiędzy alkohol amilowy i wodę lub wodne roztwory soli. Jak i w doświadczeniach np. Glasstona i Pounda, dodatek soli zmniejsza (poza nielicznymi wyjątkami) rozpuszczalność kwasu octowego w fazie wodnej. Obliczone z tego zmniejszenia liczby uwodnienia poszczególnych soli są według Sugdena stałe w granicach stężeń 0,1 — 1 n i mają wartości, podane w tabl. 1, kol. 7.

Z liczb tych można odczytać, że różnice liczb uwodnienia soli dwóch różnych kationów o wspólnym anionie (lub odwrotnie) są praktycznie stałe. Np. dla różnicy Na—K mamy: chlorki 4,6; bromki 4,7; azotany 4,4. Podobnie dla różnicy Cl—NO₃: sole Na 6,2; K 6,0; Ca 2×5,8; Ba 2×6,05.

Zastanawiająca jest „ujemna liczba uwodnienia” dla azotanu potasu. Oznacza ona, że dodatek tej soli zwiększa rozpuszczalność kwasu octowego w porównaniu z czystą wodą. Ponieważ jednak sól ta nie wyłamuje się z podkreślonej wyżej reguły stałych różnic, przyczyną tego zjawiska nie może być tworzenie się związku chemicznego pomiędzy nią a kwasem octowym. Sugden zakłada więc, że uwodnieniu ulega tylko kation soli, anion zaś wywołuje dezasocjacje zasocjowanych cząsteczek wody, przez co rozpuszczalność kwasu octowego wzrasta. Jeśli wpływ anionu przeważa, będziemy mieli „uwodnienie ujemne”. Sugden znajduje potwierdzenie swej koncepcji we wspomnianych wyżej pomiarach prężności pary roztworów wykonanych przez Sidgwicka i Ewbanka⁴⁾: sole, jak KNO₃, które wykazują według Sugdena „uwodnienie ujemne,” obniżają prężność pary roztworu mniej, niżby to wypadło z prawa Raoult'a.

Na zakończenie przeglądu ważniejszych prac dotyczących oznaczania liczb uwodnienia soli przez pomiar ich zdolności „wysalającej” wspomnę jeszcze o pracy Kozakiewicza i Izmailowa¹⁸⁾ którzy badali wpływ soli na adsorpcję fenolu przez węgiel, wreszcie o pracy Freund-

licha i Schnella¹⁹⁾. Ci ostatni badacze stwierdzili, że zmniejszenie napięcia powierzchniowego wody wywołane przez alkohol izoamilowy wzrasta wskutek dodatku soli do roztworu, tak jakby sól wiązała pewną ilość wody a tym samym zwiększała stężenie alkoholu. Niektóre liczby Freundlicha i Schnella mamy w tabl. 1, kol. 8.

Wszystkie omawiane wyżej metody prowadziły do obliczenia liczb uwodnienia albo cząsteczek nieelektrolitów albo też kationu i anionu elektrolitu łącznie, nie dawały zaś w zasadzie możliwości obliczenia liczb uwodnienia poszczególnych jonów. To samo należy powiedzieć o licznych innych pracach, których autorzy usiłowali wnioskować o stopniu uwodnienia soli, opierając się na pomiarach napięcia powierzchniowego²⁰⁾, zmniejszenia objętości przy rozpuszczaniu²¹⁾, lepkości roztworów²²⁾, wreszcie badaniu widm absorpcyjnych²³⁾ lub widma Ramana²⁴⁾. Wszystkie te metody potwierdzają zgodnie istnienie wodzianów w roztworach, nie dają jednak dostatecznych podstaw do wniosków ilościowych.

Próbowano wreszcie wyciągnąć wnioski co do uwodnienia jonów, badając zmiany, zachodzące w roztworze podczas przepuszczania prądu elektrycznego. Pierwszą taką metodę podał Nernst²⁵⁾. Rozumował on, iż przenoszenie wody przez jony elektrolitu jest, ogólnie biorąc, różne w obu kierunkach, zależy bowiem od stopnia uwodnienia obu jonów oraz ich ruchliwości. Jeżeli więc do roztworu elektrolitu dodać jakiegoś ciała, nie ulegając go

19) H. Freundlich i A. Schnell, Z. physik. Chem. 133 151 (1928).

20) Padoa i Tabellini, Atti Accad. Lincei (Roma) 5 23 I 88 (1914).

21) D. Orme Masson, Phil. Mag. [7] 8 218 (1929); Geffcken, Z. physik. Chem. 49 287 (1904).

22) Por. R. Fricke, l. c. pod 1., rozdz. II, §5.

23) A. Hantzsch, Z. physik. Chem. A. 149 161 (1930); W. Weyl i H. Kreidl, Naturwissenschaften 21 478 (1933), Chem. Zentr. 1933 II 1132.

24) R. Ananthakrishnan, Current Sci, 5 421 (1937), Chem. Zentr. 1937 II 527.

25) por. Lotmar, Garrard i Oppermann, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen 68 (1900).

18) P. P. Kozakiewicz i N. A. Izmailow, Z. physik. Chem. A. 150 295 (1930).

działaniu prądu, stężenie jego w pobliżu obu elektrod ulegnie zmianie wskutek przenoszenia wody przez jony. Po paru nieudanych próbach²⁶⁾ Washburn²⁷⁾, używając rafinozy jako ciała obojętnego, zdołał stwierdzić zmianę stężeń tej substancji przy elektrodach podczas przepuszczania prądu i obliczyć liczby względne uwodnienia jonów H⁺, K⁺, Na⁺ i Li⁺, przyjmując liczbę uwodnienia anionu (Cl⁻) za znaną. Kolejność tych jonów wypadła zupełnie zgodna z wynikami Biltza i in.

Remy²⁸⁾ pracował według metody podobnej, oznaczał jednak przenoszenie wody w kierunku jednej z elektrod, mierząc bezpośrednio przyrost objętości cieczy w przestrzeni elektrodowej i oznaczając stężenie soli (bez dodawania substancji obojętnej); otrzymał wyniki, zgodne z wynikami Washburna. Baborovsky²⁹⁾ wprowadził do metody Remy'ego pewne ulepszenia, dążące głównie do usunięcia wpływu elektroosmozy na uzyskane wyniki (tabl. 20, kol. 5).

Jednakże i te pomiary nie dają nam liczb bezwzględnych uwodnienia poszczególnych jonów, mierzymy bowiem jedynie różnicę przenoszenia wody w obu kierunkach. Aby dojść do liczb uwodnienia poszczególnych jonów, należy zrobić jeszcze założenia dodatkowe. Uczyli to Riesenfeld i Reinhold³⁰⁾. Przyjmują oni, że liczba uwodnienia jonu wodorowego jest równa zero i obliczyli liczby uwodnienia jonów z ich ruchliwości w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim oraz ze zmiany liczb przenoszenia Hittorfa z rozcieńczaniem roztworu. Otrzymane przez nich liczby, odnoszące się do uwodnienia w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, podane są w tabl. 2, kol. 3. Liczby te są znacznie większe od liczb innych autorów; kolejność ich jest również nieco odmienna, zwłaszcza w szeregu anionów. (Np. duże uwodnienie jonu NO₃⁻ i małe—jonu SO₄²⁻).

Remy³¹⁾ dokonał podobnych obliczeń, biorąc za punkt wyjścia ruchliwości jonów w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. Z ruchliwości tych za pomocą równania Stokesa da się obliczyć promień jonu uwodnionego. Zakładając, że liczba uwodnienia jonu H⁺ = 0 i czyniąc jeszcze pewne, dosyć dowolne zresztą, założenia co do objętości jonów niewodnionych, Remy znajduje liczby uwodnienia jonów w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, podane w tabl. 2, kol. 4. Liczby te jednak nie mogą być uważane za pewne.

Lorenz³²⁾, a nieco później Ulich i Birr³³⁾ obliczali również objętości jonów z ich ruchliwości za po-

mocą równania Stokesa, a stąd wyciągali niektóre wnioski co do ich uwodnienia. O ile jednak otrzymali zadowalające wyniki dla większych jonów (np. złożonych anionów, organicznych), o tyle objętości jonów jednoatomowych, posiadających stosunkowo znaczne ruchliwości (K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Cl⁻, Br⁻, J⁻), wypadły znacznie mniejsze od objętości atomowych odpowiednich pierwiastków. Na tle teorii budowy atomu Bohra byłoby to zrozumiałe dla kationów, nigdy zaś dla anionów. Zastosowanie wzoru Cunninghama³⁴⁾ zamiast wzoru Stokesa niewiele tu pomaga, choć promień jonu wypadła według niego nieco większy.

W związku z pracami Lorenza nad wymiarami jonów w roztworach wspomnieć też należy o pracach v. Hevesyego³⁵⁾. Autor ten zwraca uwagę na fakt, że ruchliwości, a więc i przewodnictwa jonowe wszystkich jonów (oprócz wodorowego i wodorotlenowego) leżą w dosyć wąskich granicach ($u_{Li^+} = 33,4$, $u_{Fe(CN)_6^{4-}} = 75$). Wyprowadził on stąd wniosek, że każdy jon przyłącza tyle wody, by potencjał jego, równy stosunkowi ładunku do promienia, był w pierwszym przybliżeniu wielkością stałą (przewodnictwo jonowe jest wprost proporcjonalne do potencjału). Dla poparcia tego wniosku v. Hevesy wykonał ciekawe pomiary przewodnictwa jonów, mających różne ładunki, a jednakowy skład chemiczny. Znalazł on istotnie, że przewodnictwa jonowe takich jonów są sobie równe ($u_{Fe^{2+}} = 45$, $u_{Fe^{3+}} = 48$; $u_{Fe(CN)_6^{4-}} = 75$, $u_{Fe(CN)_6^{3-}} = 72$). Stąd wniosek, że promienie ich są wprost proporcjonalne do ładunków. Im większy jednak jest promień jonu, tym mniejsza jego szybkość dyfuzji; v. Hevesy wykazał rzeczywiście, że szybkość dyfuzji jonów Fe²⁺ i Fe³⁺ ma się do siebie jak 3:2.

Brintzinger i współpracownicy³⁶⁾ usiłowali oznaczyć wielkości jonów, a stąd i liczbę związanych przez nie cząsteczek wody według podobnej metody, polegającej na badaniu szybkości przenikania jonów przez specjalnie preparowane błony.

Na zakończenie przeglądu metod, za pomocą których usiłowano rozwiązać zagadnienie składu jonów uwodnionych, należy powiedzieć parę słów o pracach, w których posługiwano się do tego celu pomiarami siły elektrobodźczej ogniw galwanicznych. Bjerrum³⁷⁾ usiłując znaleźć liczby uwodnienia jonów przez porównanie „pozornego” współczynnika aktywności, oznaczonego przez pomiar siły elektrobodźczej, z „rzeczywistym” współczynnikiem jonu niewodnionego, obliczonym na drodze teoretycznej. Bjerrum otrzymuje dla jonu H⁺—8H₂O, dla Cl⁻—2H₂O, dla K⁺—0 H₂O. Podobne wyniki dla niektórych innych jonów otrzymał Schreiner³⁸⁾. (tabl. 2, kol. 9).

3. Istota hydratacji.

Rozpatrzwszy pokrótce najważniejsze metody ilościowego badania uwodnienia jonów, zastanówmy się teraz

34) Cunningham, Proc. Roy. Soc. 83 357 (1910).

35) G. v. Hevesy, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik II 419 (1914), 13 271 (1916).

36) H. Brintzinger i współprac., Z. anorg. allgem. Chem. 220 172 (1934), 222 113 (1935), 223 101 i 106 (1935), 225 221 (1935), 227 341 i 351 (1936), 228 77 (1936); por. także O. Schmitz Dumont, Z. anorg. allgem. Chem. 226 33 (1935) i 227 347 (1936).

37) N. Bjerrum, Z. anorg. allgem. Chem. 109 275 (1920).

38) E. Schreiner, Z. anorg. allgem. Chem. 135 333 (1924), 166 219 (1927).

26) C. A. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas 22 439 (1903); Morgan i Kanolt, J. Amer. Chem. Soc. 28 572 (1906).

27) E. W. Washburn, Z. physik. Chem. 66 513 (1909).

28) H. Remy, Z. physik. Chem. 89 529 (1915).

29) J. Baborovsky i współprac., Chem. Listy 21 227 (1927), Z. physik. Chem. 129 129 (1927); J. chim. phys. 25 452 (1928); Coll. Czechoslov. I 315 (1929), 3 53 (1931), 4 155 i 200 (1932), 5 518 (1933); Z. physik. Chem. A. 163 122 (1933); ogólne zestawienie podano w Chem. Listy. 29 285 (1935).

30) E. H. Riesenfeld i B. [Reinhold, Z. physik. Chem. 66 672 (1909).

31) H. Remy, Z. physik. Chem. 89 467 (1915).

32) R. Lorenz, Z. Elektrochem. 26. 424 (1920); Z. anorg. allgem. Chem. 118 209 (1921); „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit”, Lipsk 1922.

33) H. Ulich, Trans. Faraday Soc. 23 388 (1927); H. Ulich i Birr, Z. angew. Chem. 41 443 (1928).

Tablica 2.

Autor	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Jablczynski	Manchot i wsp.*)	Riesefeld i Reinhold	Remy	Baborovsky i wspóp.	Ulich ⁴¹⁾ i Birr	Brintzinger i wsp.	Ulich ⁵¹⁾	Bjerrum Schreiner
Metoda	kriosk.	wysal. N ₂ O	liczby przen. jon.	ruchl. jon.	el. przen. wody	ruchl.	dializa	zmiana entropii	potencjom.
Stężenie	—	1m	0,1n.	0	1m	—	—	—	—
Temperatura	0°	18°	18°	18°	ok. 20°	—	—	—	—
Kationy:									
H'	9	—	0	0	1	—	—	4	8
Li'	11	—	158	<120	13—14	3,5—7	5	5	7
Na'	3	8,7	71	<66	8—9	2—4	3	3,5	—
K'	0	5,5	22	16	5	—	0	2	0
Mg''	—	13,0	—	52	20	10,5—13	6	9	—
Ca''	—	14,6	—	35	17—16	7,5—10,5	6	7,5	—
Ba''	(30)	16,8	—	27	11	5—9	0	7,5	—
Aniony:									
OH'	—	—	11	1	—	—	—	—	7
Cl'	0	3,1	21	16	4	—	—	2	2
Br'	1	2,2	20	15	3	—	—	1,5	—
J'	2	—	20	15	2	—	—	0,5	—
NO' ₂	0	0	25	19	—	—	—	—	—
SO'' ₄	—	—	36	14	—	—	—	—	—

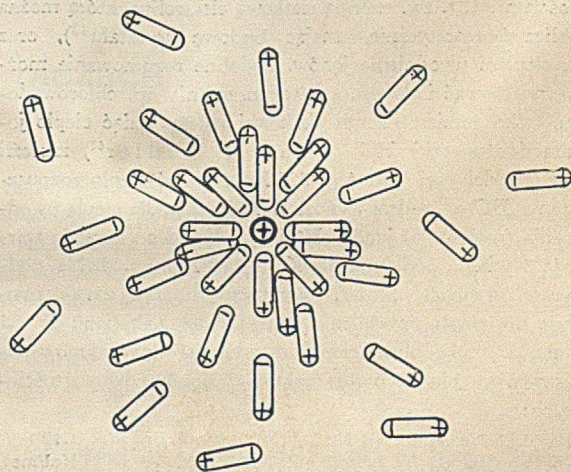
*) Liczby otrzymane przez przyjęcie liczby uwodnienia jonu NO'₂ = 0. (Por. tabl. 1, kol. 6).

nad pytaniem, jakiego rodzaju siły wchodzi w grę przy wzajemnym oddziaływaniu na siebie jonów i cząsteczek rozpuszczalnika. Jeszcze w r. 1893 Werner³⁹⁾ w związku ze swoją teorią związków zespolonych wypowiedział zdanie, że woda związana jest za pomocą wartościowości ubocznych przede wszystkim z kationem soli, jako atomem centralnym w ilości, odpowiadającej liczbie koordynacji tego kationu. Werner twierdził nawet, opierając się na swych badaniach licznych soli aminokobaltowych, sześciowodnego chloru chromowego i in., że takie koordynacyjne związanie wody przez kation soli jest niezbędnym warunkiem dysocjacji elektrolitycznej, ponieważ aniony wtedy tylko mogą oddysocjować, gdy wysyczone są wartościowości uboczne jonu centralnego. Wszystkie jednak sole zbadane przez Wernera zawierają jony wielowartościowe stosunkowo silnie uwodnione; nie mówi on zaś nic o jonach potasowców, których uwodnienie jest stosunkowo słabsze i które też naogół nie są zdolne do występowania w charakterze atomu centralnego w związkach zespolonych. Teoria Wernera pomija też sprawę uwodnienia anionów.

Inni badacze, zwłaszcza dawniejsi, aczkolwiek nie wypowiadają się wyraźnie w tej sprawie, skłonni są również przypisywać uwodnienie jonów i cząsteczek obojętnych działaniu sił chemicznych. Jednakże już Jones wypowiada zdanie, że nie może tu być mowy o związkach chemicznych w określonych stosunkach stechiometrycznych, lecz jedynie o nietrwałych połączeniach o niezdefiniowanym składzie. Remy³¹⁾ zaś i Lorenz³²⁾, a za nimi i niektórzy inni, przeprowadzają wyraźną granicę pomiędzy wodą konstytucyjną, związaną chemicznie w myśl teorii Wernera, a wodą „adhezyjną”, pociąganą przez jon podczas ruchu dzięki siłom mechanicznym.

Z całkiem innego punktu widzenia traktuje uwodnie-

nie jonów M. Born⁴⁰⁾. Wychodzi on z teorii Debye'a o dipolowym charakterze cząsteczek dielektryków. Wprowadzenie jonu do takiego dielektryku spowoduje, że cząsteczki ustawiają się w pobliżu jonu w ten sposób, by ich bieguny, posiadające ładunek przeciwny ładunkowi jonu, skierowane były w stronę tegoż jonu. (rycina 1). Ponadto, dzięki elektrostatycznemu przyciąganiu, cząsteczki rozpuszczalnika zostają zagęszczone dookoła jonu. Zewnętrznym objawem tego jest zjawisko elektrostrykcji (zmniejsze-



Rycina 1.

nia objętości podczas rozpuszczania elektrolitów), na które już dawno zwrócili uwagę Drude i Nernst⁴¹⁾. Jony poruszają się swobodnie wśród cząsteczek rozpuszczalnika

40) M. Born, Z. Physik 1 221 (1920); Z. Elektrochem. 26 401 (1920).

41) Drude i W. Nernst, Z. physik. Chem. 15 79 (1894).

i są na ogół nie uwodnione, możliwym jest jednak w pewnych przypadkach wiązanie kilku cząsteczek wody w myśl teorii Wernera. Podczas ruchu jonu biegunowe cząsteczki rozpuszczalnika obracają się w ten sposób, by ich biegun różnoimienny stale był skierowany ku jonowi. Ruch ten odbiera jonowi część jego energii kinetycznej. Obrót cząsteczek rozpuszczalnika pozostaje nieco w tyle za ruchem jonu, co również wywołuje pewne jego zahamowanie. Przy zastosowaniu równania Stokesa do obliczenia promienia jonu na podstawie jego ruchliwości wszelkie zmniejszenie tej ruchliwości odpowiada pozornemu zwiększeniu promienia jonu. Born wyprowadził następującą zależność pomiędzy promieniem rzeczywistym jonu r a promieniem pozornym r^* , obliczonym z równania Stokesa:

$$r^* = r \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{r_0}{r} \right)^4 \right]$$

gdzie r_0 , t. zw. przez Borna promień charakterystyczny oznacza pewną wielkość, zależną od własności indywidualnych rozpuszczalnika oraz od ładunku jonu, lecz nie od innych jego własności. Dla wielkich r $r^* = r$, dla małych zaś $r^* > r$, przy czym różnica jest tym większa, im r mniejsze. Np. dla jonów metali alkalicznych r^* maleje w kolejności: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, a więc odwrotnie niż odpowiednie objętości atomowe. Born obliczył dla tych jonów promienie rzeczywiste r według powyższego równania i otrzymał kolejność zgodną z kolejnością objętości atomowych. Wartości bezwzględne r otrzymane przez Borna były jednak wyraźnie za małe; to też sam on uważa swoją teorię za słuszną jedynie jako pierwsze przybliżenie.

Dalsze jej rozwinięcie zawdzięczamy pracom Fajansa⁴²⁾ nad ciepłem uwodnienia jonów. Według Fajansa proces rozpuszczania stałego elektrolitu może być, przynajmniej myślowo, rozdzielony na dwa procesy: 1. rozbić siatki krystalicznej elektrolitu na pojedyncze jony; 2. uwodnienie tych jonów. Ciepło rozpuszczania elektrolitu stałego jest więc równe różnicy pomiędzy dwiema wielkościami: 1. t. zw. energią siatkową elektrolitu, którą można obliczyć teoretycznie, znając budowę kryształu⁴³⁾, oraz 2. ciepłem uwodnienia jonów. Podobne rozumowanie można zastosować i do procesu rozpuszczania np. chlorowodoru, tylko zamiast energii siatkowej należy wziąć ciepło jonizacji cząsteczki HCl. Foote i Mohler⁴⁴⁾ znaleźli dla tej wielkości wartość -323 Kal., że zaś ciepło rozpuszczania HCl w wodzie wynosi 17 Kal., więc dla ciepła uwodnienia (molowego) jonów H^+ i Cl^- Fajans podaje wartość 340 Kal., podobnie dla KCl -170 Kal. i t. d. Na podstawie pewnych założeń teoretycznych Fajans znajduje dla ciepła uwodnienia jonu Cl^- 88 Kal., jonu K^+ 82 Kal., a stąd oblicza ciepło uwodnienia innych jonów potasowców, chlorowców i niektórych jonów dwuwartościowych:

$\text{H}^+ \text{Li}^+ \text{Na}^+ \text{K}^+ \text{Rb}^+ \text{Cs}^+ \text{Mg}^{2+} \text{Ca}^{2+} \text{F}^- \text{Cl}^- \text{Br}^- \text{I}^- \text{OH}^{(44)}$
 252 (118) 98 82 76 72 467 ok. 360 129 88 79 68 94 Kal./mol.

Z tego szeregu liczb widzimy znów, zgodnie z wynikami większości badaczy dawniejszych, że efekt uwodnie-

nia jest tym większy, im mniejszy jest promień jonu. W tej samej kolejności układają się też jony pod względem wielkości elektrostrykcji, wywołanej przez ich sole w roztworach wodnych. Jaskrawym wyjątkiem jest tu jon wodorowy z jego wysokim ciepłem uwodnienia, który wywołuje tylko b. nieznaczną elektrostrykcję. Wyjątek ten tłumaczy Fajans w ten sposób, że większa część ciepła uwodnienia jonu H^+ pochodzi z reakcji tworzenia się jonu H_3O^+ .

Ciepło uwodnienia jonów dwuwartościowych jest mniejsze czterokrotnie większe od ciepła uwodnienia jonów jednowartościowych, co wskazuje na dominujące znaczenie ładunku elektrycznego jonu dla zjawiska hydratacji. To też Fajans jeszcze silniej niż Born podkreśla, że uwodnienie jonów należy uważać za zjawisko czysto elektrostatyczne, nie zaś chemiczne: cząsteczki wody (lub ogólnie rozpuszczalnika) zostają spolaryzowane i zgęszczone dookoła jonu. Zjawisko to rozchodzi się od jonów na całą masę roztworu, w miarę jednak oddalania się od jonu natężenie jego szybko maleje. Webb⁴⁶⁾ np. obliczył, że ciśnienie, jakie powstaje w wodzie wskutek zagęszczenia jej cząsteczek dookoła jonu, zmienia się w następujący sposób w zależności od oddalenia od środka jonu:

	2	5	4	5	10	10^{-8} cm
$r = 13000$		1430	224	48	2,5	kg/cm ² .

Że tak olbrzymie wartości ciśnień są całkiem możliwe, dowodzą tego dawniejsze prace Tammanna⁴⁷⁾, który znalazł, że roztwory zachowują się pod wieloma względami tak, jak czysty rozpuszczalnik, poddany wysokiemu ciśnieniu. Np. 20% -owy roztwór wodny chlorku wapnia ma pod ciśnieniem atmosferycznym taką samą rozszerzalność cieplną, co i czysta woda pod ciśnieniem około 1000 atmosfer.

Rozwijając wywody Fajansa o ciepłe hydratacji jonów, Izgaryszew⁴⁸⁾ uważa, że metale dlatego nie przechodzą w stan jonowy przy zetknięciu się z rozpuszczalnikiem, gdyż ciepło solwatacji jonów nie wystarcza na pokonanie ich energii siatkowej. Skoro jednak potrzebna energia zostanie dostarczona zewnątrz w postaci energii elektrycznej, jony metalu zaczną przechodzić do roztworu jako jony uwodnione. Stąd można się spodziewać uzyskania danych dotyczących uwodnienia jonów, mierząc napięcia ogniw galwanicznych, jak to czynili Bjerrum oraz Schreiner.

Teoria Borna i Fajansa, według której uwodnienie jonów jest zjawiskiem czysto elektrostatycznym, stoi więc w zupełnym przeciwieństwie do dawniejszej teorii chemicznej uwodnienia. Zyskuje ona sobie coraz powszechniejsze uznanie i rozwija się nadal⁴⁹⁾. Rozlegają się już jednak głosy⁵⁰⁾, wskazujące na to, że zjawisko solwatacji nie da się całkowicie wyjaśnić przy pomocy samych tylko sił elektrostatycznych pomiędzy jonami i biegunowymi cząsteczkami rozpuszczalnika, i że muszą tu być wzięte pod uwagę także

45) F. J. Garrick, Phil. Mag [7] 8 102 (1929)

46) Webb, J. Amer. Chem. Soc. 48 2589 (1926).

47) G. Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Hamburg 1907.

48) N. Izgaryszew, Z. Elektrochem. 32 281 (1926).

49) P. np. E. Lange i K. P. Miščenko, Z. physik. Chem. A. 149 1 (1930), F. J. Garrick, Phil. Mag. [7] 8 102 (1929), 9 131 (1930).

50) K. P. Miszczenko, Zur. fiz. chemii (ros). 7 865 (1936), Chem. Zentr. 1938 I 32.

42) K. Fajans, Naturwissenschaften 9 729 (1921); tamże zestawienie innych prac tegoż autora.

43) M. Born, Verh. D. Physik. Ges. 21 13 i 679 (1919); Naturwissenschaften 8 373 (1920); Z. Physik 1 45 (1920).

44) Foote i Mohler, J. Amer. Chem. Soc. 42 1832 (1920).

inne siły międzycząsteczkowe, których istota na razie bliżej nie jest znana.

Istnieją też próby pogodzenia obu teorii przeciwnych. Ulich⁵¹⁾ omawiając zmianę entropii rozpuszczalnika wskutek rozpuszczania elektrolitów, wypowiada zdanie, że „chemiczną” hydratację (t. j. tworzenie się mniej lub więcej trwałych kompleksów złożonych z jonu i cząsteczek rozpuszczalnika) można uważać za szczególny przypadek hydratacji „elektrostatycznej”. Pod tak wielkimi ciśnieniami, jakie panują w najbliższym sąsiedztwie jonów, niektóre cząsteczki rozpuszczalnika zostają tak mocno z jonem związane, że praktycznie biorąc tworzą z nim trwałą jednostkę. Liczba takich cząsteczek związanych będzie oczywiście zależała od warunków zewnętrznych (ciśnienie, temperatura, stężenie elektrolitu), nie można więc połączeń tych uważać za określone związki chemiczne.

Koch⁵²⁾ natomiast widzi w oddziaływaniu jonów na różne rozpuszczalniki stopniowe przejście od działania czysto elektrostatycznego do tworzenia prawdziwych kompleksów chemicznych. Całkowite ciepło solwatacji można więc rozłożyć na dwie części: 1. elektrostatyczną, t. j. energię wydzielaną podczas przeprowadzenia jonu o ładunku ϵ z próżni do dielektryku o stałej dielektrycznej D (w myśl koncepcji Fajansa i Borna), oraz 2. ciepła reakcji chemicznej pomiędzy jonami a rozpuszczalnikiem. Pierwsza z tych wielkości da się obliczyć podług Borna⁵³⁾:

$$A_{el} = \frac{\epsilon}{2r} \left(1 - \frac{1}{D} \right)$$

(r = promień jonu). Dla znalezienia drugiej należałoby oznaczyć doświadczalnie całkowite ciepło solwatacji jonu badanego. Koch usiłuje uczynić to dla jonu srebrowego w różnych rozpuszczalnikach przez pomiar siły elektrobodźczej ogniów, złożonych z elektrod srebrowych, zanurzonych w roztworach $AgNO_3$ w tych cieczach. Pomiaru te pozwalają mu

znaleźć jedynie różnice ciepła solwatacji jonu Ag^+ w różnych rozpuszczalnikach. Ażeby dojść do wartości pojedynczych Koch zakłada, że ciepło solwatacji jonu srebrowego w acetonie, jako najmniejsze, składa się wyłącznie z części elektrostatycznej A_{el} , obliczonej z równania Borna. Dochodzi się tą drogą do obliczenia całkowitego ciepła solwatacji A jonu Ag^+ w szeregu rozpuszczalników, a odejmując od tych wartości obliczoną dla każdego rozpuszczalnika część elektrostatyczną A_{el} , można otrzymać ciepło reakcji chemicznej A_c , będące miarą dążności jonu badanego do tworzenia kompleksów chemicznych z rozpuszczalnikiem. Koch uszeregował zbadane przez siebie cieczy podług wzrastającego A_c , przy czym stwierdził, że najmniejszą dążność do tworzenia kompleksów z jonem Ag^+ mają aldehydy, ketony i alkohole, większą nitryle, największą wreszcie aminy.

Reasumując wiadomości nasze o solwatacji jonów w roztworach, możemy powiedzieć, że samo zjawisko solwatacji, t. j. wzajemnego oddziaływania na siebie jonów i cząsteczek rozpuszczalnika, zostało stwierdzone ponad wszelką wątpliwość. Ustalona też została dosyć dokładnie kolejność uszeregowania jonów, zwłaszcza kationów pod tym względem. Wartości bezwzględne stopnia uwodnienia poszczególnych jonów podawane przez różnych autorów wykazują znatomiast znaczne rozbieżności. Zresztą w świetle teorii elektrostatycznej wartości te tracą swe właściwe znaczenia, gdyż działanie jonów rozciąga się na całą masę rozpuszczalnika w większym lub mniejszym stopniu. Co do natury sił wywołujących zjawisko solwatacji jonów większość badaczy współczesnych skłania się do uznania ładunku jonów za czynnik dominujący, choć nie wyłączny w tym zjawisku. Miejmy nadzieję, że w miarę pogłębiania się wiadomości naszych co do działania sił międzycząsteczkowych w cieczach również i zagadnienie solwatacji jonów znajdzie awoje rozwiązanie.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

Wspomnienie pośmiertne o ś. p. Prof. Witoldzie Broniewskim.

Wśród żniwa śmierci, jakie ostatnio daje się zauważyć w polskim świecie naukowym, nie możemy pominąć milczącym wartości i zasług, jakie dla nauki polskiej położył zmarły w dniu 11 stycznia 1939 ś. p. prof. dr Witold Broniewski.

Charakteryzując sylwetkę Zmarłego musimy przyjąć miarę nieprzeciętną, albowiem ś. p. Witold Broniewski był pod każdym względem człowiekiem wyjątkowym. Urodzony w Pskowie, dnia 15 października 1880 roku, potomek znanego polskiego rodu Firlejów, wychowany w tradycji umiłowania Ojczyzny, przez całe swe życie pozostał wierny Polsce i jej Nauce.

Naukę uniwersytecką, po ukończeniu gimnazjum, rozpoczyna na Uniwersytecie Petersburskim (rok 1900—1901)

wykazując specjalne zainteresowanie dla fizyki, chemii i matematyki. Wroga atmosfera tego miejsca powoduje że już w roku 1901 przenosi się na studia do Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Tu, gdzie w owym czasie najsilniej tętniło polskie życie konspiracyjne, porywają ś. p. Witolda Broniewskiego w swój wir prace niepodległościowe. Oddaje się im całą duszą, pracując czynnie w tajnej organizacji niepodległościowej „Zet”, Towarzystwie Szkoły Ludowej itp.

W roku 1904 przenosi się Zmarły na wyższe studia do Leodium i Nancy, kończąc je w roku 1908 z dyplomem inżyniera elektryka. Na ten okres przypada początek działalności naukowej ś. p. Witolda Broniewskiego, w laboratorium prof. A. Guntza. Podjęta w roku 1908 w laboratorium prof. H. Le Chatelliera na Uniwersytecie Paryskim, a ukończona w roku 1911 praca o elektrycznych własnościach stopów glinu przynosi Mu państwowy doktorat nauk fizycznych Sorbony z najwyższym odznaczeniem „mention très honorable”.

51) H. Ulich, Z. Elektrochem. 36 497 (1930).

52) F. K. V. Koch, Phil Mag. [7] 10 539 (1930).

53) M. Born, Z. Physik 1 45 (1920).

Prowadzone równolegle prace naukowe z zakresu zależności pomiędzy budową stopów i ich własnościami elektrycznymi uwieńczone zostają nadaniem ś.p. prof. Witoldowi Broniewskiemu w roku 1910 przez Paryską Akademię Umiejętności nagrody Alumberta i medalu Berthelota.



W roku 1912 habilituje się ś.p. Witold Broniewski na Politechnice Lwowskiej oraz uzyskuje nostryfikację doktoratu na Uniwersytecie Jagiellońskim.

Następnie wraca do Francji, gdzie rok 1913 upływa Mu na pracy naukowej w laboratorium Marii Skłodowskiej-Curie. W miesiącach styczniu i lutym roku 1914 prowadzi Zmarły wykłady w Sorbonie, a w semestrze letnim tegoż roku wyklada metalografię na Politechnice Lwowskiej.

Wybuch wojny zastaje Go we Francji, gdzie, nie mogąc powrócić do Kraju, poświęca się pracy we francuskich fabrykach amunicji. Na wieść o tworzącym się we Francji wojsku polskim porzuca dotychczasową pracę, aby przywdziać mundur polskiego żołnierza. Pozostaje w szeregach przez okres 18 miesięcy i wraca do Polski z armią Generała J. Hallera w roku 1919. W czasie służby w wojsku polskim we Francji pełni ś.p. Witold Broniewski, powierzoną Mu przez francuskie i działające na tamym terenie polskie władze wojskowe, tajną misję mandatariusza tych władz do ówczesnego Naczelnika Państwa Polskiego Józefa Piłsudskiego.

Następnego dnia po zwolnieniu z wojska obejmuje we wrześniu roku 1919 stanowisko profesora nadzwyczajnego w Politechnice Lwowskiej, wykładając metalografię i encyklopedię maszyn na wydziale chemicznym.

Inwazja bolszewicka w roku 1920 zastaje znów ś.p. Witolda Broniewskiego w szeregach ochotniczej armii polskiej. W październiku 1920 roku, zwolniony z wojska, obejmuje, jako profesor zwyczajny, katedrę Tech-

nologii Metali na Politechnice Warszawskiej. Na tym stanowisku pozostawał do chwili zgonu.

Jako reprezentant polskiej nauki bierze ś.p. Witold Broniewski udział:

w kwietniu 1924 roku, wspólnie z wieloma Laureatami Nobla: w Conseil de Physique Solvay w Brukseli, gdzie wygłasza pracę o zależności między oporem elektrycznym, a rozszerzalnością metali;

w roku 1929: w uroczystości stulecia istnienia Ecole Centrale w Paryżu;

w roku 1930 w Liège: w Międzynarodowym Kongresie Mineralogii, Metalurgii i Geologii Stosowanej;

w jesienią roku 1935: w takim samym Kongresie w Paryżu, gdzie zostaje wybrany jednym z vice-przewodniczących obrad;

w latach 1937 w Londynie i w 1938 w Cambridge (U. S. A.): w Kongresach Międzynarodowych Badania Materiałów—przez zgłoszenie swych prac;

w roku 1938: w Międzynarodowym Kongresie Chemii Czystej i Stosowanej, kiedy to Uniwersytet w Nancy nadał Mu złoty medal za całokształt Jego działalności naukowej;

w kwietniu 1939 r. na zaproszenie Uniwersytetu Paryskiego, Francuskiego Towarzystwa Fizycznego i Francuskiego Towarzystwa Chemicznego miał ś.p. Prof. Witold Broniewski wygłosić szereg referatów z dziedziny metaloznawstwa.

Państwo Polskie za wybitne zasługi ś.p. prof. Witolda Broniewskiego położone na polu polskiej nauki odznaczyło Go Krzyżem Komandorskim z Gwiazdą Orderu Odrodzenia Polski.

Pracując intensywnie naukowo znajduje jednak ś.p. Witold Broniewski również czas na pracę polityczną. W roku 1926 piastuje Zmarły w trzech kolejnych gabinetach prof. K. Bartla tekę Ministra Robót Publicznych. Brak skłonności do kompromisów i prostoliniowość oraz głęboka uczciwość, jak również wielka odwaga cywilna w wyrażaniu swych poglądów są powodem, że ś.p. Witold Broniewski porzuca arenę polityczną, chroniąc się do zaciśnięcia umiłowanego przez siebie laboratorium metalurgicznego.

Pracę społeczną prowadził Zmarły w Akademii Nauk Technicznych, której był członkiem założycielem i długoletnim Sekretarzem Generalnym oraz w Lwowskim i Warszawskim Towarzystwach Naukowych, których był długoletnim czynnym członkiem.

Zbyt wiele miejsca zajęłoby nam wyliczenie wszystkich prac naukowych, jakie przeprowadził ś.p. prof. Witold Broniewski. Dlatego też ograniczymy się tylko do ogólnego ich scharakteryzowania¹⁾.

Wszystkie prace Zmarłego cechuje niezwykła precyzja badań, wielokierunkowość, wszechstronne wyczerpanie tematu. Nie ma prawie podwójnych stopów ulubionego Jego metalu—miedzi—którychby Zmarły nie zbadał w swym laboratorium. Podjęte jeszcze w Paryżu badania fizycznych własności metali i stopów dla ustalenia ich budowy prowadził Zmarły do chwili śmierci; pracował nad ustaleniem własności mechanicznych stopów przemysłowych i własności magnetycznych metali i stopów; badał stopy lekkie

¹⁾ Spis prac ś.p. prof. dr W. Broniewskiego obejmujący 85 prac podał prof. dr A. Krupkowski w zeszycie 1-ym „Hutnika” z r. 1939.

podwójne i potrójne z punktu widzenia teoretycznego i przemysłowego; ostatnimi czasy specjalnie precyzyjnie badane były pod Jego kierownictwem stale manganowe i manganowo-molibdenowe; pracował niestrudzenie, nad otrzymaniem stali bardzo czystych, w których suma zanieczyszczeń nie przekraczała 0,01%.

Do zakresu działalności naukowej ś.p. prof. Witolda Broniewskiego należy zaliczyć również opracowanie i wydanie przez Niego, jednego z pierwszych, tłumaczonego na języki obce, podręcznika z dziedziny metaloznawstwa oraz podręcznika do ćwiczeń metalograficznych, również tłumaczonego na obce języki.

Umiłowana przez Zmarłego Jego placówka naukowa została przez Niego zorganizowana niemal od podstaw, wyposażona znakomicie w aparaturę badawczą, nie żałował pracy, sił i energii, zapobiegał, oszczędzał, wnosił nawet własne fundusze, aby tylko powiększyć stan posiadania Zakładu Metalurgicznego, podwyższyć jego poziom naukowy. Wzorem dla Niego byli zawsze Maria Skłodowska-Curie i Piotr Curie.

Ś.p. prof. Witold Broniewski był chlubą polskiej nauki, metalografem o światowej sławie, Człowiekiem niespotykanego hartu ducha, wielkim Polakiem, nieocenionym Profesorem-Wychowawcą.

Przedstawiciel młodzieży akademickiej stwierdził nad otwartą Mogiłą ś.p. Zmarłego, że „wymagał wiele, bo dawał wiele” i w tych lapidarnych słowach można zamknąć charakterystykę Jego jako Nauczyciela.

Postawą swą i poważnym podejściem do zagadnień nakazywał posłuch i szacunek, Jego bezkompromisowość, odwaga cywilna w wypowiedaniu swych opinii, żelazna konsekwencja jednały Mu być może wielu niechętnych, ale wszyscy ci, którzy ze skarbicy Jego umysłu i serca czerpać chcieli, którzy dziś ze złością wspominają Jego imię, wszyscy Jego uczniowie poniosą w swe życie posiew Jego Wielkiej Duszy, aby kiedyś, kiedy chwila obrachunku nadejdzie, mogli śmiało powiedzieć, że nie zaniedbali niczego, nie zmarnowali sił i zdolności, że w miarę swych możliwości pracowali wytrwale dla Polski, dla Jutra, dla tych, którzy przyjdą.

Inż. Kornel Wesolowski

Z Chemicznego Instytutu Badawczego. We wtorek dn. 14 b. m. odbył się, w Bibliotece Ch. I. B., odczyt dr. Mieczysława Michalskiego, kierownika oddziału fizyko-chemicznego Działu Analitycznego Ch. I. B., na temat: *Emisyjna analiza spektralna, jej rozwój i zastosowanie w analizie chemicznej, cz. I.*

W ten sposób Zarząd Chemicznego Instytutu Badawczego pragnie zapoczątkować serię odczytów i referatów, któreby zaznajomiły zaproszonych chemików oraz pracowników Ch. I. B. ze współczesnymi metodami pracy w różnych dziedzinach chemii stosowanej.

II Kongres Inżynierii Chemicznej w Berlinie w dniach 23—29 czerwca 1940 będzie częścią Światowej Konferencji Energetycznej i ma poprowadzić dalej i rozwinąć prace I Kongresu Inżynierii Chemicznej odbytego w Londynie 1936. Taki Kongres międzynarodowy nie powinien zmierzać do objęcia swymi obradami wielokształtnej całości wiedzy Chemiczno-Inżynierskiej. Program jego ogra-

nacza się z natury rzeczy do szczególnie aktualnych problemów dziedzin.

Poniżej znajdują się prócz zarysów jego zadań także i szczegółowe przykłady, które mają wzbudzić zainteresowanie prelegentów.

Program dzieli się na pięć grup głównych: I Tworzywa, II Urządzenia fabryczne, aparatura i metodyka przeróbki, III źródła i dostawa energii, IV Bezpieczeństwo pracy, V Kierownictwo i szkolenie.

Od Komitetów Narodowych Komitet Organizacyjny nie żąda przyczynków do każdej z grup głównych, a tym mniej do każdego przykładu. Natomiast chodzi o przyczynki z każdego kraju z tych dziedzin, które tam wykazały postępy. Gdyby zaś w dziedzinach omawianych w jakim kraju postępów nie było, natomiast były w dziedzinach tu nie wymienionych, to oczywiście bardzo są pożądane referaty z tych nowych dziedzin, omawiające postępy lub istniejące potrzeby.

Dla skrócenia dyskusji na Kongresie pożądane jest ograniczenie referatów ile możliwości do rzeczy nowych, dojrzałych po pierwszym kongresie 1936 roku, co oczywiście nie wyklucza nowych opracowań podstaw inżynierii chemicznej, ani też ponownej ich dyskusji. Przede wszystkim należy zwrócić uwagę na problemy związane z przeróbką wielkich mas surowców i tworzyw.

Referaty mogą obejmować nie tylko rzeczy skończone, ale także i sprawy których wyjaśnienia można oczekiwać w dyskusji.

Polski Komitet Energetyczny prosi o nadsyłanie tytułów referatów do 1. IV. 1939. Referaty same, opracowane możliwie w jednym z języków światowych należy nadesłać do 15. VIII. 39 pod adresem Polskiego Komitetu Energetycznego, Warszawa, Elekoralna 2 (tel. 624 55).

Program techniczny szczegółowy opracowało biuro zjazdowe. Podział jego jest następujący:

I Tworzywa: A. Tworzywa same. a) Metale. 1. żelazo i stal, 2. metale lekkie, 3. metale kolorowe, 4. metale szlachetne; b) Tworzywa ceramiczne, 1. naturalne, 2. kwarc, szkło, kamionka, porcelana, 3. cementy i kity, c) Tworzywa organiczne, 1. drzewo, 2. sztuczne żywice, materiały termoplastyczne i hartowane, 3. włókna naturalne i sztuczne, papier, 4. kauczuk, sztuczny kauczuk i pochodne, 5. farby, pokosty lakiery, 6. szczeliwa i kleje, 7. smary specjalne dla przemysłu chemicznego.

B. Korozja i ochrona przed nią. a) Platerowanie, tworzenie specjalnej powierzchni na metalach, b) Emaliowanie, c) Powlekanie; d) Powlekanie gumą; e) Malowanie.

II Urządzenia fabryczne; aparatura, operacje podstawowe. A. Podstawy. B. Podstawy fizyczne operacji w technice. a) Metody termiczne; 1. Przenoszenie ciepła, 2. metody rozdzielcze cieplne, 3. kalcynowanie; b) Transport i magazynowanie; c) Sączenie, krystalizacja, flotacja; d) Rozdrabnianie, emulgowanie; e) Mieszanie, rozpuszczanie, absorpcja, ekstrakcja. C. Regulacja aparatury i pomiary kontrolne. D. części składowe aparatury. E. Metody przeróbki; a) Elektroliza; b) Elektrotermia; c) Technika wysokich ciśnień; d) Koksownictwo, gazownictwo; e) woda i ścieki; f) Spalanie; F. Dziedziny specjalne.

III Zaopatrzenie przemysłu chemicznego w energię. 1. Wyrównanie pomiędzy procesem chemicznym a dostarczaną energią. 2. Optymalne rozrządzenie energią w chemicznym przemyśle (wewnętrzny bilans energetyczny).

3. Pobieranie lub dostarczanie energii chemicznych fabryk z sieci ogólnej lub do niej. 4. Udział przemysłu chemicznego w krajowej gospodarce energetycznej.

IV Bezpieczeństwo i higiena

V Kierownictwo i szkolenie.

Synteza parafiny z tlenku węgla i wodoru przy pomocy katalizatorów kobaltowych F. Fischer i H. Pichler Brennstoff—Chem. 20,41 (1939). Autorzy podają wyniki swej pracy nad syntezą parafiny pod średnimi ciśnieniami; praca ta została zgłoszona do opatentowania w lipcu 1936 roku. W pracy Pichlera¹⁾ znajdujemy opis doświadczeń nad syntezą parafiny przy pomocy katalizatorów, sporządzonych z metali szlachetnych, a między innymi i z rutenu.

Dotychczasowe prace autorów, a zwłaszcza badania prowadzone z H. Tropschem, utrwaliły przekonanie, że przy pomocy znanych w owym czasie katalizatorów można osiągnąć pod wyższym ciśnieniem wydajność produktów syntezy niewiele tylko różniącą się od wydajności pod ciśnieniem atmosferycznym. Jednakże późniejsze prace dowiodły, że między zakresem temperatury i ciśnienia, w jakim przebiega znana synteza benzyny, i między zakresem wysokich ciśnień syntezy metanolu, istnieje obszar średnich ciśnień, który różni się od pozostałych zarówno kierunkiem reakcji jak i wydajnością.

Do doświadczeń opisanych w ostatniej pracy stosowano czysty gaz zawierający CO i H₂ w stosunku 1:2. Optymalne temperatury dla kontaktu kobaltowego były zawarte w granicach 160—200°, a więc znacznie niższych niż w warunkach syntezy beciśnieniowej. Optymalne ciśnienie wynosiło od 4 do 20 atmosfer. Temperatura optymalna ograniczona jest z jednej strony tym, że w niższych temperaturach reakcja jest niezupełna z drugiej natomiast strony w wyższej temperaturze tworzy się więcej węglowodorów lotnych. Podwyższenie ciśnienia ponad 20 atm. nie wpływa korzystnie na wydajność parafiny, a nawet powoduje zmniejszenie się ogólnej ilości otrzymywanych węglowodorów ciekłych i stałych. Przy wyższych ciśnieniach kontakt kobaltowy dezaktywuje się szybciej niż przy ciśnieniach średnich lub bardzo małych.

Jakość produktów, zwłaszcza stałej parafiny, zależy od warunków prowadzenia procesu oraz od rodzaju użytego kontaktu. Otrzymało między innymi nieznany dotąd materiał, a mianowicie parafinę o punkcie topnienia 132°, której ciężar cząsteczkowy wynosi w przybliżeniu 8000. Na ogół najlepsze wyniki przy syntezie średnio-ciśnieniowej dawały te kontakty kobaltowe, z którymi otrzymywano największą wydajność prowadząc syntezę pod ciśnieniem atmosferycznym.

Ogłoszona obecnie praca Fischera i Pichlera jest interesująca nie tylko ze względu na piękne wyniki w dziedzinie syntezy parafiny, nie jest to bowiem problem budzący szerokie zainteresowanie, lecz w większym stopniu z tego powodu, że rzuca ona nowe światło na szereg zagadnień związanych z beciśnieniową syntezą benzyny, która jest przedmiotem żywego zainteresowania świata technicznego.

Niejednokrotnie już poruszano zagadnienie prowadzenia syntezy benzyny według metody Fischer-Tropscha pod pewnym ciśnieniem, wyższym od atmosferycznego.

Taki sposób prowadzenia procesu dałby szereg korzyści natury technicznej i tylko strona chemiczna procesu stanowiła tu najpoważniejszą przeszkodę. Dopiero ogłoszone obecnie rezultaty badań przemawiają za tym, że nie tylko synteza parafiny może być prowadzona pod większym ciśnieniem, lecz też i syntezę benzyny korzystniej jest tak prowadzić z wielu względów.

Tak więc czas pracy kontaktu przy niezmienionej jego wydajności jest dłuższy pod średnim ciśnieniem niż pod atmosferycznym. Spółczynnik temperaturowo-czasowy dla utrzymania stałej wydajności kontaktu kobaltowego jest mniejszy dla średnich ciśnień niż dla atmosferycznego. W ciągu 4 tygodni na kontakcie strąceniowym kobaltowotorowym otrzymywano z 1 m³ gazu (mieszaniny CO:H₂=1:2) przy jednorazowym przepuszczeniu, średnią wydajność produktów ciekłych i stałych 117 g pod ciśnieniem atmosferycznym, 131 g pod ciśn. 1,5 atm., 150 g pod ciśn. 5 atm., 145 g pod ciśn. 15 atm. Jeżeli porównać ilość parafiny stałej, jaką otrzymuje się pod różnymi ciśnieniami, to okazuje się, że największą wydajność uzyskuje się pod ciśnieniem 15 atm. mianowicie 70 g, natomiast pod ciśnieniem 1,5 atm. 15 g, a pod ciśnieniem atmosferycznym 10 g. Ciśnienie 1,5 atm. dla kontaktu kobaltowego jest najkorzystniejsze ze względu na wydajność wszystkich produktów ciekłych i stałych oraz wydajność benzyny wrzącej poniżej 200°. Tak więc przy pomocy tego kontaktu można uzyskać tej benzyny 69 g/m³ a 73 g pod ciśnieniem 1,5 atm. Różnica wydajności jest niewielka, jednakże nie należy jej lekceważyć, gdy weźmie się pod uwagę inne korzyści wynikające ze zmniejszenia objętości gazu reagującego.

Okres czasu aktywności kontaktu przy syntezie pod średnim ciśnieniem jest sześć razy dłuższy niż przy pracy pod ciśnieniem atmosferycznym. Ten fakt wykazuje, że dawny pogląd, jakoby wysoko-cząsteczkowe węglowodory wpływały ujemnie na życie kontaktu, jest mylny. Szybszy spadek aktywności kontaktu przy syntezie pod ciśnieniem atmosferycznym można także i tym tłumaczyć, że tworzy się, minimalna zresztą ilość związków szkodliwych dla kontaktu, które przy syntezie średnio-ciśnieniowej, dzięki silniejszemu stopniowi uwodornienia, ulegają przemianie na nieszkodliwe produkty.

Z punktu widzenia syntezy benzyny kontakt kobaltowotorowy stosowany pod średnimi ciśnieniami nie jest najkorzystniejszy, gdyż już pod ciśnieniem 1,5 atm. daje on o 50% więcej parafiny niż pod ciśnieniem atmosferycznym (15 g/m³ zamiast 10 g/m³). Autorzy przeprowadzili jednak doświadczenia z kontaktem stopowym kobaltowo-niklowym. Kontakt ten wymagał wyższego ciśnienia, około 20 atm., dawał niewielką stosunkowo ilość produktów około 80 g jednakże stwierdzono, że w tych warunkach powstają prawie wyłącznie węglowodory ciekłe, natomiast parafina tworzyła się w znikomych ilościach, pomimo, że temperatura stosowana była nader niska (początkowa 170°), zaś natura kontaktu zapewniała idealne niemal odprowadzenie ciepła.

Pomimo niskiej stosunkowo wydajności kontakt ten może znaleźć zastosowanie ponieważ posiada on zdolność utrzymywania wydajności początkowej w ciągu długiego czasu.

Stosowanie kontaktów niklowych strąceniowych było niemożliwe ze względu na ich szybką dezaktywację spowodowaną tworzeniem się karbonilku niklu.

¹⁾ Brennstof-Chem. 19,226 (1938)

Należy jeszcze dodać, że parafina syntetyczna na drodze krakowania może być przerobiona na węglowodory nienasycone, które jak wiadomo można wykorzystać do produkcji smarów oraz benzyny o wysokich własnościach przeciwstukowych.

A. Jarzyński.

Siarka z gazów hutniczych. W Trail w Kanadzie wybudowano urządzenie dodatkowe przy hucie pozwalające na wyzyskanie siarki z gazów odlotowych oparte na pomysłowym sposobie koncentracji dwutlenku siarki. Znany proces produkcji siarczanu amonowego przez neutralizację zmieniono w następujący prosty sposób: Najpierw przemycia się w skruberach gazy odlotowe wodnym roztworem amoniaku, otrzymując siarczyn amonowy, który dopiero przerabia się z kwasem siarkowym na siarczan amonu, otrzymując ubocznie stężony bezwodnik siarkowy. Tak więc koncentracja ta dokonuje się prawie za darmo. Stężony SO_2 idzie do redukcji koksem, przy czym powstaje siarka elementarna.

Badanie materiałów budowlanych i izolacyjnych Dział Analityczny Chemicznego Instytutu Badawczego już w latach 1927—1928 zorganizował dużym nakładem pracy i kosztów pierwszą w Polsce placówkę badania materiałów izolacji cieplnej ze szczególnym uwzględnieniem oznaczania współczynnika przewodnictwa cieplnego (λ). Początkowo pomiary przewodnictwa przeprowadzano w aparacie systemu inż. Poensgena, który na podstawie długoletniej praktyki poddano daleko idącej modyfikacji, pozwalającej na wyeliminowanie błędów, a zwiększającej dokładność pomiarów.

Istnienie tak ważnej placówki umożliwia z jednej strony budownictwu kontrolę dostarczanych materiałów izolacyjnych, z drugiej zaś daje możliwość wytwórcom oznaczania przewodnictwa cieplnego, zwłaszcza przy opracowywaniu nowych rodzajów izolacji, jak: lekkich porowa-

tych materiałów ceramicznych, betonów, trzciny, różnych kombinacji korkowych i korowych, słomy, torfów, odpadków lnianych itp. pod różnymi nazwami handlowymi (marweil, olgiermarit, heraklit, erolit, mastewal, esterit, suberex itd.)

Dział Analityczny przeprowadza wszelkiego typu analizy fizyczne i chemiczne materiałów budowlanych.

Bliższe informacje udzielane są telefonicznie 12.63.96, bądź na miejscu: Dział Analityczny Chem. Inst. Badawczego (Inż. Jerzy Pfanhauser lub inż. Tadeusz Kaliński, Żoliborz, ul. Łączności 8).

J. P.

Oszczędność na mydle w gospodarstwie domowym.

Nie chodzi o zmniejszenie potrzeb kulturalnych ludności, lecz o usunięcie twardości wody miejskich wodociągów. W Niemczech np. tylko 1/12 wody wodociągowej pochodzi nie z wody gruntowej lub źródłowej. Gdyby tym wodom wodociągowym udało się zabrać 5° stopni twardości dałoby to roczną oszczędność 6 000 t mydła, które dziś niepotrzebnie zużywa się na zobojętnianie węglanu wapnia itd. Nie jest to zadanie niewykonalne ani nieracjonalne; w Stanach Zjednoczonych jest 100 wielkich zakładów wodociągowych, które zmiekkają swą wodę średnio z 25° na 5°.

XIX Kongres Chemii Przemysłowej. Sekcja Analityczna Kongresu prosi za naszym pośrednictwem analityków polskich o możliwie wczesne zgłaszanie referatów na Kongres. Referaty mogą zajmować najwyżej 10—15 minut, całość wraz z dyskusją najwyżej 20—25 minut. Obszerniejsze streszczenia w języku polskim, ile możliwości wraz z ich tłumaczeniem na język francuski, należy w dwóch odbitkach przesłać do dnia 15 czerwca b. r. pod adresem opiekuna Sekcji prof. Marcellego Struszyńskiego, Zakład Analizy Technicznej i Towaroznawstwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa Noakowskiego 3.

Książki i czasopisma nadesłane do redakcji

Livres et journaux reçus par la rédaction

Prof. inż. Czesław Grabowski: *Podstawy hydromechaniki przemysłu chemicznego.* Str. IX + 86. Nakładem Komitetu Wydawniczego Podręczników Akademickich przy Ministerstwie W. R. i O. P. 1938. Skład główny w Kasie im. Mianowskiego, Warszawa, Pałac Staszica.

Podręcznik ten przeznaczony jest, według określenia autora, dla chemików, inżynierów i studentów politechnik.

Na wstępie podano celowe omówienie jednostek, stosowanych w obliczeniach technicznych, w których, szczególnie początkujący, robią nieraz poważne błędy.

W dalszym ciągu omówione zostało ciśnienie hydrostatyczne i hydrodynamiczne, pojęcie cieczy doskonałej i warunki jej równowagi oraz cechy ruchu ustalonego i nieustalonego. Dużo miejsca poświęca autor równaniu D. Bernoulliego dla obu rodzajów ruchów, przy czym np. bardzo pouczające są wykresy na rysunku 30, na których w jasny sposób pokazano, że różniczka zupełna równa się sumie różniczek cząstkowych. Jako jeden z przykładów

zastosowania równania D. Bernoulliego, podano przybliżoną teorię inektorów wodnych.

Po udowodnieniu na dwu przykładach, że przy ruchu cieczy rzeczywistych muszą pojawiać się opory, wprowadza autor czytelnika w zasady ruchu laminarnego w rurociągach, z uwzględnieniem ruchu cieczy, skroplonej na wewnętrznej lub zewnętrznej powierzchni rur zagrzewaczy parowych.

Należy żałować, że równanie Naviera i Stokesa, teoria prawdopodobieństwa hydrodynamicznego, a w związku z tym znaczenie liczby Reynoldsa, nie zostały potraktowane przez autora obszerniej, z właściwą mu przystępnością i lekkością wykładu, gdyż kwestie te zawsze przedstawiają dla studiujących trudny do zgryzienia orzech.

Po krótkim omówieniu ruchu burzliwego, podaje autor sposoby uwzględniania w różnych wypadkach oporów hydraulicznych. Przykładami współpracy fazy ciekłej z fazą gazową w aparatach przemysłu chemicznego, oraz

ustępem o zastosowaniu praw hydromechaniki w przemyśle chemicznym kończy się książka, stanowiąca wartościowy przyczynek do naszej literatury technicznej.

W treści zamieszczono wiele interesujących, nieraz bardzo oryginalnych przykładów stosowania w praktyce wyłożonych zasad, co od razu przekonuje studiującego, że nauka ta nie jest oderwaną od życia teorią. W. W.

Dr Herman Ulich oraz **Dr Kurt Cruse**. *Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Nakł.: Th. Steinkopff Drezno—Lipsk 1938, str. XVI + 315. 8°. cena (zagr.) w opr. 9.— RM.

Bardzo oryginalnie napisana książka. Autorzy podzielili rzecz na cztery rozdziały: I. Stany skupienia (także roztwory i zjawiska powierzchniowe), II. Termochemia (energetyka) i nauka o równowagach (także elektro- i fotochemia), III. Kinetyka (z uwzględnieniem zjawisk elektrochemicznych), IV. Budowa materii: jądra, atomy, drobiny, siły międzydrobinowe.

Nie tyle jednak w podziale ile w ujęciu tkwi oryginalność tej książki. Autorzy nie wywodzą żadnych pojęć, które winny być znane z innych dziedzin nauki (np. obie zasady termodynamiki), zupełnie też nie opisują żadnej aparatury doświadczalnej—uważając, że to należy do podręczników laboratoryjnych. Natomiast końcem wywodów są wykresy, tablice i równania matematyczne—słusznie bowiem sądzą autorzy, że głównym zadaniem chemii fizycznej jest umożliwienie obliczenia efektów zjawisk i do tego należy więc prowadzić czytelnika. To też na końcu każdego paragrafu znajdujemy kilka zadań do obliczenia. Znajdujemy tam również, co jest szczególnie cenne, wskazówki na literaturę obszerniejszą.

Trzeba powiedzieć, że zamiar aby szerokiemu audytorium, zakrojonemu przez autorów od inżynierów, hutników po biologów i fizjologów podać wiedzę wszechstronną, nowoczesną i dającą się zastosować—należy uważać za udany.

Gdy się widzi że już na pierwszej stronie książki mowa jest o entropii, że na trzeciej spotykamy już równanie stanu gazowego w obu postaciach: ogólnej i molowej, z którego dopiero wywodzi autor prawo Boyla i Gay Lussaca można mieć wrażenie, że wywód jest zbyt skoncentrowany i obawiać się, że będzie trudny. Słowa jednak które towarzyszą wzorom matematycznym są proste jasne i obrazowe; entropię np. nazywa autor „miarą nieporządku”. Oczywiście bez poważnej pracy myślowej nie można przyswoić sobie chemii fizycznej, tego cudu żadna książka nie dokona, ale autorzy usunęli wiele trudności, które tradycyjnie na tych drogach zalegiwały. Natomiast przez te, które pozostać muszą, prowadzą czytelnika wypracowując pojęcia sumiennie i dostatecznie ściśle.

Ważny też jest stosunek do literatury anglosaskiej: Autorzy wszędzie podają odpowiedniki angielskie nazw niemieckich, a angielska sympatia idzie nawet tak daleko, że prawo Prousta przypisują (jak anglosasi) Daltonowi.

Wydaje mi się, że mamy przed sobą podręcznik, który może się stać tym dla chemii fizycznej czym od dawna są podręczniki Hollemana dla systematyki i Traedwella dla analityki.

Dr L. Suchowiah.

Inż. Feliks Oczykowski. *Obsługa pędni warsztatowych*. Wyd. Techniczne. Min. Komunikacji. Warszawa 1938 str. 191 ryc. 88—10 tablic. Cena zł 2.50 w oprawie.

Rzecz ujmująca całość zagadnień odnoszących się do opieki nad pędniami w ruchu. Chemika zainteresować mogą: Dział 3: ogólne zasady doboru olejów i smarów. Dział 2 przynosi m. in. pewne dane o łożyskowych stopach i smarach oraz w przypisie o wskaźniku (indykatorze) termicznym, który autor nazywa barwiną (farbą). W dziale 1 znajduje się barwna tablica umownego znakowania olejów, w dziale 7 tablica składu łożyskowych stopów cynowych oraz tablica lepkości olejów smarowych polecanych, jak również opis termometrów do badania nagrzewania się łożysk. Ogółem rzecz przydatna w ruchu warsztatowym.

N. W. Łazariew i P. I. Astrachancew. *Ciała trujące i szkodliwe dla zdrowia*. Część I. Związki nieorganiczne. Tłum. Stanisław Bąkowski. Nakł. Instytutu Spraw Społecznych Warszawa, 1938 str. 379 t. XVI cena zł. 7.50.

Jest to zwięzła mimo prawie czterystu stron druku toksykologia i fizjologia a częściowo i patologia nieorganicznych związków przemysłowych i handlowych. Interesować więc powinno to dzieło zarówno chemików jak i lekarzy. Jest to dzieło katalogowe i przeto oczywiście kompilacyjne jak zresztą wynika z obfitej cytowanej literatury oryginalnej.

Wydanie tej książki jest dużą zasługą I. S. S. oraz dr. Bąkowskiego, który dokonał wzorowego tłumaczenia.

Przepisy bezpieczeństwa podano także i w tłumaczeniu jedynie według ustawodawstwa Z. S. R. R. nie podając polskich ani żadnych innych co należy uważać za zbytnią kurtuazję wobec autorów oryginału.

Tak samo odsyłanie czytelnika w dziedzinie metod stwierdzających obecność trucizn do analitycznych podręczników rosyjskich zamiast polskich zmniejsza użyteczność polskiego wydania.

Książka ta powinna się znaleźć w każdej fabryce, lecznicy fabrycznej, powinna być obowiązkowa w aptekach i drogeriach. Z zaciekawieniem oczekujemy ukazania się drugiej części poświęconej związkom organicznym.

L. S

ERRATA

W zeszyte 11—12 1938

str.	szpalta	wiersz	zamiast	winno być
450	2	10 od góry	0,0984	0,0994
„	„	12 „ „	Wanadu (V)	Molibdenu (Mo)

W zeszyte 2, 1939

str.	szpalta	wiersz	zamiast	winno być
50	1	9 od dołu	7300	730°

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

WARSZAWA, DNIA 15 LUTEGO 1939 ROKU

Z SOWIECKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Jak wiadomo z prasy codziennej, XVIII Zjazd Związkowej Partii Komunistycznej (W. K. P.) w Moskwie przyjął w formie uchwały 3-ci pięcioletni plan rozwoju gospodarstwa narodowego Z. S. S. R. Tezy pięcioletniego planu przedstawione zostały przez Mołotowa i jednomyślnie zaakceptowane przez zjazd partyjny.

Ze złożonego sprawozdania wykonania drugiego planu pięcioletniego wynika, że punkt ciężkości w latach 1932 — 1937 położony był na rozwój t. zw. „ciężkiego przemysłu”, t. j. produkcji surowcowej: węgla, stali, żelaza i energii elektrycznej. Uchwalony gospodarczy plan na okres najbliższych 5-ciu lat (1938 — 1942) przewiduje rozwój t. zw. „lekkiego przemysłu”, przy czym szczególną uwagę zwraca się na rozwój przemysłu chemicznego.

O ile więc na r. 1942 przewiduje się wzrost wartości całej produkcji sowieckiej o 88% w stosunku do roku 1937, o tyle wzrost wartości produkcji chemicznej ma wynieść aż 127%, przyjmując za punkt wyjścia ceny z lat 1926 — 1927. Efektywna zaś wartość produkcji chemicznej w r. 1942 wynieść ma 13,4 miliarda rubli, przyjmując znów za obowiązujące ceny z r. 1926/27.

Szczegółowe tezy, dotyczące rozwoju w najbliższej pięcioletniej przemysłu chemicznego, brzmią jak następuje:

„Należy przekształcić przemysł chemiczny w jedną z czołowych gałęzi przemysłu, całkowicie zaspakajającej potrzeby gospodarstwa narodowego i obrony kraju. Trzecia pięcioletnia — to pięcioletka chemii. Zjazd postanowił powiększyć produkcję chemiczną 2, 3 razy, t. j. znacznie wyżej wzrostu przemysłu wogóle. Znacznie powiększyć fabrykację kwasu siarkowo-azotowego (nitrozy), syntetycznego amoniaku, sztucznego włókna i mas plastycznych. Zbudować nowe gałęzie syntezy chemicznej: syntetyczny alkohol (należy domniemywać metylowy), kwas octowy i inne, zużytkowując uboczne produkty przeróbki ropy naftowej, fabrykacji sztucznego kauczuku, koksu i gazów ziemnych. Wprowadzić we wszystkich gałęziach przemysłu chemicznego twarde regimie technologiczny i najnowsze zdobycze techniki: intensyfikację procesów chemicznych, przejście z procesu okresowego na ciągły, zużytkowanie wysokich ciśnień, rozwój metod elektrochemicznych. Zmechanizować pracę w przemyśle chemicznym, rozwinąć automatyzację produkcji”.

Z tez powyższych, a zwłaszcza ze znamiennego określenia nowego planu pięcioletniego jako pięcioletki chemicznej, wynika że Związek Sowiecki zamierza przystąpić do rozwoju prze-

mysłu chemicznego, który dotychczas znajdował się raczej na dalszym planie.

Trudno na podstawie ogłaszanych wiadomości zdać sobie dokładnie sprawę o istotnej sytuacji przemysłu chemicznego Z. S. S. R. Pewne jednak wyobrażenie, przynajmniej o stopniu pokrywania zapotrzebowania rynku wewnętrznego własną produkcją, może dać statystyka handlu zagranicznego. Statystyka ta zresztą jest bardzo szczupła w nomenklaturze przemysłu chemicznego i obejmuje raczej pewne grupy towarów. Oto najcharakterystyczniejsze z nich w przywozie za okres pierwszych 9-ciu miesięcy ubiegłego roku 1938 w tysiącach rubli (dla informacji wskazać należy, że oficjalny kurs rubla wynosi: 1 dol. = 5 rb.).

Nomenklatura	Przywóz w tys. rb. za I. — IX.1938
Sole nieorganiczne	3.284
Produkty farmaceutyczne	3.370
Produkty fotograficzne	501
Barwniki	3.834
Farby mineralne	350
Związki organiczne alifatyczne	900
Perfumerya i kosmetyka	19
Wyroby gumowe	100
Lakiery	75

Ważniejsze pozycje wywozowe obejmują wywóz nawozów azotowych za sumę 2.693 tys. rb. i nawozów fosforowych (apatytów) za sumę 19.523 tys. rb.

Dane powyższe oparte są na oficjalnej sowieckiej statystyce handlu zagranicznego.

Ze statystyki tej można wyprowadzić pewne wnioski, dotyczące pojemności importowej rynku sowieckiego na artykuły chemiczne, chociaż budowanie na ich podstawie konkretniejszych wskazówek w zakresie możliwości zbytu polskich produktów chemicznych w Z. S. S. R. byłoby zapewne dość zawodne. Import bowiem do tego kraju odbywa się w ramach ściśle ułożonych rocznych planów, jest zmonopolizowany i dlatego z łatwością zdarzyć się może, iż towary przywożone w pewnym okresie czasu — nie są importowane w następnym, albo odwrotnie — obserwuje się import artykułów, które dotychczas nie figurowały wogóle w zestawieniach statystycznych.

Najbliższa przyszłość wykaże zapewne, czy polski przemysł chemiczny będzie miał szanse pokrywania zapotrzebowania sowieckiego na produkty chemiczne.

Z WYDAWNICTWA

Ministerstwo Spraw Zagranicznych przystąpiło do wydania Rocznika Służby Zagranicznej Rzeczypospolitej Polskiej na 1939 r., w którym znajduje się dział propagandowo-ogłoszeniowy polskiego przemysłu. Jak wykazuje praktyka przemysł krajowy za pośrednictwem Rocznika nie tylko informuje zagranicę o istniejącej produkcji przemysłowej w Polsce, co należy uznać za rzecz wprost konieczną, lecz w wielu wypadkach na skutek tego rozpoczął eksport swoich wyrobów zagranicę.

W interesie przeto samego przemysłu leży wzięcie przez poszczególne przedsiębiorstwa udziału w wymienionym wydawnictwie i poparcie go przede wszystkim na drodze zamieszczania w nim ogłoszeń.

Przemysł chemiczny w Belgii zajmuje poważne stanowisko wśród innych gałęzi przemysłu tego kraju. Świadczy o tym udział w ogólnej produkcji przemysłowej wynoszący ok. 6% oraz poważny wywóz chemikali, który osiągnął w 1937 r. wartość 1,5 miliarda frs. i w ciągu 6 miesięcy 1938 r. — ok. 750 mil. frs. Najpoważniejszą gałęzią przemysłu chemicznego jest wytwórczość sztucznych nawozów, szczególnie azotowych i fosforowych, których wywóz stanowi ok. 40% całego wywozu chemikali z Belgii. Produkcja siarczanu sodu wynosi ok. 80 tys. ton rocznie, siarczanu glinu ok. 40 tys. ton, wytwórczość mydła sięga 90 tys. ton rocznie, kleju kostnego i skórno ok. 3.500 ton, żelatyny ok. 15 tys. ton (prawie 1/3 spożycia światowego) i t. d.

Ciekawe dane dotyczące przemysłu chemicznego Belgii znajdujemy w wydawnictwie Związku Przemysłu Chemicznego w Belgii p. t. „Produkty chemiczne Belgii” („Les produits Chimiques Belges”). Niezależnie od szczegółowego spisu wytwarzanych w Belgii produktów chemicznych oraz indeksu wszystkich chemicznych przedsiębiorstw belgijskich znajdujemy tam obszerną charakterystykę przemysłu chemicznego. Poszczególne działy tego przemysłu omówione są w 17 rozdziałach (np. kwasy mineralne i organiczne, nawozy chemiczne, produkty destylacji drewna i t. d.), przy czym na końcu każdego rozdziału znajdujemy dokładne dane statystyczne dotyczące importu i wywozu belgijskiego. W zasadzie książka wydana została jako przewodnik dla kupców interesujących się importem produktów chemicznych z Belgii — tym nie mniej pozwala wyrobić sobie pojęcie o ogólnym stanie przemysłu chemicznego w Belgii i nawet o możliwościach eksportu do Belgii niektórych produktów chemicznych.

INFORMACJE EKSPORTOWE

W związku ze zbliżającymi się terminami wygaśnięcia obecnie obowiązujących umów handlowych z Łotwą i Grecją, Związek przystąpił do zbierania postulatów przemysłu chemicznego, dotyczących wywozu do tych krajów. Ew. życzenia i wnioski w tej sprawie winny być składane przez zainteresowane przedsiębiorstwa p. a. Związku w terminie do dn. 20 lutego r. b.

Zanotowane zostały następujące zmiany przepisów celnych i reglamentacyjnych (Nr 4 „Informatora Eksportowego”):

Belgia. Wprowadzenie reglamentacji importu obuwia gumowego.

Ekwador. Wydano nowe przepisy dotyczące kontroli importu.

Holandia. Z dn. 1 stycznia r. b. przedłużono okres kontyngentowania przywozu szeregu artykułów m. in. potażu żrącego, chloru i cementu.

Stany Zjednoczone A. P. Wydano nowe przepisy dotyczące importu towarów ze Śląska Zaolziańskiego.

Unia Połudn.-Afrykańska. Wprowadzono cło antydumpingowe na dętki i opony.

W roku 1938 eksport produktów chemicznych z Polski osiągnął wartość 50.935 tysięcy zł., utrzymując się w ten sposób na poziomie wywozu w r. 1937 (50.991 tysięcy zł.).

Z artykułów, których wartość wywozu zmniejszyła się w stosunku do roku poprzedniego, należy w pierwszym rzędzie wymienić: siarczan amonu, sole potasowe, biel cynkową, przędzę jedwabiu sztucznego, sodę, karbid, smoły, naftalin i siarczan sodu.

Zwiększyła się natomiast wartość wywozu zagranicę następujących artykułów: makuchów, saletr, superfosfatów, kleju kostnego, skórno i klejów roślinnych, benzolu surowego i oczyszczonego, siarczanu miedzi, wytworów farmaceutycznych, barwników, chlorku amonu i innych.

KRONIKA

Dn. 9 lutego 1939 r. odbyło się posiedzenie Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego, na którym, m. in. omówione zostały sprawy, dotyczące rokowań handlowych polsko-sowieckich.

Na tymże posiedzeniu Zarządu zostały jednogłośnie przyjęte w poczet członków Związku następujące przedsiębiorstwa chemiczne:

Zakł. Chem. Dra Jana Hr. Larisch-Mönnicha, Piotrowice Frysztackie.

Sp. z o. o. „Alikwor”, Warszawa, Okopowa 55.

Zakł. Przem. Gumowego i Ebonitowego „Ferrogumit”, Łódź, Wólczańska 168.

Dn. 30 stycznia 1939 r. pp. Dr M. Szpilfogel i Dr L. Wyszewiański nadesłali pismo zapieczętowane p. t. „Sposób otrzymywania półproduktów do fabrykacji barwników ftalocjaninowych i ich pochodnych”.

Pismo to zostało zarejestrowane pod Nr 19 pism zapieczętowanych, składanych w Związku Przemysłu Chemicznego.

Dn. 4 lutego 1939 r. pp. Dr M. Szpilfogel i Dr L. Wyszewiański nadesłali pismo zapieczętowane p. t. „Sposób otrzymywania barwników ftalocjaninowych i ich pochodnych”.

Pismo to zostało zarejestrowane pod Nr 20 pism zapieczętowanych składanych w Związku Przemysłu Chemicznego.

Izba Przemysłowo-Handlowa w Warszawie w porozumieniu z Ministerstwem Skarbu i Radą

Handlu Zagranicznego R. P. oraz przy udziale Zrzeszenia Polskich Przedsiębiorstw Transportowych i Ekspedycyjnych organizuje kurs dla ekspedytorów (deklarantów) celnych.

Program kursu obejmie: cło i politykę celną, taryfę polską z 1932 r., towaroznastwo celne, prawo celne, reglamentację towarową i dewizową oraz organizację handlu zagranicznego. Kurs rozpocznie się 20 lutego b. r., trwać będzie ok. trzech miesięcy i obejmie ogółem 70 godzin wykładów. Zgłoszenia na kurs przyjmuje Izba do dnia 17 lutego r. b., bliższych zaś szczegółów udziela referent Izby p. S. Dąbrowski (tel. 551-07, wewn. 29).

Biuro Główne Funduszu Pracy zwraca uwagę, iż liczba zgłoszeń wolnych miejsc pracy do publicznych biur pośrednictwa pracy zmniejsza się stale z roku na rok.

W związku z coraz to mniejszym wykorzystaniem przez przemysł publicznych biur pośrednictwa pracy — wojewódzkie biura Funduszu Pracy organizują wspólne narady z przedstawicielami przemysłu, celem zwiększenia stanu zatrudnienia bezrobotnych w nadchodzącym sezonie.

Związek Przemysłu Chemicznego prosi zrzeszone przedsiębiorstwa o poinformowanie czy korzystają one z usług biur pośrednictwa pracy Funduszu Pracy, czy napotykają na trudności i jakiej natury i zaznacza, iż nawiązanie ścisłej współpracy fabryk z biurami pośrednictwa pracy może w pewnych warunkach okazać się pożyteczne.

Wzorcowania Urządzeń Ochronnych i Poradnia Bezpieczeństwa Pracy przy współudziale Powsz. Zakł. Ubezpieczeń Wzajemnych organizuje w końcu marca r. b. kurs przeciwpożarowy. Wykłady prowadzone będą przez wybitnych specjalistów i odbywać się będą w godzinach przedpołudniowych z dyskusją i pokazami w godzinach wieczornych. Kurs będzie trwał 5 dni, koszt kursu wyniesie ok. zł. 20.

Bliższych wiadomości udziela Wzorcownia, Warszawa, Tamka 1. Tel. 298-84.

Inż. dypl. Wacław Tymowski, rzecznik patentowy przysięgły (Warszawa, Marszałkowska 127, tel. 272-92) prowadzi sprawy w zakresie patentów na wynalazki, ochrony własności przemysłowej w Polsce i zagranicą i t. d.

NOWE ROZPORZĄDZENIA

W Dz. Ust. R. P. Nr 9 z dn. 6 lutego 1939 r. ukazało się pod poz. 45 Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 25 stycznia r. b. o tymczasowym wprowadzeniu w życie postanowień traktatu handlowego pomiędzy Rzeczpospolitą Polską a Republiką Argentyńską.

Rozporządzenie powyższe obowiązuje od dn. 10 lutego r. b.

W Dz. Ust. R. P. Nr 9 z dn. 6 lutego 1939 r. ukazało się pod poz. 51 rozporządzenie Ministra

Skarbu z dnia 26 stycznia r. b. o poborze scalonego podatku obrotowego od sprzedaży piwa, napojów winnych, wódek gatunkowych, octu, kwasu octowego i drożdży.

Rozporządzenie niniejsze obowiązuje od dn. 1 stycznia 1939.

W Dz. Ust. R. P. Nr 10 z dn. 8 lutego 1939 r. ukazało się pod poz. 54 rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 24 stycznia 1939 o obowiązkach osób fizycznych i prawnych oraz władz i instytucyj w dziedzinie przygotowania personelu obrony przeciwlotniczej i przeciwgazowej w czasie pokoju.

Rozporządzenie niniejsze obowiązuje od dn. 15 lutego r. b.

W Dz. Ust. R. P. Nr 10 z dn. 8 lutego 1939 r. ukazało się pod poz. 55 Rozporządzenie Ministra Skarbu z dnia 23 stycznia r. b. wydane co do § 4 w porozumieniu z Ministrem Opieki Społecznej o wykonaniu dekretu Prezydenta Rzeczypospolitej w sprawie rozciągnięcia przepisów o sztucznych środkach słodzących na obszar odzyskanych ziem Śląska Cieszyńskiego.

Rozporządzenie powyższe obowiązuje od dnia ogłoszenia.

W „Monitorze Polskim” Nr 24 z dn. 30 stycznia pod poz. 40 ukazała się instrukcja Ministra Opieki Społecznej z dnia 16 stycznia r. b. w sprawie zmiany instrukcji z dnia 20 września 1933 o sposobie wykonywania nadzoru nad wyrobem, obrotem i dobrocią preparatów organoterapeutycznych.

Zarządzenie powyższe obowiązuje od dn. 7 lutego 1939 r.

W Dzienniku Taryf i Zarządzeń Kolejowych Nr 5 z dnia 3 lutego 1939 r. ogłoszone zostało rozporządzenie Ministra Komunikacji wprowadzające zmiany w zakresie klasyfikacji i taryfowania niektórych artykułów chemicznych.

Poz. 535 k. t. nadane zostało nowe następujące brzmienie:

535 Kwas solny:

a) chemicznie czysty	II	7	P ₂
b) zwykły	III	11	P ₃

Kwas siarkawy włączony został do poz. 533 k. t.

Utworzona została nowa taryfa wyjątkowa we — 14 na przewozy supertomasyny i supertomasyny azotniakowej od stacji Chorzów do stacji Bogumiłowice.

E C H A

* P. Inż. Leopold Szefer, Generalny Dyrektor Sp. Akc. „Lignoza” w Katowicach oraz członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego został mianowany i uzyskał exequator Konsula Honorowego Estonii na Województwo Śląskie.

CENY NIEKTÓRYCH ARTYKUŁÓW CHEMICZNYCH W/G NOTOWAN FIRMY EDWARD GRO-
NIOWSKI W WARSZAWIE, Towarowa 12.

Cena w zł. za 100 kg.

Aceton	335.—
Alun chromowy	68.—
Alun krystaliczny	46.—
Antychlor krystaliczny	38.—
Biel cynkowa	od 57.—
Biel ołowiana	125.—
Boraks krystal.	76.—
Cerezyzna biała II gat.	180.—
Cerezyzna żółta II gat.	160.—
Chlorek magnezu	26.—
Chlorek baru	60.—
Chlorek cynku 98/100%	120.—
Chlorek wapna	40.—
Chlorek wapnia	27.—
Czterochlorek węgla	160.—
Dwuchromian potasu	153.—
Dwuchromian sodu	120.—
Degras orygin. Stadlera Moelton I	130.—
" " " " " II	115.—
Dekstryna żółta	56.—
* Esencja octowa 80%	260.—
Emetyk	500.—
* Formalina 40%	155.—
Fosforan sodowy 3 ⁱ zasadowy	75.—
Fenol krystal.	280.—
Fluorek sodu	165.—
Glukoza nieskażona	75.—
Hydrosulfit	270.—
Kaolina	15.—
Kreda zwykła szlamowana	8.—
Kreda ch. cz.	47.—
Kalafonia krajowa	70.—
Kalafonia amerykańska „Hercules” N. jasna	85.—
* Kwas octowy 30% techn.	90.—
Kwas mrówkowy	245.—
Kwas mlekowy 50%	110.—

Kwas mlekowy 80%	210.—
* Kwas fosforowy chem. czysty	250.—
* Kwas fosforowy techniczny	215.—
Kremotartar	240.—
Kwas cytrynowy	420.—
* Kwas solny techn.	17.—
Kwas winowy kryst.	440.—
Litopon 30%	70.—
Minia ołowiana 99/100%	110.—
Nadboran sodowy	325.—
Nadmanganian potasu	280.—
Naftalin	70.—
Nigrozyna wodna	800.—
Nigrozyna tłuszczowa	1200.—
Olej rycynowy techniczny	170.—
Olej rycynowy med.	230.—
Olej kostny	400.—
Olej turecki 50%	80.—
Olej turecki 80%	140.—
Bejca dla skór „Peroly” franc.	100.—
Octan sodu	100.—
Ozokeryt czarny	140.—
Ozokeryt bielony	350.—
Parafina w taflach	115.—
Siarka	od 26 do 40
Siarczan glinu	24.—
Siarczan żelaza	15.—
Sól szczawikowa	170.—
Sól gorzka	21.—
Sadze angielskie	od 110.—
Tłuszcz z wełny ciemny	60.—
" " " jasny	85.—
Woda utleniona 30%	350.—
Żelazocjanek potasu czerw.	470.—
" " " żółty	315.—

Ceny powyższe są cenami hurtowymi i należy rozumieć je za 100 kg loco skład Warszawa, wraz z opakowaniem; ceny za produkty oznaczone gwiazdką należy rozumieć — bez opakowania.

PRODUKTY WYTWÓRCZOŚCI KRAJOWEJ

Barwniki i półprodukty organiczne:

„Przemysł Chemiczny Boruta” Sp. Akc. Zgierz. Telefony bezp. z Łodzią Nr. 195-96, 195-97, 195-98. Adres teleg. „Boruta-Zgierz”. Przedstawicielstwa: Łódź, Piotrkowska 177, tel. 192-12. Warszawa, Żółta XI Nr. 3 m. 8, tel. 838-78. Bielsko, Grażyńskiego 60, tel. 21-57. Białystok, Gen. Pierackiego Nr. 38, tel. 11-08. Częstochowa, I-a Aleja Nr. 14, tel. 17-80. Kraków, Smoleńsk Nr. 34, tel. 163-36. Poznań, Słowackiego 36, tel. 63-39.

„Wola Krzysztołowska” Fabr. Chem. Piotrków Tryb., tel. Piotrków Tryb. 165.

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.

Chlorek wapna bielący:

„Elektryczność”, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-44.

Chlorek wapnia (CaCl₂):

„Zakłady Solway w Polsce”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Farmaceutyczne przetwory:

„Ludwik Spiess i Syn”, Sp. Akc. Warszawa, Daniłowiczowska 16, tel. Centrala-Spiess. „Fr. Karpiński Spółka Akcyjna”, Warszawa, Wolności 9, tel. 11-06-00.

Gliceryna farmaceutyczna i techniczna:

„Sirem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

„Schieff-Lever” Przem. Tłuszcz. Sp. Akc., Warszawa, Nowy Zjazd 1, telefony 605-77, 605-99.

Gumowe artykuły techniczne:

„Wolbrom”, Sp. Akc. Warszawa, Leszno 15, tel. 11-06-81.

„Piastów” Zakł. Kauczukowe Sp. Akc., Warszawa, Złota 35, tel. 333-49.

Jedwab sztuczny:

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu”, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

„Chodaków” Fabryka przędzy i tkanin sztucznych, Sp. Akc., poczta Sochaczew. Tel. Sochaczew 81.

Karbid:

„Elektryczność”, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.

Klej kostny i skórnny:

„Sirem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Kwaśny węgiel sodowy (bicarbonat):

„Zakłady Solway w Polsce”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Oleina zwierzęca:

„Sirem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Olej kopytkowy:

„Sirem” Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Olej kostny:

„Sirem” Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Siarczek węgla:

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu”, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Słomka i włosie wiskozowe:

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu”, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Soda amoniakalna, krystaliczna i kaustyczna: „Zakłady Solway w Polsce”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Soda kaustyczna:

„Elektryczność”, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.

Sól glauberska krystaliczna oraz kalcynowana, odwodniona.

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu”, Warszawa, Wilcza 9a, tel. 8-75-39.

Stearyna:

„Sirem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-33.

Środki grzybobójcze do nasycania drewna, środki ognioochronne

„Fungus” Sp. z o. o., Warszawa I, Nowogrodzka 49, tel. 999-84.

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 — 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 1 MARCA 1939 ROKU

KOMISJA INTERWENCJONISTYCZNA

Po rocznej działalności zakończyła pracę powołana w lutym r. 1938 przez Pana Ministra Przemysłu i Handlu — Komisja do zbadania interwencjonizmu w zakresie przemysłowym. Wynik prac ogłoszony został w formie wydrukowanego w ograniczonej liczbie egzemplarzy sprawozdania, które wręczone zostało Panu Ministrowi Przemysłu i Handlu na specjalnym posiedzeniu Komisji.

Komisja w ciągu rocznej pracy przeorała obfity i wszechstronny materiał, zebrany zarówno w kraju jak zagranicą. Przedyskutowała długi szereg wniosków i propozycji, formułowanych przez członków Komisji. Wnioski te — wobec szerokiego wachlarza ideowo społecznego reprezentowanego przez członków Komisji — na początku prac były rozbieżne. Udało się jednak sprowadzić je do wspólnego mianownika, wychodząc z tego zasadniczego założenia, że punktem wyjścia dla polskiej polityki interwencyjnej winno być stworzenie warunków możliwie wydatnego i szybkiego narastania dochodu społecznego. Dobro interesu publicznego, stanowiące podstawę prac Komisji, ułatwiało podjęcie zgodnych uchwał. Jeżeli zaś w łonie Komisji występowały różnice, to miały one jedynie charakter twórczy, doprowadzając do głębszej dyskusji oraz do lepszego zbadania tematu.

Sprawozdanie Komisji składa się z 4-ch zasadniczych działów. Dział I obejmuje ocenę sytuacji przez Pana Ministra i Pana Wice Ministra Przemysłu i Handlu — ocenę, która sprawiła iż całokształt zagadnienia interwencjonizmu poddany został badaniom Komisji. Dział II referuje szczegółowo przebieg prac Komisji; zasługuje na uwagę, że Komisja odbyła w pełnym składzie 14 posiedzeń, specjalna zaś Podkomisja rzeczoznawców, opracowujących szczegółowe materiały, obradowała w ciągu 37 (wielogodzinnych, stwierdzić należy) zebrań. Dział III — najistotniejszy — obejmuje uchwały i wnioski Komisji, wreszcie dział IV, podany jako załącznik, gdyż nie udało się w tym zakresie osiągnąć jednomyślności, dotyczy zasadniczego stanowiska w sprawie przymusu organizacyjnego w przemyśle.

Spośród uchwał Komisji na szczególniejszą uwagę zasługuje dział zatytułowany „Środki dalszego usprawnienia polityki interwencyjnej”. Komisja stwierdziła mianowicie, że istniejąca w Polsce organizacja przemysłu, oparta na dobro-

wolnych związkach przemysłowych oraz Izbach Przemysłowo-Handlowych, odgrywa istotną i dodatnią rolę w zakresie rozwoju życia gospodarczego. Jeżeli idzie o funkcje, związane z reprezentacją zawodową przemysłu oraz z normalną samoistną działalnością istniejących dobrowolnych związków branżowych, to organizację tę należy w przekonaniu Komisji nadal uznać za całkowicie wystarczającą. Istniejące organizacje wykonywują również w pewnym zakresie i zadania związane z interwencjonizmem przemysłowym. Uzupełnienie tej organizacji może tym samym okazać się wskazane w tych tylko dziedzinach życia gospodarczego, w których interwencjonizm przemysłowy posunięty zostaje szczególnie daleko. Uzupełnieniem tym winno być powoływanie do życia w miarę potrzeby:

a) Międzybranżowych Komitetów Przemysłowych, które będą miały za zadanie harmonizowanie potrzeb i działalności różnych gałęzi wytwórczości oraz współdziałanie w określaniu konkretnych celów i zadań polityki gospodarczej, w szczególności interwencyjnej, w stosunku do poszczególnych zagadnień i dziedzin gospodarstwa narodowego;

b) w tych wypadkach, gdy Komitety te uznają to za celowe — powoływanie do życia Przymusowych Zrzeszeń Specjalnych dla wykonywania określonych zleconych czynności interwencyjnych.

Jednakże i w tych warunkach uzupełnienie aparatu organizacyjnego winno być przeprowadzone z zachowaniem zasady pozostawienia całkowitej gestii przedsiębiorstw prywatnych w rękach przedsiębiorców oraz z wykluczeniem tendencji do przerostów organizacyjnych i biurokratyzacji aparatu organizacyjnego.

Nie ulega najmniejszej wątpliwości, że wyniki prac Komisji stanowią raczej wstęp do rozwiązania zagadnienia usprawnienia interwencjonizmu. Komisja wskazała bowiem generalne warunki, jakie powinny być zachowane przy stosowaniu interwencjonizmu. Natomiast jego zakres powinien wynikać z programu polityki gospodarczej, który może być w sposób najwłaściwszy ustalony w oparciu o narady (Komitety) branżowe. Wydaje się rzeczą w najwyższym stopniu pożądaną, aby taka metoda postępowania mogła być realizowana jaknajrychlej.

OFIARNOŚĆ PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Niezależnie od darów na cele obrony Państwa, przekazywanych przez polski przemysł chemiczny bądź to na rzecz Funduszu Obrony Narodowej, bądź Funduszu Obrony Morskiej, bądź wreszcie Ligi Obrony Powietrznej i Przeciwwzrostowej — w ostatnich miesiącach przemysł chemiczny składa na ręce i do dyspozycji Pana Ministra Przemysłu i Handlu dodatkowe jeszcze kwoty.

Dotychczas następujące przedsiębiorstwa chemiczne, zrzeszone w Związku Przemysłu Chemicznego, wręczyły Panu Ministrowi albo złożyły do Związku niżej wymienione sumy:

Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu	20.000 zł.
Zakłady Solvay w Polsce	20.000 "
Zakłady Chemiczne w Winnicy	2.000 "
Związek Przem. Perfumeryjnego	1.500 "
Zakłady Kauczuk. „Piałów”	1.000 "
Sp. z o. o. „Scott & Bowne”	500 "
Sp. Akc. „Wargum”	500 "
Fabr. Chem. M. Leszczyński	500 "
Fabr. Wyr. Gum. „Brage”	500 "
Kijewski, Scholtze i Ska, Sp. Akc.	500 "
Fabr. Farb „Zawodzie”	500 "
Sp. Akc. „Motor”	250 "
Sp. z o. o. „Tezet”	200 "
Zakł. Przemysł. „Bieżanów”	100 "
Zakł. M. Domagałski i Ska	100 "
Sp. Akc. „Terebenthen”	50 "

PRZEMYSŁ SZTUCZNYCH WŁÓKIEŃ W R. 1938

Produkcja i zbyty przędzy jedwabiu sztucznego w r. 1938 w stosunku do poprzedniego roku uległy pewnym wahaniom, zależnym od stanu koniunkturalnego na rynku krajowym. Gdy w r. 1937 produkcja wykazała 6.224 ton przy zbyciu 5.635 ton za sumę 56.562 tys. zł., w r. 1938 wyprodukowano 6.213 ton przy zbyciu 6.272 ton za sumę zł. 60.069 tys. zł. Jak z powyższych danych wynika, produkcja w roku 1938 nie uległa prawie zmianie w stosunku do r. 1937, zbyty zaś w stosunku do r. 1937 wyraził się wzrostem o ok. 12%.

Zdolność produkcyjna fabryk w r. 1937 została powiększona mniej więcej o 25%, t. j. o blisko 600 ton, z chwilą zaś dostosowania się rynku wewnętrznego do zmienionych warunków produkcji — nastąpiło wyrównanie produkcji i zbytu i w rezultacie r. 1938 przyniósł nadwyżkę zbytu w ilości przeszło 100 ton.

Koniunktura w przemyśle sztucznego jedwabiu kształtuje się pomyślnie, pojemność zaś rynku wewnętrznego stale rośnie. Gdy w r. 1937 względny wzrost zbytu przędzy jedwabiu sztucznego wyniósł 135 (w stosunku do r. 1934 = 100), to w r. 1938 wynosi już 152. Natomiast objawem niepomyślnym jest stałe pogarszanie się warunków płatności — gdyż terminy udzielanych kredytów wciąż ulegają wydłużeniu.

Ceny wahały się w granicach odpowiadających okresom sezonowym w zależności od grubości produkowanego jedwabiu — były jednak

niższe aniżeli w roku 1937, a ogólny spadek cen wyniósł ok. 5%.

W r. 1938 nastąpiła dalsza rozbudowa zakładów produkujących sztuczne włókna cięte i zdolność produkcyjna została doprowadzona do 12.000 ton rocznie. Dalsza rozbudowa tego przemysłu zależy przede wszystkim od pojemności rynku wewnętrznego, a więc od wysokości domieszki sztucznych włókien ciętych do bawełny, jaką stosować będzie przemysł bawełniany.

Poważną przeszkodą, w ocenie producentów sztucznych włókien i przemysłu włókienniczego, w rozwoju sztucznych włókien jest przymusowe stosowanie kotoniny przez przemysł bawełniany. Produkcja oraz zbyty sztucznych włókien ciętych w r. 1938 w stosunku do r. 1937 wzrosła o ok. 3.000 ton. Ceny sztucznych włókien ciętych typu bawełnianego spadły w r. 1938 w stosunku do r. 1937 o 20% i wykazują stałe tendencję zniżkową. Ceny tego surowca na rynku wewnętrznym w Niemczech są wyższe o blisko 10% aniżeli w Polsce.

INFORMACJE EKSPORTOWE

W dniu 3 marca r. b. (piątek) o godz. 17, w lokalu Związku przy ul. Czackiego 1 odbędzie się posiedzenie Sekcji Eksportowej Związku, zwołane celem omówienia nowych możliwości, otwierających się dla wywozu produktów chemicznych do Z. S. R. R., w związku z zawartym ostatnio układem handlowym polsko-sowieckim.

Dyskusję zaigai Dyrektor Związku, Inż. T. Zamoyski, który brał udział we wspomnianych wyżej rokowaniach handlowych.

Zawiadomienie o powyższym zebraniu wystosowane zostało do wszystkich zrzeszonych przedsiębiorstw chemicznych, które, ze względu na znaczenie i specjalną aktualność omawianego zagadnienia, wezmą niewątpliwie liczny udział w posiedzeniu Sekcji Eksportowej.

Zanotowane zostały następujące zmiany przepisów celnych i reglamentacyjnych (Nr. 5 i 6 „Informatora Eksportowego”):

Finlandia. Wydana ostatnio taryfa celna przyniosła szereg obniżek cła m. in. na następujące artykuły: zioła lecznicze, benzol, produkty destylacji smoły, kwas solny, kwas siarkowy, kwas octowy, mydło toaletowe, węże i rury gumowe, opony rowerowe, tkaniny gumowane, obuwie i obcasy gumowe. Podwyższone zostało cło m. in. na opony samochodowe.

Francuska Afryka Równikowa. Wszystkie stawki celne podwyższone zostały o 7%. Podwyżka nie dotyczy towarów francuskich.

Kanada. Z dn. 1.I.1939 r. zniżki celne przyznane na mocy nowej umowy handlowej przez Kanadę Stanom Zjednoczonym, rozciągnięte zostają również na towary przywożone z Polski.

Nowa Zelandia. Wprowadzona została ścisła reglamentacja przywozu.

El Salvador. Obniżenie stawek celnych dla farb aluminiowych.

Tożo. Na rok 1939 łączny kontyngent importowy na alkohol skażony i alkohol metylowy ustalony został w wysokości 6.500 litrów.

Firma bułgarska: Slatan Mintscheff, Sofia, Lewski — Str. 11 poszukuje przedstawicielstw firm polskich w zakresie wszelkiego rodzaju produktów chemicznych.

KRONIKA

Z polecenia Pana Ministra Przemysłu i Handlu — Rada Handlu Zagranicznego R. P. organizuje w dn. 2 i 3 marca r. b. Konferencję Importową, która mieć będzie na celu skrytalizowanie poglądów sfer gospodarczych na kierunek polityki Państwa na odcinku importu oraz na kierunek działalności czynników prywatnych w zakresie racjonalizacji przywozu. Otwarcie Konferencji nastąpi dn. 2.III. r. b. o godz. 10 min. 30 w Warszawie, Senatorska 40 (sala Resursy Kupieckiej).

W dn. 11 lutego r. b. odbyło się Walne Zgromadzenie Członków Polsko-Chińskiej Izby Handlowej. Zebraniu przewodniczył Prezes Zarządu Izby — p. Min. Dr. Fr. Doleżał, obecny był również przedstawiciel Ambasady Chińskiej w Warszawie. Zebranie wykazało bardzo żywą działalność Izby, której udało się, mimo wyjątkowo niesprzyjających dla handlu z Chinami warunków, osiągnąć cały szereg pozytywnych rezultatów w swej pracy.

W dniach od 20 maja do 4 czerwca 1939 r. odbędą się XI Targi Katowickie. Targi organizowane są, jak co roku, przez Śląskie Towarzystwo Wystaw i Propagandy Gospodarczej w Katowicach, które wytknęło sobie za cel propagandę wyrobów krajowych, ekspansję gospodarki polskiej i wzmoczenie nurtu rodzimego życia gospodarczo-handlowego. Udział w Targach Katowickich stanowi dla przedsiębiorstw z innych okręgów gospodarczych okazję do dobrej propagandy ich wytwórczości, zwłaszcza wobec tej okoliczności, że Targi Katowickie ściągają liczne rzesze zarówno zainteresowanych sfer gospodarczych, jak młodzież szkolną i turystów z całej Polski.

Jak to już podawaliśmy w Nr. z dnia 1 stycznia r. b. „Wiadomości” — w dniach 21, 22 i 23 kwietnia 1939 r. odbędzie się w Warszawie, w Gmachu Stowarzyszenia Techników Polskich, Czackiego 3/5 Pierwszy Polski Zjazd Spawalniczy. Na Zjazd zgłoszono ok. 40 referatów na tematy następujące: zastosowania spawania w budowie maszyn, środków transportowych, konstrukcyj budowlanych i mostów, zbiorników na ciśnienie i kotłów parowych, aparatury chemicznej ze stali kwasoodpornych, spawanie szyn, badania metalograficzne i wytrzymałościowe, kontrola spoin i badania rentgenograficzne, zagadnienie naprężeń i odkształceń skurczowych, hartowanie za pomocą palnika, nowe metody spawania maszynowego, zagadnienia ciśnienia w wytwornicach, teoria spawania łukowego, organizacja spawalni, szkolenie spawaczy itp.

W Zjeździe mogą brać udział wszyscy interesujący się zagadnieniami spawalnictwa.

Zgłoszenia należy przysyłać do Komitetu Organizacyjnego Pierwszego Polskiego Zjazdu Spawalniczego, Warszawa, Zgoda 10 m. 3, tel. 5-60-47.

W Centralnym Okręgu Przemysłowym, w pow. kieleckim, na pograniczu pow. koneckiego, są do sprzedania tereny nadające się pod budowę obiektów fabrycznych. Okolica lesista, przez tereny przepływa rzeka, odległość od stacji kolejowej (szosa) 8 km. Bliższe informacje otrzymają zainteresowani w biurze Związku (tel. 5-29-69).

Przy współpracy duńskiego Ministerstwa Spraw Zagranicznych i Ministerstwa Handlu — wydany został ostatnio w czterech językach (angielski, francuski, niemiecki i hiszpański) — „Przewodnik Eksportowy Danii na 1939 r.”. Wydawnictwo to zawiera szczegółowy wykaz produktów wchodzących w rachubę przy wywozie z Danii, oraz spis firm eksportowych duńskich. Treść uzupełniają ogólne artykuły dotyczące sytuacji gospodarczej Danii, położenia rolnictwa, systemu monetarnego, bankowości i t. d.

Ministerstwo Przemysłu i Handlu zatwierdziło zmiany statutu Związku Przemysłu Chemicznego R. P. w dn. 21 lutego 1939 r. Nr. OE. III.833) 27; zmiany te były zatwierdzone przez Walne Zgromadzenie Związku w dn. 24 listopada 1938 r.

NOWE ROZPORZĄDZENIA

W Dz. Ust. R. P. Nr. 11 z dnia 11 lutego 1939 ukazało się pod poz. 64 Oświadczenie Rządowe z dnia 13 stycznia 1939 r. w sprawie złożenia przez Bułgarię dokumentu ratyfikacyjnego konwencji międzynarodowej z dnia 23 listopada 1933 r. o przewozie towarów kolejami żelaznymi.

Na podstawie powyższego konwencja obowiązuje w stosunku do Bułgarii od dnia 1 października 1938 r.

W Dz. Ust. R. P. Nr. 13 z dn. 20 lutego 1939 ukazało się pod poz. 72 Rozporządzenie Ministra Opieki Społecznej z dnia 18 stycznia 1939 r. wydane w porozumieniu z Ministrem Przemysłu i Handlu o dozorcze nad wyrobem i obiegiem środków kosmetycznych.

Rozporządzenie obowiązuje od dnia ogłoszenia.

W Dz. Ust. R. P. Nr. 13 z dn. 20 lutego 1939 ukazało się pod poz. 76 rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 9 lutego 1939 r. w sprawie zmiany rozporządzenia z dnia 8 maja 1936 r. o warunkach udzielania pozwoleń na prawo przywozu towarów objętych zakazami przywozu.

Rozporządzenie obowiązuje od dnia 20 lutego 1939 r.

W Dz. Urzęd. Min. Skarbu Nr. 3 z dn. 10 lutego 1939 r. ukazał się komunikat Ministerstwa Skarbu z dn. 27 stycznia 1939 r. w sprawie sprzedaży przez Zakłady Chemiczne Produktów Aromatycznych Wanilina, Sp. Akc. w Warszawie, szczególnych środków skażających do spirytusu.

ORIENTACYJNE CENY NIEKTÓRYCH WYTWÓRÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

	Cena zł.		
Aceton	330.—	Kwas mrówkowy 80%	235—260.—
Alkohol metylowy techniczny 98%	160.—	Kwas siarkowy 60° Bé	4.25
Alkohol metylowy czysty	225.—	* Kwas winowy	440.—
Amoniak skroplony za 1 kg. NH ₃	1.45	* Kwaśny winian sodowy	620.—
Azotan amonu	110.—	Mączka kostna odklejona 30% P ₂ O ₅	15.—
Azotyn sodowy 98—100%	110.—	(brutto za netto)	
Benzol chem. czysty (łącznie z opłatą na fundusz drogowy zł. 12)	80.—	Mączka rogowa 13/14% N (brutto za netto)	35.—
Benzol handlowy 90%, (łącznie z opłatą na fundusz drogowy zł. 12)	75.—	* Nadchloran potasu	150.—
Bisulfat	15.—	* Naftalen czysty w luskach	55.—
Boraks krystal. (franco st. odb.)	77.—	Octan metylu	300.—
Chlor ciekły	115.—	Octan ołowiu gat. I	165.—
* Chloran potasu, techn. miel.	170.—	Octan sodu kryst.	90.—
* Chloran sodu techn.	150.—	* Oleina destylowana (franco st. odb.)	205.—
Chlorek bielący	32.60	Olej kopytkowy	420.—
* Chlorek cynku w proszku biały	115.—	Olej kostny	400.—
Chlorek wapnia	17.—	Oleum 20%	12.75
Chlorobenzol	160.—	Potaż kalcynowany 90/92%	110.—
Chloroform purissimum	650.—	Potaż żrący topiony 88/92%	135.—
* Cytrynian sodowy	550.—	Saletra potasowa	120.—
Dwuchromian potasu	155.—	Saletra sodowa przem.	58.—
Dwuchromian sodu	125.—	Saletra sodowa rafin.	69.—
Dwufosforan sodowy (brutto za netto)	57.—	Salmiak rafinowany	100.—
Dwuwęglan sodowy	36.—	Salmiak sublimowany	180.—
Fenol czysty	195.—	Siarczan amonu techn.	22.—
Formalina 40%	160.—	Siarczan miedzi (parytet Warszawa)	73—74.—
* Gliceryna destylowana 85% (franco st. odbiorcza)	245.—	Siarczek sodu 60/62%	52—54.—
* Gliceryna farmaceutyczna 90%	280.—	Smoła preparowana	15.25
Karbid (franco st. odb.)	50.—	Soda amoniakalna	20.70
Karbolineum	22.—	Soda żrąca (kaustyczna)	49.70
Klej kostny (brutto za netto, franco st. odbiorcza)	180.—	Sól glauberska krystaliczna	7.—
Klej skórny (brutto za netto franco st. odbiorcza)		Stearyna (brutto za netto, franco st. odbiorcza)	210.—
Gatunek Extra	250.—	Superfosfat 16% (franco st. odbiorcza)	9.95
Gatunek I	230.—	Toluen chem. czysty	95.—
*Kwas cytrynowy	420.—	Trójfosforan sodowy (brutto za netto)	65.—
		Zelatina techn. (brutto za netto, franco st. odbiorcza)	475.—

Ceny powyższe są cenami hurtowymi i należy je rozumieć za 100 kg loco fabryka bez opakowania; ceny za produkty oznaczone gwiazdką należy rozumieć wraz z opakowaniem.

PRODUKTY WYTWÓRCZOŚCI KRAJOWEJ

Barwniki i półprodukty organiczne:

„Przemysł Chemiczny Boruta” Sp. Akc. Zgierz. Telefony bezp. z Łodzią Nr. 195-96, 195-97, 195-98. Adres teleg. „Boruta-Zgierz”. Przedstawicielstwa: Łódź, Piotrkowska 177, tel. 192-12. Warszawa, Żółta 29 m. 1, tel. 808-09. Warszawa, Piłsa XI Nr. 3 m. 8, tel. 838-78. Bielsko, Grażyńskiego 60, tel. 21-57. Białystok, Gen. Pierackiego Nr. 38, tel. 11-08. Częstochowa, 1-a Aleja Nr. 14, tel. 17-80. Kraków, Smoleńsk Nr. 34, tel. 163-36. Poznań Słowackiego 36, tel. 63-39.

„Wola Krzysztoporska” Fabr. Chem. Piotrków Tryb., tel. Piotrków Tryb. 165.

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.

Chlorek wapnia bielący:

„Elektryczność”, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-44.

Chlorek wapnia (CaCl₂):

„Zakłady Solway w Polsce”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Farmaceutyczne przetwory:

„Ludwik Spiess i Syn”, Sp. Akc. Warszawa, Daniłowiczowska 16, tel. Centrala-Spiess.
„Fr. Karpiński Spółka Akcyjna”, Warszawa, Wolność 9, tel. 11-06-00.

Gliceryna farmaceutyczna i techniczna:

„Strem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.
„Schicht-Lever” Przem. Tłuszcz. Sp. Akc., Warszawa, Nowy Zjazd 1, telefony 605-77, 605-99.

Gumowe artykuły techniczne:

„Wolbrom”, Sp. Akc. Warszawa, Leszno 15, tel. 11-06-81.
„Piastów” Zakł. Kauczukowe Sp. Akc., Warszawa, Złota 35, tel. 333-49.

Jedwab sztuczny:

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu”, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Karbid:

„Elektryczność”, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.

Klej kostny i skórny:

„Strem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Kwaśny węglan sodowy (bicarbonat):

„Zakłady Solway w Polsce”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Oleina zwierzęca:

„Strem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Olej kopytkowy:

„Strem” Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Olej kostny:

„Strem” Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Siarczek węgla:

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu”, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Słomka i włosie wiskozowe:

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu”, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Soda amoniakalna, krystaliczna i kaustyczna: „Zakłady Solway w Polsce”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Soda kaustyczna:

„Elektryczność”, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.

Sól glauberska krystaliczna oraz kalcynowana, odwodniona. „Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu” Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Stearyna:

„Strem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-33.

Środki grzybobójcze do nasycania drewna, środki ogniochronne „Fungus” Sp. z o. o., Warszawa 1, Nowogrodzka 49 tel. 999-84.

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 — Inż. EDMUND TREPKA

Redaktor: Inż. TADEUSZ ZAMOYSKI

Druk L. Bogusławskiego i S-ki, Świętokrzyska 11