

11086 / III S.50
Przgl. Dok.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (31) VIII

NR 1

STYCZEŃ 1952



P.407 / 52

33

T R E Ś C :

	str.		str.
Od Redakcji	1	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM.	
E. Trepka — Osiągnięcia światowego przemy- słu chemicznego	2		
K. Akerman — Metody otrzymywania kwasu siarkowego z siarczanu wapnia.	8	Z. Łada i J. Minczewski — Szybka metoda oz- naczania twardości wody wersenianem dwu- sodowym.	35
T. Lityński i H. Jurkowska — Wartość nawozo- wa krajowego węgla brunatnego	13		
N. Majchert-Planeta — Zastosowanie kwasu fos- forowego w przemyśle metalowym.	17	ZE ŚWIATA.	39
Z. Klonowski — Wartość ochronna wymalowań a grubość ich powłok.	20	DZIAŁ WYMIANY DOŚWIADCZEŃ	41
R. Kawelmacher — O możliwości zastąpienia sody przez jasne wypełniacze.	24	KRONIKA.	44
B. Planeta — Syntetyczne środki piorące	29	Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ.	47
J. Hurwic — Polskie powojenne piśmiennictwo z dziedziny chemii	33	LISTY REDAKCJI.	48
		PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY CHEMII	

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

	Стр.		P.
От Редакции	1	Editorial	1
Э. Трепка — Достижения мировой химической промышленности	2	Recent Progress of World Chemical Industry — by E. Trepka	2
К. Акерман — Методы получения серной кислоты из сульфата кальция	8	Methods of Sulphuric Acid Obtaining from Calcium Sulphate — by K. Akerman	8
Т. Литинский и Х. Юрковская — Удобрительные свойства местного бурого угля	13	The Value of Indigenous Brown Coal as Fertiliser — by T. Lityński and H. Jurkowska	13
Н. Майхерт-Планета — Применение фосфорной кислоты в металлопромышленности	17	Application of Phosphoric Acid in Metallurgy — by N. Majchert-Planeta	17
З. Клёновский — Предохраняющие свойства красочных покровов и их толщина	20	The Protective Value of Paints and the Thickness of their Film — by Z. Klonowski	20
Р. Кавельмахер — Возможности замещения сажи в резиновой промышленности светлыми наполнителями	24	The Possibility of Replacing Carbon Black by Bright Filling Agents — by R. Kawelma-cher	24
В. Планета — Синтетические моющие вещества	29	Synthetic Detergents — by B. Planeta	29
И. Гурвиц — Послевоенная польская химическая литература	33	Polish Post-War Publications in Chemistry — by J. Hurwic	33

БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

З. Лада и Г. Минчевский — Скорый метод определения твердости воды при помощи натриевого версената	35
ЗА РУБЕЖОМ	39
ОБМЕН ОПЫТОМ	41
ХРОНИКА	44
ИЗ НОВЫХ КНИГ	47
ПОЧТОВЫЙ ЯЩИК	48
БИБЛИОГРАФИЯ.	

BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY

A Quick Method of Water Hardness Determination with Sodium Versenate — by Z. Łada and J. Minczewski	35
FROM THE WORLD	39
EXCHANGE OF EXPERIENCES	41
CHRONICLE	44
BOOKS REVIEW	47
REDACTION CORRESPONDENCE	48

BIBLIOGRAPHY

Prenumerata roczna 108— zł, 1/2 roczna 54— zł.

Cena numeru 9— zł

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Mgr Akerman Karol, inż. Axt Marian, Prof. Bretsznajder Stanisław, Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Olaszek Adam, inż. Głowacka Maria.

Biuletyn Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej — redaguje Komitet Wydawniczy G. I. Ch. P.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Mysła 3, tel. 8.58.02. Redaktor inż. F. Wajngot.

Administracja: Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 8.95.10. Konto w PKO „Ruch“ Nr I-19885/110.

CENA OGŁOSZEŃ: Cała strona 1.500.— zł, 1/2 strony 900.— zł, 1/4 strony 600.— zł, 1/8 strony 300.— zł

Podpisano do druku 22.I.52 r. Obj. 3 3/4 ark. Nakład 1.500+50 egz. Papier druk. sat. V kl. A-1. 60 gram. Z. 3142.3-B-10244.
Zakł. Graf. RSW „Prasa“, W-wa, Smolna 10.

P. 707/52



Od Redakcji

W myśl uchwał I Kongresu Nauki Polskiej odbył się w dniach 1 i 2 grudnia we Wrocławiu Ogólnokrajowy Zjazd Racjonalizatorów i Naukowców zorganizowany przez CRZZ i Ministerstwo Szkół Wyższych i Nauki. Zjazd wrocławski zgromadził duże grono wybitnych naukowców z różnych dziedzin oraz racjonalizatorów wszystkich gałęzi przemysłu z całego kraju. Podstawowym zadaniem Zjazdu było narysowanie konkretnych form organizacyjnych współpracy nauki z praktyką. Dotychczasowe doświadczenia w tej dziedzinie wykazały wiele niedociągnięć, a mianowicie:

- 1) przeciążenie naukowców sprawami administracyjno - technicznymi, czego wyrazem było sprawozdanie dr. Pakuły na Sekcji Chemicznej o ośrodku wrocławskim,
- 2) słaby udział Związków Zawodowych w tej akcji,
- 3) minimalne włączenie się do tej pracy Stowarzyszeń Inżynierów i Techników,
- 4) niesprecyzowany podział kompetencji różnych czynników.

Przebieg plenarnych posiedzeń oraz obrady Sekcji przekonały nas, że zagadnienie współpracy nauki na danym etapie z praktyką nie jest już przedmiotem do dyskusji, lecz kwestią naturalną, która wypływa sama przez się z obowiązków naukowców i praktyków.

Najtrudniejszym zagadnieniem w tej chwili jest racjonalne wzajemne wykorzystanie nauki dla praktyki i praktyki dla nauki. Są to dwa uzupełniające się źródła twórczych wysiłków Polski Ludowej. Nauka daje praktyce koncepcje, metody, środki, a praktyka staje się źródłem natchnienia dla tworzenia koncepcji i metod. Zarówno nauka jak i praktyka, nie mając właściwego nastawienia i szukając dróg do nawiązania bezpośredniego kontaktu popełnia

cały szereg błędów. Szczególnie jaskrawo wystąpiło to zjawisko podczas obrad Sekcji Chemicznej Zjazdu.

Analizując dział Chemii Wystawy Wynalazczości oraz obrady Sekcji na Zjeździe można stwierdzić, że kierunek twórczości racjonalizatorskiej był skoncentrowany w przeważającej części na obsłudze aparatury chemicznej i licznych usprawnieniach, które nie są charakterystyczne dla właściwego przemysłu chemicznego. Najtrudniejszym zagadnieniem podczas obrad Sekcji było nadanie kierunku wynalazczości i współpracy nauki z praktyką w dziedzinie chemii. W rezultacie bardzo ożywionej dyskusji, w której brało udział 40 mówców, uchwalono:

- 1) ścisły podział kompetencji różnych czynników jak Związków Zawodowych, Stowarzyszenia Inżynierów i Techników i naukowców,
- 2) kierunek racjonalizatorski jak i współpraca nauki z praktyką winny skoncentrować się wokół następujących problemów:

- a) metod analitycznych,
- b) obsługi typowej aparatury chemicznej czy to w laboratorium, czy w fabryce (autoklawy, filtry, reaktory itp.),
- c) wyszukiwanie surowców krajowych zastępczych,
- d) wykorzystanie odpadków,
- e) opracowanie najbardziej ekonomicznych procesów technologicznych.

Uważamy za właściwe przedyskutowanie rezolucji uchwalonej przez Sekcję Chemiczną Zjazdu zarówno przez kluby R. T. we wszystkich Kołach fabrycznych, jak przez Oddziały Stowarzyszenia i Koła Naukowe Wyższych Uczelni.

Byłoby bardzo pożądane, aby na łamach „Przemysłu Chemicznego“ naukowcy i praktycy wypowiedzieli się w jakim stopniu uchwały te są słuszne.

Osiągnięcia światowego przemysłu chemicznego

E. Trepka

Zagadnienie surowców — zawsze bardzo doniosłe w przemyśle chemicznym — wysunęło się w ostatnich czasach na plan pierwszy.

Pokonywanie trudności zdobycia niektórych surowców, obywanie się bez innych, stosowanie surowców pomocniczych lub zastępczych, częstokroć znacznie droższych niż zwykle używane — oto tematy przepełniające szpalty czasopism fachowych i świadczące o niepokoju w przemyśle chemicznym, zagrożonym w swoich podstawach. Najdobitniejszym wyrazem sytuacji jest rosnący deficyt węgłowy w W. Brytanii.

Dotkliwy brak prawie wszystkich *metali* jest już zjawiskiem chronicznym i w wielu krajach spowodował reglamentację lub innego typu ograniczenia dostaw żelaza, miedzi i jej stopów, cyny, aluminium, chromu (główne zastosowanie stale szlachetne) kadmu (główne zastosowanie: platerowanie i wyrób stearynianu kadmowego, który służy jako katalizator w produkcji żywic winylowych), cynku, niklu, kobaltu oraz różnych rud i minerałów zawierających wymienione oraz inne jeszcze metale.

Niedostateczna podaż *siarki* stwarza wyjątkowe trudności dla przemysłu chemicznego krajów kapitalistycznych. Już od szeregu lat można było stwierdzić nawrót wielu fabryk kwasu siarkowego do używania pirytów zamiast siarki. Powstają fabryki produkujące kwas siarkowy z anhydrytu lub gipsu. W licznych jednak dziedzinach (np. wytwarzanie dwusiarczku węgla lub prochu czarnego, wulkanizacja gumy itd.) stosowanie siarki jest koniecznością.

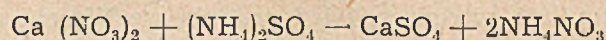
Czynione są więc gorączkowe poszukiwania nowych niewyzyskanych pokładów siarkonowych oraz nowych metod otrzymywania siarki z różnych surowców.

Niektóre kraje nie posiadające pokładów siarki zaspakajają jednak własne potrzeby bez importu, np. pokrywając swe zapotrzebowanie przez odzyskiwanie siarki w gazowniach i koksośniach, bądź czerpiąc siarkę z ropy naftowej oczyszczonej podczas rafinowania. W coraz większym stopniu siarka jest otrzymywana z zawierających siarkowodór, gazów ziemnych i z różnych przemysłowych.

Rozważane są możliwości otrzymywania siarki na drodze biologicznej. Siarka może być wytwarzana przez odpowiednie bakterie, co zostało zaobserwowane w niektórych jeziorach Cyrenaiki i potwierdzone doświadczeniami laboratoryjnymi. Istnieje obfitość zawierających siarkę pożywek dla bakterii; przeszkodę w przemysłowym zastosowaniu procesu stanowi jego mała szybkość: podwyższenie tej szybkości byłoby równoznaczne z pokonaniem trudności.

Potrzeba oszczędzania *kwasu siarkowego* doprowadziła do opracowania modyfikacji nor-

malnego procesu wyrobu superfosfatu. Zamiast kwasem siarkowym działa się na fosforyty mieszanką kwasów azotowego i siarkowego (4 cz. HNO₃ i 1 cz. H₂SO₄). Tworząca się równolegle z superfosfatem saletra wapniowa stanowi wartościowy nawóz; hygroskopijność saletry jest zmniejszana przez powstający jednocześnie gips. Dalszym udoskonaleniem pozwalającym usunąć hygroskopijność jest dodawanie amoniaku oraz siarczanu amonu do poprzednio wytworzonego nawozu. Następuje podwójna wymiana:



Uzupełniająca kombinacja polega na mieszanii opisanego nawozu z chlorkiem potasu i następnym granulowaniu, dzięki czemu można otrzymać cenny trójskładnikowy nawóz sztuczny.

Wychodząc z założenia, że węgiel kamienny zawiera zawsze pewną ilość azotu (0,3—2,0% N), usiłowano stosować odpadkowy pył węglowy w charakterze nawozu. Próby te nie dały dodatnich wyników, natomiast poważny postęp dokonany został w ZSRR, gdzie badano skutki dodawania organicznych substancji (odpadków lignitów, kompostów torfowych, nawozów zwierzęcych) do nawozów sztucznych. Dodatki powodują podwyższone działanie nawozów azotowych i fosforowych.

Zwiększa się bezpośrednio używanie *amonianku* jako nawozu azotowego. Praktykowane są dwie metody. Pierwsza — stosowana już od dość dawna — sprowadza się do dodawania roztworu amoniaku do wód irygacyjnych, głównie w plantacjach bawełny i ryżu. Inna metoda — zapoczątkowana w 1948 r. — polega na stosowaniu bezwodnego amoniaku. Wstrzyknięty do ziemi za pomocą specjalnego urządzenia bezwodny amoniak zostaje natychmiast zaabsorbowany, następnie zaś łatwo asymilowany przez rośliny. Dla niektórych upraw, jak np. bawełna i warzywa (w ich wczesnym rozwoju) amoniak jest lepszym niż saletra środkiem nawozowym. Na coraz większą skalę produkowany jest metaliczny magnez, głównie używany jako składnik lekkich stopów mający jednak liczne inne zastosowania. Najważniejszymi surowcami są: megnezyt, dolomit i sole magnezowe zawarte w wodzie morskiej. Spośród trzech przemysłowych metod produkcji magnezu: elektrolizy chlorku magnezu, redukcji tlenku magnezu koksem w łukowym piecu elektrycznym i ogrzewania dolomitu z żelazokrzemem w piecu muflowym — ta ostatnia metoda zdobyła największe znaczenie, dzięki taniości używanego surowca i udoskonaleniu aparatury, zwłaszcza zaś użyciu wysokiej próżni w retorcie, w której następuje reakcja: $2\text{MgO} + \text{Si} \rightarrow 2\text{Mg} + \text{SiO}_2$.

Metalurgia magnezu może także stosować nowoczesną metodę alsiemiczną, tj. redukcję tlenku magnezowego mieszaniną glinu z krzemem. Środek redukujący wytwarzany jest wprost z boksytu.

W metalurgii manganu dokonano nowych postępów. Rozpuszczanie prażonych rud manganowych w kwasie azotowym z następnym wytrącaniem MnO_2 prowadzi do otrzymywania mało zanieczyszczonego manganu i pozwala na regenerację 95% HNO_3 .

Cyna — jako metal silnie deficytowy jest odyskiwana nie tylko z puszek od konserw lecz i z nie nadających się do dalszego użytku kąpielii elektrolitycznego cynowania. Bańki, puszki itd., dawniej wyrabiane z blachy cynowej lub cynowanej, coraz częściej produkowane są z *aluminium* (lub jego stopów), a również z żelaza (z ewent. dodatkiem miedzi) powlekanego odpowiednim tworzywem sztucznym. Zastosowanie aluminium nie przestaje wzrastać między innymi w postaci folii.

Ołów — dzięki specyficznym własnościom — jest bardzo trudny do zastąpienia. W akumulatorach bywa częściowo zastąpiony innymi metalami mianowicie żelazem, miedzią lub aluminium pokrytymi dostatecznie grubą warstwą ołowiu. Akumulatory tego typu są lepsze od normalnych.

Tytan przerabiany jest głównie na TiO_2 . Dokonane w ostatnich czasach znaczne postępy w metalurgii tego odpornego metalu pozwalały przypuszczać, że — po obniżeniu ceny — tytan będzie częściowo zastępował stal, od której jest lepszy. Wydaje się jednak, że tytan zawiódł oczekiwania, gdyż nie wytrzymuje wysokich temperatur. Posiada wprawdzie bardzo wysoki punkt topienia (ok. $1732^\circ C$) ale w temperaturach pomiędzy $425 - 560^\circ$ pochłania tlen w sposób nieodwracalny, co powoduje kruchość metalu.

Do stali szlachetnych coraz częściej dodawany bywa *wanad*. Jest on lepszy od żelaza, nie ulega korozji. Wysoka cena wanadu utrudnia jego stosowanie.

Przez dodanie minimalnych ilości (0,002%) boru można rzekomo poważnie zmniejszyć normalnie używanie ilości niklu, chromu i molibdenu w niektórych gatunkach stali szlachetnych.

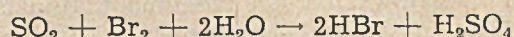
Zanurzanie stali szlachetnej w *skroplonym azocie* w temp. — $150^\circ C$. pozwala osiągać znacznie wyższą twardość stali (wskutek przejścia austenitu w martensyt). W związku z powyższym warto wspomnieć, że działanie amoniakiem na kontakty żelazne stosowane w syntezie metodą Fischera Tropscha pozwala osiągać większą wydajność lekkich węglowodorów i związków zawierających tlen.

Wobec wzrastającego zapotrzebowania na *wodór* (synteza amoniaku i metanolu; uwodornianie węgla, produktów naftowych, fenolu, naftalenu itd.; utwardzanie olejów, spawanie etc.) jest on wytwarzany nie tylko z gazu wodnego,

lecz również z gazów ziemnych — w krajach rozporządzających tym surowcem. Jak wiadomo — rozkład metanu, stanowiącego przeważającą składnik gazów naturalnych może być dokonany pirolitycznie w temp. ok. $875^\circ C$. Głównym produktem jest sadza: $CH_4 + \Delta \rightarrow C + 2H_2$.

Gaz ziemny zawierający *hel* jest źródłem produkcji tego ostatniego. Hel służy głównie do napełniania balonów, stosowany jest również w mieszaninie z tlenem jako środek oddychania nurków, pracujących w znacznych głębokościach.

Brom używany głównie do wyrobu związku przeciwstukowego dwubromku etylenu jest w coraz większym stopniu otrzymywany z wody morskiej, gdyż produkcja z solanek stassfurckich i innych nie wystarcza do pokrycia zapotrzebowania. Wodę morską — po zakwaszeniu — poddaje się działaniu chloru; wydzielający się w postaci pary brom był dawniej pochłaniany roztworem sody. Nowoczesna metoda polega na wpuszczaniu dwutlenku siarki do powietrza zawierającego brom. W rezultacie reakcji:



jednocześnie z bromowodorem otrzymuje się kwas siarkowy jako produkt uboczny.

Zapotrzebowanie na *chlor* gwałtownie wzrasta w ostatnich czasach. Chlor otrzymywany jest przeważnie z elektrolizy solanki: głównym produktem jest zazwyczaj $NaOH$. Wprawdzie spożycie sody żrącej również zwiększa się z roku na rok (główna konsumpcja: jedwab wiskozy, mydło, przemysł papierniczy), jednak w niektórych krajach tempo wzrostu spożycia chloru jest jeszcze szybsze. Obok więc elektrolizy stosowana jest metoda działania kwasem azotowym na $NaCl$; przejściowo powstaje $NOCl$, a w ostatecznym wyniku otrzymywane są Cl_2 i $NaNO_3$. W innych jednak krajach — raczej $NaOH$ jest produktem silnie deficytowym, a zużytkowanie elektrolitycznego chloru następuje z trudnością.

Stopniowe wyczerpywanie się terenów naftodajnych w Stanach Zjednoczonych budzi zrozumiałe zaniepokojenie w tym kraju. Oprócz licznych wierceń poszukiwawczych — czynione są próby ożywiania szybów już wyczerpanych. Pewne wyniki są osiągane przez wlewanie kwasu solnego do szybów oraz przez dogłębne pompowanie wody pod znacznym ciśnieniem: woda zapełnia szczeliny i pęknięcia w skalistych złożach, wyciskając ropę do sąsiednich szybów. Począwszy od roku 1950 pewne ilości paliwa płynnego wytwarzane są w USA z węgla zmodyfikowaną metodą Fischera Tropscha. Fabrykacja ma charakter próbny, prowadzona jest jednak w sposób przemysłowy.

W dziedzinie *upłynniania węgla* dokonane zostały w szeregu krajów dalsze postępy. Metody uległy rozwinięciu i udoskonaleniu głównie

przez stosowanie nowych katalizatorów i nowe sposoby podnoszenia ich wydajności. Postęp jest przede wszystkim wynikiem naukowych gruntownych badań mechanizmu reakcji, zachodzących nie tylko pomiędzy wodorem a tlenkiem węgla, lecz również pomiędzy H, CO i pochodnymi produktami. Należy podkreślić znaczenie prac dokonanych w tym kierunku przez uczonych radzieckich*).

Metoda Fischera Tropscha w swej pierwotnej postaci stosowała niskie ciśnienia (1—10 atm.) i kobaltowe kontakty; dostarczała benzyny małej oktanowości, chociaż jako surowce nieraz służyły spiekające się węgle, a nawet koks. Była więc źródłem raczej różnych półfabrykatów organicznych niż paliw. Obecnie stosowane są zwykle wyższe ciśnienia (20—30 atm.) i kontakty zawierające żelazo. Przerabiane bywają małowartościowe surowce, jak smoły łupkowe, resztki po destylacji ropy, pozostałości po krakowaniu itp. Otrzymywana jest benzyna posiadająca (bez krakowania) liczbę oktanową ok. 70.

Dodawanie pewnych ilości azotanu amylu do paliw dieselowskich ma rzekomo ułatwiać zapłon i podnosić liczbę cetonową o kilka punktów.

Wykorzystanie ropy naftowej, jako źródła przemysłowo doniosłych wiązków organicznych, zatacza coraz szersze kręgi, ogarniając również kraje nie posiadające własnej ropy.

Jak wiadomo — metody przerobu ropy na różne węglowodory są bardzo elastyczne; pozwalają prowadzić reakcje w dowolnym kierunku. Wobec ogromnego zapotrzebowania benzenu (do wyrobu styrenu, fenolu, rozpuszczalników, środków owadobójczych, syntetycznych środków pomocniczych itd.), czynione są wysiłki w celu uzyskiwania jak największych ilości tego produktu. Do otrzymywania benzenu w pierwszym rzędzie używane są frakcje zawierające cykloheksan i metylocyklopentan. W wyniku aromatyzujących operacji przetwórczych otrzymywana jest mieszanina benzenu, toluenu i ksylenów. Nawiasem można dodać, że poważne ilości cykloheksanu są obecnie przerabiane na kwas adypinowy (do produkcji nylonu). Bezpośrednia cyklizacja i odwodornienie n-heksanu nie są jeszcze bodaj przemysłowo realizowane.

Wskutek deficytu benzenu istnieją poważne trudności zaopatrzenia przemysłu kauczuku syntetycznego w dostateczną ilość *styrenu*. Trudności te są częściowo pokonywane przez produkcję p-winylo-toluenu, który może zastąpić styren w kopolimerach z butadienem. Metoda stosowana do wyrobu styrenu (etylowanie, a następnie odwodornianie) jest w tym przypadku mniej celowa, gdyż daje w rezulta-

cie mieszaninę 3-ch izomerów, z których tylko związek para jest pożądanym. Należy więc używać innych metod wytwarzania winylo-toluenu, np. alkiylowanie toluenu (jakkolwiek toluen jest również materiałem deficytowym) acetylenem lub aldehydem octowym do dwutoluylu-etanu, który następnie jest krakowany na p-winylo-toluen i toluen.

W ściekach fabryk celulozy świerkowej znajduje się *p-cymen*, który przez odwodornienie (temp. ok. 500°C; kontakt zawiera Cr i Al) daje p- α -dwumetylostyren, który z powodzeniem może zastąpić styren w produkcji kauczuku syntetycznego; p-cymen bywa również przerabiany na p-krezol.

Zwiększające się użycie *etylenu* (wyrób mas plastycznych, glikolu, czteroetyliku ołowiu, styrenu itd.) powoduje, że z centralnych wytwórni etylenu — gaz ten bywa rozprawadzany rurociągami do fabryk przerabiających C_2H_4 . Zaznaczyć należy, że czteroetylek ołowiu wyrabiany jest obecnie metodą ciągłą; aparatura nie wymaga użycia specjalnych stopów. Wychodzi się z metalicznego. Pb, nie zaś jak dawniej ze stopu Pb z Na.

Propylen jest głównie przerabiany na glicerynę oraz na aceton.

Poważne zapotrzebowanie istnieje również na *butyleny*. Izobutylen jest głównie stosowany do wyrobu kauczuku butylowego. n-Butylen jest w znacznych ilościach przerabiany metodą „oxo“ na: aldehyd masłowy \rightarrow kwas masłowy \rightarrow mieszane estry celulozy z kwasami octowym i masłowym \rightarrow masy plastyczne. Butylen otrzymywany jest zwykle przez krakowanie butanu. Inna metoda polega na dimeryzacji etylenu, w temp. ok. 150°C, pod ciśnieniem dochodzącym do 100 atm. w obecności kontaktu zawierającego kobalt na węglu aktywnym. W charakterze produktu ubocznego powstaje pewna ilość heksylenów.

W krajach nie rozporządzających ropą naftową — wielka synteza organiczna w znacznym stopniu korzysta z *acetylenu* jako surowca. Dokonane w Niemczech w czasie ubiegłej wojny przez Dra Repea i tow. osiągnięcia w dziedzinie chemii acetylenu stały się podstawą doniosłych procesów przemysłowych. Dotyczy to w pierwszym rzędzie związków akrylowych, mianowicie używanego w wielkich ilościach nitrylu akrylowego oraz estrów kwasu akrylowego.

Akrylonitryl używany jest już od dość dawna jako kopolimer z butadienem do wyrobu Buny N, a ze styrenem do wyrobu cennych dających się odlewać mas plastycznych; nabrał szczególnego znaczenia jako materiał do produkcji wartościowych włókien syntetycznych — od chwili kiedy stwierdzono rozpuszczalność poliakrylonitrylu w dwumetyloformamidzie. Z roztworów otrzymuje się nitki „suchą“ metodą snucia. Na tej podstawie oparta jest fabrykacja włókien „Orlon“ (poliakrylonitryl) i „Dinel“ (poliakrylonitryl — polichlorek winylowy).

* Szczególnie interesujące są osiągnięcia J. Eidusa i tow., którzy opracowali dziedzinę hydrokondensacji CO z olefinami, a także hydropolimeryzację olefinów pod działaniem niewielkich ilości CO.

Wybitny postęp techniczny stanowi nowa metoda wytwarzania akrylonitrylu, stosując reakcję bezpośredniego dołączania cyjanowodoru do acetyleny w obecności katalizatora zawierającego wiązki miedzi.

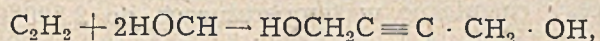
Analogiczne przeobrażenie nastąpiło w dziedzinie produkcji *estrów akrylowych*, które są punktem wyjścia do wytwarzania bardzo wartościowych tworzyw sztucznych. Dawniej dochodzono do tych estrów również poprzez cyjanohydrynę etylenową. Obecnie kwas akrylowy można otrzymać przez zmydlanie nitrylu wytworzonego z acetyleny, albo przez działanie tlenkiem węgla na acetylen w obecności specjalnych katalizatorów niklowych. Estrы kwasu akrylowego można osiągnąć przez karbonylację w jednej reakcji:

$$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO} + \text{alkohol (wobec kontaktów niklowych)}.$$

Istnieją również patenty na otrzymywanie kwasu akrylowego drogą kondensacji ketenu z aldehydem mrówkowym; wydaje się jednak, że ta metoda nie znalazła przemysłowego zastosowania.

Interesująca jest zaproponowana przez Repęgo kondensacja acetyleny z jedną cząsteczką aldehydu mrówkowego w obecności związków miedzi. Otrzymany alkohol propargylowy przeprowadzany jest następnie w alkohol allylowy, który po uwodnieniu daje *glicerynę*. Tym sposobem dochodzi się do syntetycznej gliceryny (najważniejsze obecne zastosowania gliceryny: żywice alkydowe, celofan, środki wybuchowe) inną drogą niż stosowana powszechnie: propylen \rightarrow chlorek allylu \rightarrow dwuchlorohydryna glicerynowa \rightarrow epichlorohydryna \rightarrow gliceryna.

Acetylen pod działaniem acetylenku miedzi może się łączyć z dwiema cząsteczkami aldehydu mrówkowego, dając butyndiol:



który poprzez 1,4-butandiol \rightarrow tetrahydrofuran \rightarrow 1,4-dwuchlorobutan \rightarrow nitryl kwasu adypinowego pozwala otrzymać zarówno kwas adypinowy, jak sześciometylenodwuaminę, półprodukty do fabrykacji nylonu.

Do *chlorobutanu*, a więc do kwasu adypinowego dochodzi się również z furfurołu, który wskutek tego stał się poważnym surowcem do wyrobu nylonu.

Powyższe metody, pozwalające obejść się bez *fenolu*, który początkowo był jedynym surowcem do otrzymania kwasu adypinowego, są nader korzystne, gdyż fenol nadal jest produktem silnie deficytowym. Wytwarzanie fenolu drogą bezpośredniego utleniania benzenu nie doczekało się dotąd przemysłowej realizacji, chociaż liczne badania wykazały pożyteczny wpływ określonych „promotorów“ na przebieg reakcji utleniania.

Karbazol, który do niedawna miał dość ograniczone zastosowanie, obecnie — w związku z

poszukiwaniem surowców zastępczych i pomocniczych — wzbudza znaczne zainteresowanie. Skondensowany z acetylenem daje winylokarbazol, tworzywo o wysokiej temperaturze topnienia i dobrych wskaźnikach dielektrycznych; stosowany jest również jako antyutleniacz gumy. Wydzielanie karbazolu z oleju antracenowego było zawsze zadaniem trudnym i uciążliwym. Obecnie w Związku Radzieckim opracowano następującą, względnie prostą metodę wydzielenia karbazolu. Obrabiając surowy antracen kwasem chlorosulfonowym, w temp. 18—20°C w obecności dwumetyloaniliny i stosując chlorobenzen jako rozpuszczalnik, można karbazol przeprowadzić w kwas karbazolo-N-sulfonowy; inne składniki surowego antracenu pozostają niezmienione. Kwas karbazolo-N-sulfonowy jest rozpuszczalny w wodzie, oddziela go się więc jako roztwór wodny, a następnie wydziela karbazol przez hydrolizę kwasem. Otrzymany tym sposobem karbazol nie jest niższego gatunku, niż produkowany zwykłymi sposobami obrabiania surowego antracenu zasadami pirydynowymi lub stapianiem z KOH. Istnieją metody syntetycznego wytwarzania karbazolu, brak jednak wiadomości czy są one stosowane przemysłowo.

Zamiast kwasów naftenowych, których produkcja nie pokrywa zapotrzebowania, stosowane są ostatnio kwasy tłuszczowe *oleju tallowego*, otrzymywanego jako produkt uboczny w fabrykach celulozy z drzew iglastych. Sole kwasów naftenowych z metalami służą jako środki przyspieszające schnięcie pokostów. Analogiczne związki kwasów tallowych są rzekomo lepszymi przyspieszaczami wysychania.

Nie wydaje się, aby w dziedzinie wytwórczości *kauczuku* syntetycznego dokonano w roku ubiegłym wybitnych technicznych postępów, natomiast znaczny wzrost produkcji nie ulega wątpliwości. Najważniejszą odmianą jest nadal kauczuk styrenowo-butadienowy; ze względu na niedostateczną podaż styrenu — używa go się obecnie proporcjonalnie mniej, więcej zaś butadienu. Ta modyfikacja rzekomo nie zmienia własności kauczuku. O zastępowaniu styrenu przez pokrewne związki wspomniano już wyżej. Dolewanie specjalnych olejów do mieszanek styrenowo-butadienowych podnosi wytrzymałościowe cechy gumy i obniża koszty jej produkcji.

W wyniku badań naukowych zostały pogłębione i zmodyfikowane poglądy na chemiczny mechanizm procesów wulkanizacji i dewulkanizacji *gumy*. Operacje regeneracji gumy uległy udoskonaleniu. W odróżnieniu od poprzednio panujących zapatrywań — uważa się obecnie, że wszelkie odmiany gumy mogą być poddawane regeneracji.

Dodawanie kauczuku syntetycznego, w postaci lateksu do papierniczej masy celulozowej pozwala otrzymywać papier wysoce odporny, nawet po zmoczeniu.

Osiągnięcia w dziedzinie *tworzyw sztucznych* były już wielokrotnie oświetlane w prasie fachowej, można się więc ograniczyć do paru uwag. Zastosowanie żywic syntetycznych jest coraz szersze, między innymi do wyrobu talerzy, półmisków, dzbanków itp. Wyroby tego typu (głównie na podstawie melaminy lub mocznika) są chętnie używane w zakładach i instytucjach masowego odżywiania, gdyż są lekkie, nie tłuką się i łatwo dają się dezynfekować.

Tworzywa zawierające fluor wybitnie odporne na wpływy chemiczne są produkowane i stosowane na coraz większą skalę; dotyczy to zwłaszcza teflonu, czyli poli-tetrafluoroetyleny. Zastosowanie silikonów i fluorotenenów pozwala na wytwarzanie mas plastycznych odpornych na zmiany temperatury i zachowujących swe podstawowe własności, jak np. giętkość, zarówno w wysokich jak i w znacznie obniżonych temperaturach. Interesujący jest znaczny postęp w dziedzinie chirurgicznego stosowania takich tworzyw sztucznych jak: metakrylan metylu (zastępowanie brakujących kości, dentystryka); politen (chirurgia ortopedyczna, łubki); alkohol poliwinylowy (zastępowanie gąbką poliwinylową wyjętych części płuc); chlorek poliwinylu itd.

Żywice syntetyczne posiadające zdolność wymiany jonów znajdują wciąż nowe zastosowania. Służą między innymi do oczyszczania surowych wód glicerynowych; po oczyszczeniu — następuje stężenie z całkowitym unikiem destylacji gliceryny. Żywice mające charakter wymienniczy anionów mogą być stosowane jako katalizatory, np. w reakcjach kondensacji związków karbonylowych ze związkami zawierającymi aktywne atomy wodoru.

Produkcja *włókien* sztucznych i syntetycznych zwiększa się intensywnie, co tylko w pewnym stopniu jest wynikiem wysokich cen bawełny i wełny. Gdy dawniej we włóknach sztucznych szukano przede wszystkim namiasstek (zastępując np. jedwab naturalny sztucznym), obecnie produkuje się włókna posiadające określone specyficzne cechy: wytrzymałości na rozerwanie, elastyczności, odporności na wpływy chemiczne, odporności w noszeniu itd. Coraz częściej stosowane są mieszanki różnych włókien uzupełniających się pod względem własności. Zasada mieszania ze sobą włókien różnych odmian kryje wielkie możliwości techniczne i gospodarcze.

W dziedzinie fabrykacji najpopularniejszego włókna sztucznego mianowicie *jedwabiu wisokozowego* należy zanotować postępy, które umożliwiają znaczne skrócenie i uproszczenie procesu fabrykacyjnego. Najistotniejszym osiągnięciem jest stosowanie odpowiednio rozgotowanej celulozy, co pozwala całkowicie pominąć operację dojrzewania alkalicelulozy.

Na tle powszechnego głodu surowców — przedmiotem zainteresowania stały się substancje *pektynowe*. Głównym źródłem pektyn jest odcisnięta z soku miazga jabłek, a ponadto skóry pomarańcz, cytryn, wysłodki buraczane. Obecnie ucywilizowane są również pektyny zawarte w słomie lnianej, a stanowiące odpadki podczas operacji moczenia lnu. Częściowa hydroliza surowych pektyn, powodująca odszczepianie grup metoksy daje pektyny mniej rozpuszczalne i łatwiej tworzące żele. Pektyny w pierwszym rzędzie używane są do wyrobu konfitur, dżemów, marmoladek itd., którym nadają pożądaną konsystencję. W medycynie pektyny znalazły niezbyt obszerne zastosowanie jako środki lecznicze w chorobach żołądkowych oraz jako środki hemostatyczne. W ostatnich czasach pektyny zaczęto stosować przemysłowo jako emulgatory.

Przemysł chemiczny stale poszukuje *materiałów konstrukcyjnych* dostatecznie odpornych zarówno na bardzo wysokie, jak bardzo niskie temperatury, a także na działanie agresywnych związków chemicznych. W tym kierunku można zanotować pewne nowe osiągnięcia. Jako materiał do wyrobu aparatury w fabrykach kwasu solnego wymieniany jest „*iguryt*” składający się z grafitu przepojonego odpowiednio odporną żywicą syntetyczną. Do wyrobu naczyń odpornych jednocześnie na wysokie temperatury i oddziaływania chemiczne stosowany bywa siarczek ceru. Mała aktywność chemiczna tego produktu czyni go przydatnym w wielu przypadkach, szczególnie gdy trzeba uniknąć korodującego działania tlenu. Ogniotrwałość wyrobów z tlenku cyrkonu znana jest od dawna. Zastosowanie stopionych cegieł i kształtek złożonych z ZrO_2 , jako wykładzin w piecach, pozwala prowadzić procesy chemiczne w temperaturach do $2.500^{\circ}C$.

Do licznych znanych uprzednio zastosowań *izotopów* promieniotwórczych — przybyły nowe osiągnięcia i możliwości. Dwutlenek węgla zawierający radioczynny C^{14} wpływa na rozwój roślin. Większe ilości C^{14} zabijają roślinę, mniejsze mogą wywołać pomnożenie chromosomów, co z kolei może spowodować silną rozrodzość komórek. Główne zastosowanie izotopów promieniotwórczych polega na obrazowaniu przebiegu pewnych czynności i procesów chemicznych. Gdy przez dalekosiężne rurociągi kierowane są kolejno dwa oleje mineralne, odmiennych choć podobnych gatunków, wystarczy dodać do jednego z nich izotopu promieniotwórczego, aby za pomocą aparatu Geigera bez trudności ustalić, kiedy przestaje płynąć pierwszy, a zaczyna płynąć drugi olej. Reakcja dwuazowania amin i chemiczna struktura powstających związków dwuazoniowych były przedmiotem wieloletnich badań i dyskusji, które nie doprowadziły do uzgodnienia poglą-

dów. Zagadnienie zostało ostatecznie rozwiązane przez użycie „znaczonych“ atomów azotu. W badaniach farmakologicznych izotopy promieniotwórcze oddają nieocenione usługi. Należy dodać, że istnieją obecnie aparaty Geigera, które samoczynnie rejestrują obecność związków promieniotwórczych. W ten sposób można jednocześnie badać 100 próbek na zawartość czynnych izotopów.

Podany został następujący przykład zastosowania w praktyce chirurgicznej jodu promieniotwórczego. Jak wiadomo — guzy i wrzody tworzące się na mózgu mogą być obecnie usuwane przez zabiegi operacyjne. Niełatwo jest jednak ściśle ustalić miejsce usadowienia się narośli pod pokrywą czaszki. Promieniotwórcza dwujodofluoresceina stosowana jest do lokalizowania guzów. Barwnik ma specyficzne powinowactwo do tkanek narośli, po wstrzyknięciu więc minimalnych ilości roztworu dwujodofluoresceiny — skupia się w guzie. Licznik Geigera umożliwi dokładną diagnozę.

Do zwalczania zatruc, występujących niekiedy podczas manipulowania substancjami promieniotwórczymi, proponowany jest preparat noszący nazwę „*versen*“; jest to sól sodowa kwasu etyleno-dwuaminoczwerooctowego.

Wytwórczość chemiczna dostarcza wciąż nowych środków zwalczania chorób — takich nawet, które stosunkowo niedawno uznawane były za nieuleczalne. W ostatnich latach — coraz częściej nagrody w dziale medycyny przyznawane są chemikom, nie zaś lekarzom.

Terapeutyczna doniosłość *antybiotyków* wzrasta: obok preparatów powszechnie znanych i stosowanych — wytwarzane są w skali przemysłowej nowe, niedawno odkryte antybiotyki. Wśród tych ostatnich często wymieniana jest *terromycyna*, jako środek przeciwko różnym zakażeniom łącznie z wywołanymi przez wirusy. Reklamowany jest nowy antybiotyk, *viomycyna*, który w próbach laboratoryjnych rzekomo wykazał skuteczność przeciwko gruźlicy. Tendencja używania mieszanek paru antybiotyków przybiera na sile, gdyż pozwala obniżyć ogólną ilość leku, a więc zmniejszyć niebezpieczeństwo toksyczności stosowanych środków. Podagra — opierająca się działaniu poszczególnych antybiotyków — daje się jakoby leczyć ich mieszaniną. Interesujące są spostrzeżenia dotyczące korzystnego wpływu antybiotyków na wzrost drobiu i trzody chlewnej. Dodatnie wyniki otrzymano stosując streptomycynę i penicylinę, a także kombinację aureomycyny z witaminą B₁₂. Antybiotyki szczególnie dobrze wpływają na zwierzęta, które uprzednio były karmione wyłącznie roślinnymi pokarmami. Można przypuścić, że działanie antybiotyków zastępuje we wspomnianych warunkach białko zwierzęce.

Kortizon wytwarzany jest w coraz większych ilościach, stale jednak nie wystarczają-

cych do leczenia licznych rzesz artretyków. Wytwórczość opiera się w dalszym ciągu na przerobie kwasów zawartych w żółci wołowej. Nadzieje na możliwość wydobywania surowca z niektórych roślin bodaj zawiodły, zamierzona jest natomiast produkcja syntetycznego kortizonu. Z literatury patentowej można wnosić, że synteza musiałaby przebiegać w bardzo licznych etapach. Opracowane są również metody produkcji syntetycznych związków zbliżonych chemicznie do kortizonu; skuteczność tych produktów jako środków leczenia artretyzmu nie została jeszcze ustalona. Jeden z takich pokrewnych związków różni się od kortizonu tym tylko, że w pewnej określonej pozycji zawiera grupę OH zamiast grupy CO. Wprowadzenie grupy hydroksylowej stanowiło największą trudność, pokonaną przez zastosowanie selektywnego środka redukującego — borowodoru litu LiBH₄. Należy nadmienić, że kortizon próbowano stosować do leczenia chorób umysłowych; rezultaty tych prób nie są bliżej znane.

W zagadnieniu celowości środków „*antyhistaminowych*“ ujawnia się pewna rozbieżność poglądów. Środki wspomniane, które mają służyć do zwalczania cierpień alergicznych i innych bliżej nieokreślonych, zostały nadzwyczajnie rozreklamowane przez przemysł chemiczno-farmaceutyczny. Natomiast poważniejsze sfery medyczne wyrażały się początkowo nader sceptycznie o środkach antyhistaminowych, uważając je raczej za bezwartościowe. W świetle dalszych badań wydaje się, że histamina istotnie może być przyczyną zjawisk alergicznych. Środki antyhistaminowe zawiodły wprawdzie całkowicie w dziedzinie leczenia astmy, jednak niewątpliwie kryją w sobie możliwości zwalczania chorób alergicznych. Stwierdzono np. dodatnie działanie (choć — tylko paliatywne) środków antyhistaminowych w leczeniu objawów chorobowych występujących po spożyciu pewnych substancji, skądinąd nieszkodliwych, jak np. oleju bawelnianego. Zachęcające wyniki uzyskano w leczeniu alergii za pomocą preparatów zawierających chlorowcopochodne tiofenu albo izopropylową pochodną adrenaliny. Na rynek wypuszczono wiele preparatów typu fenylo-benzylodwumetyloetyleno-dwuaminy, noszących różne nazwy handlowe; stopień skuteczności tych środków leczniczych nie jest jeszcze całkowicie wyjaśniony.

Z zakresu mniej doniosłych osiągnięć można wspomnieć, że zamiast naturalnych *środków uśmierczających ból*, jak opium, morfina (i kodeina) w coraz większym stopniu stosowane są produkty syntetyczne, na ogół mniej szkodliwe dla organizmu.

W niektórych krajach, na podstawie dłuższych obserwacji, uznano że zawartość związków *fluoru* w wodzie do picia wpływa dodat-

nio na ochronę zębów, zwłaszcza u dzieci. W wyniku tych stwierdzeń — do miejskiej sieci wodnej wprowadzane bywają związki fluoru. Zamiast dodawanego dawniej (w ilości 1—1,5 części na milion) NaF używany jest częściej „Flural“, o składzie $AlF_{SO_4} \cdot 2H_2O$.

Metody i sposoby magazynowania naturalnej plazmy krwi uległy udoskonaleniu, głównie dzięki pracom dokonany w specjalnych instytutach naukowych Związku Radzieckiego. Np. można ożywić i przywrócić do stanu używalności krew dawno pobraną — przez naświetlanie jej promieniami ultrafioletowymi. W większych ilościach wytwarzana jest sztuczna plazma, która działa jak plazma właściwa — zwiększając objętość krwi krążącej w organizmie i podnosząc jej ciśnienie. W charakterze sztucznej plazmy używany jest pirolidon poliwinylowy (surowce: butandiol i butyndiol). Większe zastosowanie jako sztuczna plazma znalazł „dekstran“, polisacharyd o ściśle określonym ciężarze cząsteczkowym otrzymywany z węglowodanów oczyszczonych od protein i poddanych degradacji za pomocą bakterii specjalnych szczepów.

W dziedzinie środków owadobójczych stwierdzić można wzrastającą przewagę produktów organicznych. Wprawdzie w celach ochrony roślin używane są nadal w wielkich ilościach związki arsenu, miedzi, baru, żelaza, a także fluorek sodowy i siarka, największe znaczenie jako insektycydy posiadają obecnie DDT i gammaksan (izomer gamma sześcioclorocykloheksanu). Stosowane są również środki naturalnego pochodzenia — nikotyna i

peretyna. Ta ostatnia zastępowana bywa syntetycznym produktem alletryną. W ZSRR, po przeprowadzeniu badań insektobójczych własności rośliny *Anabasis Aphylla*, pochodzącej z Azji Środkowej, opracowano nowy insektycyd kontaktowy, zawierający siarczan anabazyiny i dorównujący skutecznością nikotynie.

Zapotrzebowanie na środki owadobójcze jest bardzo znaczne, gdyż z uwagi na występujące w światowej skali trudności aprowizacyjne — ochrona plantacji roślinnych przed szkodnikami wszelkiego typu jest zagadnieniem wielkiej wagi. Wśród powodzi nowych insektycydów wypuszczanych na rynek — bardzo reklamowany jest „Izopestox“, będący fluorową pochodną wodoru fosforu. W charakterze środków owadobójczych stosowane są niektóre rodzaje antybiotyków. Np. neotropsyna — przeciwko molom; tiolutyna — przeciwko pleśniam.

W rosnącej mierze wytwarzane są również produkty niszczące chwasty. Spośród nowszych związków, działających selektywnie, można wymienić: izo-propylo-N-fenilo-karbaminian; środek TCA (sól sodowa kwasu trójchlorooctowego) i „Endotol“ (endoksoheksahydro-ftalan sodowy).

W podanym szkicu — powracającym motywem są trudności surowcowe. Z uwagi jednak na elastyczność i postępowość wytwórczości chemicznej, na jej zdolność dostosowywania się do zmiennych warunków — nie należy w bliskiej przyszłości przewidywać kryzysu surowcowego w światowym przemyśle chemicznym.

Metody otrzymywania kwasu siarkowego z siarczanu wapnia

K. Akerman

Artykuł dyskusyjny

Kwas siarkowy jest podstawowym związkiem chemicznym używanym we wszystkich prawie gałęziach przemysłu chemicznego, od dawna więc pracowano nad możliwie największym rozszerzeniem bazy surowcowej siarki i jej związków, a przede wszystkim kwasu siarkowego.

Jedynymi praktycznie stosowanymi do produkcji kwasu siarkowego surowcami były do niedawna siarka i siarczki metali, głównie żelaza, miedzi i cynku. Ogromny rozwój światowej produkcji kwasu siarkowego oraz brak w wielu przemysłowych krajach dostatecznych ilości siarki, pirytu i siarczkowych rud miedzi i cynku spowodował usilne poszukiwania nowych masowych surowców dla produkcji kwasu siarkowego.

Największe możliwości pod tym względem stwarzają ogromne złoża siarczanów wapnia, gipsu i anhydrytu.

Zagadnieniu otrzymywania kwasu siarkowego, dwutlenku siarki, siarczanu amonu itp. poświęcono wiele prac, przede wszystkim w Polsce, ZSRR, Niemczech, Anglii i Francji.

Już w r. 1847 ogłosił Tilgman (1), że przy traktowaniu rozżarzonego gipsu parą wodną tworzy się SO_2 , O_2 i nieco SO_3 .

Cary - Mantrand (2) podawał gips w temperaturze czerwonego żaru działaniu suchego HCl otrzymując przy tym $CaCl_2$, SO_2 , O_2 i SO_3 .

O. Siemens (2) działał na stop gipsu i soli kuchennej parą wodną. Otrzymany gaz zawierał SO_2 , HCl, H_2S , a pozostałość Na_2S , Na_2SO_3 i $Na_2S_2O_3$. Dla odpędzenia siarki ze związków

stałych przedmuchiwał stop w następnej fazie parą wodną i dwutlenkiem węgla. Wyniki Siemens poddał w wątpliwość H. L. Buff. Kuenzi (r. 1858) (2) stapiał gips z krzemionką do lekko płynnego żuźla otrzymując gazy zawierające SO_2 . Prace te powtórzyli w r. 1865 Fremy i Archereau (2).

O. Schott (2) zarzył siarczan sodowy z gipsem i węglem otrzymując gazy zawierające SO_2 i pozostałość nadającą się do produkcji szkła. Martin (1874 r.) (2) zaproponował produkcję sztucznych siarczków żelaza przez stapianie gipsu, tlenku żelaza i węgla w piecu szybowym.

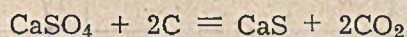
Scheurer - Ketzner stwierdził, że siarczan wapnia lub magnezu wydziela przy prażeniu z tlenkiem żelaza (najlepiej w obecności fluorytu) SO_2 .

Cummings (1886) (3) proponował otrzymywanie SO_2 i hydraulicznego materiału wiążącego przez kalcynowanie w piecu szybowym mieszaniny gipsu i gliny.

Basset (4) opracował proces technologiczny polegający na ogrzewaniu w retortach brykietów z gipsu, węgla i smoły. Uchodzące gazy wymywał wodą, a otrzymanym tlenkiem węgla rozkładał powstały w retorcie CaS . Powstały przy tym siarkowodor spalał do SO_2 .

Köchsel (1856) (2) zaproponował redukowanie węglem gipsu do CaS , a potem rozłożenie siarczku wapnia za pomocą CO_2 , spalanie powstałego siarkowodoru do SO_2 i przerób na kwas siarkowy.

Claus, Baranoff i Hild (5) prażyli gips z węglem w retortach przy czym powstawały gazy zawierające do 90% CO_2 :



Gazy te działają w obecności wody na CaS przy czym powstaje CaCO_3 i H_2S . Powstały siarkowodor skierowany zostaje do innych retort, gdzie działa na rozżarzony siarczan wapnia, przy czym zachodzi reakcja $3\text{CaSO}_4 + 4\text{H}_2\text{S} = 3\text{CaS} + 4\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

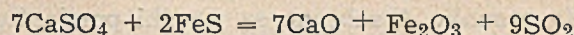
Firma Bambach (2) stosowała podczas I wojny światowej na małą skalę fabryczną ogrzewanie gipsu w piecu szybowym przy pomocy gazu generatorowego.

Seckendorff (1855) (2) rozkładał gips przy pomocy chlorku ołowiu w temperaturze 75°C do chlorku wapnia i siarczanu ołowiu. Powstały siarczan ołowiu regenerował kwasem solnym w 75° (do chlorku ołowiu). Sól ołowiu wracała w ten sposób do cyklu produkcyjnego.

Margueritte (1854) (2) używał do rozkładu gipsu kwasu fosforowego otrzymując przy tym fosforan wapniowy i bezwodnik kwasu siarkowego.

Van Denberg (6) otrzymywał SO_3 przez elektrolizę stopionego siarczanu wapnia wobec nadmiaru powietrza.

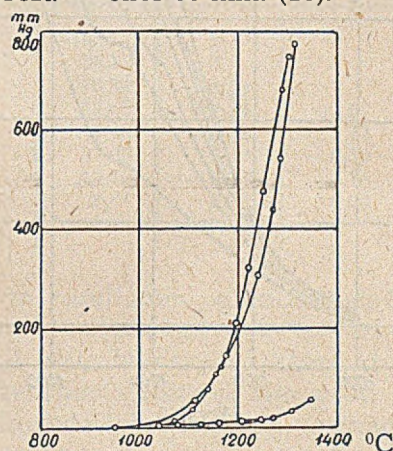
Anzies (7) ogrzewał gips z rudą żelazną powyżej 100° dla otrzymania SO_2 . Schultze rozkładał siarczan wapnia ogrzewając go w piecu elektrycznym z siarczkiem żelaza:



F-ma Wedekind (1910) (8) proponowała wspólne wypalanie gipsu, piasku i pirytu.

Hilbert (9) otrzymywał SO_3 przy tworzeniu się szkła przez stapianie siarczanu wapnia z piaskiem i siarczanami alkalicznymi. W zakładach Bernburg zastosowano praktycznie metodę F. Fischera polegającą na otrzymywaniu siarki poprzez siarkowodor powstający przy działaniu roztworu chlorku magnezu na siarczek wapnia. W temperaturze około 70° następuje szybki rozkład siarczku wapnia z wywiązywaniem się siarkowodoru przy czym wypada wodorotlenek magnezu, a do roztworu przechodzi chlorek wapnia. Najważniejsze pod względem zastosowania w procesach przemysłowych na wielką skalę są metody otrzymywania SO_2 przez termiczną dysocjację siarczanu wapnia.

Rozkład czystego siarczanu wapnia postępuje jednak z wystarczającą szybkością dopiero w bardzo wysokich temperaturach; zaczyna się w temperaturze ok. 1200°C a przy 1360°C wynosi około 65 mm; prędkość rozkładowa SO_2 wg E. Terreza — około 60 mm. (10).



Rys. 1.

Na rys. 1 widzimy krzywą dysocjacji SO_4 wg Terreza. Reakcję tę badali również Budnikow (13) i współpracownicy oraz Zawadzki i Sobieraj. Dla technicznego zastosowania siarczanu wapnia do produkcji SO_2 posiada decydujące znaczenie fakt, że rozkład następuje w o wiele niższych temperaturach:

- wobec SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 ,
- przy częściowej redukcji węglem.

Zarówno grupa prof. Terreza w Niemczech jak prof. Zawadzki (14) wraz ze współpracownikami wykonali szereg pomiarów dla bliższego wyświetlenia tych reakcji.

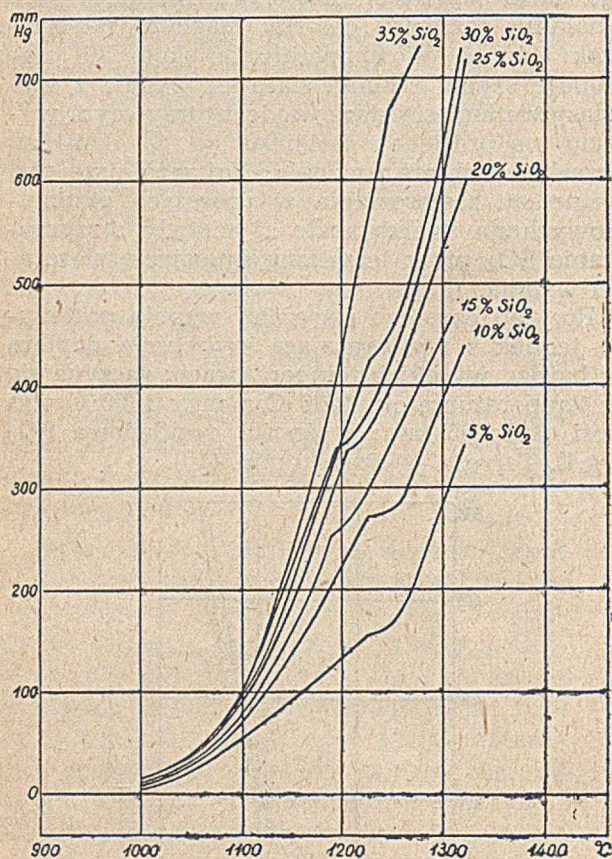
Rys. 2 przedstawia krzywe zależności prędkości rozkładowej siarczanu gipsu od temperatury przy dodawaniu różnych ilości SiO_2 .

Wpływ 1% krzemionki jest większy w mieszaninach o małej zawartości SiO_2 . W temperaturze około 1200°C następuje na wszystkich krzywych załamanie wywołane prawdopodobnie powstaniem krzemianu wapniowego.

Rys. 3 przedstawia podobny wykres dla mieszaniny $\text{CaSO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Wpływ Al_2O_3 okazuje się dużo mniejszy niż SiO_2 .

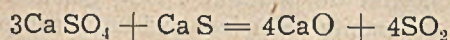
Na rysunku 4 zebrane są wyniki pomiarów Terreza i współpracowników ustalające wpływ SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 na prężność rozkładową siarczanu wapnia. Z pomiarów tych wynika, że najbardziej ułatwia dysocjację SiO_2 a najmniej Fe_2O_3 .

Terrez badał poza tym mieszaniny siarczanu wapnia z nieprażonymi i prażonymi kwarcytami oraz glinem.



Rys. 2.

Bardzo dawno zwrócono uwagę na możliwość obniżenia temperatury dysocjacji CaSO_4 przez dodatek węgla. Szereg prac ogłosił na ten temat B. Neuman (1926) (11) oraz Weilerter - Meer (12). Reakcja przebiega w tym wypadku zasadniczo wg równania:



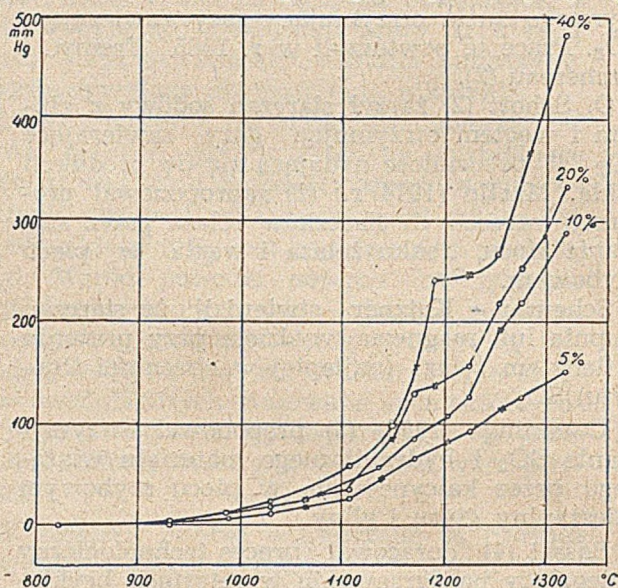
Prawidłowy i korzystny przebieg reakcji zależy przede wszystkim od ilości węgla oraz składu gazów otaczających substancję stałą (atmosferę). W razie nadmiaru węgla pozostaje część nieprzereagowanego CaS , a w gazach pojawia się obok SO_2 siarka i COS .

W razie braku węgla lub nadmiaru tlenu w atmosferze otaczającej pozostaje nierozłożony CaSO_4 , względnie powstaje CaSO_4 wtórnie przez częściowe utlenienie CaS tlenem z gazów.

Możliwe jest również przy nadmiarze tlenu w gazie, jak to wykazały badania prowadzone w Chemicznym Instytucie Badawczym oraz doświadczenia przemysłowe, wypalenie węgla zanim wejdzie w reakcję z CaSO_4 .

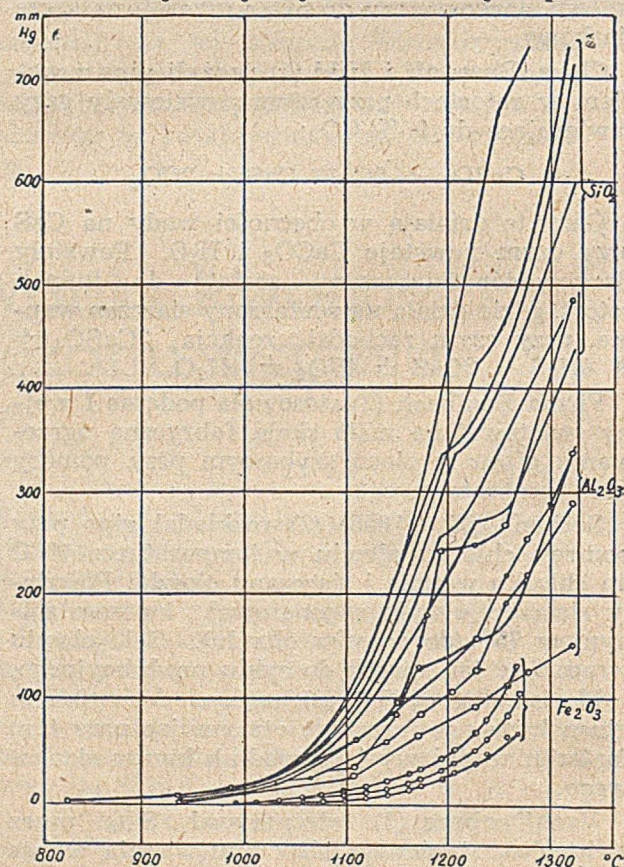
Na łącznym działaniu węgla oraz SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 oparty został proces technolo-

giczny zbudowanej pod koniec pierwszej wojny światowej fabryki kwasu siarkowego i cementu z anhydrytu w ramach koncernu. Bayera w Leverkusen. Opis tej fabryki znajdujemy



Rys. 3.

w czasopismach niemieckich i w podręczniku prof Budnikowa, przy czym do końca drugiej wojny światowej nie udało się doprowadzić z powodu poważnych trudności technologicznych, zarówno tej fabryki jak zbudowanych później



Rys. 4

- siarczan wapnia — krzemionka
- siarczan wapnia — tlenek glinu
- X—○ siarczan wapnia — tlenek żelaza

fabryk w Billingham w Anglii i w Mirams we Francji do stałego ruchu. Pierwszą fabryką, która po wprowadzeniu poważnych zmian konstrukcyjnych i ulepszeń opanowała całkowicie proces, był zbudowany podczas drugiej wojny światowej oddział IG w Wolfen.

W celu opracowania procesu technologicznego otrzymywania kwasu siarkowego i klinkieru cementowego z siarczanu wapnia, poświęcił Chemiczny Instytut Badawczy i Katedra Technologii Nieorganicznej przy Politechnice Warszawskiej pod kierunkiem prof. Zawadzkiego szereg prac laboratoryjnych i półtechnicznych oraz fragmenty doświadczeń technicznych.

Bardzo charakterystyczną jest tablica porównawcza prężności rozkładowych CaCO_3 , CaSO_4 i $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$.

Tablica 1.

CaSO_4		$\text{CaS} + \text{CaSO}_4$				CaCO_3	
C_{mm}	P_{mm}	C	P_{mm}	$P_{mm}\text{SO}_2$	$P_{mm}\text{S}_2$	$t^\circ\text{C}$	P_{mm}
1 180	2,4						
1 210	3,7	900	6	4	2	740	53
1 240	7,3	960	24	19	5	760	76
1 255	8,5	980	35	29	6	780	110
1 260	9,7	1 000	49	41	8	800	157
1 280	13,4	1 020	70	57	13	820	228
1 303	19,5	1 040	100	83	17	840	312
1 320	23,7	1 060	138	118	20	860	428
1 340	31,2	1 080	180	154	26	880	601
1 363	40,9	1 100	233	197	36	900	787
		1 120	285	238	47		
		1 140	375	—	—		
		1 160	495	—	—		
		1 180	620	—	—		
		1 200	760	—	—		

Wynika z niej, że temperatury odpowiadające jednakowym ciśnieniom rozkładowym są dla CaSO_4 o około 300° wyższe niż dla $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$, a dla $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$ o około 300° wyższe niż dla CaCO_3 .

Ci sami autorowie zbadali zależność szybkości reakcji od temperatury w mieszaninach $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2$, $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 + \text{C}$, oraz $\text{CaSO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$.

TABLICA III

$\text{CaO} \dots 31,46\%$ $\text{Si}_2 \dots 16,91\%$ $\text{C} \dots 6,72\%$
Spółczynnik hydrauliczny 1,85
Czas ogrzewania 30 min.

Temperatura $^\circ\text{C}$	CaO w CaSO_4	CaO w CaS	CaO wol.	CaO związek
600	100	—	—	—
700	97,24	—	—	2,76
800	94,89	—	—	5,11
900	79,66	10,05	1,11	8,95
1 000	66,63	13,47	1,60	18,30
1 100	46,29	12,84	2,13	38,74
1 200	31,70	2,01	24,76	41,53
1 300	20,33	0,52	12,67	66,48
1 350	11,80	—	6,06	82,14

Tablica IV.

$\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 + \text{C}$
 $\text{CaO} \dots 31,14\%$ $\text{SiO}_2 \dots 16,54\%$ $\text{C} \dots 7,84\%$
Czynnik hydrauliczny... 1,88. Czas ogrzewania 30 min

Temperatura $^\circ\text{C}$	CaO w CaSO_4	CaO wolne	CaO w CaS	CaO w związkach
600	100	0	0	0
700	88,88	0	0	11,12
800	79,15	0,13	0	20,72
900	65,43	0,24	2,67	31,66
1 000	44,48	0,36	3,13	52,03
1 100	37,06	0,40	0,59	61,95
1 200	18,15	0,56	0,16	81,13
1 300	3,61	0,70	0,06	95,58
1 400	0	0,42	0	99,58

Cennym rezultatem polskich badań jest wypracowanie metodologii doświadczeń laboratoryjnych i półtechnicznych, która daje możliwość przebadania różnych surowców i ich mieszanin. Metoda laboratoryjna wypracowana po wprowadzeniu szeregu ulepszeń polega na ogrzewaniu próbki w tygielku platynowym umieszczonym w piecu elektrycznym przy przepuszczaniu gazu obojętnego np. azotu. Po wyprężeniu w ciągu określonego czasu i w określonej temperaturze oznacza się CaO w CaSO_4 , CaS, w innych związkach (krzemiany,

Tablica II

$\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2$ $\text{CaO} \dots 33,71\%$ $\text{SiO}_2 \dots 13,12\%$ Spółczynnik hydrauliczny 1,86 Czas ogrzewania 30 min					$\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 + \text{C}$ $\text{CaO} \dots 32,54\%$ $\text{SiO}_2 \dots 17,49\%$ $\text{C} \dots 3,47\%$ Spółczynnik hydrauliczny 1,85 Czas ogrzewania 30 min.				
Temperatura $^\circ\text{C}$	CaO w nierozł. CaSO_4	CaO wol.	CaS	CaO w związkach	Temperatura $^\circ\text{C}$	CaO w CaSO_4	CaO wolne	CaS	CaO w związkach
1 000	100	0	0	0	1 100	79,63	0	0	20,37
1 200	100	0	0	0	1 200	72,26	0	0	27,74
1 300	93,75	0	0	6,22	1 300	50,99	0	0	49,01
1 400	60,54	0	0	30,46					
30 min. + 30 min.	48,25	0	0	51,75					
1 300 — 1 400	45,00	0	0	55,50					

glinkokrzemiany itd.) i jako wolne CaO. Równocześnie można pochłaniać i oznaczać siarkę i jej związki w gazach. Szczególnie ważne w tej metodzie jest umieszczenie tygielka w strumieniu gazu obojętnego.

Tablica V

CaSO₄ + SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ + C
Czas ogrzewania 25 min. Temperatura 1 450°

Skład mieszanki	CaO w CaSO ₄	CaO wolne	CaS	CaO w związkach
CaO—33,13% SiO ₂ —11,64% Al ₂ O ₃ —2,95% Fe ₂ O ₃ —1,41% C—3,55% spł. hydr. 2,07	2,16	4,79	0	93,05
CaO—32,44% SiO ₂ —11,40% Al ₂ O ₃ —2,86% Fe ₂ O ₃ —1,38% C—5,56% spł. hydr. 2,07	0	0,05	0,16	99,34

Doświadczenia półtechniczne (ważne tylko dla pieców obrotowych) polegają na pobieraniu i analizowaniu próbek materiału z różnych miejsc półtechnicznego pieca obrotowego 7 m × 300 mm w określonej temperaturze.

Specyficzne warunki prowadzenia kilku doświadczeń w warunkach fabrycznych oraz brak materiału z jedynej naprawde wielko - przemysłowej instalacji w Wolfen przyczyniły się do popełnienia przez prof. Zawadzkiego szeregu błędów w interpretacji otrzymanych wyników i w próbach ich ekstrapolacji na warunki wielko - przemysłowe.

Tablica VI

CaSO₄ + SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ + C
CaO... 32,56% SiO₂... 11,45% Al₂O₃... 2,90%
Fe₂O₃... 1,39% C... 5,21%
Spółczynnik hydrauliczny 1,85.

Czas ogrzewania i temperatura	CaO w CaSO ₄	CaS	CaO wolny	CaO w związkach
1.400 (25 min)	0,2	0	2,8	97,00
1.450 (20 min)	0,5	0	2,3	97,20
1.450 (40 min)	0	0	0,9	99,10

W warunkach Polski przedwrześniowej trudno było sprawdzić na większą skalę i w sposób systematyczny proces produkcji kwasu siarkowego z siarczanu wapnia. Grupa współpracowników prof. Zawadzkiego uzyskała wprawdzie możliwość przeprowadzenia dwóch prób w dwóch cementowniach krajowych. Kapitałystyczny koncern cementowy Figara udostępnił również swoje fabryki do przeprowadzenia prób dla celów reklamowych, a nie naukowych. W tych warunkach trwały obydwie próby za ledwie po kilka dni, przy czym właściciele fabryk chcąc uniknąć poważnych kosztów nie pozwolili np. na zastosowanie na piecach temperatury koniecznej dla procesu technologicznego.

Zbyt krótki okres prób nie pozwolił dobrać i sprawdzić właściwych składów, nadmiaru temperatury, atmosfery, wielkości wsadu itd. Zarówno zawartość SO₂ w gazach jak i CaS i CaSO₄ w klinkrze wahały się bardzo znacznie. Uzyskano wprawdzie w ciągu kilku godzin dobry klinkier lecz w warunkach, których nie można było sprawdzić. Zasadnicze ulepszenia wprowadzane do procesu otrzymywania kwasu siarkowego z siarczanu wapnia w ciągu ostatnich lat w Wolfen i później nie były znane prof. Zawadzkiemu i dlatego zachował w swoim artykule (Przegląd Chem. rok 1947) szereg starych błędnych twierdzeń o warunkach oprowadzania procesu na skalę fabryczną, jak:

1. W żadnym miejscu pieca nie może być utrzymana atmosfera redukcyjna przede wszystkim ze względu na niebezpieczeństwo pojawienia się siarki w gazach. Wprowadzenie dodatkowego powietrza w dowolnym miejscu pieca obrotowego pozwala jednak już obecnie prowadzić proces w atmosferze redukującej, przy czym inne związki siarki utleniają się do SO₂ dodatkowym powietrzem.

2. Z góry odrzuca zastosowanie metody mokrej. Według najnowszych opracowań jest zastosowanie procesu mokrego jednak możliwe z tym, że usunięcie wody ze szlamu przez filtrowanie, odparowanie lub innym sposobem odbywa się przed właściwym piecem obrotowym i w ten sposób para wodna ze szlamu nie dostaje się do aparatury dla produkcji kwasu siarkowego. Sposób suchy jest bezwątpienia wygodniejszy w wypadku stosowania surowców nie wymagających energetycznego odwodnienia np. anhydrytu i łupku (w Wolfen suszono anhydryt tylko podczas niepogody). W wypadku stosowania np. gipsu i gliny powstaje konieczność usunięcia wody krystalizacyjnej z gipsu i bardzo kłopotliwego suszenia gliny przed mieleniem dla procesu suchego.

Zastosowanie procesu mokrego do przygotowania namiaru z takich surowców okazuje się bardzo wygodne. Przygotowuje się szlam z niekalcynowanego gipsu i gliny, po czym suszy gotowy szlam np. do temperatury ca 50° i gorący skalcynowany i jednorodny wsad wprowadza do pieca obrotowego.

Takie postępowanie ułatwia bardzo otrzymanie jednorodnego wsadu o żądanym składzie. Gazy spalinowe powstałe przy suszeniu i kalcynacji szlamu nie wchodzi do pieca obrotowego ani aparatury kwasu siarkowego i nie rozcieńczają właściwych gazów zawierających SO₂.

Okazuje się z bilansów, że dodatkowe zużycie paliwa jest bardzo nieznaczne i kompensuje się np. zmniejszonym zużyciem energii elektrycznej.

3. Prof. Zawadzki pisze „moim zdaniem próby fabrykacji kwasu siarkowego i cementu w piecach szybowych byłyby poronione wobec niesłuchanie małych widoków dojścia w ogóle do pomyślnego rozwiązania zagadnienia“. W latach 42 — 45 przeprowadzili Niemcy na dużej skalę badania na piecach szybowych z tym,

że stosowali dmuch wzbogacony tlenem i doprowadzali wsad do stopnienia. Próby te połączone były np. z jednoczesnym otrzymywaniem Al_2O_3 . Badania doprowadziły do dodatnich wyników.

4. Z ogłoszonych dotychczas prac wynika konieczność wprowadzenia do wsadu krzemionki tlenku glinu i tlenku żelaza oraz bardzo poważne trudności przy próbach fabrycznego stosowania siarczanu wapnia i węgla z otrzymywaniem kwasu siarkowego i wapnia. Rola składników kwaśnych ma polegać na obniżeniu temperatury procesu.

Ponieważ jednak dla wyprodukowania klinkieru trzeba praktycznie utrzymywać temperaturę około $1400 - 1500^\circ$ (co dla samego rozkładu siarczanu wapnia nie jest potrzebne), więc produkcja kwasu siarkowego z anhydrytu bez dodawania składników kwaśnych jest możliwa i to przy zastosowaniu temperatur niższych niż w wypadku równoczesnej produkcji klinkieru cementowego.

Dowodzą tego praktycznie doświadczenia przeprowadzone na początku r. b. w Centralnym Laboratorium Badawczym Metali Nieżelaznych w Trzebini oraz proces technologiczny zastosowany przejściowo przy uruchomieniu

fabryki kwasu siarkowego z anhydrytu w Wiżowie.

Propozycje takiego procesu technologicznego znajdujemy także w literaturze radzieckiej dla produkcji kwasu siarkowego z anhydrytu i przerostów pirytowo-węglowych, których nie można spalać w zwykłych piecach pirytowych.

Literatura

1. Ang. Pat. z 1. II. 1847
2. Wolf, Müller, Z. f. ang. Chem., 39,170 (1926)
3. Amer. Pat. 342785; Ang. Pat. 7355, 1886
4. Pat. fr. 331 897
5. D. R. P. 104188
6. Amer. Pat. 642 390
7. Fr. pat. 420 675
8. D. R. P. 232 784
9. D. R. P. 207 761
10. E. Terres, Z. f. ang. Chem., 44,357 (1931)
11. B. Neumann, Z. f. ang. Chem., 39,1537 (1926)
12. D. R. P. 307 772 r. 1921
13. P. P. Budnikoff, Chem. Ztg., 61,430 (1925), Z. R. F. CH 0 73 (1925)
14. J. Zawadzki, Z. Sobieraj, Przem. Chem., 18,669 (1934)

Wartość nawozowa krajowego węgla brunatnego

T. Lityński i H. Jurkowska

Zakład Chemii Rolnej U.J.

Celem pracy było zbadanie wartości nawozowej węgla brunatnego z Konina przy pomocy Kropidlaka czarnego (*Aspergillus niger*). W wyniku pracy okazało się, że węgiel pobudza rozwój kropidlaka. To stymulujące działanie polega najprawdopodobniej na wpływie mikroelementów oraz substancji humusowych. Węgiel nasycony amoniakiem jest dobrym źródłem azotu. Ponadto węgiel może stanowić odtrutkę w pożywkach zawierających pewne substancje toksyczne.

На основании опытов с *Aspergillus niger* исследованы удобрительные свойства местного бурого угля, при чем оказалось, что уголь возбуждает развитие *Aspergillus niger*. На эти стимулирующие свойства угля вероятно влияют микроэлементы и гумусовые вещества входящие в его состав. Бурый уголь насыщенный аммонием — хороший источник азота и кроме этого является хорошим сорбентом токсических веществ.

In order to investigate the value of indigenous brown coal as fertilizer experiments were carried out with growing *Aspergillus niger*. It seems that the brown coal stimulates growth of *Aspergillus* and the stimulating action probably depends on the influence of trace elements and humus. Besides, the coal acts as a good sorbent of toxic substances.

Wstęp

W Polsce znajdują się bogate złoża węgla brunatnego, sięgające wielu setek milionów ton. Węgiel ten znajduje zastosowanie w przemyśle jako wartościowy materiał kaloryczny. W rolnictwie dotąd nie był u nas stosowany, mimo dość obszernej literatury zagranicznej, głównie niemieckiej i radzieckiej, wykazującej na ogół dodatnie jego działanie nawozowe. To-

też zachęcenie przez Komisję Węgla Brunatnego R. T. G. przy C. Z. P. W. rozpoczęliśmy w naszym Zakładzie systematyczne badania zarówno nad własnościami fizykochemicznymi węgla brunatnego konińskiego, jak i nad jego wartością jako środka nawozowego. Niniejsza publikacja jest pierwszą z cyklu prac zaplanowanych w Zakładzie i przedstawia wynik badań nad wpływem tego węgla brunatnego na rozwój kropidlaka czarnego (*Aspergillus niger*).

Przegląd literatury dotyczącej użycia węgla brunatnego jako nawozu

Niniejszy przegląd nie obejmuje całości prac, jakie były przeprowadzane z węglem brunatnym jako środkiem poprawiającym własności gleby i podnoszącym plony roślin. Cytowane prace pozwalają jednak na zorientowanie się w dotychczasowym dorobku nauki w tym zakresie.

Wyniki otrzymanywane przez różnych autorów są bardzo rozmaite, często nawet sprzeczne ze sobą.

Tak np. Berkner (1), który przeprowadził doświadczenia polowe z ziemniakami na glebie piaszczystej, stwierdził, że węgiel nie tylko nie dał zwyczajki plonu, ale nawet spowodował lekką depresję w okresie wyjątkowo suchej wiosny i lata. Nie wykazał on też żadnego dodatniego działania następczego pod ziemniaki uprawiane w roku następnym. Strüncik (6) na podstawie doświadczeń przeprowadzonych z jęczmieniem i gorczycą doszedł do wniosku, że węgiel oraz otrzymywane z niego preparaty praktycznego znaczenia dla rolnictwa nie posiadają. Podobnie Lemmermann (4) stwierdził, że zarówno węgiel jak i różne jego preparaty nie wykazują dodatniego działania. Vouk (2) podaje, że tylko niektóre węgle pobudzają wzrost roślin, większość wpływa nań hamująco. Nawet gatunki stymulujące wywierają swe korzystne działanie na niektóre tylko rośliny. Tak np. dobre wyniki otrzymał on na warzywach, natomiast na rozwój i plon roślin motylkowych węgiel nie wpływał. Musierowicz (5) badał działanie węgla w kulturach piaskowych. Stwierdził jego korzystny wpływ na plon hreczki, jęczmienia i owsa. Podkreśla jednak, że węgiel działał jedynie w pewnych ściśle określonych warunkach. Autor radzi kontynuowanie badań na piaskach i lekkich szczerkach, a więc na glebach o ubogim kompleksie sorbcyjnym. Jako warunek wykazania dodatniego wpływu uważa stosowanie węgla w ilości nie mniejszej od 1000 kg/ha.

Kissel (2) przy pomocy węgla zastosowanego w dawkach do 200 q/ha otrzymał zwyczajkę plonu buraków o ok. 55%. Korzystny wpływ węgla na rozwój roślin potwierdził również Lieske (2). Również ostatnie prace uczonych radzieckich świadczą o dużej aktywności węgla i zachęcają do kontynuowania badań nad jego wartością nawozową. Tak np. Własiuk (7) w 1946 r. przeprowadził badania nad żytem, kokurydzą i jęczmieniem w kulturach piaskowych. Kielkowanie i wzrost roślin były lepsze, a wyprodukowana sucha masa wyższa w obecności węgla. W 1947 r. ten sam autor przeprowadził doświadczenie z fasolą i owsem, w którym również zaznaczył się dodatni wpływ węgla. Badania z 1948 r. z kukurydzą dały jeszcze wyraźniejsze wyniki, waga ziarna była wyższa, zawartość chlorofilu wzrosła. W 1947 Chomienko (7) założył doświadczenia polowe z burakami cukrowymi. Węgiel podniósł plon buraków i zawartość cukru. Najskuteczniejszą okazała się dawka 20 — 30 kg/ha. Na

podstawie swych badań stwierdzili Własiuk, Lisowy i Bernsztejn (7) korzystny wpływ stosowania węgla również przy kompostowaniu obornika.

Różni autorzy widzą korzystne działanie węgla brunatnego w różnych czynnikach. Fuchs, Gagarin, Kothny (2) badali nie tylko działanie samego węgla, ale i jego rozmaitych składników, aby przekonać się któremu z nich przypisać należy korzystny wpływ węgla na rozwój roślin. Otrzymywali szereg preparatów, jak np. węgiel pozbawiony kationów, popiół itp. i stwierdzili, że silne działanie węgla wywierają składniki mineralne wyosobnione z węgla. Wobec tego przypisują oni pewną rolę mikroelementom zawartym w węglu. Kissel (2) uważa, że dodatnie działanie węgla polega na jego wpływie na fizyczne własności gleby. Jego zdaniem obecność węgla powiększa pojemność cieplną i wodną gleby, wpływa na powstawanie struktury gruzelkowej tworzącej się pod wpływem rozpuszczalnych preparatów węglowych, wzbogaca glebę w CO₂ tworzący się podczas rozkładu węgla. Musierowicz (5) uważa węgiel jako środek melioracyjno - katalityczny. Zdaniem Lieske (2) węgiel zmienia przepuszczalność błon komórkowych, na skutek czego zwiększa pobieranie składników pokarmowych, zwłaszcza azotu. Czynnikiem odgrywającym tu rolę są wg tego autora kwasy huminowe, które działają w małych dawkach tak, że węgiel stosowany w ilościach 12 — 20 q/ha daje już zwyczajkę plonu.

Według Nemecca (2) do celów nawozowych nadają się te preparaty, które zawierają substancje humusowe rozpuszczalne w wodzie. Takim preparatem ma być otrzymany przez Kissela tzw. „carbohumat“ w wodzie rozpuszczalny w 93%. Jednak doświadczenia Souceka (2) nie potwierdzają tego. Vouk (2) widzi korzystne działanie węgla w dodatkowym odżywianiu się roślin azotem, który po rozkładzie węgla uaktywnia się w glebie. Jako dowody potwierdzające to przypuszczenie, podaje ujawnianie się działania węgla dopiero po 4 — 5 tygodniach oraz brak reakcji ze strony roślin motylkowych na dodatkowe nawożenie węglem. Natomiast Musierowicz (5) podaje, że azot zawarty w węglu jest dla roślin nieprzyswajalny w ciągu okresu wegetacyjnego. Fuchs, Gagarin i Kothny (2) stwierdzili, że węgiel traktowany amoniakiem daje dobre wyniki. Potwierdzili to Lieske (2) oraz Obst (3), który uważa, że stosowanie węgla nasyconego związkami azotowymi oddaje podwójną przysługę, jako substancja utrwalająca azot i jako czynnik wpływający dodatnio na całość właściwości fizykalnych gleby. Własiuk (7) uważa, że węgiel będąc sorbentem osłabiającym gwałtowne działanie nawożenia rzędowego poprawia fizjologiczny skład roztworów glebowych.

Różnice w ocenie wartości nawozowej węgla brunatnego przez różnych badaczy wydają się posiadać kilka przyczyn. Niewątpliwie odgrywać tu będzie rolę gatunek oraz wysokość daw-

ki użytego węgla, rodzaj gleby na której doświadczenie przeprowadzano (jej struktura, kompleks sorbcyjny, zawartość mikro- i makroelementów, odczyn itp.), stosowane jednocześnie nawożenie mineralne, wreszcie gatunek uprawianej rośliny.

Badania własne

Do badań użyto węgla brunatnego konińskiego. Na podstawie analiz stwierdzono, że zawiera on ok. 64% C, 0,6% N, 0,07% K oraz 0,2% P rozpuszczalnego w n/10 kwasie solnym. Siarczki mogących szkodliwie oddziaływać, na wzrost roślin nie zawiera. W stanie wysuszonego daje się łatwo rozetrzeć na pylisty proszek zatrzymujący na powietrzu około 10% wilgoci i mogący pochłoniąć blisko dwukrotną w stosunku do swej wagi ilość wody.

W doświadczeniach wstępnych przeprowadzonych na Kropidlaku czarnym (*Aspergillus niger*) chodziło nam o otrzymanie odpowiedzi na następujące pytania:

1. jaki jest wpływ węgla na rozwój i plon kropidlaka,
2. na czym polega jego działanie,
3. jaka jest wartość odżywcza pewnych składników w nim zawartych (N, P, K i C),
4. jaką wartość odżywczą przedstawia azot węgla nasyconego amoniakiem,
5. czy i w jakim stopniu węgiel posiada właściwości antytoksyczne.

Metodyka

Pożywkę zasadniczą stanowił wodny roztwór zawierający 10% cukru, 0,5% NH_4NO_3 , 0,5% KH_2PO_4 , 0,25% MgSO_4 , H_2O . Pożywkę rozdzielono po 50 cm^3 do kolb Erlenmeyera o pojemności 300 cm^3 . Węgiel dodawano w postaci sproszkowanej w stanie powietrzno-suchym przed sterylizacją. Szczepienia dokonywano przy pomocy ژی platynowej. Wegetację prowadzono w ciągu 4 dni w termostacie w temp. 30°C. Zebraną i przemytą wodą dest. grzybnię suszono w suszarce początkowo w temp. 65°C, a następnie w temp. 100°C do stałej wagi. Wpływ węgla określono na podstawie szybkości kiełkowania, obfitości zarodników produkowanych przez grzybnię, oraz na podstawie wagi suchej masy grzybni.

Przebieg doświadczenia

1. Wpływ węgla na rozwój i plon kropidlaka.

Do pożywek dodano wzrastające dawki węgla brunatnego (od 0 do 2g). Kiełkowanie zarodników we wszystkich kolbach rozpoczęło się jednocześnie. Dość obfita grzybnia pokryła wszystkie pożywki. Zarodnikowanie było nieco silniejsze w kolbach zawierających węgiel. Wyniki oznaczeń suchej masy grzybni zestawione są w tabelce 1.

Tabela 1.

Dawka węgla w g	Sucha masa grzybni w g
0	0.9350
0.25	1.3015
0.50	0.1200
1.00	1.6440
2.00	0.8210

2. Wyjaśnienie działania węgla na kropidlaka.

A) Do pożywek dodano wzrastające dawki popiołu otrzymanego po spaleniu węgla oraz wzrastające dawki węgla pozbawionego kationów za pomocą kwasu solnego w ilościach odpowiadających dawkom węgla stosowanym w doświadczeniu.

Rozwój pleśni we wszystkich kolbach, za wyjątkiem serii zawierającej najwyższą dawkę popiołu był dobry. Wyniki oznaczeń suchej masy grzybni podane są w tabelce 2:

Tabela 2.

Popiół	S. m. grzybni w g	Węgiel odkat. S. m. grzybni w g	S. m. grzybni w g
W dawkach odp. dawkom węgla w tabeli 1.	6.9150 1.5670 11.075 1.1700 0.1421	W dawkach odp. dawkom węgla w tabeli 1.	0.9150 1.3339 1.2200 0.8463 0.9350

B) Przygotowano szereg różnych wyciągów z węgla w ten sposób, że wytrząsano go w ciągu 1 godz. na aparacie rotacyjnym z danym odczynnikiem. Do przygotowania wyciągów użyto wodę destylowaną 1/10 n NaOH, 1/10 n H_2SO_4 , 2% kwas cytrynowy oraz 95% alkohol etylowy. Następnie do pożywek dodano odsączony wyciąg w ilości odpowiadającej 0,25 g węgla, do innych zaś celem kontroli sam odczynnik. Jedna seria otrzymała sam węgiel w ilości 0,25 g. Rozwój grzybni był przeważnie na pożywkach z wyciągiem nieco silniejszy, zarodnikowanie obfitsze. Wyniki oznaczeń suchej masy grzybni podaje tabelka 3.

Tabela 3.

Rodzaj odczynnika	Sucha masa grzybni w g	
	wyciągi	sam odczynnik
Woda destylowana	0.6000	0.6625
1/10 Nan OH	1.4725	0.6800
1/10 n H_2SO_4	0.7475	0.6175
2% kw. cytrynowy	1.3075	0.8000
Węgiel brunatny	1.4175	

Znaczną zwyżkę plonu dał również wyciąg alkoholowy w porównaniu z samym alkoholem, jednak na skutek dużych różnic między powtórzeniami wyniki te w zestawieniu pominięto.

C) Do jednej serii pożywek dodano węgla przed sterylizacją, do drugiej po sterylizacji. Seria kontrolna węgla nie otrzymała. Wyniki oznaczeń suchej masy grzybni podaje tabela 4.

Tabela 4.

	Sucha masa grzybni w g
Bez węgla	1.1100
Węgiel przed sterylizacją	1.8490
Węgiel po sterylizacji	2.1176

3. Wartość odżywcza (N, P, K i C).

Przygotowano szereg pożywek z kolejnym wykluczaniem jednego z wymienionych składników, do jednej serii dodano węgiel w ilości 0,25 g, do drugiej węgla nie dodawano. Ponadto przygotowano pożywkę pełną bez węgla oraz z dodatkiem węgla. Na pożywkach pozbawionych cukru, niezależnie od braku czy obecności węgla, grzybnia nie rozwinęła się. W braku fosforu również niezależnie od węgla utworzyła się tylko mała kępka grzybni, której wagi nie oznaczono. Na pożywkach bez azotu oraz na pożywkach bez potasu rozwinęła się grzybnia, choć bardzo słabo, wygląd jej nie zależał jednak od węgla. Wyniki zebrane są w tabelce 5.

Tabela 5.

Rodzaj pożywki	Sucha masa grzybni w g	
	z węglem	bez węgla
Pożywka pełna	1.8430	1.1000
Bez cukru	—	—
Bez azotu	0.0400	0.0275
Bez fosforu	—	—
Bez potasu	0.2715	0.1690

4. Wartość odżywcza (N) węgla nasyconego amoniakiem.

W doświadczeniu tym badano przystępność N wprowadzanego do węgla w formie amoniaku. Tak przygotowany węgiel zawierał 2,72% N-ogólnego, z czego 2,16% przypadało na N wprowadzony jako amoniak, resztę zaś stanowił N pierwotnie zawarty w węglu. Doświadczenie ułożono w następujący sposób:

Seria I nie otrzymała N.

Seria II otrzymała N w postaci NH_4NO_3 w ilości odpow. N 1 g węgla.

Seria III otrzymała 1 g węgla.

Seria IV otrzymała N w postaci NH_4NO_3 w ilości odpow. N-ogólnemu 1 g węgla amoniak.

Seria V otrzymała N w postaci NH_4NO_3 w ilości odpow. N- NH_3 wprowadz. do 1 g węgla.

Seria VI otrzymała 1 g węgla amoniakowanego.

Rozwój grzybni w serii I i III był bardzo słaby, w pozostałych seriach grzybnia rozwijała się dobrze. Wyniki podaje tabela 6.

Tabela 6.

Seria Nr	Sucha masa grzybni w g
I	0.0275
II	0.4350
III	0.0400
IV	0.8893
V	0.8617
VI	0.8370

5. Własności antytoksyczne.

Do pożywek dodano substancje działające toksycznie w większym stężeniu. Do jednej serii dodano ponadto węgiel w ilości 0,25 g, druga seria węgla nie otrzymała. W serii zawierającej 0,5% siarczanu miedzi, a nie zawierającej węgla, po 4 dniach zarodniki zaczynały dopiero kiełkować, w obecności zaś węgla utworzył się już do tego czasu dość obfity kożuch grzybni, jednak bardzo słabo pokryty zarodnikami. W serii z 0,3% siarczanu niklu bez węgla zarodniki nie wykiełkowały, w serii z węglem w 4-tym dniu już zaczynały kiełkować. W serii zawierającej alkohol etylowy grzybnia rozwinęła się, jednak znacznie silniej w obecności węgla. Przy 10% alkoholu niezależnie od węgla zarodniki nie wykiełkowały. Wyniki oznaczeń suchej masy grzybni podaje tabela 7 (po 4 dniach wegetacji) oraz tabela 8 (po 8 dniach wegetacji ze względu na opóźnione kiełkowanie zarodników).

Tabela 7.

Rodzaj substancji toksycznej	Sucha masa grzybni w g	
	z węglem	bez węgla
0,5% siarczan miedzi	0.6310	—
0,3% siarczan niklu	—	—
2% alkohol etylowy	1.9575	0.8650
10% alkohol etylowy	—	—
Pożywka normalna	1.8600	1.1350

Tabela 8.

Rodzaj substancji toksycznej	Sucha masa grzybni w g	
	z węglem	bez węgla
0,5% siarczan miedzi	1.5250	0.0651
0,3% siarczan niklu	0.0650	—
10% alkohol etylowy	—	—

Wyniki badań

1. Węgiel brunatny wywiera pewien wpływ na rozwój i plon kropidlaka. Działanie to jest stymulujące w dawkach niższych, a w dawkach wysokich (2%, 4%) toksyczne. Pobudzające działanie węgla polega na wywoływaniu obfitego zarodnikowania oraz na zwiększeniu plonu grzybni.

2. Również popiół otrzymany po spaleniu węgla działa na plon kropidlaka korzystnie w

stopniu nawet silniejszym od węgla. Wskazywałoby to na rolę mikroelementów stymulujących rozwój pleśni. Wysoka dawka popiołu (odpow. 4% węgla) działa silnie toksycznie, silniej znacznie aniżeli węgiel.

3. Węgiel pozbawiony kationów także pobudza rozwój kropidlaka, co dowodziłoby działania dodatniego również substancji organicznych zawartych w węglu.

4. Najaktywniej na rozwój kropidlaka działają składniki dające się wyługować 1/10 n NaOH, wyciąg otrzymany bowiem przy pomocy tego odczynnika swym działaniem dorównuje działaniu węgla. Bardzo dobre wyniki daje również wyciąg 2% kwasu cytrynowego. Natomiast wpływ wyciągu 1/10 n H₂SO₄ jest bardzo nieznaczny, a wyciąg wodny nie wywiera żadnego wpływu.

5. Węgiel nie sterylizowany silniej pobudza rozwój kropidlaka, co wskazywałoby na inaktywację pewnych substancji stymulujących pod wpływem wyższej temperatury.

6. Węgiel brunatny nie może stanowić źródła węgla dla kropidlaka. Podobnie nie dostarcza mu azotu oraz fosforu. Natomiast wydaje się poprawiać plon na pożywcę bezpotasowej.

7. Azot wprowadzony do węgla w formie amoniaku jest dla kropidlaka dobrym źródłem tego składnika pokarmowego.

8. Węgiel może stanowić pewną odtrutkę dla kropidlaka poddanego działaniu hamujących jego wzrost stężeń różnych substancji toksycznych. Tak np. przyspiesza znacznie kiełko-

wanie zarodników oraz wyraźnie podnosi plon grzybni wobec stosunkowo wysokiego stężenia siarczanu miedzi. Umożliwia kiełkowanie zarodników wobec dużej koncentracji siarczanu niklu. Wydajnie zwiększa plon grzybni wobec alkoholu etylowego.

Wyniki tej pracy zachęcają do przeprowadzenia dalszych badań nad wartością nawozową polskiego węgla brunatnego oraz nad bliższym wyjaśnieniem natury jego działania. Należy bowiem przypuszczać, że korzystne oddziaływanie węgla brunatnego również i na wzrost roślin uprawnych polegać może na dostarczaniu roślinie mikroelementów, pobudzaniu ich rozwoju przez substancje humusowe oraz na regulowaniu środowiska przez osłabienie działania czynników toksycznych. Badania tego rodzaju są obecnie kontynuowane w naszym Zakładzie na roślinach wyższych.

Literatura

1. Berkner F., Z. f. Pflanz. D. u. Bod. 44,346, (1936).
2. Fuchs W., Gagarin R., Kothny H., Biochem. Z. 259,85, (1933).
3. Kosiński T., Nawozy sztuczne, 3,144, (1931).
4. Lemmermann O., Z. f. Pflanz. D. u. Bod. 1,30, (1933).
5. Musierowicz A., Przegląd doświadczeń rolniczego, 1,251, (1938).
6. Strünck G., Z. f. Pflanz. D. u. Bod. 29,117 i 181, (1933).
7. Własiuk P. A., Agrobiologia 5, (1949).

Zastosowanie kwasu fosforowego w przemyśle metalowym

N. Majcher-Planeta

Omawiane jest zastosowanie kwasu fosforowego do obróbki powierzchni metalowych. Poza odrdzewianiem kwas fosforowy jest stosowany w dużych ilościach do elektropolowania metali oraz do fosforowania, które ma różnorakie zastosowania.

Рассмотрено применение фосфорной кислоты при обработке металлических поверхностей. Кроме устранения ржавчины фосфорная кислота употребляется также для электрополировки и для фосфатирования находящего разные применения.

The application of phosphoric acid to metal surface treatment has been discussed. Apart its use as rust removal agent, phosphoric acid is used in great quantity for metal electropolishing and for phosphatizing which has different applications.

Kwas fosforowy niezależnie od zużycia w przemyśle chemicznym, znajduje duże zastosowanie w przemyśle metalowym. Na pierwsze miejsce bezsprzecznie wysuwa się zapotrzebowanie zarówno kwasu jak i jego soli do fosforowania, drugim niemniej ważnym zastosowaniem kwasu jest odrdzewianie oraz elektropolowanie.

Fosforowanie stosuje się nie tylko jako ochronę żelaza przed korozją, lecz również jako

podkład pod malowanie i emaliowanie metodą moką.

Według Uhliga warstwy fosforanowe chronią metal przed hartowaniem, podobnie jak miedziowanie galwaniczne przed cementacją. Ze względu na izolacyjne własności warstw fosforanowych stosuje się je przy wyrobieniu blach transformatorowych, wytrzymałych na przebiecie do 500 woltów.

Ciągnienie i wytlaczanie

Warstwa fosforanowa dzięki swej krystalicznej strukturze i porowatości jest wysoce kapilarna i łatwo nasyca się olejem względnie jego emulsją. Cechę tę wyzyskano, stosując fosforanowanie jako zabieg ułatwiający wytłaczanie i wyciąganie metali na zimno.

Zauważono, że pod działaniem wysokiego ciśnienia ciągu kryształki fosforanu żelaza ulegają skruszeniu na bardzo drobny pył, który adsorbując emulsję smarną tworzy rodzaj pasty doskonale czepiającej się nierówności powierzchni i w ten sposób zapewnia jej dobrą smarność. Zauważono przy tym, że najlepsze wyniki otrzymuje się przez stosowanie wodnej emulsji oleju mineralnego z mydłem rdzeniowym, przy czym przy stosowaniu mydeł alkalicznych działanie to jest słabsze a osiąga swoje maksimum przy mydłach kwaśnych.

Wüstefeld tłumaczy to w sposób następujący: mydło wskutek hydrolizy rozszczepia się na wodorotlenek sodowy i równoważną ilość kwasów tłuszczowych. Aktywna grupa kwasów tłuszczowych (COOH) zostaje zaadsorbowana przez warstwę fosforanową, przy czym adsorbacja jest tym większa, im większa jest powierzchnia warstwy, na co wpływa jej grubość i drobnokrystaliczność.

H. Krauze podaje przykład wyciągania na zimno rur i wykazuje że jednorazowa bonderyzacja (fosforanowanie przyspieszone) pozwala dokonać 5-ciu ciągów bez pośredniego wyżarzania. Materiałem wyjściowym były rury ze stali SM o średnicy 26 mm i grubości ścian 1,2 mm.

Ciąg 1-szy dał	8,1%	—	24 × 1,2
„ 2-gi „	31 %	—	22 × 0,9
„ 3-ci „	24 %	—	20 × 0,75
„ 4-ty „	22 %	—	18 × 0,65
„ 5-ty „	18 %	—	16 × 0,6

Przy rurach ze stali Cr-Mo osiągnięto po 5-ciu ciągach spadek średnicy ok. 80%. Jeżeli wymagana jest większa zmiana i trzeba stosować więcej niż 5 ciągów — rury trzeba wyżarzyć i na nowo zbonderyzować.

Przed każdą bonderyzacją powierzchnie muszą być dobrze odtłuszczone i wolne od zgorzeli. Jako środek do odtłuszczenia polecane są rozpuszczalniki organiczne, gdyż alkaliczne działają ujemnie na warstwę fosforanową.

Fosforanowanie odbywa się metodą zimną lub gorącą w ciągu 1 — 8 minut. Po lekkim opłukaniu nakłada się środek smarujący. Zabieg ten stosowany też bywa do przeciągania rur o przekroju kwadratowym. Jedynie do ciągnięcia drutu jest on mało używany ze względu na duże trudności uzyskania równomiernej warstwy fosforanowej. Zastosowanie fosforanowania przy ciągnięciu i wytłaczaniu daje lepsze wyniki niż miedziowanie lub ołowiowanie. Obniża przy tym bardzo wybitnie koszty urządzeń, robocizny i materiału. Czas obróbki obniża się

średnio prawie dwukrotnie a zużycie matrycy prawie 20-krotnie.

Odrdzewianie

Kwas fosforowy jest zagranicą stosowany na wielką skalę do odrdzewiania. W Niemczech fosforanowanie znane jest jako proces „antox“. Preparat wypuszczony pod tą nazwą zawiera obok kwasu fosforowego fosforany cynku i manganu oraz środki odtłuszczające. Dzięki temu działa od razu odtłuszczająco i odrdzewiająco i nie wymaga następnego płukania. Można go nakładać za pomocą pędzla, lub szmaty, względnie pistoletem natryskowym przestrzegając jedynie, aby nie spływał z powierzchni pionowych. Rdza rozpuszcza się w ciągu 1 — 3 minut, przy czym roztwór nie zasycha zbyt szybko. Nadmiar jego usuwa się z powierzchni przez lekkie starcie np. wycieraczką ze skóry jak do wycierania okien. Pozostała na powierzchni cienka warstewka wysycha po ok. 10 minutach. Celem jej pogrubienia poleca się pozostawić przedmioty na czas ok. 1 godziny na powietrzu lub ogrzewać je w temperaturze 60 — 70° w ciągu 5 — 10 minut i dopiero wtedy malować.

Znany jest również proces „antox-3“ połączony z jednoczesną bonderyzacją. Otrzymana warstwa jest bardzo drobnokrystaliczna i daje rozwinięcie powierzchni tego rzędu co piaskowanie. Sposób ten jest jednak znacznie tańszy od piaskowania i nieszkodliwy dla zdrowia. Otrzymane warstewki są też bardzo cienkie, rzędu 0,001 mm, i przed malowaniem wymagają dodatkowego pogrubienia. „Antox-3“ stosowany jest powszechnie do baniek do mleka i kanistrów. W zasadzie odrdzewianie w kwasie fosforowym jest zawsze w mniejszym lub większym stopniu połączone z fosforanowaniem i na tym polega wyższość tego kwasu przy odrdzewianiu w porównaniu do kwasu siarkowego lub solnego.

Zależnie od stopnia zardzewienia używa się kwasów mniej lub więcej stężonych. Powierzchnie silnie zardzewiałe wytrawia się w roztworze 6 — 15-procentowym, potem splukuje wodą i dotrawia w roztworze 1 — 2%. Po dotrawieniu można te powierzchnie nie płukać, a jedynie suszyć. Przy słabszym zardzewieniu trawi się w 2-procentowym roztworze w temperaturze 70 — 80° i suszy bez płukania. Do przygotowania roztworów stosuje się handlowy, zwykle 84-procentowy kwas fosforowy. Stosuje się wanny drewniane lub żelazne wyłożone blachą ołowianą, przy czym znajdują się w nich instalacje do ogrzewania, gdyż w temperaturze podwyższonej (60—70°) czas odrdzewiania skraca się z 30 do 5 minut.

Kwas fosforowy można też używać do odrdzewiania w bębnach z piaskiem kwarcowym. Należy wtedy bacznie przestrzegać, aby wydzielający się przy procesie odrdzewiania wodór nie tworzył wybuchowej mieszaniny z tlenem powietrza.

We Francji i Holandii popularny jest sposób kombinowany, polegający na tym, że zgorzeli-nego usuwa się w roztworze 5 — 20% kwasu siarko-wego z dodatkiem inhibitorów (opóźniaczy) w temperaturze 50—65°.

Po otrząśnięciu kwasu płucze się dwa razy w gorącej (60—65°) wodzie i trawi przez 3—5 mi-nut w rozcieńczonym kwasie fosforowym w temperaturze 85°, po czym maluje bez płukania jeszcze ciepłe powierzchnie.

Przy tym procesie odrdzewiania zalecana jest stała kontrola kąpeli. Roztwór kwasu siarko-wego winien być odnowiony, gdy zawartość że-laza w nim przekroczy 7%, a ciężar właściwy osiągnie 1,2. Kąpiel fosforową odnawia się, gdy zawartość żelaza wynosi 0,5%. Istnieją jednak patenty, które zalecają specjalnie dodawanie 0,5% żelaza w postaci fosforanu żelaza do 2%-owego kwasu fosforowego.

Amerykański sposób Gravella polega na sto-sowaniu mieszaniny kwasu fosforowego z sul-fonowanymi węglowodorami aromatycznymi, zawierającymi grupy izopropylowe (zwilżacze) oraz z dodatkiem organicznych rozpuszczalni-ków, jak alkohole lub ketony.

Patent angielski zaleca 15—45% kwas fosfo-rowy z dodatkiem sulfonowanych alkoholi ali-fatycznych i eterów o wysokim punkcie wrze-nia lub sulfonowane estry i glicerydy wysoko-cząsteczkowych kwasów tłuszczowych, użytych jako emulgatory, w ilości 1—5%.

Preparaty używane są przeważnie w postaci pasty i można je nakładać nawet na powierzch-nie pionowe. Można je też dowolnie rozcień-czać alkoholem lub acetonem. Dla kontroli równomierności warstwy są one zwykle bar-wione.

Elektropolerowanie

Elektropolerowanie jest zabiegiem anodowe-go trawienia metali z uwzględnieniem warun-ków koniecznych do otrzymania błyszczącej po-wierzchni. Proces ten znajduje szerokie zasto-sowanie w przemyśle metalowym i zastępuje kosztowne i trudne (w przypadku przedmiotów profilowanych) — polerowanie mechaniczne.

Elektropolerowanie stosuje się do stali nisko i wysokostopowych, miedzi, cynku, aluminium i ich stopów, brązu i wszystkich pokryw gal-wanicznych (niklu, chromu itd.).

Elektrolity służące do tego celu oparte są albo na kwasie fosforowym, albo na mieszaninie je-go z kwasem siarkowym.

Zainteresowanie naszego przemysłu elektro-polerowaniem wskazuje na to, że w najbliższej przyszłości wiele zakładów wprowadzi u siebie ten rodzaj obróbki powierzchniowej.

Fosforanowanie

Bardzo ciekawą koncepcją jest zastosowanie kwasu fosforowego w odpowiednich miesza-ninach do malowania wielkich obiektów, np. po-wierzchni mostów itp. Według patentu niemiec-kiego mieszanina taka zawiera środki wiążące, fosforany, oraz inne sole, przy czym po nałoże-niu jej na powierzchnię żelaza tworzy z po-

wierzchnią warstwę fosforanową. Inne prepa-raty są mieszaniną szybko twardniejących farb z kwasem fosforowym i pigmentami, jak tlenek tytanu, kobaltu itp.

Coraz większe zastosowanie znajduje też fos-foranowanie metali nieżelaznych, a zwłaszcza cynku i jego stopów. Tworzywo to wchodzi w coraz powszechniejsze użycie, lecz wymaga ochrony, gdyż łatwo ulega korozji. Stopy cyn-ku zwłaszcza z aluminium bardzo jest trudno malować, gdyż farba źle się na nich trzyma. Fosforanowanie stwarza tu warstwę pośrednią, uniemożliwiającą reakcję między powierzchnią metalu i farbą lub lakierem.

Fosforanowanie odbywa się w tych samych kąpielach co fosforanowanie żelaza lub w spec-jalnych, lecz czas obróbki jest znacznie krót-szy, a to w tym celu, aby cynk i inne składniki stopu nie gromadziły się w kąpeli. Stwierdzo-no np. że aluminium ze stopów cynku bardzo łatwo przechodzi do kąpeli i wtedy fosforano-wanie ustaje lub przebiega z wielkim trudem.

Najlepsze wyniki osiągnięto w kąpielach za-wierających cynk i żelazo. W praktyce stosuje się dlatego tę samą kąpiel do fosforanowania wyrobów żelaznych i cynkowych na przemian. Do kąpeli specjalnych dla cynku dodaje się fosforanów żelaza w ilości ok. 0,1 g/l kąpeli. Dodaje się też często fosforanu manganu, który służy do obniżenia ilości szlamu w wannie.

Zabiegiem wykończającym przy cynku nie jest napuszczanie olejem, jak przy żelazie, lecz stosowanie środków garbujących oraz napełnia-jących i barwiących, po czym powierzchnie poddaje się malowaniu.

Fosforanowanie aluminium wymaga odpo-wiedniego wytrawienia powierzchni, celem jej zaktywowania. Do kąpeli zaś dodawane są flu-orki, krzemofluorki, lub woda utleniona.

Stopy magnezowe (elektron itp.) poddają się trudno fosforanowaniu. Zabieg prowadzi się zwykle w roztworach specjalnych, najczęściej w fosforanach sodu, lub magnezu. W ZSRR używa się do tego celu preparat WIM, zawiera-jący 45—51% kwasu fosforowego, 13—16% manganu, 2—3% żelaza i 0,2—0,3% kwasu siarkowego.

Preparat WIM używa się np. w ilości 45 g/l roztworu zawierającego 9g/l kwaśnego węglanu sodowego, 2g/l fluorku sodu, 4g/l szkła wodnego, lub 1,5g/l fluorokrzemianu sodu.

Według Wülhorsta szaro - brązowe ochronne warstewki można otrzymać przez 15 minutową obróbkę elektronu AZM w gorącym roztworze fosforanu dwuamonowego z dwuchromianem potasu i kwasem krzemowofluorowodorowym. Aluminium i jego stopy dają w tych warunkach warstewkę składającą się wyłącznie z tlenków.

Fosforanowanie innych metali, jak miedzi, niklu, kadmu, właściwie nie znajduje zastoso-wania, mimo, że udało się otrzymać warstwy fosforanowe na miedzi stosując uprzednie wy-trawianie w 3—10% roztworze chlorku żelaza. Sposób ten stosowany był w niemieckich fabry-kach amunicji.

Omówiony powyżej zakres stosowania kwasu fosforowego w przemyśle metalowym nie wyczerpuje prawdopodobnie jeszcze wszystkich możliwości tego cennego surowca i należy się spodziewać, że dalsze badania przyniosą szereg nowych możliwości w tej dziedzinie.

L I T E R A T U R A

1. I. Mattiello — Protective und Decorative Coating.
2. O. Krohnke i G. Masing — Die korr. Metall. Werkst. 1943.
3. O. Macchia — La protection phosphatique de Metaux ferreux.
4. M. H. Krause — Phosphatverfahren in der Metallindustrie (1944).

Wartość ochronna wymalowań a grubość ich powłok

Z. Klonowski

Wskazano na różnice w rozmieszczeniu cząsteczek produktów błonotwórczych w błonach o różnej grubości i wyprowadzono stąd wnioski co do wartości ochronnej tych powłok.

Рассмотрено разное размещение молекул пленкообразных веществ в пленках разной толщины и сделаны выводы относительно предохраняющих свойств таких покрытий.

Orientation of molecules of filmforming products depending on various film thicknesses has been discussed. Conclusions concerning the protective value of coatings has been given.

Wpływ ochronny wymalowań z farb i lakierów w stosunku do materiału ich podłoża zawdzięcza się okoliczności, że po upływie krótkiego czasu składniki błonotwórcze tych powłok ulegają przekształceniom chemicznym lub koloidowym albo obu tym przekształceniom łącznie. W następstwie tych procesów ciekłe wymalowania zamieniają się w zestalone błony, zdolne przeciwstawić się wpływowi szeregu czynników chemicznych, fizycznych i mechanicznych.

O stopniu tej odporności decydują nie tylko skład i sposób przyrządzenia materiału malarskiego. Niemniej ważne są również: rodzaj struktury cząsteczkowej błon¹⁾, który powstał podczas wysychania wymalowań i sposób kierunkowego rozmieszczenia cząsteczek składnika błonotwórczego wewnątrz powłoki ochronnej. Jak wynika ze studiów nad budową cząsteczkową błon o grubości od paru Angstroemów do kilkunastu mikronów i wyższej, rozmieszczenie to zależne jest od grubości błon.

W zakresie wiedzy o materiałach malarskich zagadnienie ustalenia zależności stopnia cech ochronnych powłok z tych wyrobów od grubości takich błon jako od czynnika, który wpływa na sposób układu w nich cząsteczek produktów błonotwórczych, nie było na ogół rozważane bliżej. Podejście takie natomiast zastosowano szerzej przy poznawaniu różnych właściwości innego rodzaju błon technicznych z różnych estrów celulozy. Uzyskano przy tym szereg cennych dla praktyki wyjaśnień, a wynikające stąd wnioski wykorzystano przy wyrobie błon kinematograficznych i fotograficznych.²⁾ Biorąc pod uwagę zasadniczą analogię, jaka istnieje pomiędzy tymi błonami, a powłokami wytwarzanymi z większości materiałów

malarskich, wydaje się wskazane zainteresować się wspomnianym wyżej zagadnieniem również i z punktu widzenia zadań przemysłu lakierów. Wymaga to uprzedniego ustalenia bliższej definicji pojęcia błony i podania zasadniczej charakterystyki rozmieszczenia w błonach wchodzących w ich skład polarnych makrocząsteczek o budowie łańcuchowej.

Pod określeniem błona rozumie się stan dowolnego produktu, gdy występuje on pod postacią cienkiej nieprzerwanej warstwy.

Charakterystyczną dla błon jest ich znikoma grubość w porównaniu do długości i szerokości. Okoliczność ta sprawia, że rozmiar powierzchni jednostki masy produktu, który przybrał formę błony, jest o wiele większy, od tej samej ilości masy tegoż produktu w przypadku, gdy występuje ona w kształcie sześciangu o krawędziach jednakowej długości. Znaczne rozwinięcie powierzchni charakteryzujące materię która przyjęła zewnętrzną postać błony, stwarza pewną analogię z materią znajdującą się w stanie rozproszenia koloidowego. Różnica zewnętrzna pomiędzy tymi dwoma stanami polega głównie na tym, że powierzchnia błony jest nieprzerwana, a na całość powierzchni tej samej ilości tegoż produktu w stanie dyspersji koloidowej składa się bardzo znaczna ilość poszczególnych mniejszych odcinków.

Na podstawie powyższych wyjaśnień produkt, który wypełnia wnętrze błony, z punktu widzenia stanu skupienia może być rozpatrywany jako zajmujący miejsce pośrednie pomiędzy stanem stałym, a stanem rozproszenia koloidowego produktów liofobowych. Silny rozwój powierzchni produktu, który występuje pod postacią błony np. wymalowania nie jest, jak to będzie wyjaśnione dalej, bez wpływu

na ukształtowanie się w tej powłoce układu makrocząsteczek błonotwórczych, produktów dipolowych i barwidła silnie zdyspergowanych. Takie lub inne rozmieszczenie tych składników wymalowania w jego wnętrzu odbija się jak wiadomo w swoisty sposób na fizycznych, mechanicznych a prawdopodobnie również pośrednio na chemicznych właściwościach zestalonych błon malarskich i lakierniczych. Nie może to pozostać bez wpływu na odporność wymalowań na czynniki zewnętrzne. Wspomniane następstwa przejawu sił powierzchniowych płaszczyzn takich błon zarysowują się tym wyraźniej, im mniejsza jest grubość warstwy z materiału malarskiego. W miarę wzrostu tego wymiaru błony wpływ sił powierzchniowych płaszczyzn styku wymalowania z podłożem i atmosferą będzie malał. Nie dotyczy to jednak bezwzględnej wartości sił powierzchniowych lecz tylko stosunku odległości zasięgu ich w kierunku wnętrza błony do reszty grubości wymalowania. Jednocześnie coraz wyraźniej zarysowywać się będą przejawy chemicznej i fizycznej natury składników błonotwórczych materiału malarskiego.

W zależności od grubości błon z dowolnych produktów organicznych rozróżniamy trzy zasadnicze typy: błony jednocząsteczkowe, Langmuira³⁾, błony wielocząsteczkowe, Hardyego⁴⁾ oraz błony, które P. W. Kozłowa określa ogólnym mianem błon technicznych²⁾. Poznanie charakterystyki wymienionych typów błon ułatwia wgląd w kształtowanie się układu cząsteczek produktów błonotwórczych wewnątrz wymalowań i wyciąganie wniosków odnośnie odporności takich powłok na różne czynniki zewnętrzne. Wskazane jest przeto nieco bliższe omówienie szczegółów, które były podstawą wspomnianej segregacji błon.

1. *Błony jednocząsteczkowe* (monomolekularne). Są to warstwy o grubości najmniejszej jaką można otrzymać z danego produktu, gdyż o rozmiarze jednej tylko jego cząsteczki. Granice, w których waha się grubość takich błon, leżą przeto w zasięgu różnic, jakie stwierdza się pomiędzy wymiarami cząsteczek poszczególnych produktów błonotwórczych, a więc na ogół pomiędzy paru i kilkunastu Å. Błony jednocząsteczkowe nie znajdują zastosowania w praktyce. Tym niemniej poznanie ich istoty i cech podstawowych nie jest bez znaczenia z punktu widzenia potrzeb malarsko-technicznych. Błony jednocząsteczkowe wchodzi bowiem w skład wymalowań wszelkiego rodzaju i sposób ich ukształtowania się decyduje o stopniu przyczepności powłok malarskich do podłoża.

Błony jednocząsteczkowe powstają na granicy rozdziału dwóch faz, a więc w wymalowaniach przy płaszczyznach: wymalowanie (podłoże i wymalowanie) powietrze. Samorzutne tworzenie się wspomnianych błon powstaje jako następstwo sił adsorbujących lub powierzchniowych innego rodzaju we wspomnianych miejscach. W związku z tym o właściwościach błon jednocząsteczkowych decydują nie tylko rodzaj produktu błonotwórczego lecz

(i to w stopniu szczególnie silnym) swoiste cechy materiału, na którego powierzchni powstaje dana warstwa monomolekularna. Charakterystyczny dla takich błon jest ściśły i równoległy względem siebie układ cząsteczek produktu, który je tworzy, pionowo do granicy rozdziału faz i przeważnie ze skierowaniem grup polarnych w stronę podłoża wymalowania, co zapewnia powłoce malarskiej pożądany stopień szepienia się z powierzchnią pokrywającego obiektu.

2. *Błony Hardyego* (błony wielocząsteczkowe, polimolekularne). Błony te zajmują miejsce pośrednie pomiędzy błonami jednocząsteczkowymi, a technicznymi, najgrubszymi. Na grubość błon Hardyego składa się szereg warstw jednocząsteczkowych produktu błonotwórczego i dla tego błony Hardyego na wniosek P. W. Kozłowa²⁾ nazywane są również błonami polimolekularnymi. Grubość błon Hardyego dochodzi do kilku dziesiątych części mikrona. Decyduje o niej odległość, na jaką w każdym poszczególnym wypadku mogą przejawiać się działania sił powierzchniowych podłoża metalicznego lub innego rodzaju o własnościach dipolowych. Jego wpływ elektrostatyczny przenosi się w głąb wymalowania poprzez pierwszą zaadsorbowaną warstwę z cząsteczek produktu błonotwórczego, wywołując kształtowanie się i strukturalne szepienie warstw dalszych z tychże cząsteczek, aż wreszcie zanika⁵⁾.

Zgodnie z powyższym błony Hardyego są to uwarstwienia wielokrotne składające się z szeregów cząsteczek ułożonych równoległe do siebie, których grupy aktywne są skierowane ku podłożu w warstwie stykającej się z nim bezpośrednio, a względem siebie w warstwach następnych. To uporządkowanie układu cząsteczek produktu błonotwórczego stanowi najważniejszą charakterystykę błon Hardyego i wpływa odpowiednio na szereg cech powłok tego rodzaju. Względnie znaczna grubość błon wielocząsteczkowych w porównaniu z błonami jednocząsteczkowymi sprawia, że właściwości pierwszych nie są wynikiem przejawów sił powierzchniowych w tym stopniu, jak to ma miejsce w wypadku błon Langmuir'a. Badanie zachowania się błon Hardyego pozwala stwierdzić, że na właściwości tych błon zwłaszcza o grubości nieco większej niezależnie od układu kierunkowego cząsteczek błonotwórczego produktu wywiera wpływ również i jego rodzaj.

3. *Błony techniczne*. Poza powłokami z farb i lakierów do błon tego rodzaju zalicza się błony fotograficzne, kinematograficzne, arkusze celofanu, płyty zastępujące szkło i inne z najrozmaitszych produktów obdarzonych zdolnością wytwarzania błon. Zacytowane już dzieło Kozłowa²⁾ omawia obszernie cechy, jakimi powinny odznaczać się takie związki dla zapewnienia warstwom, które z nich powstają, możliwie najwyższej odporności na różne wpływy zewnętrzne.

Błony techniczne o pożądanym zachowaniu się w użyciu praktycznym dają przede wszyst-

kim połączenia makrocząsteczkowe o wysokim stopniu spolimeryzowania, bezkształtne i posiadające budowę łańcuchową, a więc w pierwszym rzędzie różne żywice syntetyczne i odpowiednio spreparowane roślinne oleje schnące. Grubość błon technicznych waha się w granicach od 20 do 200 mikronów. Wartość pierwsza odpowiada mniej więcej grubości pojedynczej powłoki malarskiej, druga zaś grubości kompleksu wymalowań technicznych składającego się z warstwy farby gruntowej i warstw szpachlówek, farb, emalii i ewentualnie również lakieru bezbarwnego.

Błony techniczne w porównaniu z obu innymi typami błon charakteryzuje znacznie większa grubość. Następstwem tego jest stwierdzenie, że o właściwościach błon technicznych orzeka przede wszystkim rodzaj produktu, z którego powstają. Zasięg natomiast wpływu w głąb sił powierzchniowych na płaszczyznach granicznych na cząsteczkową budowę wnętrza takich błon jest względnie mały. Jeżeli bowiem w warstwie wymalowania, która styka się bezpośrednio z podłożem, powstaje błona jednocząsteczkowa szczipiona z tworzywem podłoża siłami powierzchniowymi, a nad tą warstwą następną o cechach błony Hardyego, to ich łączna grubość, uwarunkowana granicą odległości działania sił powierzchniowych materiału podłoża, będzie stanowić tylko drobny odsetek całej grubości powłoki lakierowanej. To samo odnosi się również do warstwy, która wytwarza się na powierzchni styku wymalowania z atmosferą.

Przeważająca przeto część grubości wymalowań na ich całej rozciągłości w dwóch pozostałych kierunkach jest przestrzenią, wewnątrz której dowolny układ, a tym samym i możliwość swobodnego wzajemnego reagowania składników materiału malarskiego nie są uzależnione od wpływu sił powierzchniowych podłoża na mikrostrukturę błony lecz jedynie od jakości produktów, z jakich się ona tworzy. Jeżeli więc wewnątrz wspomnianej przestrzeni powstają pewne struktury, są one wyłącznie następstwami jakiegoś określonego jakościowego zestawu danego materiału malarskiego, a przede wszystkim jego składnika błonotwórczego. Składnik ten bowiem stanowi podstawowy kościec błon każdego rodzaju.

Okoliczność ta uzasadnia celowość każdego dążenia zmierzającego do polepszenia jakości żywic syntetycznych lub estrów celulozy, albo do uszlachetniania przyrodzonych cech olejów roślinnych przeznaczonych do wyrobu spoiw lakierowych.

Jednak, aby móc wykorzystać należycie cenne możliwości technologiczne, których realizacja zależna jest od natury wspomnianych błonotwórczych materiałów wyjściowych, produkty te w okresie tworzenia się zestalonej błony z ciekłego materiału malarskiego muszą mieć zapewnione pewne niezbędne warunki. W stopniu znacznym są one zależne m. in. od wymiaru grubości wymalowania. Do wniosku tego bowiem prowadzą rozważania oparte na poznaniu impulsów i okoliczności, które wpły-

wają na ten lub inny układ cząsteczek błonotwórczych składników wymalowania w okresie formowania się błony technicznej w jej przeważającej masie, a mianowicie w części nie podlegającej omówionym już uprzednio działaniom sił powierzchniowych. Rozpatrzmy pokrótce procesy, które zachodzą wewnątrz tej przestrzeni.

Surowce błonotwórcze stosowane w przemyśle lakierów na ogół posiadają budowę łańcuchową i pewną ilość grup funkcjonalnych. Dzięki nim makrocząsteczki błonotwórcze mogą łączyć się w kompleksy większe, które R. Schaefer¹⁾ określa jako usieciowane łańcuchy, a A. J. Drinberg⁶⁾ jako polimery trójwymiarowe. Te wysokie polimery powstają w okresie „wysychania“ wymalowań (to jest przekształcania się ich w warstwy zwane powłokami lub błonami lakierowymi) i nadają im szereg właściwości, dzięki którym mogą one spełniać zadania ochronne. Najwyższy stopień tych własności osiąga zazwyczaj taka błona lakierowa, w której wszystkie cząsteczki produktu błonotwórczego powiązały się w jeden zespół, przez co całość wymalowania zamieniła się w jedną bardzo wielką makrocząsteczkę. Warunkiem nieodzownym dla powstawania tak ukształtowanej błony jest zapewnienie cząsteczkom produktu błonotwórczego pełnej swobody ruchów termicznych i relaksacyjnych. Może to mieć miejsce tylko wówczas, gdy materiał malarski znajduje się w stanie ciekłym, a więc nie utracił znacznej części składników lotnych lub (w wypadku lakierów piecowych), gdy temperatura jego nie spadła poniżej pewnej granicy. Ponieważ proces potrzebny do ostatecznego uformowania się mikrostruktury błony lakierowej wymaga pewnego czasu, to stan płynności wymalowania musi być utrzymany do zakończenia się tego okresu. Tylko w przypadkach gdy to ma miejsce i jeżeli poza tym w okresie „schnięcia“ powłoki nie działają na nią siły mechaniczne rozciągające lub kurczące, można oczekiwać, że budowa wewnętrzna błony lakierowej okaże się jednorodna we wszystkich kierunkach przestrzeni. Pełna izotropowość budowy wyschniętych wymalowań jest szczególnie ceniona, gdyż gwarantuje pożądane cechy ochronne wszelkich powłok.

Izotropowości fizycznej i chemicznej budowy błon lakierowych nie można spodziewać się, gdy proces „schnięcia“ wymalowania zostaje nadmiernie przyspieszony przez zbyt daleko posunięte zmniejszenie grubości warstwy lakieru, np. przez silne jego rozcieńczenie. Wówczas okres, w jakim materiał malarski po rozprawieniu go po podłożu pozostaje w stanie dostatecznie ciekłym, nie wystarcza dla umożliwienia pożądanego sposobu przebiegu relaksacji łańcuchów oraz reakcji polimeryzacji lub kondensacji pomiędzy cząsteczkami produktu błonotwórczego. Wtedy również mikrostruktura błony nie staje się całkowicie izotropowa. Poza tym (w przypadku wymalowań nadmiernie cienkich) unieruchamiające (mechaniczne, rozciągające) działanie podłoża względnie warstw

Langmuira i Hardyego na zbyt szybko zestalające się wewnątrz powłoki malarskiej wywołuje w niej naprężenia, które wpływają ujemnie na jej wartość ochronną. Tak więc niezależnie od tego, że lepszą ochronę zapewnia oczywiście grubsza warstwa danego produktu, istnieć musi pewien wymiar poprzecznego przekroju wymalowań, którego przekroczenie w dół jest niewskazane z uwagi na cele, jakie błony te mają spełniać.

Co się tyczy górnego wymiaru grubości błon z materiałów malarskich, nie powinien on przekraczać granicy, jaką dyktują potrzeby zapewnienia wystarczającej ochrony powierzchni malowanego obiektu przed zewnętrznymi wpływami chemicznymi przeciw działaniom promieni świetlnych oraz uszkodzeniom mechanicznym. Stosowanie wymalowań grubszych od wymiaru odpowiadającego powyższym wymaganiom stanowi niepotrzebny rozchód materiału i hamuje tempo pracy w malarniach i lakierniach wskutek przedłużenia okresów „schnięcia“ poszczególnych warstw. Okoliczność ta nie jest bez wpływu również na procesy, które zachodzą wewnątrz wymalowania. Gdy grubość takiej warstwy przekracza pewien wymiar (różny dla poszczególnych materiałów malarskich) przesychnienie powłoki w głąb staje się niebawem powolne, co nie pozostaje bez ujemnego wpływu na pożądaną izotropowość budowy błony. W przypadku błon grubszych liczyć się bowiem należy z tym, że od ich strony zewnętrznej z cząsteczek składnika błonotwórczego powstają kompleksy makrocząsteczkowe już wówczas, gdy we wnętrzu błony jeszcze przez czas względnie długi będą przebiegać głównie tylko procesy relaksacyjne, a reakcje polimeryzacji, kondensacji albo zjawiska koloidowe nie będą zachodzić intensywniej wskutek jeszcze zbyt dużej wzajemnej odległości pomiędzy cząsteczkami produktu błonotwórczego. W wypadkach takich należy liczyć się z solwatacją dużych makrocząsteczek utworzonych na lepiej wyschniętej powierzchni wymalowania normalnymi cząsteczkami produktu błonotwórczego, co musi naruszyć jednolitość składu wymalowania i tym samym wywołać jego niepożądaną anizotropowość.

Zmniejszeniem grubości wymalowań do granic dopuszczalnych z punktu widzenia ich zadań przemawia również ogólne dążenie do zaoszczędzenia zużycia wszelkich materiałów. Na odcinku farb i lakierów sprawa ta dotychczas była rozpatrywana jedynie pod kątem ograniczenia ilości poszczególnych warstw składających się na dany komplet malarski, co

uzasadnia okoliczność, że od niedawna dopiero zaczęliśmy stosować szerzej pistolet natryskowy zamiast pędzla i domagać się gładkości powierzchni obiektów malowanych, a zwłaszcza lakierowanych. Zastosowanie natrysku umożliwia łatwiejsze i subtelne regulowanie wymiaru grubości błony. Niedostateczna gładkość powierzchni blach również powodowała konieczność grubszego nakładania materiału malarskiego w celu zniwelowania wklęsłości i uwypukleń.

Szczegóły przytoczone powyżej wskazują na konieczność brania pod uwagę istnienia pewnej zależności pomiędzy wartością ochronną błon lakierowych, a wymiarem ich grubości.

Ścisłe liczbowe ustalenie tego stosunku, który dla poszczególnych materiałów malarskich będzie różny, jest jednym z pilniejszych zadań przemysłu lakierów o nieprzeciętnym znaczeniu gospodarczym. Opracowanie tego bowiem powinno umożliwić wyprowadzenie pewnego optimum grubości wymalowań i tym samym przyczynić się zarówno do oszczędności materiałów malarskich, jak i do przedłużenia okresu ochronnego wpływu pokryć z tych wyrobów. Wymalowania nadmiernie grube zużywają bezcelowo pewną ilość cennego materiału i na ogół wykazują pewne właściwości niepożądane z uwagi na trwałość takich błon. Powłoki o grubości poniżej pewnej dolnej granicy nie zezwalają na pełne wykorzystanie wartości ochronnej danego produktu błonotwórczego.

Na podstawie przytoczonych rozważań i stwierdzeń wydaje się, że sprawa ustalenia optymalnej grubości powłok ochronnych z różnych materiałów zasługuje na bliższe rozpracowanie. Świadomość doniosłości spodziewanego wyniku tej pracy dla celów gospodarczych pozwoli przezwyciężyć znaczne trudności eksperymentalne przy przeprowadzaniu koniecznych w tym wypadku pomiarów.

Literatura

1. R. R. Schaefer, Fette u. Seifen 48,541, 608 (1941).
2. P. W. Kozłow, Fiziko-chimia efirocełuloznych plenok (1948), Goskinizdat.
3. I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. 39, 1848 (1917) J. Perrin, Kolloid — Z. 51, 2 (1930) H. Freundlich, Erg. exakt. Naturwiss 12,82 (1933).
4. W. B. Hardy, Phil. Trans. Roy. Soc., London, A, 230, 1 (1931).
5. J. W. Mc. Bain, Nature 120, 362 (1927).
6. A. J. Drinberg, Technologie plenkoobrazujuszczich wieszczestw, 1948, Goschimizdat.

O możliwości zastąpienia sadzy w przemyśle gumowym przez jasne wypełniacze

R. Kawélmacher

Przedstawiono znaczenie sadzy aktywnej w przemyśle gumowym, podkreślono jej wady oraz streszczono wyniki dotychczasowych wysiłków nad wynalezieniem produktów zastępczych. Wskazano na konieczność zajęcia się tą sprawą przez polski przemysł chemiczny.

Описано значение активной сажи в резиновой промышленности. Подчеркнуты недостатки употребления сажи и кратко изложены результаты усилий над изысканием заместителей. Химическая промышленность Польши должна заняться этим вопросом.

The importance of active carbon black in rubber industry is stressed, their drawbacks emphasized, the results of lasting efforts in discovering substitutes are briefly outlined. The Polish chemical industry ought to take up this matter.

Doniosła rola, jaką odgrywają wyroby gumowe we współczesnym świecie, opiera się w bardzo poważnej mierze na możliwości stosowania w produkcji gumy tzw. napelniaczy. Nazwą tą obejmujemy stałe w postaci proszku substancje niekauczukowe dodawane do kauczuku w dużych ilościach wraz z innymi składnikami mieszanek gumowych podczas przerobu na walcarkach lub mieszarkach zamkniętych. Początkowo napelniacze stosowane były głównie w celu potanienia gotowego wyrobu (stad nazwa), wkrótce jednak zorientowano się, że przez zmianę gatunku i ilości napelniacza w mieszance można w szerokich granicach zmieniać własności gumy, otrzymując produkty o różnym stopniu twardości, elastyczności, wytrzymałości, wydłużalności, ciężaru właściwego itd. Jedynie dzięki tej okoliczności przemysł gumowy może dziś zaspokoić różnorodne żądania odbiorców. Wyroby „czystokauczukowe” nie zawierające napelniaczy posiadają zawsze podobne własności i wskutek tego ograniczone zastosowanie.

Zależnie od wpływu, jakie napelniacze wywierają na własności gotowego produktu, dzielimy je na aktywne i nieaktywne. Za aktywne uważamy te napelniacze, które „wzmacniają” gumę, tzn. powiększają wytrzymałość na rozciąganie (w dalszym ciągu nazwaną krótko „wytrzymałością”), sztywność (muduł), twardość, odporność na ścieranie i na rozdzieranie (wdzierność), z czym wiąże się większa odporność na zużycie wyrobów gotowych. Napelniacze bez własności wzmacniających uważane są za nieaktywne. Do tych ostatnich należy np. kreda, szpat ciężki, niektóre rodzaje gliniek, ziemia okrzemkowa, pigmenty jak litopon. Nie powiększają one wytrzymałości gumy, inne zaś z wymienionych własności podnoszą najwyższej nieznacznie. Jak wynika z powyższego, napelniacze aktywne są dla gumowca cenniejsze od nieaktywnych.

Najdawniej znanymi napelniaczami aktywnymi są tlenki niektórych metali — tlenek ołowiany (glejta), tlenek cynku (biel cynkowa) i tlenek magnezu (magnezja palona). Z biegiem czasu znalazł jeszcze zastosowanie zasadowy węglan magnezu, kaolin, a od pierwszej wojny światowej — sadza aktywna otrzymywana przez niezupełne spalanie gazu ziemnego (obecnie otrzymywana również z węgla kamiennego lub ropy naftowej). Pod względem własności wzmacniających przewyższa sadza wielokrotnie inne napelniacze aktywne, co nadało jej wyjątkowe znaczenie w przemyśle gumowym, niezachwiane aż do ostatnich lat. Dopiero wprowadzenie sadzy aktywnej umożliwiło rozwój produkcji opon samochodowych, odpowiadających współczesnym wymaganiom, gumowych taśm transportowych, uszczelek, węży i innych artykułów technicznych wysokiej jakości, kabli elektrycznych, namiastek skóry podeszwowej, obuwia itd. i stosowanie gumy w dziedzinach, w których to przedtem było zupełnie niemożliwe. Poznanie własności wzmacniających sadzy i wprowadzenie organicznych przyspieszaczy i antyutleniaczy było okresem burzliwego rozwoju w historii przemysłu gumowego po pierwszej wojnie światowej. Czarny kolor większości wyrobów gumowych w dostatecznej mierze wyjaśnia, jak często stosuje się sadzę dla podniesienia jakości produktów. Można dziś jeszcze śmiało zaryzykować twierdzenie, że z dwóch wyrobów gumowych, służących do tego samego celu z których jeden ma kolor czarny (od sadzy aktywnej) a drugi jest biały lub kolorowy, wyrób czarny jest lepszy w ogromnej większości wypadków.

Znaczenie sadzy powiększyło się jeszcze od czasu praktycznego zastosowania kauczuków syntetycznych, gdyż wyroby z tych ostatnich tylko wtedy posiadają wartość praktyczną, gdy zawierają dużą ilość napelniaczy aktywnych, przy czym i tu najlepsze własności uzyskuje się

przy pomocy sadzy. Obok istotnych korzyści zastosowanie sadzy pociąga za sobą poważne niedogodności:

1. czarny kolor wyrobu w związku z użyciem sadzy jest w wielu wypadkach niepożądany,

2. w wyrobach, które nie mogą mieć czarnego koloru, nie można stosować sadzy, przez co jakość ich jest niższa (szybkie zdzieranie się podeszwy w tenisówkach),

3. nie można stosować w większym zakresie do wyrobów białych i kolorowych kauczków syntetycznych, gdyż otrzymywałoby się produkty o małej wartości,

4. przerabianie pyłacej się sadzy uniemożliwia zachowanie czystości w fabrykach gumowych, wpływa bardzo ujemnie na higienę pracy i estetykę zakładu, a przez to na samopoczucie pracownika i wydajność jego pracy. Wejście nawet na krótko na niektóre oddziały fabryki wyrobów gumowych powoduje pokrycie się warstwą sadzy przenikającej wszędzie. Również transport i magazynowanie sadzy jest uciążliwe. Nic więc dziwnego, że przemysł gumowy ma zawsze trudności z werbowaniem pracowników, gdyż higieniczne warunki pracy są w tym przemyśle słusznie uważane za wyjątkowo złe,

5. fabryki produkujące jednocześnie wyroby czarne i białe (lub kolorowe) narażone są stale na zepsucie przez sadzę koloru tych ostatnich i w związku z tym dodatkowe kłopoty i straty w produkcji.

Powyższe i inne względy skłoniły technologów — gumowców do prac nad wynalezieniem materiałów, których własności wzmacniające można by było porównywać z własnościami sadz aktywnych i które posiadałyby jasny kolor. Prace te rozpoczęte już przed ostatnią wojną pozwoliły wykryć szereg interesujących produktów. Niektóre z nich będą omówione poniżej.

A — Materiały, będące ulepszeniem znanych już surowców

1. Stosowanej powszechnie jako napelniaacz nieaktywny kredzie można nadać pewne własności aktywne, jak np. zwiększanie wytrzymałości i wzdierności. Osiąga się przy tym i inne korzyści — zmniejszenie trwałego wydłużenia, zwiększenie plastyczności surowych mieszanek¹⁾. Aktywowanie następuje przez powleczenie cząstek kredy wysokocząsteczkowymi kwasami tłuszczowymi²⁾, np. kwasem stearynowym, przy czym nadają się do aktywowania wyłącznie kredy strącane³⁾ o dużym stopniu rozdrobnienia. Nazwy handlowe niektórych kred z pokryciem organicznym — Calcene, Kalite, Hakuenka; bez pokrycia (też nieco aktywnych) — Alcabar, Witcarb. Ciężar właściwy tych ostatnich wynosi ok. 2,7, pH ok. 11,6, wielkości cząstek ok. 50 m μ .

2. Własności aktywne tlenku cynku można powiększyć, stosując specjalne metody otrzy-

mywania, np. wytrącanie w odpowiedni sposób z roztworu ciarczynu cynku⁴⁾, lub prażenie węglanu cynku⁵⁾. Otrzymywany w ten ostatni sposób produkt daje wytrzymałość do 250 kg/cm² i jest również bardzo silnym aktywatorem wulkanizacji (do tego celu wystarczy użyć 1% na kauczuk).

3. Znane są na rynku pod różnymi nazwami aktywne glinokrzemiany uwodnione o ciężarze właściwym 2,5—2,6⁶⁾. Należy tu np. Witco Clay o cząsteczkach wielkości 50—270 m μ , niemiecki As i in. Popularny w USA Dixie Clay jest to kaolin mielony w temperaturze 300°, z którego następnie odsiano mikę, zaś Catalpo jest glinokrzemianem, na cząstkach którego osadzony jest tlenek glinu. Działanie ich zależy od rodzaju kauczuku; np. kauczuk naturalny sztywnieje w wypadku ich użycia, podczas gdy w kauczuku butylowym wywołują dużą wydłużalność.

4. W 1949 r. pojawił się na rynku francuskim produkt pod nazwą Frantex B który był udoskonalonym znanym już od paru lat Frantexem A^{7,8,9)}.

Oba te produkty są już dość szeroko stosowane przez francuski przemysł gumowy. Pod względem chemicznym Frantex jest odmianą kaolinu, gdyż posiada skład: 45% SiO₂, 38% Al₂O₃, 14,5% wody związanej, 0,8% Fe₂O₃, 1,45% CaO, 0,35% K₂O; zawartość miedzi i manganu jest minimalna. Otrzymywany zostaje przez fizyczne i chemiczne traktowanie kryptokrystalicznych glinokrzemianów (glinki haloizytowej, występującej we Francji), posiada wygląd jasnoszarego, bardzo lekkiego proszku o ciężarze właściwym 2,35, ciężarze nasypowym ok. 1000 g/l, pH ok. 8, zawartość wilgoci 2,5—3%; zawiera przytem niewielką ilość zaadsorbowanych substancji organicznych. Posiada cząstki podobnej wielkości, kształtu i struktury co aktywne sadze piecowe typu HMF; średnica cząstek zmierzona mikroskopem elektronowym wynosi ok. 100 m μ .

Zawarte w nim substancje organiczne są to zapewne kwasy humusowe, występujące w niektórych glinkach kryptokrystalicznych i polepszające ich dyspersję w kauczuku¹⁰⁾.

Wg danych literatury Frantex nadaje mieszankom własności tego samego rzędu co średnio i półaktywne sadze piecowe typu HMF i SRF, a niewiele gorsze od własności nadawanych przez wysooktywne sadze typu MPC, HAF i VFF. Frantex byłby pod tym względem najważniejszym z białych wypełniaczy aktywnych pochodzenia mineralnego. W serii prób opartych na kauczuku naturalnym, Frantex dał wytrzymałość wzdierność prawie takie same, jak sadza typu MPC, tę samą twardość, nieco mniejszą wydłużalność i ścieralność; jednak wytrzymałość i ścieralność były lepsze wyraźnie, niż otrzymane przy pomocy sadz HMF i SRF. Największe wzmocnienie otrzymano przy zawartości 50 cz. Frantexu na 100 cz. kauczuku, a mianowicie wytrzymałość około 320

kg/cm², wydłużalność 575%, wdzierność (niemiecka norma) — 12 kg/cm. Również z GRS otrzymuje się dobre wyniki — przy 100 cz. wag. na kauczuk wytrzymałość wynosi 176 kg/cm² a wydłużalność 575%.

Prócz koloru posiada Frantex w porównaniu z sadzami szereg innych zalet. Mieszanki z Frantexem poddane wielokrotnym odkształceniom wywiązują mniej ciepła niż mieszanki sadzowe, posiadają większą elastyczność, są bardziej odporne na starzenie, są o wiele lepszymi izolatorami, czas wulkanizacji ich jest krótszy (alkaliczny odczyn!) i łatwiej ulegają przeróbce (np. wytłaczaniu) wskutek dużej plastyczności i lepkości. Do zalet Frantexu należy również możliwość stosowania go w bardzo dużych dawkach, przy czym otrzymane mieszanki są jeszcze zupełnie plastyczne, łatwe w przerobie i posiadają bardzo dobre własności. Np. przy 200 cz. wag. Frantexu na 100 cz. kauczuku naturalnego osiąga się wytrzymałość 200 kg/cm² i wydłużalność 250%, przy tym bardzo dużą twardość. Wadą Frantexu jest nadawanie mieszankom pewnej skłonności do podwulkanizowania oraz złe wyniki w wypadku stosowania wraz z nim samych tylko przyspieszaczy zasadowych.

Przeróbka Frantexu nie wymaga żadnego specjalnego postępowania. Najlepsze rozprowadzenie uzyskuje się przy pracy na mieszarce zamkniętej w wyższej temperaturze, dodając Frantex przed innymi składnikami. Użycie pewnej ilości zmiękczaczy jest konieczne dla otrzymania dobrych własności. Stosuje się te same zmiękczacze co dla sadzy. Bardzo dobre wyniki otrzymuje się już z 2 części smoły drzewnej. Duże ilości zmiękczaczy stosunkowo mało obniżają własności gotowego produktu. Jak wynika z powyższych danych można by zastąpić Frantexem całkowicie średnio i półaktywne sadze piecowe (HMF, SRF), a częściowo lub całkowicie wysokoaktywne sadze piecowe i kanałowe (EPC, MPC, VFF, HAF). Cena Frantexu jest niższa od ceny sadzy, nawet licząc objętościowo. Użycie Frantexu pozwala przy tym na zmniejszenie dawki przyspieszaczy i antyutleniaczy — najdroższych składników mieszanek. Proponowane zastosowania Frantexu: taśmy transporterowe, pasy pędne, węże, uszczelki, artykuły formowe i techniczne, artykuły odporne chemicznie (np. dla przemysłu spożywczego), rękawice, czepki kąpielowe, opony samochodowe o bocznej warstwie gumy białego koloru, opony traktorowe i samolotowe, obuwie — zwłaszcza zelówki i obcasy jasnej barwy i wysokiej jakości (do zalet ich należy m. in. to, że nie brudzą podłóg), namiastki skóry podeszwowej, izolacje w kablach elektrycznych i różne artykuły białe czy kolorowe.

5. Mniejsze znaczenie mają pozostałe surowce, np. węglan cynku, siarczek cynku, węglan cynkowo - magnezowy (dający przeświecające wulkanizaty nawet przy 20% wypełnie-

nia), Dicalite, (otrzymany z ziemi krzemkowej) i inne⁴⁾.

B — Materiały uprzednio nieznanne

a) nieorganiczne

1. Uwodniony krzemian wapnia, otrzymany przez strącenie z roztworu. Nazwy handlowe — Silene, Calsil, Tufknit^{3,4,9)}. Stosowany jest w Niemczech, Anglii i USA. Posiada ciężar właściwy ok. 2,1, cząsteczki o wielkości 200 — 300 m μ . W kauczuku naturalnym daje dużą wytrzymałość i wdzierność oraz dobrą elastyczność, zwłaszcza w połączeniu z żywicą kumaronową. W kauczuku butylowym zwiększa twardość i wdzierność, mniej natomiast wpływa na wytrzymałość. Pod względem aktywności zajmuje stanowisko pośrednie między węglanem magnezu a sadzą aktywną.

2. Uwodniony tlenek glinu (Tonerdegel, Teg)^{3,11)}. Stosowany przez Niemców podczas ostatniej wojny jako napełniacz aktywny do buni S, gdzie daje dobrą wytrzymałość, ale mierną elastyczność. Otrzymywany był z glinki np. przez działanie SO₂, hydrolizę i następane prażenie. Produkcja jego jest dość trudna. Dobre wyniki jakie daje zastosowanie tlenku glinu w bunie S i GRS można wyjaśnić możliwością dobrego ich wymieszania, natomiast dobre rozprowadzenie tlenku glinu w kauczuku naturalnym jest związane z zawartością w nim wilgoci. „Teg“ zawiera 40 — 55% Al₂O₃, 8 — 14% SiO₂, 1 — 4% zanieczyszczeń i jest bardzo higroskopijny. Wg badań angielskich²⁾ tlenek glinu nadaje mieszankom następujące własności w porównaniu z koloidalnym kaolinem: dużą twardość, mały moduł, nieco lepszą odporność na ścieranie i dużo lepszą wdzierność, niższe trwałe wydłużenie. Własności wzmacniające okazały się nieco gorsze niż dla sadz piecowych półaktywnych (SRF).

3. Kombinacja minerału zwanego przez Niemców „kredą krzemionkową“ (Kieselkreide), zawierającego 80% SiO₂ i 12% Al₂O₃, z „Tegiem“ posiada dobre własności aktywne¹²⁾.

4. Koloidalna krzemionka. Dawniejsze typy — Neosyl (wytracony kwas krzemowy o cząsteczkach wielkości ok. 5 m μ), Santogel (wysuszony żel kwasu krzemowego o cząsteczkach wielkości ok. 200 m μ ³⁾). Podczas ostatniej wojny Niemcy opracowali produkt o bardzo dobrych własnościach, zwany „Aerosilem“ („biała sadza“). Aerosil otrzymywany był w sposób analogiczny do prawdziwych sadz aktywnych przez spalenie gazowego surowca SiF₄. Posiadał cząsteczki o wielkości około 30 m μ zawierające — analogicznie do sadzy — łańcuchy z atomów krzemu. Wpływa to na duże polepszenie wdzierności, co jest cechą tego produktu. Aerosil nadawał mieszankom wytrzymałość niewiele mniejszą niż sadza aktywna, elastyczność — większą, odporność na ście-

ranie — nieco mniejszą. Stosowany był prze-
ważnie w bunie S.

Odpowiedni produkt amerykański nosi na-
zwę Hi—Sil i znajduje się na rynku od 1949 r.
3,6,13,14). Jest to strącana uwodniona krze-
mionka o ciężarze właściwym 1,95, cząstecz-
kach wielkości ok. 25 m μ , a więc tego rzędu,
co u sadz wysokoaktywnych kanałowych typu
EPC. Nadaje kauczukom naturalnym i GRS
dużą wytrzymałość. W „zimnym“ GRS*), za-
wierającym 30 cz. obj. Hi—Silu otrzymuje się
230 kg/cm² wytrzymałości i 600 — 700% wy-
dłużalności, powiększa się również odporność
na ścieranie i — bardzo znacznie — wdzier-
ność, zachowuje się dobra elastyczność.

W porównaniu z wysokoaktywną sadzą pie-
cową typu HAF, Hi—Sil daje moduł i wdzier-
ność mniejsze, wydłużalność — większą, wy-
trzymałość — prawie tę samą, twardość — nie-
co większą, nagromadzanie się ciepła podczas
odkształceń oraz stałe odkształcenie przy ści-
skaniu — o wiele mniejsze, odporność na pę-
kanie przy zginaniu — większą, odporność na
podwulkanizowanie — mniejszą, absorbcję
wody — większą, odporność na starzenie —
mniejszą, odporność na ścieranie — dobrą. Po-
wyższe porównanie dotyczy „zimnego“ GRS.
Hi—Sil jest lepszy prawie pod każdym wzglę-
dem (wyjątek stanowi tu elastyczność) od
krzemianu wapnia, zwłaszcza w zastosowaniu
do GRS. Dobre wyniki daje też w perbunanie
neoprenie i żywicach poliwinilowych.

Wadą wszystkich aktywnych krzemionek
jest silnie opóźniający wpływ na wulkaniza-
cję, co wymaga oprócz zwiększonej ilości
przyśpieszaczy jeszcze dodatku specjalnych
aktywatorów, np. trójetanolaminy lub glikolu
etylenowego. Proponowane też było m. in.
usunięcie tej wady przez osadzenie substancji
zasadowych na powierzchni cząstek krze-
mionki, przygotowanej przez spalenie¹⁵⁾.
Otrzymywanie dobrych własności fizycznych
nie jest też możliwe bez dodatku żywicy kuma-
ronowej.

W stosunku do kauczuku SK aktywna krze-
mionka wywiera nie tylko działanie wzmac-
niająca, ale również polepsza przerób, np. ka-
landrowanie i wytłaczanie i to już w ilości
3 — 5 cz. wag. na kauczuk; dla wzmocnienia
stosuje się 60 — 80 cz. wag¹⁶⁾.

Należy tu wspomnieć o pionierskich, prowa-
dzonych jeszcze przed 1939 r., pracach uczo-
nych radzieckich w tej dziedzinie^{4, 16)}. Bardzo
dobre produkty otrzymywano w ZSRR bądź
przez działanie CO₂ albo NaHCO₃ na szkło
wodne, bądź przez rozkład wodą i amoniakiem
czerofluorku krzemu powstałego jako produkt
uboczny przy produkcji superfosfatu.

Wykonywane były również próby stosowa-
nia krzemionki w formie dyspersji w wodzie,
co powiększa wytrzymałość, odporność na ści-

ranie i starzenie dla kauczuków naturalnych i
syntetycznych¹⁷⁾.

b) organiczne

1. Lignina^{2,3,6)}. Pierwsze próby zastosowania
ligniny jako napełniacza do gumy datuje się
od okresu ostatniej wojny, aczkolwiek lig-
nina znana już była od roku 1838 i zagadnie-
nie znalezienia dla niej zastosowania już od
dawna interesowało techników. Zapasy ligniny
w przyrodzie i roczny jej przyrost są olbrzy-
mie, a także otrzymywana jest na wielką ska-
łę przemysłową jako produkt uboczny przy
produkcji mas celulozowych. Mimo to dotąd
nie znalazła szerszego zastosowania.

W r. 1929 pojawił się pierwszy patent o za-
stosowaniu ligniny do lateksu, a dopiero w ro-
ku 1940 użyto po raz pierwszy ligninę jako na-
pełniacz do uszchelek neoprenowych stosowa-
nych w czołgach w temperaturze do 170°. Przeszkodę dla szerszego zastosowania ligniny
stanowił długo fakt, iż lignina w mieszana na
sucho jak inne napełniacze do kauczuku daje
mierne wyniki z powodu łatwego skawalanía
i trudnego rozprowadzania. Jeżeli jednak roz-
twór ligniny w alkaliach (NH₃, NaOH) wymie-
szać z lateksem i następnie poddać wspólnej
koagulacji¹⁸⁾ otrzymuje się produkt pla-
styczny (uplastycznia się łatwiej niż czysty ka-
uczuk), lekki, o wytrzymałości po wulkaniza-
cji (w GRS) równej tej, jaką dają wysoko-
aktywne sadze kanałowe i większej wydłużal-
ności. Lignina (nazwa handlowa — Indulina)
jest brunatnym, bezpostaciowym proszkiem,
bardzo lekkim — ciężar właściwy 1,3, o
współczynniku załamania 1,61, wielkości czą-
steczek 5 — 10 m μ , nierozpuszczalnym w wo-
dzie i kwasach ale rozpuszczalnym w mocnych
zasadach. Zamiast roztworu gotowej ligniny
można stosować ług odpadkowy otrzymywany
przy alkalicznej metodzie roztwarzania drewna.
Jeszcze lepsze wyniki otrzymuje się po
utlenieniu ligniny przepuszczaniem powietrza
przez jej roztwór alkaliczny. Dobre wyniki da-
je wtedy nawet lignina osikowa, podczas gdy
początkowo uważano, iż konieczna jest ligni-
na ze świerku. Można również dodawać roz-
twór ligniny na walcach do stałego kauczuku
i następnie suszyć. Poza nadawaniem wyrobom
dużej wytrzymałości i wydłużalności głównymi
zaletami stosowania ligniny są: powodowa-
nie doskonałej odporności na starzenie lignina
zawiera wolne grupy fénolowe, jest więc an-
tyutleniaczem), niskiego ciężaru właściwego i
dobrych własności nawet przy dużym wypeł-
nieniu. Wdzierność i ścieralność natomiast nie
dorównywiają dotąd otrzymywanym przy sto-
sowaniu sadz aktywnych. Lignina podobnie
jak kauczuk naturalny Smoked Sheets nadaje
gumie kolor brązowy, który łatwo jest rozjaś-
nić tiałymi pigmentami.

Wpływ wzmacniający ligniny uzależniony
jest od rodzaju kauczuku¹⁹⁾.

Wulkanizaty perbunanu zawierające 50 cz.
wag. ligniny mają wytrzymałość o 10,5

*) Tak nazywana jest odmiana GRS, otrzymywana
przez polimeryzację w niskiej temperaturze.

kg/cm² większą niż z zawartością tej samej objętości sadzy EPC, a przy zawartości 100 cz. wag. ligniny — wytrzymałość przewyższa o 56 kg/cm² wartość uzyskaną przez użycie wysokoaktywnej sadzy EPC. W tym ostatnim wypadku dane wytrzymałościowe wynoszą: wytrzymałość 225 kg/cm², moduł (300%) — 49 — 63 kg/cm², wydłużalność 600 — 700%, twardość 75 — 90° Sh, wdzierność 35 — 70 kg/cm. Neopren daje najlepsze własności przy wypełnieniu 50 częściami wagonowymi ligniny. Wytrzymałość wynosi wtedy 169 kg/cm², moduł (300%) — 77 kg/cm², twardość 96° Sh, wydłużalność 200%, wdzierność ok. 30 kg/cm. Dla neoprenu i przy 50 i przy 100 częściach ligniny wytrzymałość jest mniejsza, niż osiągnięta za pomocą sadz, ale większa niż dla wypełniaczy nieorganicznych. Kauczuk naturalny przy obu podanych wyżej stopniach wypełnienia ligniną daje wytrzymałości większe, niż dla wszystkich znanych sadz użytych w tej samej objętości. Przy 50 cz. wag. wytrzymałość wynosi 281 kg/cm², moduł (300%) — 77 kg/cm², wydłużalność 700%, twardość 70° Sh, wdzierność ok. 55 kg/cm. Przy 100 cz. wag. wytrzymałość wynosi 183 kg/cm², twardość 90° Sh, wdzierność ponad 90 kg/cm.

O możliwościach zastosowania ligniny trudno powiedzieć coś bliższego, niewątpliwie materiał ten ma wielkie widoki na przyszłość, większe chyba od pozostałych „białych sadz” i to zarówno ze względu na własności jak na tanie i pospolite surowce wyjściowe. Całkowite opanowanie techniki przerobu ligniny nastęrczy jeszcze niewątpliwie wiele trudności. Warto zaznaczyć, że już od dłuższego czasu lignina znalazła zastosowanie jako napełniacz do mas plastycznych, np. bakelitów.

2. Żywice sztuczne. Wg badań uczonych francuskich^{20, 21)} można osiągnąć wzmocnienie kauczuku przez dodanie do termouczulonego trypsyną lateksu częściowo skondensowanych sztucznych żywic i następną koagulację. Osiąga się przez to powiększenie wytrzymałości, twardości, modułu, odporności na ścieranie i wdzierności. Wypróbowano wiele żywic, przy czym najlepsze wyniki dały żywice rezorcynowo - formaldehydowe (wytrzymałość do 527 kg/cm², wydłużalność 700%, wdzierność ok. 170 kg/cm).

3. Elastomery wzmacniające. W przemyśle zagranicznym szeroko stosowane są różnego typu sztuczne masy polimeryzacyjne, które odgrywają w mieszankach gumowych zarówno rolę kauczuku jak i wypełniacza aktywnego. Najpospolitsze są tzw. żywice wysokostyrenowe²²⁾, tj. kopolimery butadienu i styrenu z przewagą styrenu. Posiadają one następujące zalety: jasny kolor, niski ciężar właściwy, polepszają przerób mieszanki, jej wytrzymałość, twardość, wdzierność, moduł, odporność na powstawanie rys przy zginaniu, na ścieranie i starzenie. Największe zastosowanie posiadają do wyrobu obuwia, zelówek, obcasów, płyt

podeszwoowych, płyt podłogowych, ebonitu itd., przy czym podeszwy z dotakiem takich żywic zużywają się o wiele wolniej od produkowanych dotąd przez przemysł gumowy droższych. Zwłaszcza korzystne okazuje się użycie takich żywic w mieszankach, opartych na kauczukach syntetycznych, gdyż umożliwia to produkcję np. wysokogatunkowych zelówek jasnego koloru nie zawierających zupełnie kauczuków naturalnych. Żywice te znajdują się na rynkach zagranicznych od ok. 5 lat. Prekursorem tych żywic jest niemiecka buna SS posiadająca jednak bardziej kauczuko — podobne własności. Przemysł niemiecki stosował podczas wojny do wielu wyrobów kombinacje tego typu buni z naturalnym kauczukiem.

Współczesna technika przemysłu gumowego korzysta coraz bardziej z białych napełniaczy aktywnych. Na podstawowe korzyści wpływające z ich zastosowania — polepszenie warunków pracy robotnika, podwyższenie jakości wyrobów, możliwość oszczędzenia kauczuku, możliwość rozszerzenia stosowności kauczuków syntetycznych, rozszerzenie asortymentu produkcji — nie może pozostać obojętny również polski przemysł gumowy. W dobie obecnej, gdy niemal każdy dzień przynosi wiadomości o uruchomieniu przez nasz przemysł jakiejś nowej produkcji, należy pomyśleć również o unowocześnieniu receptury mieszanek gumowych przez rozpoczęcie produkcji i zastosowanie szeregu nieprodukowanych dotąd w kraju chemikali, wśród których białe napełniacze aktywne winny zająć jedno z pierwszych miejsc. Pozwoli to nie tylko na podniesienie poziomu technicznego naszego przemysłu gumowego, ale zapewni również korzyści gospodarcze w postaci lepszego wykorzystania krajowych źródeł surowców oraz zużycia bezużytecznych dotąd produktów odpadkowych innych przemysłów. Materiały wyjściowe do produkcji wszystkich niemal omówionych wyżej materiałów znajdują się u nas w obfitości. Rozstrzygnięciem zagadnienia, które z wypróbowanych zagranicą napełniaczy mają być u nas produkowane, winny zająć się instytuty badawcze w porozumieniu z odpowiednimi katedrami wyższych uczelni i z przemysłem gumowym. Sprawdzenie podawanych przez prasę zagraniczną wyników i opracowanie najlepszych w naszych warunkach metod produkcji winny być jak najprędzej umieszczone w planie prac instytutów naukowo - badawczych, aby odrobić zaległości, jakie ma na tym polu nasz przemysł chemiczny.

Zdaniem autora uwzględniona winna być przede wszystkim lignina, gdyż ogromne jej ilości są wciąż jeszcze uciążliwym odpadkiem przemysłu celulozowego, a jej zastosowanie dałoby największe oszczędności w surowcach (niski ciężar właściwy). Przy opracowaniu metody produkcji krajowego kauczuku syntetycznego należałoby jednocześnie uwzględnić możliwości produkcji „batch’ów” z ligniną, otrzy-

manych przez wspólną koagulację roztworu ligniny i lateksu. Niemniej korzystne, a bodaj łatwiejsze do zrealizowania, byłoby uruchomienie produkcji aktywnej krzemionki z fluororku krzemu, stanowiącego mało dotąd wykorzystany produkt uboczny przy produkcji superfosfatu (sprawę tę poruszał już w prasie krajowej inż. H. Sikora²³), lub ze szkła wodnego. W oparciu o krajowe pokłady magnezytu można uruchomić produkcję importowanego dotąd węglanu magnezu, a w oparciu o przemysł cynkowy — produkcję specjalnego tlenku cynku dla przemysłu gumowego, co pozwoliłoby znacznie zmniejszyć zużycie tego deficytowego surowca. Należałoby również sprawdzić, czy znajdujący się na Dolnym Śląsku kaolin nie dałby po odpowiednim traktowaniu wysokowartościowego surowca dla przemysłu gumowego i mógłby zastąpić importowany dotąd kaolin zagraniczny. Wreszcie — przy opracowaniu produkcji krajowych kauczuków typu buni S — należałoby dodatkowo opracować bardzo podobną produkcję żywic wysokostyrenowych, opartą na tych samych surowcach.

Należy podkreślić, że praca niniejsza nie jest bynajmniej wyczerpującym, monograficznym ujęciem bardzo obszernego tematu. Niektóre cenne produkty mogły być pominięte. Autorowi chodziło przede wszystkim o zwrócenie uwagi chemików i gumowców na doniosłość poruszonego zagadnienia.

Literatura

1. Rev. Gén. Caout., 25,109 D, (1948)
2. Rubber Age & Synth., 31,184,(1950)
3. Gummi u. Asbest, 3,304, (1950)
4. Miszustin, Kauczuk i rezina, 21, (1941), Nr 4
5. L. Graffe, Rev. Gén. Caout., 25,448, (1948)
6. A. J. P., Rubber Age & Synth., 31,217, (1950)
7. S. Augustin, Rev. Gén. Caout., 25,85, (1948)
8. R. Gauthier, Rev. Gén. Caout., 26,798, (1949) i 27,35, (1950)
9. P. Schidrowitz, India Rubber Journ. 117,539, (1949)
10. Rev. Gén. Caout., 27,176, (1950)
11. H. Barron, Modern Synthetic Rubbers, 257, (1949)
12. P. Kluckow, Kautsch. u. Gummi, 3,13, (1950)
13. E. M. Allen, F. W. Gage, R. F. Wolf, India Rubber World, 120,577, (1949) i 121,669, (1950)
14. E. M. Allen, F. W. Gage, R. F. Wolf, Rubber Age, 65,297, (1949)
15. B. P. 647311
16. G. I. Głazunow, Obszczaja Tiechnologia Reziny, 96, (1949)
17. Rev. Gén. Caout., 25,124 D, (1948)
18. B. F. 946977, (1949)
19. J. J. Keilen, W. K. Dougherty, W. K. Cook, India Rubber Journ., 120,996, (1951)
20. J. Le Bras, I. Piccini, India Rubber Journ., 120,789, (1951)
21. R. Thiollet, Rev. Gén. Caout., 26,370, (1949)
22. J. D. Janni, L. O. Hess, W. C. Mast, India Rubber Journ., 120,790, (1951)
23. H. Sikora, Chemik, 4,110, (1951)

Syntetyczne środki piorące

B. Planeta

Podano przegląd syntetycznych detergentów dla pralnictwa przemysłowego z uwzględnieniem oszczędności w surowcach tłuszczowych i włókienniczych.

Общий обзор синтетических моющих веществ для заводской стирки с учетом экономии жирового и текстильного сырья.

A survey of synthetic detergents for industrial laundries is given with consideration of economy in fats and textil raw materials.

Jednym z poważniejszych konsumentów tłuszczów do celów technicznych jest przemysł mydlarski, o czym świadczy wielkość przedwojennej produkcji mydła oceniana na około 6 milionów ton rocznie.

Wzrastający stale niedobór tłuszczów, występujący szczególnie ostro w okresie wojennym, stał się powodem gwałtownego wzrostu produkcji syntetycznych środków piorących zastępujących mydło.

Światowa produkcja tych artykułów, wykazując stały wzrost, doszła w 1949 roku do około 350 tysięcy ton aktywnej substancji, co odpowiada około milionowi ton gotowych produktów.

Ponieważ klimat umiarkowany nie zapewnia przychylnych warunków produkcji surowców

tłuszczowych, zagadnienie rozwoju syntetycznych detergentów pozwalających na zmniejszenie produkcji mydła jest dla krajów o tym klimacie szczególnie aktualne.

Próby zastąpienia mydła syntetycznymi środkami piorącymi z okresu I wojny światowej pozostawiły u nas uprzedzenie, że tylko mydło jest pełnowartościowym środkiem piorącym.

W ostatnich 20 latach dokonano jednak znacznego postępu w zakresie syntezy nowych wartościowych środków piorących, jak również i w badaniach naukowych wyjaśniających procesy prania.

Środki syntetyczne odznaczają się dużą zdolnością zwilżania, działają w stężeniu niższym niż mydło, piorą dobrze również w środowisku obojętnym, są niewrażliwe na twardą wodę.

Wadami ich są: zbyt silne działanie odtłuszczające oraz mała zdolność unoszenia brudu i znaczna higroskopijność u niektórych z nich.

Mydła piorą dopiero przy stężeniach większych, są nieodporne na kwasy i twardość wody, ale nie odtłuszczają całkowicie i dzięki wybitnej koloidalnej własności roztworu posiadają dobrą zdolność usuwania brudu.

Możliwość całkowitego zastąpienia mydła przy praniu bielizny środkami syntetycznymi nie ulega już dzisiaj żadnej wątpliwości, z następującymi jednak zastrzeżeniami:

1. syntetyczny detergent będzie odpowiedniej jakości,
2. pranie będzie wykonywane w maszynach pralniczych,
3. zostaną wprowadzone opracowane naukowo metody obejmujące całokształt zagadnień pralniczych.

RODZAJE DETERGENTÓW

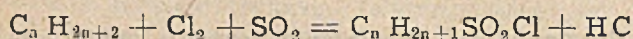
Wybór odpowiedniego detergenta nie jest sprawą prostą. Trzeba uwzględnić zarówno problemy surowcowe, jak i trudności procesów technologicznych. Detergenty wysokiej jakości są przeważnie kosztowne w produkcji.

Często stosuje się nie detergenty proste lecz ich odpowiednie mieszanki, w których słabo rozwinięte pewne własności jednego detergenta są uzupełniane własnościami innego.

Z wielkiej liczby syntetycznych detergentów można wyodrębnić następujące zasadnicze grupy:

A. *Mersclany* — sole sodowe kwasów alkylosulfonowych otrzymywane przez zmydlenie mersoli ługiem sodowym.

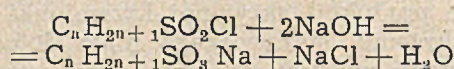
Produkcja mersoli rozpoczęta w Niemczech w początkach II wojny światowej była oparta na tzw. Kogazynie, węglowodorach parafinowych normalnych (C₁₂ — C₁₈ o temp. wrzenia 230 — 320°) pochodzących z syntezy Fischer-Tropscha. Kogazyna poddana działaniu Cl₂ i SO₂ zmieszanych w odpowiednim stosunku w podwyższonej temperaturze i w świetle ultrafioletowym daje sulfochlorok alkylowy.



Proces ten nie może być doprowadzony do końca, ponieważ tworzą się mniej wartościowe związki dwu i polisulfochlorowe. Produkowane 3 gatunki mersoli posiadały następujący skład:

	monosulfochloroków	dwu i polisulfochloroków	węglowodorów
Mersol D	55 — 60%	20 — 30%	15 — 20%
Mersol H	45	5	50
Mersol 30	30	—	70

Podczas zmydlenia mersolu ługiem otrzymujemy sól kwasu alkylosiarkowego i chlorek sodowy:



Nieprzereagowany węglowodór wydziela się na powierzchni roztworu mersolanu i chlorku sodowego.

Mersolany nie są detergentami wysokiej jakości. Gatunki zawierające mało dwu i polipochodnych, tj. mersol H i mersol 30 są lepsze niż mersol D, który wykazuje słabe własności koloidalne i posiada przez to niedostateczną zdolność unoszenia brudu.

Stosowanie dodatku tylozy do proszków piorących opartych na mersolanach usuwa wyżej wymienioną wadę. Należałoby zastanowić się jednak czy w naszych warunkach byłoby celowe stosowanie tylozy pociągające za sobą znaczne zużycie celulozy.

Zaletą mersolanów jest stosunkowo łatwa ich produkcja. Należy się spodziewać, że w mieszance z detergentem o dobrze rozwiniętych własnościach koloidalnych, mogą one dać środek piorący zadawalającej jakości.

B. Sulfoniany alkyloarylowe

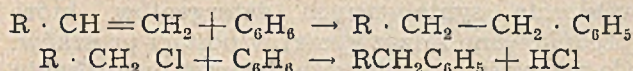
Sole kwasów alkyloarylosulfonowych stanowią około połowy całej produkcji syntetycznych detergentów. Pierwszymi środkami tego typu były Nekale, których produkcja została uruchomiona w Niemczech w roku 1917. Najbardziej znany Nekal B, jest solą sodową kwasu butylonaftalenosulfonowego. Reakcję otrzymywania prowadzi się w dwóch fazach: w pierwszej alkyluje się naftalen butanolem w obecności kwasu siarkowego, w drugiej przed wyodrębnieniem otrzymanego produktu sulfonuje się go przy pomocy oleum. Kwasy sulfonowe oddzielone przez odstanie od nadmiaru kwasu siarkowego zobojętnia się ługiem sodowym. Produkt posiada bardzo dobre własności zwilżające, natomiast własności koloidalne jego roztworów są bardzo słabo wyrażone, wobec czego nie znalazł on zastosowania jako środek piorący.

Znacznie lepsze własności koloidalne wykazują alkyloarylosulfoniany posiadające w cząsteczce węglowodór alifatyczny o dłuższym łańcuchu od C₁₂ do C₁₈. Węglowodorem aromatycznym może być benzen i jego homologi lub węglowodory wielopierścieniowe. Najbardziej znanym przedstawicielem tego rodzaju jest sól sodowa kwasu dodecylobenzenosulfonowego.

Ten bardzo rozpowszechniony produkt otrzymuje się przez sulfonowanie i następne zobojętnienie dodecylobenzenu. Węglowodór ten był produkowany podczas wojny w dużych ilościach jako przeciwstukowy dodatek do benzyny.

Do produkcji alkyloarylosulfonianów potrzebne są odpowiednie węglowodory. Na uwa-

gę zasługują 2 metody alkylowania, w których mamy następujący przebieg reakcji:



gdzie R oznacza rodnik alifatyczny.

W metodzie I surowcami są węglowodory aromatyczne i olefiny, otrzymywane z parafiny przez krakowanie. Można również otrzymać potrzebne olefiny przez polimeryzację propylenu wobec kwasu fosforowego w temperaturze 150—200° i przy ciśnieniu 25 atm.

Metoda II opiera się na chlorkach alkylowych, które otrzymuje się łatwo przez chlorowanie odpowiednich węglowodorów parafinowych stosując jako katalizator jod i prowadząc reakcję tak, aby wprowadzić cząsteczkę chloru na cząsteczkę węglowodoru.

Obie metody wymagają stosowania chlorku glinu jako katalizatora.

Produkt alkylowania oczyszcza się przez destylację i sulfonuje w zwykły sposób.

Detergenty tego typu są odporne na twardą wodę i kwaśne środowisko, posiadają dużą zdolność zwilżającą i chociaż własności koloidalne są w nich słabsze niż w mydlach, to jednak nadają się jako środki do prania.

C. Sulfoniany drugorzędowych alkoholi

Przedstawicielem detergentów tego rodzaju jest Teepol f-my Shell. Środki tego typu zdobyły sobie opinię najlepszych detergentów. Obok wszystkich zalet posiadanych przez syntetyki odznaczają się one podobnie jak mydło silnie wyrażonymi własnościami koloidalnymi, co ma w procesie prania zasadnicze znaczenie.

Brak jest niestety bliższych wiadomości o produkcji tych środków. Wiadomo tylko, że oparte są one na nienasyconych węglowodorach pochodzących z ropy naftowej, z których przez dokładną destylację wydzielana jest właściwa frakcja. Nieznane jest również położenie grupy sulfonowej, przypuszczalnie znajduje się ona przy węglu 2. Przeciętny ciężar cząsteczkowy węglowodorów odpowiada łańcuchowi o 13 atomach węgla.

D. Sulfonowane alkohole tłuszczowe

Działaniem czynników sulfonujących na alkohole tłuszczowe otrzymujemy estry kwasu siarkowego, typu RCH_2OSO_3H , które po zobojętnieniu są używane jako środki piorące. W przypadku alkoholi nienasyconych, mogą się tworzyć również kwasy alkylosulfonowe typu $R-CH_2SO_3H$ (gdzie siarka jest bezpośrednio związana z atomem węgla).

Detergenty tego rodzaju ukazały się ok. roku 1930 w Niemczech, pod różnymi nazwami, jak Gardinol, Sekuron, Fewa i były stosowane do prania zamiast mydła.

Zapewniało to oszczędniejsze zużycie tłuszczu niż produkcja mydła, a dodatkową oszczędność uzyskiwano przez uniknięcie strat substancji piorącej wywołanych twardością wody.

Sulfoniany alkoholi tłuszczowych są ważnym środkiem pomocniczym w przemyśle włókienniczym. Odpowiednie są również do prania domowego wełny i innych delikatnych włókien.

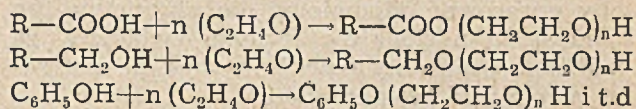
Cena ich jest jednak stosunkowo wysoka.

Metody otrzymywania alkoholi tłuszczowych polegają na redukcji naturalnych lub syntetycznych kwasów tłuszczowych (w postaci estrów) sodem, lub też na bezpośredniej redukcji kwasów wodorem, przy użyciu odpowiedniego katalizatora. Ostatnia metoda jest bardziej nowoczesna i pozwala uniknąć niebezpiecznego operowania sodem metalicznym.

Nadmienić jeszcze należy, że alkohole pochodzące z oxo syntezy nie są odpowiednim materiałem do otrzymywania środków piorących, z powodu znacznej zawartości łańcuchów rozgałęzionych.

E. Niejonowe środki piorące na bazie tlenku etylenu

Otrzymuje się je przez kondensację kwasów, alkoholi tłuszczowych, fenolów, amin, węglowodorów nienasyconych z tlenkiem etylenu w myśl równań:



Szereg produktów tego typu pod nazwami Leonilów, Igepali wprowadził przemysł niemiecki jako środki do prania, szczególnie do przemysłu włókienniczego.

Środki te nadają się dobrze do prania, są całkowicie niewrażliwe na twardą wodę i pH roztworu piorącego. Długość łańcucha polietereowego można dowolnie regulować otrzymując w ten sposób produkt o pożądanych własnościach.

Najbardziej interesujące są produkty na bazie surowców nietłuszczowych, jak fenole lub olefiny. Mogą one spełniać rolę środków zastępujących mydło, należy obawiać się jednak, czy nie będą zbyt kosztowne ze względu na konieczność przyłączania znacznych ilości tlenku etylenu (10 — 20 moli).

F. Syntetyczne kwasy tłuszczowe

Synteza kwasów tłuszczowych łączy się luźno z tematem artykułu, należy jednak omówić ją łącznie, aby całość zagadnienia została należyście oświetlona.

Utlennianie parafin tlenem powietrza, wobec MnO_2 , jako katalizatora przebiega stosunkowo łatwo, jednak podobnie jak w procesie chlorosulfonowania, nie można reakcji doprowadzić do końca, ze względu na powstawanie łańcuchów rozgałęzionych. Produkt reakcji poddaje się zmydleniu, otrzymując rozwarstwiony roztwór mydła i nieprzereagowanych węglowodorów, przy czym zarówno mydło zawiera część węglowodorów, jak i węglowodory nieco mydła. Usunięcie tych zanieczyszczeń w wysokim

stopniu komplikuje proces produkcyjny i wymaga odparowania i wysuszenia mydła oraz oddestylowania z niego węglowodorów pod próżnią. Następuje jeszcze rozłożenie mydeł kwasem i destylacja wydzielonych kwasów tłuszczowych.

Z wielkiej ilości syntetycznych detergentów zostały uwzględnione najważniejsze środki oparte o podstawowe łatwo dostępne surowce.

Przeгляд ograniczył się do produktów mogących znaleźć zastosowanie w pralnictwie, z pominięciem środków pomocniczych dla przemysłu włókienniczego, chociaż niektóre z wyżej wymienionych produktów mogą być z powodzeniem używane w tym przemyśle.

Wybór najodpowiedniejszego środka piorącego zastępującego mydło nie jest sprawą prostą. Należy tu uwzględnić jakość produktu, źródła surowców oraz metody produkcji. Opracowana już w kraju metoda produkcji mersolu będzie pierwszym krokiem na drodze eliminowania tłuszczów z przemysłu mydlarskiego. Prace nad alkyloarylosulfonianami o dłuższym łańcuchu, które powinny być łatwe w produkcji, wydają się również celowe.

Niezależnie od wyżej wymienionych, należałoby opracować odpowiedni dla pralnictwa typ kondensatu z tlenkiem etylenu, zwłaszcza, że podobne środki będą produkowane na potrzeby przemysłu włókienniczego.

Te trzy zasadnicze detergenty stanowiłyby podstawę do sporządzania odpowiednich zestawów pralniczych, ponieważ nie są one stosowane w czystej postaci, a łącznie z „detergentami mineralnymi“, jak soda, boraks, metakrzemiany, polifosforany itp.

Na drodze doświadczalnej dobiera się zarówno rodzaj, jak i ilość tych składników, ustala optymalne warunki stężeń, temperatur i pH roztworów piorących. Bada się wpływ twardości wody, stopień wybielenia sztucznie zabrudzonej tkaniny, stopień poszarzenia i zawartość popiołu po wielokrotnych praniach i wreszcie osłabienie włókna po 25 i 50 praniach.

Wymaga to odpowiednich placówek badawczych wyposażonych w potrzebny sprzęt i fachowy personel.

Poważne zmniejszenie produkcji mydła na rzecz syntetycznych detergentów nie da się przeprowadzić bez szerokiego rozpowszechnienia pralnictwa maszynowego.

Przyzwyczajenie do stosowania mydła w kawałkach przy praniu domowym utrudnia wprowadzenie syntetycznych detergentów, które produkowane są zazwyczaj w postaci proszków. Co ważniejsze, syntetyczne detergenty w praniu ręcznym nie mogą dać takich wyników, jak w praniu maszynowym, gdzie są ściśle opracowane warunki stężenia, temperatury i alkaliczności roztworu piorącego.

Syntetyczne detergenty mogą odegrać pewną rolę w zastosowaniu do proszków do prania, które u nas są używane jako środek pomocniczy przy zasadniczym posługiwaniu się mydłem w kawałku.

Możliwe jest również częściowe zastąpienie kwasów tłuszczowych w mydłach twardych środkami syntetycznymi, rozwiązuje to jednak sprawę tylko połowicznie.

Pranie maszynowe to nie tylko poważna oszczędność surowców tłuszczowych. Mechanizacja tego procesu uwolniłaby wiele rąk do pracy bardziej produktywnej.

Najpoważniejszym argumentem uzasadniającym konieczność rozpowszechnienia prania maszynowego jest problem oszczędzania tkanin.

Szkodliwe działanie mydeł wapniowych osiadających na włóknie podczas zwykłego prania mydłem w wodzie twardej, względnie częściowo zmiękzonej sodą, powoduje prawie dwukrotnie większe osłabienie tkaniny, niż pranie w warunkach zapewniających nieosadzanie się mydeł wapniowych na włóknie.

Pranie maszynowe oparte o odpowiedni środek instrukcyjny, przy zastosowaniu środków piorących naukowo opracowanych uchroni przed przedwczesnym zniszczeniem ogromne ilości tkanin, co przyniesie gospodarce narodowej wielkie oszczędności.

Literatura

1. M. J. Towbin, *Piszc. Promysl.* (1948) Nr 5, 78
2. *BIOS* Nr 711, Final Rep. Item, Nos 22,31,28
3. F. Bummer, *Chem. Ing. Technik*, 22,201 (1950)
4. H. Stüpel, A. Segesser, *Soap, Perfumery, Cosmetics*, 24,558 (1951)
5. W. Niven. *The Fundamentals of Detergency*, New York, 1950.
6. Lindner, *Fette u. Seifen*, 53,213, (1951)
7. O. Uhl, *Fette u. Seifen*, 53,317 (1951)

Polskie powojenne piśmiennictwo z dziedziny chemii *)

J. Hurwic

Kierownik naukowy Redakcji Wydawnictw Chemicznych Państwowego Wydawnictwa Naukowego.

Kilkuletnia działalność wydawnicza w Polsce powojennej w dziedzinie chemii, jakkolwiek chaotyczna i nieskoordynowana, może poszczycić się dość pokaźnym dorobkiem, przynajmniej pod względem ilościowym. Składa się nań szereg polskich książek oryginalnych (nowych i wznowień) oraz mnóstwo przekładów (zwłaszcza z języka rosyjskiego). Są to podręczniki na rozmaitych poziomach, prace monograficzne oraz literatura popularno - naukowa różnych typów.

Spośród ponad 200 pozycji, z których niektóre mają dość niską wartość, można wymienić kilkanaście prac bardzo cennych, np.: Tadeusza Miłobędzkiego „Szkoła analizy jakościowej“ (wznowienie książki przedwojennej), Marcelego Struszyńskiego „Analiza ilościowa i techniczna“ (3-tomowe dzieło znacznie zmienione i rozszerzone w porównaniu z pracą przedwojenną), Witolda Tomassiego „Podstawy termodynamiki chemicznej“ (pierwszy oryginalny polski podręcznik z tej dziedziny), Wojciecha Świętosławskiego „Metody rozdzielania i oczyszczania substancji“ (monografia obejmująca głównie prace polskiej szkoły fizykochemicznej autora), Józefa Zawadzkiego „Technologia chemiczna nieorganiczna“ (przed wojną mieliśmy w tej dziedzinie tylko przestarzałe tłumaczenie podręcznika technologii chemicznej Osta).

Brak nam było dawniej literatury poświęconej szczególnie działom przemysłu chemicznego. Obecnie mamy już szereg książek z dziedziny metalurgii, koksochemii, barwnikarstwa, garbarstwa, przemysłu spożywczego, papiernictwa itd.

Korzystną nowością w naszym piśmiennictwie z dziedziny chemii są próby prac zespołowych. Pierwszą taką próbą było 10-tomowe wydawnictwo „Chemia i technika“. Jest ono wynikiem współpracy kilkudziesięciu autorów. I tom pozostawia jeszcze wiele do życzenia; następne tomy (zwłaszcza III — IX) stanowią już wartościowe pozycje. Poważnym niedociągnięciem wydawnictwa jest nierównomierność poziomu poszczególnych rozdziałów w wyniku słabeo opracowania redakcyjnego.

Zbiorowe przygotowanie podręczników zaczyna się u nas coraz bardziej rozpowszechniać. W druku jest opracowany w ten sposób pod redakcją prof. Świętosławskiego podręcznik do ćwiczeń z chemii fizycznej. W przygotowaniu znajduje się zbiorowy podręcznik preparatyki organicznej pod redakcją prof. Polackowej. Do zbiorowego opracowania podręcznika technologii ogólnej organicznej przystąpił ostatnio zespół autorów pod redakcją prof. Malinowskiego.

Działalność wydawnicza na odcinku chemii miała do niedawna charakter zupełnie żywiołowy, nieorganizowany, można powiedzieć niekiedy nawet zgoła partyzancki. Było to w znacznym stopniu przyczyną przypadkowości w doborze wydanych prac, przypadkowości w doborze autorów, tłumaczy i redaktorów. Niskie często ich kwalifikacje ujemnie odbiły się na produkcji piśmienniczej w dziedzinie chemii. W wielu np. książkach zwraca na siebie uwagę niska kultura językowa i duża liczba błędów zarówno autorskich jak i redakcyjnych. W pogoni za ilościowymi rekordami zapominano często o jakości książki.

Działalność wydawnicza w dziedzinie chemii uległa ostatnio znacznej poprawie. Obecnie książki z tej dziedziny wydają głównie dwa wydawnictwa: Państwowe Wydawnictwa Techniczne (PWT) i powstałe niedawno Państwowe Wydawnictwo Naukowe (PWN). Na podstawie zawartego porozumienia ustalono rozsądny podział kompetencji. Redakcja Wydawnictw Chemicznych PWN wydaje prace z dziedziny podstawowych nauk chemicznych oraz ogólne dzieła technologiczne. Zakres działalności Redakcji Chemicznej PWT obejmuje wydawanie książek z dziedziny chemicznych technologii specjalnych oraz ukończenie druku podjętych poprzednio prac z dziedzin należących obecnie do kompetencji PWN.

Plany wydawnicze obu tych instytucji mają na celu zapełnienie najbardziej dotkliwych luk.

W dziedzinie chemii ogólnej i nieorganicznej mamy np. właściwie tylko podręczniki dla specjalności niechemicznych (dla studiujących chemię jako przedmiot pomocniczy) oraz dla niższego i średniego poziomu studiów chemicznych na wyższych uczelniach (St. Tołłoczko i W. Kemula, W. Tomassi, J. Leśkiewicz). Plan PWN przewiduje poza wznowieniem tych podręczników (w poprawionej postaci) wydanie dwóch obszernych podręczników chemii nieorganicznej, z których jeden przygotowuje prof. Trzebiatowski, drugi zaś — prof. Basiński.

Potrzeby w zakresie podręczników chemii organicznej będą zaspokojone przez nowe wydanie podręcznika Hollemana i Richtera w przekładzie prof. Polackowej (PWT), podręcznik Karrera w zbiorowym przekładzie (PWT), podręcznik Tołłoczki i Bobrańskiego (PWT) oraz przez szczegółowy nowy podręcznik pióra prof. Suszki (PWN). Wszystkie te podręczniki są w przygotowaniu.

Pilną potrzebę obszernego akademickiego podręcznika chemii fizycznej częściowo zaspoko-

*) Wkładka do niniejszego numeru zawiera wykaz książek z dziedziny chemii wydanych w okresie powojennym.

koi wydanie (wspólnie przez PWT i PWN) przekładu (zbiorowego) rosyjskiego podręcznika Brodskiego. Podręcznik ten wraz z wydanym przez PWT zwięzłym „Zarysem chemii fizycznej“ Ulicha w przekładzie prof. Tomassiego, wymienionym już wyżej zbiorowym podręcznikiem do ćwiczeń laboratoryjnych z chemii fizycznej (PWN) i wydanym przez PWT znacznie rozszerzonym przedwojennym podręcznikiem prof. Basińskiego „Ćwiczenia rachunkowe z chemii fizycznej“ (PWT) zapełni dotychczasową lukę w tym ważnym dziale chemii.

Wspomniany już świetny podręcznik technologii nieorganicznej Zawadzkiego (PWT) wraz z również wymienionym poprzednio (zbiorowo opracowywanym) podręcznikiem technologii organicznej (PWN) oraz przygotowywanym nowym przekładem podręcznika technologii chemicznej Osta - Rassowa (PWN) zaspokoją potrzeby na tym odcinku.

Opracowany przez prof. Ciborowskiego podręcznik inżynierii chemicznej (PWT) i przygotowywany przez prof. Niewiadomskiego podręcznik maszynoznawstwa chemicznego (PWN) uzupełnią potrzeby nauczania w zakresie ogólnych nauk technologicznych.

Plan wydawniczy PWN w zakresie chemii przewiduje ponadto wydanie w najbliższych latach szeregu prac z dziedziny chemii analitycznej, preparatyki, termodynamiki chemicznej, nauki o koloidach, radiochemii, chromatografii, historii chemii itd.

Plan wydawniczy Redakcji Chemicznej PWT na najbliższe lata zawiera poza wymienionymi szeregiem pozycji z dziedziny korozji metali, katalizy, koksochemii, technologii kwasu siarkowego, technologii soli mineralnych, elektrochemii technicznej, technologii kauczuku i mas plastycznych, organicznych produktów pośrednich, barwników, farb i lakierów itd.

W roku 1953 szkolnictwo chemiczne i przemysł chemiczny będą więc zaopatrzone w najbardziej niezbędną literaturę w języku polskim.

Aby uzupełnić charakterystykę piśmiennictwa chemicznego, należy jeszcze wspomnieć o periodykach.

Polskie Towarzystwo Chemiczne wydaje „Rocznik Chemii“, ogłaszające prace oryginalne. Pismo to, które dawniej ukazywało się nieregularnie, przekształciło się na początku ubiegłego roku w kwartalnik.

Drugim organem PTCh jest przejęty przez Towarzystwo dawny miesięcznik studencki — „Wiadomości Chemiczne“. Czasopismo to ma charakter referatowy.

Organ Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego — miesięcznik „Przemysł Chemiczny“ ogłasza prace referatowe i informacyjne z chemii przemysłowej oraz prace oryginalne z tej dziedziny i w połączeniu z nim „Biuletynie Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej“ — komunikaty, z prac Instytutu.

Niektóre przyczynki oryginalne ogłoszono również w „Sprawozdaniach z czynności i posiedzeń PAU“, sprawozdaniach Towarzystwa Naukowego Warszawskiego, prowincjonalnych towarzystw naukowych, poszczególnych uniwersytetów i w „Pracach Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej“. Publikacje te mają mały zasięg odbiorców i nie są na ogół referowane ani w „Chemical Abstracts“ ani w „Chemisches Zentralblatt“. Prowadzi to więc często do zaprzepaszczenia rzetelnego dorobku naukowego. Bardziej celowe wydaje się skoncentrowanie ogłaszania prac oryginalnych w „Rocznikach Chemii“ (z chemii podstawowej) i w „Przemysle Chemicznym“ (z chemii przemysłowej).

Na zakończenie należy jeszcze zaznaczyć, że wiele zagadnień przemysłu chemicznego oświetlają takie czasopisma specjalne, jak: „Przegląd Papierniczy“, „Gaz, Woda i Technika Sanitarna“, „Przemysł Rolny i Spożywczy“, „Gazeta Cukrownicza“, „Przemysł Drzewny“, „Szkło i Ceramika“, „Materiały Budowlane“, „Cement, Wapno, Gips“, „Nafta“ itd.

Zarząd Główny S I T P Chem. zwraca się z prośbą do swoich członków o uregulowanie zaległych składek.

S I T P Chem. zawiadamia równocześnie, że żadne świadczenia członkowskie przy składaniu podań na kurs korespondencyjny przygotowawczy do egzaminu na stopień inżyniera zawodowego tak również ulgowa prenumerata czasopism technicznych nie będą uwzględniane bez przedłożenia pokwitowania z opłacenia składek członkowskich.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO – BADAWCZYCH MP CHEM.

Szybka metoda oznaczania twardości wody wersenianem dwusodowym

Z. Łada i J. Minczewski

Dział Analityczny GICHP

Zanalizowano i sprawdzono opisaną w literaturze metodę szybkiego i dokładnego oznaczania twardości wody przy pomocy wersenianu dwusodowego. Uzyskano dodatnie rezultaty.

Анализирован и проверен описанный в литературе метод скорого и точного определения твердости воды при помощи натриевого версената. Получены положительные результаты.

The method of quick and exact water hardness determination, using sodium versenate, described in the literature has been analysed and examined. A positive result was obtained.

Zagadnienie szybkiego i dokładnego oznaczania twardości wody, szczególnie wód zmiękczo-nych, posiadających twardość znacznie poniżej 1°N jest tak powszechną bolączką naszych laboratoriów, kontrolnych, że każda wzmianka o nowych metodach w tej dziedzinie wzbudza zainteresowanie analityków. W 1950 r. ukazała się w Analytical Chemistry^{b)} praca C. A. Groetza i współpracowników omawiająca zastosowanie do tego celu soli sodowej kwasu etylenodwuaminoczwerooctowego, zwanego przez autorów kwasem wersenowym, znanego również pod nazwą Trylon B.

Otrzymanie niewielkiej ilości tego odczynnika w Dziale Analitycznym Instytutu Chemicznego umożliwiło sprawdzenie metody w ogólnych zarysach, otrzymane zaś wyniki potwierdzające dość obszerną, jak się później okazało, literaturę fachową z tego zakresu, okazały się tak interesujące, że uznaliśmy za wskazane podzielić się nimi z gołem chemików - analityków polskich; dla wielu z nich metoda ta może okazać się bardzo pożyteczna.

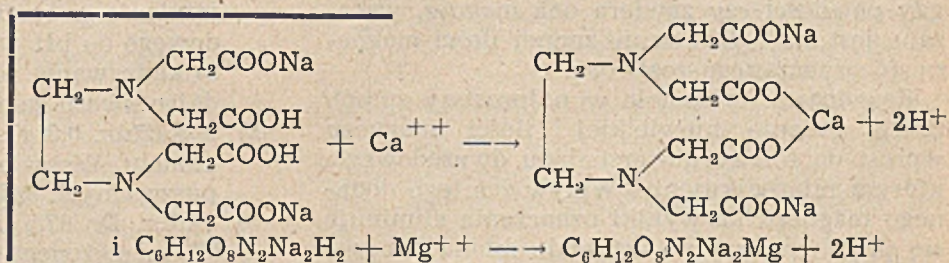
Chemizm reakcji

Twórcą metody jest Schwarzenbach, który wraz z zespołem pracowników opublikował szereg prac^{1, 2, 3, 4)} z zakresu badania substancji organicznych dających związki kompleksowe z metalami ziem alkalicznych i innymi, z punktu widzenia wykorzystania ich do celów analitycznych.

Prace te uwieńczone pomyślnym wynikiem, szczególnie w odniesieniu do wapnia i magne-

zu, a zatem do twardości wody^{1, 2, 4)} zostały podjęte i rozszerzone przez szereg dalszych badaczy^{6, 7, 8, 9)} i znajdują coraz szersze zastosowanie. Zbadane zostało wszechstronnie zastosowanie w tym celu kwasu etylenodwuaminoczwerooctowego.

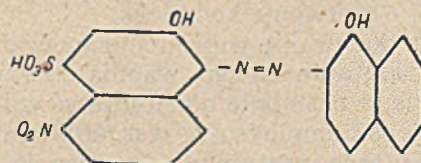
Kwas ten, a raczej jego dwuzasadowa sól daje związek kompleksowy z wapniem i magnezem:



przy czym sól magnezowa jest nieco więcej zdysocjowana od soli wapniowej.

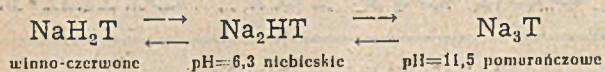
Koniec reakcji przebiegającej według powyższego schematu określa się na podstawie zmiany barwy dodanego do roztworu wskaźnika, którym jest barwnik: czerń eriochromowa T. (Barwnik ten jest produkowany w Polsce i rozprowadzany przez Biuro Sprzedaży Prod. Org. pod nazwą: czerń kwasu chromowego ET).

Barwnik ten jest trójzasadowym kwasem o wzorze:

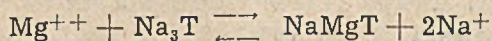


(w skrócie nazywamy go dalej H₃T)

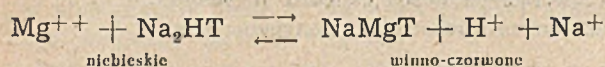
Jako wskaźnik alkali - acydymetryczny daje on w nieobecności wielowartościowych jonów metali dwa przejścia barwne:



Z tych trzech form ostatnia tworzy prawie niezdysoncjowany barwny (winno - czerwony) związek z magnezem:



Stała równowagi tej reakcji jest tego rzędu, że w obszarze pH = 8 — 10 bezpośrednio od niebieskiego jonu HT — przechodzi się przy dodawaniu Mg — do winno - czerwonego kompleksu:



W przypadku zatem obecności w roztworze badanym jonów magnezu, po dodaniu wskaźnika i doprowadzeniu pH do 8 — 10, roztwór zabarwia się na kolor winno-czerwony. Jeżeli teraz do tegoż roztworu dodaje się roztworu wersenianu dwusodowego, ten ostani wiąże jony magnezowe z roztworu, a w końcu wiąże również magnez z jego związku kompleksowego z barwnikiem powodując zmianę barwy tego ostatniego na niebieską.

Zmiana barwy wskaźnika przebiega zatem wyraźnie tylko w obecności magnezu. Ponieważ oznaczając twardość wody, nie mamy nigdy pewności czy zawiera ona magnez, wskazane jest stałe dodawanie znanej ilości magnezu do oznaczanego roztworu.

Rozwiązane to zostało w najprostszy sposób przez dodanie niewielkiej ilości magnezu wprost do roztworu wersenianu dwusodowego, którym miareczkujemy. Wpływ zaś tego dodanego magnezu na wyniki oznaczenia eliminuje się przez empiryczne ustalenie miana odczynnika na roztwór soli wapniowej o znanej zawartości Ca^{++} .

W tych warunkach po dodaniu do wody zawierającej tylko wapń pierwszej porcji wersenianu sodowego (zawierającego pewną ilość wersenianu sodowo - magnezowego), przebiegają następujące reakcje:

- wersenian dwusodowy wiąże wapń dając wersenian sodowo-wapniowy,
- wersenian sodowo magnezowy przechodzi w wersenian sodowo - wapniowy uwalniając jony Mg^{++} ,
- jony Mg^{++} tworzą ze wskaźnikiem winno - czerwony kompleks.

Dalsze dodawanie wersenianu spowoduje najpierw związanie całego wapnia zawartego w roztworze, a następnie odebranie również magnezu z jego kompleksu ze wskaźnikiem i zmianę barwy tego ostatniego w momencie wyczerpania się jonów Mg^{++} . W przypadku, kiedy oznaczana woda zawiera jony Mg^{++} , dają one

od razu winno - czerwony kompleks ze wskaźnikiem. Dalszy przebieg reakcji jest identyczny z poprzednim.

Na podstawie wymienionych przesłanek teoretycznych opracowany został cały szereg przepisów na wykonanie oznaczenia twardości wody.

Ze względu na niewielką ilość posiadanego odczynnika możliwe było sprawdzenie przebiegu reakcji w ograniczonym zakresie doświadczeń. Wybrano na podstawie literatury najdostępniejsze zestawy i sprawdzono głównie (obok zgodności wyników omawianej metody z innymi) wpływ obecności innych jonów na przebieg oznaczenia.

Poniżej podajemy sposób przygotowania odczynników i wykonania oznaczenia dla zasadniczych typów reakcji.

Wykonanie oznaczenia

Odczynniki

- 0,01 molowy roztwór wersenianu. Rozpuści 3,7 g soli dwusodowej dwuwodnej w niedużej ilości wody, dodać 0,1 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i dopełnić do 1 l wodą destylowaną.

U w a g a: Zależnie od stężenia oznaczanych jonów można stosować roztwory od 0,1 do 0,005 molowych. Należy zawsze wprowadzać proporcjonalną ilość magnezu. Roztwór można też przyrządzić bezpośrednio z kwasu wersenowego przez zobojętnienie go roztworem wodorotlenku sodowego do pH = 5,0. Ewentualne zbytne zalkalizowanie roztworu można cofnąć dodając kwasu solnego.

- Wskaźnik. 0,5 g czerni rozpuścić w 100 ml etanolu. W razie obecności części nierozpuszczalnych zdekantować z nad osadu.
- Bufor. Do 67,5 g chlorku amonu dodać 570 ml stężonego amoniaku i dopełnić wodą do 1 litra. 1 ml buforu po dodaniu do 50 ml obojętnej próbki daje pH = 9 — 10.
- Bufor szczawianowy do oddzielnego oznaczania Ca i Mg obok siebie. Do 35 g chlorku amonu i 1,5 g jednowodnego szczawianu amonu dodać 3,5 ml stężonego amoniaku i dopełnić wodą do 250 ml. Nierozpuszczony nadmiar szczawianu można dodawać w postaci zawiesiny po skłóceniu buforu.
- Siarczek sodowy — stały.
- Cyjanek sodowy lub potasowy — stały.
- Wzorcowy roztwór chlorku wapnia.

1,785 g węglanu wapnia p. a. wprowadzić do kolby mierniczej na litr, rozpuścić w niewielkiej ilości rozcieńczonego kwasu solnego i dopełnić wodą do kreski.

1 ml roztworu zawiera 1 mg CaO.

U w a g a: W przypadku braku węglanu wapnia dostatecznej czystości należy zawartość wapnia w roztworze wzorcowym oznaczyć na drodze analizy wagowej.

Ponieważ w obecności dużych ilości jonu szcawianowego zmiana barwy roztworu zachodzi

Można też przyrządzić około 0,01 molowy roztwór chlorku lub azotanu magnezowego, którego dokładne stężenie określa się na drodze analizy wagowej.

Wszystkie przyrządzone roztwory przechowywane w dobrze zamkniętych naczyniach są stosunkowo trwałe. Według badań C.H. Groetza⁹⁾ roztwór wersenianu o $\text{pH}=4,25-5$ w okresie 4 miesięcy zmienia swe miano w granicach poniżej 1%.

Nastawienie miana wersenianu

25 ml roztworu (7) odpipetować do kolby stożkowej na 200—300 ml, dodać około 25 ml wody destylowanej, 1 ml buforu (3), 5 kropli wskaźnika i miareczkować do zmiany zabarwienia.

Przy wszystkich miareczkowaniach należy dobrze mieszać, szczególnie pod koniec miareczkowania i miareczkowanie kończyć powoli. Zmiana zabarwienia zachodzi zazwyczaj w granicach 2 kropli. Pierwsza kropla powoduje rozjaśnienie roztworu i powstanie zabarwienia przejściowego o odcieniu fioletowym, druga kropla — zmianę zabarwienia na niebieską, ewentualnie niebiesko-zieloną. Miareczkowanie należy uważać za skończone wtedy, gdy zniknie czerwony odcień roztworu. Dodanie zbyt dużej ilości wskaźnika utrudnia obserwację zmian zabarwienia.

Oznaczenie twardości wód niezmiękczonej

50 ml próbki odpipetować do kolby stożkowej, dodać 1 ml buforu (3) dobrze zmieszać, dodać 5 kropli wskaźnika i miareczkować do zmiany barwy. Dla zmniejszenia błędów oznaczenia spowodowanego zbyt małym zużyciem wersenianu (błąd odczytu) przy małych twardościach wody należy zwiększyć wielkość próbki tak, aby przynajmniej połowa pojemności biurety była opróżniona.

Zbyt duże ilości jonów obcych utrudniają niekiedy albo obserwowanie punktu końcowego, albo (jeżeli obcy jon miareczkuje się razem z wapniem i magnezem) powodują błędne oznaczenie twardości. W takim przypadku należy badaną próbkę rozcieńczyć wodą destylowaną tak, aby stężenie jonu obcego nie przekraczało dopuszczalnej granicy, albo przed dodaniem buforu dodać kryształek Na_2S czy NaCN i w ten sposób zniweczyć wpływ obcego jonu. Następnie po dobrym zmieszaniu dodać 5 ml buforu³⁾ i dalej postępować w sposób zwykły. Poniższa tabelka 1 podaje dopuszczalne zawartości niektórych jonów obcych i sposoby usuwania ich wpływu.

Dane powyższe zostały sprawdzone w trakcie prac.

Tabelka 1

	Dopuszczalna ilość jonu obcego w mg/l		
	Sposób zwykły	Przy dodaniu Na_2S	Przy dodaniu NaCN lub KCN
Na^+	< 50,000	—	—
K^+	< 20,000	—	—
Fe^{+++}	10	10	< 25
Zn^{++}	x	< 40	x
Cu^{++}	0,2	5	< 25
Mn^{++}	x	x	x
Al^{+++}	10	10	10
Ca^{++}	0,1	0,1	< 20
Cl^-	< 50,000	—	—
SO_4^{--}	< 1,000	—	—
PO_4^{--}	100	—	—
SiO_2	50	—	—

Oznaczenia do tabelki: — nie badano,

x nie przeszkadza, ale miareczkuje się razem

wyższych zawartości nie sprawdzano

Oznaczenie twardości wód zmiękczonej

Do kolby stożkowej o pojemności 1—1,5 l wlać 50 ml wody destylowanej, 5 ml roztworu wzorcowego (7), 10 ml buforu (3), 5 kropli wskaźnika i miareczkować do zmiany barwy. Dodać 500 ml badanej wody i dobrze zmieszać, dodać 30 kropli wskaźnika i miareczkować do ponownej zmiany barwy*). Miareczkowanie przeprowadzać z mikrobiurety na 5 lub 10 ml.

Ten sposób postępowania usuwa wszelkie błędy spowodowane ewentualnym wprowadzeniem wapnia czy magnezu z używanymi odczynnikami.

Przy pracowaniu tej metody zauważono początkowo niezgodność między poszczególnymi oznaczeniami. Badania wykazały, że rozbieżności wywołane były przez wprowadzenie wody destylowanej, której twardość wynosiła 0,087°. Wynika z tego, że metoda zezwala na bardzo szybką ocenę jakości destylowanej wody.

Oznaczanie zawartości wapnia i magnezu obok siebie

100 ml próbki odpipetować do kolby stożkowej na 200—300 ml, dodać z pipety 25 ml buforu szczawionowego (4), dobrze zmieszać. Po sklarowaniu się roztworu dekantować przez podwójny niewielki, średniej gęstości, suchy sączek ilościowy do suchego odbieralnika odrzucając pierwsze 10—15 ml przesączu. Z reszty przesączu odpipetować dwie próby po 50 ml. Do każdej próbki dodać po 10 ml buforu (3).

*) Różnica ml między drugim a pierwszym miareczkowaniem służy do obliczenia twardości.

niewyraźnie, pierwsza z odpipetowanych próbek służy do oznaczania orientacyjnego. Dodać 4 krople wskaźnika i miareczkować stosunkowo szybko, ewentualnie dodając co parę mililitrów kroplę wskaźnika dla upewnienia się, czy nie nastąpiło przemiareczkowanie. Do drugiej próby dodać wskaźnik dopiero przed samym końcem miareczkowania. Zużyte mililitry odczynnika przeliczyć na zawartość magnezu uwzględniając, że miareczkowano 2/5 to jest 40 ml próbki pierwotnej. Zawartość wapnia obliczyć z różnicy między zawartością sumaryczną obu wapińców (twardością całkowitą) oznaczoną przez miareczkowanie w sposób zwykły, a zawartością magnezu.

Wyniki doświadczalne

Podane niżej (tabela 2) zestawienia wyników oznaczeń twardości wody pozwalają na zorientowanie się w zakresie stosowalności i dokładności metody. Badania przeprowadzono

niem zawartości wapnia i magnezu obok siebie około 1,5 godz. Podano wartości graniczne otrzymane przy miareczkowaniu przez różnych pracowników.

Wszystkie miareczkowania przeprowadzono przy pomocy około 0,01 ml roztworu wersenianu. Różnica granicznych odczytów biurety przy próbce 5 wynosiła 0,05 ml, przy próbce Nr 9 (kondensacie z turbiny) — 0,07 ml. Zastosowanie 0,005 ml roztworu wersenianu pozwoliłoby niewątpliwie na zmniejszenie rozrzutu oznaczeń. Stosowanie bardziej rozcieńczonych roztworów wersenianu daje wyniki zawodne.

Przeprowadzone doświadczenia nie wyczerpują oczywiście zagadnienia, wystarczają jednak niewątpliwie, aby się nimi zainteresować. Trudnością główną jest obecnie brak odczynnika — kwasu wersenowego — ponieważ jednak metoda jego otrzymywania została już opracowana, czynione są starania o możliwie szybkie uruchomienie produkcji.

Tablica II

Oznaczenie próbki	Twardość obliczona teoretycz. °N	Twardość całkowita oznaczona doświadcz. °N	Błąd oznaczenia °N	U w a g i	
Nr 1	31,17	31,39 31,10	+ 0,22 - 0,07	Oznaczenia wykonywano w obecności obcych jonów po usunięciu ich wpływu przy pomocy Na ₂ S lub NaCN	
Nr 2	29,30	29,33 29,24	+ 0,03 - 0,06		
Nr 3	27,78	27,89 27,70	+ 0,11 - 0,08		
Nr 4	12,54	12,62 12,55 12,53 12,48 12,44	+ 0,08 + 0,01 - 0,01 - 0,06 - 0,10		
Nr 5	0,5964	0,6000 0,5916	+ 0,0036 - 0,0048		
	Twardość oznaczona metodą Wartha-Pfeifera				
Nr 6	10,50	10,64 10,44	+ 0,14 - 0,06		
Nr 7	14,00	13,98 13,75	- 0,02 - 0,25		
Nr 8 woda zmiękczonej	nie daje wyniku	0,2719 0,2680			Wobec małej ilości próbki nie można było sprawdzić inną metodą
Nr 9 kondensat z turbiny	"	0,0208 0,0191 0,0156			

na roztworach otrzymanych przez rozcieńczenie do odpowiedniej objętości odpipetowanych porcji roztworów o dokładnie znanej zawartości wapnia i magnezu oraz na wodach naturalnych. Czas oznaczenia około 5 minut, przy oznaczaniu

Literatura

- Schwarzenbach G. i inn., Helv. Chim. Acta, 29,811, (1946), 30,1798, (1947).
- Biederman W., Schwarzenbach G., Chimia, 2,56, (1948).

3. Schwarzenbach G. i inn., *Helv. Chim. Acta*, 28,828, (1945); 29,364, (1946); 30,1303, (1947); 31,331, 456, 1029 (1948).
4. Schwarzenbach G. i inn., *ibid* 31,459, (1948).
5. Schwarzenbach G. i inn., *ibid*, 31,678, (1948).
6. Diehl H. i inn., *J. Am. Water Works Assoc.*, 42,40, (1950).
7. Betz J. D. i inn., *ibid*, 42,49, 749 (1950).
8. Groetz C. A. i inn., *Anal. Chem.*, 22,798, (1950).
9. Munger J. R. i inn., *ibid*, 22,1455, (1950).

ZE ŚWIATA

POLIETYLEN I JEGO CHLOROWCOPOCHODNE

A. I. Dincew i I. E. Łosiew, *Usp. Chim.*, 20, 430 (1951)

Badania struktury polietylenu na podstawie widm rentgenowskich i podczerwonych wykazały, że w cząsteczce jego obok prostych łańcuchów złożonych z grup metylenowych występuje niewielka ilość grup bocznych. Długość cząsteczki i ilość grup bocznych zależy od warunków procesu otrzymywania i ma duże znaczenie w technice, gdyż warunkuje własności fizykochemiczne i mechaniczne produktu. Cząsteczka polietylenu występuje częściowo w stanie krystalicznym, częściowo jest bezpostaciowa. W temperaturze 20—50° produkt jest krystaliczny więcej niż w 50%, przy 112—115° cała prawie substancja staje się bezpostaciowa. Przy ochładzaniu następuje znów stopniowa krystalizacja, a wielkość i ilość kryształów zależy od szybkości ochładzania. Zmniejszenie ilości kryształów i podwyższenie stopnia bezpostaciowości daje produkt sprężysty, elastyczny i łatwy do obróbki.

Mechaniczne i termiczne własności polietylenu:

Temperatura mięknięcia	100—150°
Stosunek % odkształcenia pod obciążeniem przy 50° do % przy 70°	0,6—0,8
Początek upłynnienia	50—60°
Pojemność cieplna	0,55—0,70 kal/g°C
Przewodn. cieplne	0,0607 jedn. CGS
Temperatura łamliwości	—25—50°
Współczynnik rozszerzaln. na 1° (25—80°)	1,6-10 ⁻⁴

Wytrzymałość na rozrywanie	120 (140 kg) cm ²
Wydłużenie względne próbki prasowanej	50%
Wydłużenie względne materiału w ark.	450—750%
Moduł elastyczności	1000 kg/cm ²
Wytrzymałość na gięcie	120 kg/cm ²
Wytrzymałość na ścinanie	70 kg/cm ²

Polietylen jest węglowodorem o ciężarze cząsteczkowym 16 000 do 30 000 o charakterze praktycznie nasyconym. W warunkach atmosferycznych jest on odporny na działanie większości odczynników chemicznych, np. na ozon i tlen i stanowi doskonały dielektryk. Ciężar właściwy jest mniejszy od jedności. W cienkich warstwach półprzezroczysty polietylen jest termoplastyczny, sprężysty i elastyczny. Zapala się powoli i pali płomieniem niekopącym wydzielając zapach spalonej parafiny. Elastyczność zachowuje do -60°.

Powyżej 110—115° polietylen przechodzi w miękką galaretowatą masę praktycznie nie płynną o lepkości 7000—700 poisów. Przepuszcza on wszelkie promie-

nie świetlne o długości fali do 2 200 Å. Dłuższe naświetlanie promieniami pozafioletkowymi w temperaturze powyżej 70° powoduje nieznaczne utlenianie, któremu można zapobiec przez dodawanie antyutleniaaczy.

W temperaturze pokojowej na polietylen nie działa stężony kwas solny, siarkowy, azotowy i fluorowodorowy, ani roztwory alkali. Odporność na kwas solny i alkalia tworzywo zachowuje do 100°, na kwas azotowy do 60—70°. Wody praktycznie nie pochłania (nie więcej niż 0,05% w ciągu szeregu dni) i jest nieprzepuszczalny dla wilgoci. Nie są znane rozpuszczalniki polietylenu w temperaturze pokojowej, jednakże dłuższe zetknięcie z cieczami organicznymi zawierającymi w cząsteczce tlen powoduje pęcznienie tworzywa. W temperaturze 70—80° liczne węglowodory i ich chlorowco pochodne rozpuszczają polietylen. Nieaktywny w temperaturze pokojowej, po dostatecznym ogrzaniu polimer ten ulega utlenianiu, chlorowaniu i sulfonowaniu. Polietylen daje się mieszać z bardzo wieloma tworzywami (jak kauczuk naturalny, kauczuk butylowy i inne) w każdym stosunku, z innymi (neopren, tiokol itd) tylko w stosunkach określonych. Dodaje się do tych tworzyw w celu poprawy ich własności mechanicznych i dielektrycznych. Stała dielektryczna polietylenu wynosi 2,2-2,3. Jako materiał izolacyjny jest on najcenniejszym ze znanych tworzyw, gdyż jego własności dielektryczne nie ulegają zmianie w wilgotnej atmosferze, a nawet po zanurzeniu do wody.

Polietylen znalazł szerokie zastosowanie w elektrotechnice i radiotechnice, jako materiał termoplastyczny o wysokich własnościach dielektrycznych, dla przemysłu zaś chemicznego stanowi doskonałe tworzywo ze względu na to, że nie przepuszcza ani nie pochłania wilgoci, wykazuje dużą wytrzymałość na wysoką i niskie temperatury i jest odporny na działanie odczynników chemicznych. Produkowane są błony z polietylenu o grubościach od 0,012 mm do 1,8 m. Błony o grubości 0,05 mm konkurują ceną z celofanem.

Powlekać można polietylenem metale, drzewo, tkaniny, papier i ceramikę. Papier i tkaniny mogą być nim także przesypane. Stosowany jest do wyrobu narzędzi lekarskich, w technice protez i w chirurgii plastycznej. Próbowano też produkować papier do pisania dotychczas bez rezultatu ze względu na trudność znalezienia lgnących do polietylenu atramentów. Stosuje go się także do ulepszania szeregu tworzyw sztucznych i wosków.

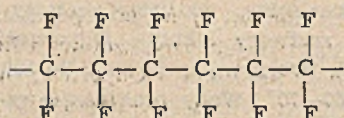
Produkcja wielocząsteczkowych polimerów etylenu wymaga ciśnień rzędu 1000—2000 kg/cm², co stwarza trudności z aparaturą. Jako katalizator mo-

że być stosowany tlen wprowadzany razem z etylenem w ilościach 0,05—0,1%. Reakcja polimeryzacji jest silnie egzotermiczna, wobec czego konieczne są urządzenia do odprowadzania ciepła.

Polietylen występuje pod różnymi nazwami technicznymi: poliflen, alkaten, lupolen. Nadaje się on doskonale do obróbki. Pozwala się łatwo walcować, kalandrować, natryskiwać, prasować, szlancować, odlewać i obrabiać na tokarkach.

Pokrycia z polietylenu do 0,08 mm grubości otrzymuje się przez powlekanie roztworami lub emulsjami, powłoki o grubości 0,1-0,5 mm — przez rozpylanie na gorąco stosowane przy metalizacji tzw. szopowanie. Wreszcie jeszcze grubsze pokrycia — przez stapianie polietylenu.

Policzterofluoroetylen (teflon) o cząsteczce, której budowę można przedstawić jako:



ogrzewany do 300—320° nie wykazuje zmiany stopnia krystalizacji; wpływ ten zaznacza się dopiero powyżej 340°. Około 330° mechaniczna wytrzymałość tworzywa obniża się gwałtownie, a przy 390° zaczyna się rozkład, którego produkty są toksyczne. Błony z teflonu zachowują elastyczność do — 100°. Pod tym względem, jak również pod względem obojętności chemicznej tworzywo to jest unikatem, przewyższa wszystkie inne tworzywa wraz z polietylenem.

Kwas azotowy, solny, siarkowy, ich mieszaniny, fluorowodor ani ługi żrące nie działają na teflon ani w normalnej ani w podwyższonej temperaturze. Z wodą do 200° nie reaguje. Nie daje się mieszać z większością plastyfikatorów, ani z innymi substancjami chemicznymi. Żadne ze znanych rozpuszczalników nie tylko nie rozpuszczają go, ale nawet nie wywołują pęcznienia. Działają nań tylko stopione metale alkaliczne. Pod względem własności dielektrycznych nie ustępuje polietylenowi i polistyrenowi.

O metodach otrzymywania wiadomo tylko z literatury, że polimeryzacja zachodzi w temperaturze 50—100° przy ciśnieniu 50 kg/cm² w obecności nadtlenu jako katalizatorów i że reakcja jest silnie egzotermiczna. Kompletna nierozpuszczalność, niezwykła odporność termiczna, a także bardzo wysoka lepkość po roztopieniu utrudniają obróbkę teflonu. Zastosowanie może on mieć bardzo szerokie, zależy ono jednak od opanowania techniki obróbki, która nie jest jeszcze w tej chwili należycie rozpracowana.

Atomy wodoru w cząsteczce polietylenu mogą być łatwo zastąpione przez chlor i ilość chloru w otrzymanym produkcie może dojść do 75%, dając różne nowe plastyki o własnościach podobnych do własności kauczuku.

ZASTOSOWANIE ZWIĄZKÓW FLUORU DLA OCHRONY DREWNA

Chemische Technik, 3, 296 (1951).

Na skutek swoich własności fungicydowych znalazł fluor a w szczególności fluorek sodu poważne zastosowanie jako środek konserwujący tak kosztowne dziś drewno użytkowe.

Praktyczne zastosowanie związków fluoru do impregnacji drewna datuje się mniej więcej od początków bieżącego stulecia.

Fluorek sodu jest rozpuszczalny w wodzie, względnie czysty w postaci technicznej, nie ulega psuciu, jest bezwonny i prawie obojętny pod względem chemicznym. Wodne roztwory tego związku nie działają na żelazo nawet w podwyższonej temperaturze i nie są gryzące. Toksyczność ich dla zwierząt ciepłokrwistych jest w porównaniu do związków arsenu o wiele mniejsza przy czym własności grzybobójcze a nawet insektobójcze ich są w porównaniu do tychże związków arsenu takie same lub nawet większe.

Wystarczy 1—1,2 kg fluorku sodu na 1 m³ drewna sosnowego, by je uchronić przed działaniem grzybów, należy przy tym zaznaczyć, że wszystkie prawie grzyby są wrażliwe na działanie tego związku w odróżnieniu od związków arsenu lub miedzi.

Dla uniknięcia wymycia fluorku sodu przez deszcz daje się na zewnętrzną warstwę drewna dwunitrofenol, który sam przez się również posiada własności owado- i grzybobójcze.

By przeciwdziałać niszczącemu działaniu nitrofenolu na żelazo, stosuje się alkaliczne dwuchromiany, które również przyczyniają się do zmniejszenia wymywalności fluorku sodu przez wody deszczowe i gruntowe z drewna. Tego rodzaju mieszanki soli fluorowych i alkalicznych dwuchromianów znalazły w ciągu ostatnich dziesiątek lat pod nazwą U-soli zastosowanie do impregnacji drewna.

Działanie chromianu względnie dwuchromianu polega w tym wypadku na tym, że chrom 6-wartościowy przechodzi w drzewie na 3-wartościowy, tworząc z fluorkiem sodu mniej przepuszczalną sól podwójną. W ten sposób sól impreguracyjna po pewnym czasie zamienia się w trudno rozpuszczalny związek o nie zmniejszonych własnościach grzybobójczych.

W ciągu ostatnich 20 lat zaczęto również stosować jako środki grzybobójcze tzw. UA-sole zawierające również częściowo alkaliczne związki arsenu.

Sole te znalazły duże zastosowanie do impregnacji obiektów drewnianych znajdujących się na wolnym powietrzu, jak podkłady kolejowe, drewniane mosty itd. Stosowanie w tym wypadku jak przed wojną smoły z węgla kamiennego jest ze względów gospodarczych niewłaściwe. Z powodu zawartości arsenu, z którym niektóre rodzaje grzybów tworzą trujące związki lotne, nie mogą jednak te sole być stosowane do impregnacji drewna w budynkach mieszkalnych lub górnictwie. Żadnych zastrzeżeń pod tym względem nie budzą U-sole zawierające jedynie fluor.

W przeciwieństwie do fluorku sodu znajduje łatwo rozpuszczalny fluorek potasu jedynie ograniczone zastosowanie do impregnacji pokładów i masztów, słupów drewnianych. Dla takich właśnie celów zaczęto produkować sole potasowe fluoru, które można stosować w większym stężeniu. Ostatnio zaczęto również używać do impregnacji drewna podwójne sole fluorowe, w szczególności sól podwójną fluoro-potasową lub amonową (KF HF i NH₄F HF). Sole te wydzielają ślady wolnego kwasu fluorowodorowego, który działa toksycznie na larwy insektów. Stosowanie tych soli wymaga dużej ostrożności.

Również sole kwasu krzemofluorowodorowego szczególnie jego sól cynkowa, która wchodzi w skład wie-

lu impregnatów drzewnych, ($ZnSi F_6 \cdot 6H_2O$) od dawna znalazły zastosowanie do impregnacji drewna.

Sól ta może być stosowana w większym stężeniu, co ma duże znaczenie tam, gdzie środek impregnacyjny nakładany jest przez pędzlowanie lub sposobem natryskowym, jak np. w budynkach. W nowszych czasach znalazł fluorek sodu również zastosowanie do wytwarzania past impregnacyjnych do konserwacji masztów. W tym celu części masztu ulegające w pierwszym rzędzie psuciu należy od czasu do czasu impregnować wyżej wymienionymi pastami grzybobójczymi.

Wobec ciągłego zmniejszania się ilości drewna w latach powojennych i faktu, że na możliwość zużycia drzewa sosnowego lub świerkowego na maszt trzeba czekać 60—80 lat, widzimy jak wielkie znaczenie gospodarze ma konserwacja takich obiektów, a tym samym również produkowanie odpowiednich środków impregnacyjnych.

JAK DOKUMENTACJA MOŻE WYKORZYSTAĆ NAJNOWSZE OSIĄGNIĘCIA TECHNIKI?

Chimie et Ind., 65 876 (1951)

Na posiedzeniu francuskiego Stowarzyszenia Chemii Przemysłowej („Société de Chimie Industrielle”), które odbyło się w Paryżu w końcu lutego br., przedyskutowano zalety i wady różnych procesów i aparatów stosowanych do reprodukcji i selekcji dokumentów oraz do mechanizacji dokumentacji.

Pokreślano szerokie zastosowanie fotografii. Prócz mikrofilmów i mikrokart stosuje się obecnie mikrokarteczki na błonach przezroczystych oraz specjalne połączenie odbitek fotograficznych z offsetowymi. Selekcję reprodukcji umożliwia zastosowanie selektora elektronowego dającego obraz tylko wtedy, jeśli aparat rejestrujący zanotuje żadaną kombinację sygnałów — zapytań.

Kserografia jest dziedziną pokrewną fotografii. Zamiast srebra stosuje się tu cieniutką warstwę selenu uczuloną przez działanie prądu elektrycznego i podawaną działaniu światła poprzez dokument, który należy odtworzyć. Światło działa w ten sposób, że warstwka pozostaje uczulona w miejscach odpowiadających tekstowi lub rysunkom. Płytkę zanurza się

w sproszkowanym pigmentie przywierającym do miejsc uczulonych, a następnie pigment przenosi się na papier i utrwała przez odpowiednie podgrzanie. Łącząc metodę kserograficzną z offsetem uzyskuje się kilkadziesiąt odbitek w czasie krótszym niż pięć minut. Zbędna jest ciemnia i wywoływanie.

Serigrafia, czyli metoda ekranu jedwabnego („silk screen method) polega na rysowaniu na ekranie jedwabnym pokrywanym następnie cienką warstwą kleju. Odpowiedni rozpuszczalnik usuwa klej wyłącznie z części zarysowanych. W celu uzyskania odbitki, pod ekranem umieszcza się kartkę papieru i zwilża się cienką tkaninę jedwabną barwnym roztworem (atramentem) zatrzymanym przez warstwę kleju w tych wszystkich miejscach, które powinny pozostać białe. Można w ten sposób odtwarzać fotografie (bez półcieni).

System „Lumitype“ pozwala uzyskać odbitki dwa razy szybciej i cztery razy taniej, niż przy zastosowaniu druku. Aparatura wynaleziona i zbudowana we Francji składa się z trzech części: 1) rodzaj maszyny do pisania, 2) licznik notujący sygnały tej maszyny i 3) urządzenie, które na każdy sygnał wysyła w ciągu ułamka sekundy wiązkę promieni świetlnych przenikających przez wirującą przezroczystą tarczę, na której są wyrzeźbione litery i znaki i naświetlających odpowiednią kliszę fotograficzną. System ten umożliwia stale wszelkie korekty i adjustacje oraz otrzymywanie dowolnych zmniejszeń i powiększeń.

W laboratorium badawczym towarzystwa Kodak wynaleziono metodę „Ektalith“. Polega ona na zastosowaniu matrycy do fotolitografii z odpowiednio modyfikowanego octanu celulozy. Tworzywo to przyjmuje łatwo farbę drukarską, natomiast nie daje się zwilżyć przez wodę; sama celuloza ma własności przeciwnie. Zasada pracy polega na shydrolizowaniu powierzchni kliszy, aby ją zmienić w celulozę, a następnie na ponownym odtworzeniu warstwy octanu celulozy pod działaniem światła. Klisze uczula się dwuchromianem i wywołuje w ciągu 1—2 minut w roztworze zasadowym. Metoda ta pozwala na uzyskiwanie tanich ilustracji barwnych.

Na wyższych uczelniach francuskich powstaje nowy wydział studiów zaznajamiający słuchaczy z najnowszymi środkami technicznymi dokumentacji.

Dział wymiany doświadczeń

Zakłady STOMIL wprowadzają metodę inż. Kowalowa R. Mikosza

Przechodzenie do nowych wyższych form współzawodnictwa pracy charakteryzuje się zastąpieniem nie odpowiadającego nowym warunkom współzawodnictwa opartego na regulaminach masowym ruchem zobowiązań ilościowych, jakościowych i oszczędnościowych. Charakteryzuje się ono w szczególności szerszym niż dotychczas wystąpieniem z doświadczeń i wzorów radzieckich, jak np. szybkościowe skrawanie w przemyśle metalowym, skrócenie cykli produkcyjnych w przemyśle węglowym, obalenie przestarzałych reżimów wytopu stali i poważne skrócenie czasu wytopów w hutnictwie, zwiększenie przebiegów międzyremon-

towych w transporcie, zastosowanie kompleksowego oszczędzania metodą Lidii Korabielnikowej, zastosowanie mułu węglowego, leszu i gorszych gatunków węgla dla zasilania palenisk kotłowych.

Metoda inż. Kowalowa stanowi odrębną i specyficzną pozycję w rozwoju wyższych form współzawodnictwa pracy, gdyż:

- zasięgiem swym obejmuje wszystkie dziedziny przemysłu,
- wymaga ścisłej współpracy personelu naukowo-technicznego z robotnikami,
- wiąże się bezpośrednio z zagadnieniem organizacji miejsca pracy,
- przez rozpowszechnienie wzorcowych metod pracy daje możliwość stałym i niedoświadczonym pra-

HARMONOGRAM PRACY ZESPOŁU WYKONAWCZEGO PRZY ROZPOWSZECHNIANIU METODY INŻ. KOWALOWA NA ODDZ. KONFEKCYJI OPON SAMOCHODOWYCH

Wyszczególnienie	22-27.X	29-3.XI	5-10.XI	12-17.XI	19-24.XI	26-1.XII	3-8.XII	10-15.XII	17-22.XII	24-29.XII	Wykonawcy	
Zapoznanie się z zagadnieniem — Wyłonienie zespołu wykonawczego — Wytypowanie wzorcowego oddziału	×××××××										Aktyw techniczny i związkowy	
Narada zespołu wykonawczego. Rozpracowanie planów i harmonogramów pracy — podział czynności		×	×								Cały zespół	
Zapoznanie pracowników wzorcowego oddziału z celem i sposobem rozpowszechnienia metody inż. Kowalowa			××								Głowacki Kaczmarek Mikosza	
Propaganda, popularyzacja metody inż. Kowalowa na zakładzie — akcja zasadnicza i informacje w toku				××××××××××××××	×	×	×	×	×	×	Leonhard Graffender	
Analiza miejsca pracy z punktu widzenia zagadnień organizacyjnych i technicznych			×××××××								Bujny, Głowacki Kaczmarek Mikosza	
Przedstawienie wyników analizy — dyrekcji — akcja usprawniająca w dwóch etapach				Usprawnienia organizacyjne			Usprawnienia techniczne				Bujny, Głowacki, Kaczmarek, Dyrekcja Warszt. mech. TM	
Zdejmowanie fotografii dnia pracy (trzech czołowych przodowników pracy)			×××××××								Zbierski, Tomaszewski Deta, Rolewicz Dolata, Siwczak	
Analiza toku pracy na podstawie fotografii. Ustalenie najlepiej wykonywanych czynności				×××××××							Rolewicz Bujny Kaczmarek Mikosza	
Opracowanie wzorcowego systemu pracy drogą analizy wykonywanych najlepiej czynności					×××××××						Rolewicz, Bujny Kaczmarek Mikosza	
Szkolenie instruktorów do wprowadzenia wzorcowego systemu pracy						×××××××					Kaczmarek Bujny Mikosza	
Szkolenie konfekcjonerów							××××××××××××××××××××××××××××××				Instruktorzy Bujny Kaczmarek	
Kontrola wyników rozpowszechniania wzorcowego systemu pracy								×	×	×	×	Cały zespół
Podsumowanie wyników, krytyka, wnioski										×		Cały zespół Instruktorzy przeszkol. konfekcjonerzy

cownikom wykonywać i przekraczać normy bez zwiększonego wysiłku,

- e) intensyfikuje i wprowadza na nowe drogi szkolenie zawodowe.

Niewątpliwie szerokie możliwości zastosowania metody inż. Kowalowa znaleźć można w przemyśle gumowym, a szczególnie oponiarskim.

Zakłady Przemysłu Gumowego STOMIL, które są największym w kraju wytwórcą ogumienia trakcyjnego przystąpiły jako pierwsze w przemyśle gumowym do wprowadzenia metody inż. Kowalowa. Podkreślić należy, że w ramach współzawodnictwa zobowiązaniowego już w r. 1950 poszczególni brygadziści oddziału konfekcji przeszkalali nowoprzyjętych pracowników w najlepszych metodach pracy. Pionierskie zobowiązania, o których mowa, dawały pewne rezultaty, nie doczekały się jednak rozpracowania w formie systemu naukowego.

Dopiero apel CRZZ zmobilizował aktyw związkowy i techniczny do rozpracowania i wprowadzenia w życie metody inż. Kowalowa. Na specjalnie zorganizowanej naradzie, w której wzięli udział wszyscy inżynierowie, technicy, mistrzowie, przedstawiciele Rad Oddziałowych i czołowi przodownicy pracy, po informacyjnym referacie przewodniczącego Komisji Współzawodnictwa wytypowano oddział, który w pierwszym etapie miał się stać terenem pracy oraz wyłoniono Komisję Metodyczną. Do wprowadzenia tej metody wybrano dział konfekcyjny, w którym jest duży procent prac ręcznych i gdzie moment doświadczenia i obranej metody decyduje o wydajności pracy.

Dział ten jest poza tym wąskim gardłem produkcji.

W skład 11-osobowej Komisji Metodycznej weszli:

trzej przodujący konfekcjonerzy,
trzej mistrzowie oddziału,
dwaj technicy normowania,
dwaj technicy mechanicy,
inżynier-mechanik jako przewodniczący.

Komisja w dwóch kolejnych zebraniach, po zapoznaniu się z opublikowanym materiałem, rozpracowała plan pracy i szczegółowy harmonogram. Na harmonogram prac złożyły się następujące pozycje:

1. zapoznanie pracowników z celem i istotą metody inż. Kowalowa. Zostało to przeprowadzone w krótkich półgodzinnych pogadankach kierownika zespołu z każdą zmianą konfekcjonerów. O celowości tych pogaderek świadczy fakt, że w dyskusji konfekcjonerzy wysuwali cały szereg zastrzeżeń i wątpliwości, jak np.

że praca ta ma na celu rewizję i podwyższenie norm,

że o wydajności konfekcjонера decyduje tylko siła fizyczna,

że przodownicy tego oddziału mają wyjątkowe zdolności, a naśladowanie ich jest dla przeciętnego pracownika niemożliwe.

Jasnym jest, że rozproszenie tych obaw stanowi nieodzowny warunek powodzenia całej pracy, w której tak wiele zależy od nastawienia pracowników.

2. Jako uzupełnienie tych pogaderek przez cały etap wprowadzenia metody inż. Kowalowa ma trwać akcja popularyzacyjno - propagandowa. Prowadzi się ją przez wywieszenie odpowiednich

hasel i plansz oraz przez pogadanki w radiowęzle.

3. Analiza miejsca pracy z punktu widzenia zagadnień organizacyjno - technicznych. Już wstępne obserwacje wykazały takie usterki jak: nienadążanie w dostawach specjalnych płócien konfekcjonerów, jako rezultat małych kwalifikacji zatrudnionych przy tej czynności kobiet (wyłania się konieczność przeszkolenia).

Brak spajanych bieźników w godzinach rannych spowodowany zbyt małą ilością pracowników na nocnej zmianie.

Zły stan narzędzi u konfekcjonerów spowodowany tym, że jedna maszyna ma jeden komplet służący trzem konfekcjonerom z różnych zmian. W rezultacie żaden z nich nie dba o stan narzędzi (postanowiono zaopatrzyć każdego konfekcjонера w komplet narzędzi, za który będzie on odpowiedzialny).

Akcja wyławiania i usuwania usterek organizacyjno - technologicznych ma trwać przez cały okres wprowadzania metody inż. Kowalowa.

4. Rozbicie pracy konfekcjонера na poszczególne czynności i ruchy oraz pomiar czasu trwania poszczególnych czynności u kilku przodujących konfekcjonerów. Po warszawskiej konferencji postanowiono przeprowadzić pomiary także dla paru słabszych konfekcjonerów, aby łatwiej uchwycić różnicę w pracy. Ten punkt harmonogramu realizują dwa zespoły pod kierunkiem techników normowania. Jest charakterystyczne, że słabsi konfekcjonerzy wykazywali opór wobec mierzenia ich czasów, dyktowany fałszywym wstydem, który trzeba było w czasie pracy przełamywać.
5. Opracowanie wzorcowego systemu pracy konfekcjонера na podstawie zgromadzonych materiałów. Ten etap w chwili obecnej realizujemy.
6. Wytypowanie i przeszkolenie instruktorów do wprowadzenia wzorcowego systemu pracy.
7. Szkolenie konfekcjonerów, które rozpoczniemy od pracowników świeżo przyjętych i mających najsłabsze wyniki. Poprawienie wydajności tych pracowników przyczyni się do przełamania oporu starych konfekcjonerów, którzy pracują złymi metodami, ale przywykli do nich i mają ambicję rutyniarzy.
8. W trakcie szkolenia konfekcjonerów oraz na zakończenie szkolenia przewiduje się cotygodniowe zebrania całego zespołu dla omawiania wyników i wprowadzania ewentualnych poprawek.

Rozpracowanie metody inż. Kowalowa na oddziale konfekcji opon samochodowych traktujemy jako okres wstępny, którego doświadczenia posłużą nam do rozszerzenia jej na pozostałe oddziały zakładów.

Nie posiadamy jeszcze w chwili obecnej wyników tej pracy, które by się wyrażały ogólnym wzrostem wydajności pracy konfekcjonerów i wzrostem ich zarobków. Wyniki takie niewątpliwie będą, gdyż metoda inż. Kowalowa wszechstronnie wypróbowana w Związku Radzieckim i skutecznie wprowadzana w naszych przemysłach metalowym i włókienniczym, da się zastosować także w warunkach przemysłu gumowego.

Uwagi Stacji Chemiczno-Rolniczej w Warszawie

do artykułu A. Swinarskiego i U. Głabiszówny pt. „Szybka miareczkowa metoda oznaczania zawartości P_2O_5 w próbach superfosfatu i supertomasyny” — Przemysł Chemiczny Nr 1 — 1951 r. str. 24. J. Janicka

Słabą stroną metody miareczkowej jest konieczność studzenia roztworów przed miareczkowaniem do 14° , ta czynność jest nieodzownym warunkiem dokładności oznaczeń.

Z omówieniem wyników podanych przez autorów na str. 25 zgodzić się całkowicie nie potrafimy. Jest wprawdzie przy metodzie miareczkowej pozorna drobna oszczędność na odczynnikach i energii*), natomiast wyżarzanie tygli nie sprawia najmniejszej trudności, a sączków analitycznych Stacja warszawska nie używa pracując na tyglach Gooch'a.

Czas wykonania przy 6 próbach analizowanych jednocześnie (jest to minimalna ilość próbek, analizowanych jednocześnie na Stacji Chemiczno-Rolniczej warszawskiej).

Metoda wagowa (cytrynianowa)

Pierwsze cztery czynności (ważenie, napełnienie, mieszanie, sączenie — str. 23) są wspólne dla obydwu metod — nie porównujemy więc tych czynności.

strącanie	30 min.
sączenie	24 „
wyżarzanie	90 „
ważenie tygli	12 „
Razem	156 min.

Czas analizowania jednej próbki metodą wagową — 26 min.

Metoda miareczkowa

zobojętnianie	10 min.**)
zadawanie $CaCl_2$	5 „
studzenie	10 „
miareczkowanie z obliczaniem wyników	10 „
	35 min.

Czas analizowania jednej próbki metodą miareczkową — 35 min.

Przy 12 próbkach, analizowanych jednocześnie (takie mieszadło posiada Stacja warszawska):

strącanie	72 min.
sączenie	54 min.
wyżarzanie	90 min.
ważenie	30 min.
nieprzewidziane	6 min.
Razem	252 min.

Czas analizowania jednej próbki — 21 min.

Metoda wagowa nadaje się do analizowania superfosfatów i żużli Thomasa (o których autorowie nie mówią). Czas analizowania obliczono dla pojedynczego oznaczenia; przy oznaczeniach, równoległych stosunki czasu w metodzie wagowej i miareczkowej ulegną zmianom na korzyść metody wagowej.

Nieco inaczej wygląda porównanie wymienionych metod w zastosowaniu do analizy supertomasyny. Supertomasyna zawiera prawie zawsze pewien nadmiar krzemionki, która sprawia kłopoty przy metodzie wagowej (zbyt wysokie wyniki) i często stosować trzeba parowanie wyciągu cytrynowego z kwasem solnym w celu unieszkodliwienia krzemionki. Sprawa ta wymaga dokładnego zbadania w celu wypróbowania metody miareczkowej.

Metoda miareczkowa jest dawno znana; była ona niejednokrotnie dyskutowana na kongresach chemii stosowanej (od kongresu berlińskiego w r. 1903) i nie została przyjęta jako konwencjonalna przez Międzynarodowy Instytut Rolniczy w Rzymie. W r. 1936 Instytut ten dopuścił do użytku dawną metodę molibdenianową (wagową) i wypracował nawet typ piecyka do prażenia osadu molibdenianowo-fosforowego w temperaturze nie przekraczającej 450° .

Analizy surowców do produkcji superfosfatu nie należą do zakresu pracy Stacji Chemiczno-Rolniczych.

Metoda miareczkowa stosowana jest powszechnie wyłącznie do oznaczania niezwiązanego kwasu fosforowego, ale sprawa ta nie dotyczy kontroli nawozów fosforowych dokonywanej przez Stację Chemiczno-Rolniczą. Stacje Chemiczno-Rolnicze wykonują analizy kontrolne nawozów sztucznych według metod międzynarodowych zgodnych z metodami ustalonymi przez krajowe komitety normalizacyjne. Ponieważ normy radzieckie (Ost 10918-40) i projektowane normy polskie $\frac{PN}{c-87008}$ uwzględniają tylko metody wa-

gowe — przeto zastosowanie metody miareczkowej na Stacji Chemiczno-Rolniczej w Warszawie na razie nie może mieć miejsca.

*) Odczynnik i energia przy metodzie wagowej badania superfosfatów i supertomasyny kosztują przeciętnie 1,37 zł., w metodzie zaś miareczkowej chlorek wapnia do analiz kosztuje 0,42 zł.; koszt wodorotlenku sodu nie daje się ściśle obliczyć; zużywa się go jednak w znacznych ilościach (2-krotne miareczkowanie), co po zestawieniu czasu chemika na przygotowanie roztworu mianowanego prawdopodobnie pokryje różnice kosztów między metodami: wagową i miareczkową.

**) Autorowie nie podają czasu wykonania każdej czynności — obliczenie nasze.

KRONIKA KRAJOWA

KRAJOWY ZJAZD RACJONALIZATORÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO WE WROCŁAWIU

Dnia 29. IX. br. odbył się w ramach Ogólnokrajowego Zjazdu Racjonalizatorów Przemysłu we Wrocławiu również Krajowy Zjazd Racjonalizatorów Przemysłu Chemicznego przy współudziale Zarządu Głównego Zw. Zaw. Prac. Przem. Chem., Ministerstwa Przemysłu Chemicznego i NOT.

Wygłoszone zostały następujące referaty:

1. „Rola i znaczenie twórczości mas przy realizacji planów gospodarczych” — min. B. Taban,
2. „Rola związków zawodowych w wynalazczości pracowniczej” — ob. Dropała z ramienia Gł. Zarz. Zw. Zaw. Prac. Przem. Chem.,
3. „Zadania inżynierów i technika w ruchu wynalazczości pracowniczej” — prof. Zmaczyński (NOT),
4. „Ruch wynalazczości w przemyśle chemicznym” — wygłoszony przez dyr. Axta (Departament Techniki Min. Przem. Chem.),

Ruch wynalazczości obejmuje w tej chwili w przemyśle chemicznym przeszło 6000 racjonalizatorów, którzy w przeciągu 5 lat zgłosili 7364 wnioski usprawnień i wynalazków.

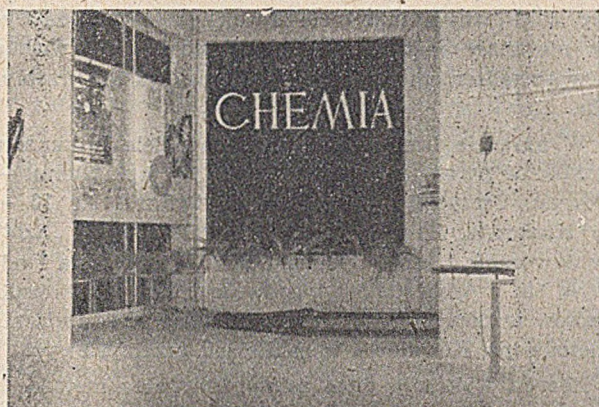
Realizacja tych projektów dała 66.033.983 zł oszczędności; a za te usprawnienia wypłacono tytułem nagród 2.532.732 zł.

Niektórym racjonalizatorom, można przypisać po 5, 10, 14 i 17 zrealizowanych pomysłów. Bardzo ożywiona dyskusja wykazała duże zainteresowanie i uświadomienie racjonalizatorów, którzy podkreślili ważność kolektywnej pracy nad wnioskami. Tow. Bujny — Stomil na podstawie własnego doświadczenia stwierdza np., że wniosek opracowywany indywidualnie w ciągu 8 miesięcy został zespołowo rozwiązany w ciągu 3 tygodni. Młodzież żyje teraz pracą, nie pracuje jak automat, (tak było dawniej) chce się uczyć, zdobywać wiadomości techniczne. W podsumowaniu dyskusji trzeba podkreślić następujące bolączki ruchu racjonalizatorskiego w przemyśle chemicznym:

1. Tematyka usprawnień winna być planowana, winna być „zamawiana“ jak się wyraził w swoim przemówieniu na Naradzie min. Taban. Żywiłość pomysłów racjonalizatorskich w konsekwencji nie zawsze kieruje je właściwie.

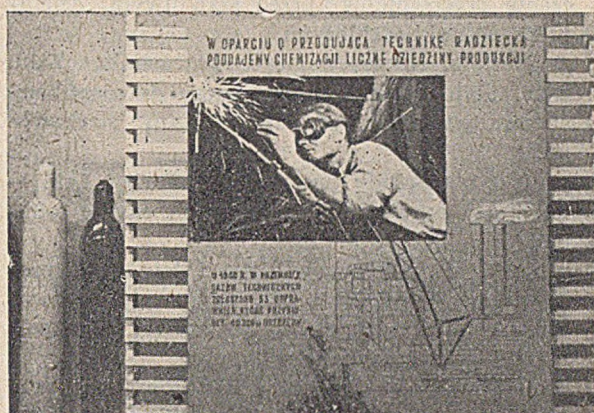
2. Trudności administracyjne, jak brak lokali i wyposażenie tychże jest często wynikiem braku zrozumienia dla doniosłości sprawy ze strony czynników administracyjnych danego zakładu pracy.

3. Nie zawsze właściwa interpretacja dekretów i uchwał rządowych w terenie w sprawie racjonalizatorstwa wymaga dodatkowych wyjaśnień. Sprawy te będą uregulowane.



Na terenach dawnej Wystawy Ziemi Odzyskanych we Wrocławiu odbyła się staraniem Związków Zawodowych i poszczególnych ministerstw Wystawa Wynalazczości Pracowniczej.

Poniżej podajemy parę zdjęć z Pawilonu Chemicznego na tej Wystawie, które ilustrują osiągnięcia racjonalizatorów w przemyśle chemicznym.



SPRAWOZDANIE Z RUCHU WYNALAZCZOŚCI PRACOWNICZEJ W III KWARTALE I M. PAŹDZIERNIKU 1951 R.

Miesiąc	Ilość zgłoszonych projektów przez				Razem	Projektów zastosow. w prod.	Korzyści ekon. z zastosow. proj. w stos. rocznym
	zespoły prac.	robot. indyw.	prac. inż. techn.	prac. innych			
1	2	3	4	5	6	7	8
Lipiec	29	93	43	22	187	131	1.030.777
Sierpień	27	100	46	15	188	150	895.823
Wrzesień	30	74	65	10	179	115	2.201.803
III kw.	86	267	154	47	554	396	4.128.403

W miesiącu październiku notujemy duży wzrost zgłoszeń projektów

Miesiąc	zespoły prac.	robot. indyw.	prac. inż. techn.	prac. innych	Razem	Projektów zastosow. w prod.	Korzyści ekon. z zastosow. proj. w stos. rocznym
Październik	68	122	93	45	328	137	1 883.520

Na pierwsze miejsce pod względem ilości zgłoszonych projektów jak i ich wartości wysuwają się następujące Centralne Zarządy:

1. CZP Synt. Chem. — 67 proj.
2. CZPB i Półp. — 56 „

3. CZP Wł. Szt. — 49 proj.
4. CZP Gumowego — 45 „
5. ZP Farb i Lak. — 19 „

Do najciekawszych należy zaliczyć projekty udoskonaleń technicznych oryginalnych:

1. projekt ob. ob. Filipowicza, Pentera, Buchnera Buchnera — pracowników Tomaszowskich Zakł. Włókien Sztucznych, dotyczący zabezpieczenia pracowników przed szkodliwym działaniem płynu podchlorynu,
2. projekt ob. Kaczorowskiego pracownika Zakł. Chem. „Wałbrzych“ — dotyczący intensyfikacji procesu wieżowego produkcji kwasu siarkowego,
3. projekt ob. Sałudy pracown. ZP Farb i Lak. — dotyczący opracowania recepty na emalie lotnicze,
4. projekt ob. Załachowskiego i tow. tow. pracowników Wytw. Nr 1 CZP Erg. — dot. opracowania główki zapalczącej bezgazowej do zapalników elektrycznych mostkowych,
5. projekt ob. Zienkiewicza i Kułakowskiego pracowników Jeleniogórskich Zakł. Wł. Szt. — dotyczący nowego motaka do żyłki rociągniętej, oraz
6. projekt udoskonalenia technicznego ob. Bronika pracownika Nadodrzańskich Zakł. Przem. Organicznego (CZPBiP) dotyczący moderatora do produkcji chlorku etylenu.

Z Narady w sprawie wprowadzenia metody inż. Kowalowa do przemysłu chemicznego

Dnia 6. XI. br. odbyła się w Domu Technika w Warszawie przy ul. Czackiego 3/5 druga z kolei Narada Robocza w sprawie wprowadzenia metody inż. Kowalowa do przemysłu chemicznego. W ramach Narady odbył się również jednodniowy kurs szkoleniowy, który dał możliwość jej uczestnikom bliższego zapoznania się z zasadami metody i możliwościami wprowadzenia jej w swoich zakładach pracy.

Referent prof. Biegeleisen zapoznał słuchaczy z metodyką badań pomiarów szybkości pracy, chronome-

trażem, (wprowadzenie stałych współczynników w związku z niedokładnością pomiarów) ilustrując swój wykład szeregiem wykresów i tablic.

Metoda inż. Kowalowa zajmuje się naukową organizacją procesów pracy przy pomocy różnych środków i nadaje się najbardziej do wprowadzenia do masowej produkcji (w przemyśle chemicznym — w pierwszym rzędzie przemysł farmaceutyczny i przemysł gumowy). Jednak również w procesach aparaturowych charakterystycznych dla przemysłu chemicznego metoda inż. Kowalowa może mieć zastosowanie w związku ze sprawniejszą lub mniej sprawną obsługą aparatury.

Uczestnicy narady mieli możliwość obejrzenia Wystawy w Głównym Instytucie Pracy, gdzie zebrane były materiały metodyczne i osiągnięcia w związku z wprowadzeniem metody inż. Kowalowa do przemysłu.

W naradzie brali udział przedstawiciele kilkunastu zakładów przemysłu chemicznego, jak np. Stomil — Poznań, Semperit — Kraków, Wytwórnia Nr 10 — w Krakowie, Zakłady I Maja w Raciborzu, „Azot“ w Jaworznie i inne. Dyskusja była b. ożywiona i odbyła się w atmosferze życzliwości ze strony konsultantów w poradach do wstępnych prac wprowadzenia metody inż. Kowalowa w zakładach przemysłowych.

Narada wykazała duże zainteresowanie metodą ze strony pracowników przemysłu chemicznego.

Ujawniła nam z jednej strony bolączki wstępnych poczynań wprowadzania tej metody, (jak np. wybór nieodpowiedniego odcinka pracy w „Sempericie“ odrzucony przez konsultantów), ale z drugiej — również konkretne posunięcia z przedstawieniem planu pracy. W Dziale Wymiany Doświadczeń naszego pisma znajdują czytelnicy harmonogram i artykuł z fabryki „Stomil“ doskonale ilustrujący te poczynania.

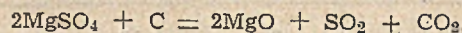
KRONIKA ZAGRANICZNA

Dzięki wzmożeniu poszukiwań geologicznych na swoim terenie Związek Radziecki zdołał odkryć nieznane dotąd bogactwa mineralne. Do wybuchu I wojny światowej zaledwie 40,4% całego terytorium było zbadane geologicznie, a dokładnie — tylko 0,7%. Od rewolucji październikowej do r. 1939 zdołano już zbadać pod względem geologicznym i mineralogicznym przeszło połowę całego obszaru ZSRR, a bardzo dokładnie 5% całości. W ostatnich latach procent ten podniósł się niepomniernie i znane rezerwy bogactw mineralnych w Związku Radzieckim wzrosły w sposób następujący: węgiel kamienny — z 203 mlrd ton do 1 700 mlrd ton, ropa naftowa — z 900 mlrd ton do 4 500 mlrd ton, ruda żelazna — z 1,6 mlrd ton do 270 mlrd ton, mangan — ze 180 mlrd ton do 800 mlrd ton.

* * *

Wg doniesień prasy wschodniego Berlina w lipcu br. uruchomiono w Radebeul w NRD produkcję kwasu siarkowego z siarczanu magnezu z równoczesnym otrzymywaniem magnezji o lepszej jakości od produkowanej dotychczas z importowanego magnezytu. Pro-

dukcja ta ma duże znaczenie dla NRD ze względu na odpadowy charakter siarczanu magnezu. Reakcja zachodzi w sposób następujący:



* * *

Badania, które przeprowadzał w NRD Dr J. Klosa nad otrzymywaniem antybiotyków i innych środków lekarskich z mchów i porostów, zostały uwieńczone pomyślnymi rezultatami. Najlepszym surowcem okazały się porosty z rodzin Usneacea, Parmaliacea i Cladonia-acea. W okresie 1945—1949 r. zbadano wszystkie rodzaje porostów występujące na terenie całego NRD i stwierdzono, że surowca tego wystarczy nie tylko na potrzeby krajowe, ale — całej Europy. Dr. J. Klosa rozpoczął również hodowlę tych porostów. Wyeleminował on z porostów około 25 antybiotyków, z których najczynniejszym okazał się kwas usninowy. Eliminowana z nich mieszanina antybiotyków z pewną ilością kwasów tłuszczowych pod nazwą „Evosin“ wykazała dobre działanie przeciwcgruzlicze.

Opracowywany jest nowy sposób regeneracji kwasu siarkowego. Zużyte roztwory od bejcowania stali poddawane są zagęszczaniu aż do wykrystalizowania siarczynu żelaza. Otrzymana sól jest następnie wyżarzana z węglem, otrzymany SO_2 przerabia się na kwas siarkowy, a tlenek żelaza zawracany jest do wielkich pieców. Podobno udaje się w ten sposób odzyskać 85—90% kwasu siarkowego użytego do bejcowania.

* * *

Główne wytyczne postępu technicznego w przemyśle chemicznym Czechosłowacji to jak najpełniejsze wykorzystanie krajowej bazy surowcowej i odpadków przemysłowych. Zadania na najbliższą przyszłość stanowią: przygotowanie katalizatorów z surowców krajowych, badania nad odfenolowaniem wód odpadkowych, zużytkowanie odpadków przy obróbce drewna oraz przy produkcji benzyny syntetycznej. Przygotowuje się bazy surowcowe przede wszystkim dla produkcji nowych włókien syntetycznych, nowych gatunków nawozów sztucznych, zmiękczaczy i in. Rozpoczęto produkcję odczynników chemicznych na wielką skalę. Podnoszenie jakości produktów i racjonalizacja metod produkcyjnych jest stałą troską. Duży nacisk położono na intensyfikację metod otrzymywania kwasu siarkowego. Wprowadza się do produkcji liczne nowe środki lekarskie, antybiotyki, barbiturany, hormony oraz inne leki z roślin krajowych. Opracowywane są podstawy automatyzacji technologicznych procesów chemicznych. Fabryka penicyliny w Roztokach kończąc w roku bieżącym drugi rok swego istnienia osiągnęła sześciokrotne zwiększenie produkcji w stosunku do r. 1949 przy jednoczesnym podniesieniu jakości produktu. Początkowo produkowano tylko penicylinę oleistą, obecnie przystąpiono do wytwarzania krystalicznej.

* * *

Produkcja jedwabiu wiskozowego w Rumunii prowadzona jest obecnie w sposób ciągły. Konieczne urządzenia zostały zaprojektowane i wykonane przez załogę fabryki „Viscofil“, za co wybitnym fachowcom zostały przyznane nagrody państwowe.

* * *

Ostatnie badania wykazały, że ortonitrodwufenyl może być stosowany w charakterze zmiękczacza przy estrach celulozy, chlorku poliwinylu, polistyrenie, polioctanie winylu, przy żywicach naturalnych, żywicach fenolowych, alkidowych oraz olejach roślinnych. Specjalnie polecany jest dla chlorku poliwinylu oraz octanu i azotanu celulozy. Uznano go za

produkt przewyższający kamforę w produkcji celulozidu. Ortonitrodwufenyl posiada także własności grzybobójcze.

* * *

Przy zastosowaniu szybkich neutronów (180 000 000 elektronowoltów) odkryto w Harwell dwa nowe izotopy złota o ciężarach atomowych 201 i 202.

* * *

Pierwsze otrzymane polimery o dużym ciężarze cząsteczkowym posiadające całkowicie budowę cis są blisko spokrewnione z kauczukiem naturalnym pod względem układu cząsteczki, posiadającą jednak wybitnie różny stopień krystaliczności i punkt mięknięcia. Polimery 1, 2 — dwumetylenocykloheksanu oraz jego homologu 4,5-dwumetylo-1,2-dwumetylenocykloheksanu są w wysokim stopniu krystaliczne i wykazują ostry stosunkowo wysoki punkt mięknięcia. Badania depresji punktu mięknięcia mieszanin tych polimerów potwierdziły teorię, że niski punkt mięknięcia naturalnego kauczuku zależy przynajmniej częściowo od występowania w polimerze naturalnym mieszanin uszeregowanych „głowa do głowy“ i „głowa do ogona“. Kopolimeryzacja tych dwóch syntetycznych polimerów dała produkt o niskim p. mięknięcia 85°C. Dalsze badania tych związków pozwolą na głębszy wgląd w własności gumy naturalnej i mogą doprowadzić do rozwoju produkcji polimerów o budowie cis, które będą wiernie odtwarzały własności i zachowanie kauczuku naturalnego. Ze względu na swą całkowicie krystaliczną budowę będą one dawały prawdopodobnie cenne włókna syntetyczne. Wstępne badania wykazały już możliwość snucia nici, nie zbadano dotąd jednak bliżej ich własności fizycznych.

* * *

Na dorocznym zjeździe Szwajcarskiego Stowarzyszenia Przemysłu Chemicznego analizowano przeobrażenia światowego przemysłu chemicznego. Fakt, że rozwój tego przemysłu opiera się obecnie na produkcji szeregu chemikali z gazu ziemnego i ropy naftowej, stanowi dla pozbawionej tych bogactw Szwajcarii poważną trudność. Analizując obawy konkurencji ze strony innych krajów dla Szwajcarskiego przemysłu chemicznego stwierdzono, że wielkie zakłady chemiczne w NRD, przy prowadzonej pod kierunkiem ZSRR wymianie doświadczeń, na której korzysta również przemysł polski i czechosłowacki, przyczyniają się w wielkim stopniu do podniesienia poziomu produkcji chemicznej we wschodniej Europie. W ciągu najbliższych lat Europa wschodnia stanie się bardzo poważnym konkurentem na rynku eksportowym.

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

Inorganic Micro — Analysis.

H.V.A. Briscoe i P.F. Holt

Edward Arnold Co 1950

Ogólny rozwój metod mikroanalitycznych uwarunkowany jest koniecznością analizowania często bardzo niewielkich ilości substancji oraz oszczędnością czasu jaką te metody z reguły dają w stosunku do zwykłych.

Początek tych metod sięga wykazywania śladów poszczególnych substancji, do klasycznych przykładów należą próby Nesslera na amoniak i Gutzeita czy Marsha na arsen.

Metody w skali mikro nabierają coraz większego znaczenia, czego wyrazem jest wzrastająca ilość publikacji zarówno w prasie fachowej jak i monograficznych.

Metody mikroanalizy elementarnej organicznej doczekały się już w niektórych krajach normalizacji aparatury.

Omawiana książka „Inorganic Micro-Analysis“ poświęcona jest mikroanalizie nieorganicznej, której wykonanie wymaga przyswojenia i opanowania specjalnej metodyki czynności analitycznych odważania na mikro wagach przez strącanie, sączenie, spalanie, suszenie itd. Wszystkie te czynności, pozornie proste i łatwe w wykonaniu, wymagają dość dużej rutyny oraz zachowania szeregu empirycznych wskazówek, aby w rezultacie dały dobre i powtarzalne wyniki.

Monografia omawiana podaje wyczerpująco z licznymi rysunkami aparatury cały bieg nieorganicznej analizy ilościowej i jakościowej, włączając w to kilka metod specjalnych, jak bardzo ciekawa metoda mikrodyfuzji, metody mikrogazomiernicze, mikrokolorymetria, mikrospalanie (w zastosowaniu do oznaczania węgla w stali).

Każda z metod ilustrowana jest szeregiem przykładów wziętych spośród najczęściej stosowanych oznaczeń.

W zakresie analizy jakościowej podany jest schemat pełnej analizy kationów i anionów.

Ogólnie rzecz biorąc, książka „Inorganic Micro-Analysis“ H.V.A. Briscoe i P.F. Holt'a pozwala skompletować na podstawie rysunków wyposażenie do pracy w skali mikro, a wyczerpujące opisy czynności wystarczają do zapoznania się i opanowania metodyki pracy.

TECHNOLOGIA SOLI MINERALNYCH

M. E. Pozin

Goschmizdat 1949

Stron 688

Autor omawia technologię soli mineralnych mających największe przemysłowe znaczenie i tych, których proces produkcyjny odbiega od ogólnie przyjętych metod.

Książka daje czytelnikowi materiał traktujący o ogólnych zasadach technologii soli mineralnych z uwzględnieniem różnorodności metod produkcyjnych.

Opisy metod produkcyjnych, podane w książce, poparte są rozważaniami fizykochemicznymi, które zmuszają czytelnika do krytycznej oceny znanych metod i do ewentualnego wyboru najbardziej odpowiednich.

Pierwsza część książki poświęcona jest ogólnym zasadom technologii soli mineralnych, przy czym rozdziały traktujące o rozpuszczalności soli w wodzie oraz zasadach graficznego przedstawiania rozpuszczalności jako szczególnie ważne w technologii są potraktowane obszernie.

Druga część tej książki poświęcona jest zapoznaniu czytelnika z zasadami fizykochemicznymi i opisom poszczególnych produkcji soli mineralnych.

Każdy rozdział książki zaopatrzonej jest w wykaz literatury.

Książka może być bardzo pomocna w zawodowej pracy inżyniera - chemika.

A.P.

Listy Redakcji

Od członków Koła Fabrycznego przy Zakładach Chemicznych AZOT w Jaworznie otrzymaliśmy list zawierający uwagi krytyczne dotyczące naszego czasopisma, którego treść podajemy poniżej.

Będziemy bardzo radzi usłyszeć wypowiedzi również innych naszych czytelników w tej sprawie i postaramy się w miarę możliwości spełnić ich dezyderaty.

RERAKCJA

W ostatnim roku poziom pisma polepszył się poważnie dzięki rozszerzeniu tematyki i starszemu doborowi artykułów oraz publikowaniu artykułów budzących ogólne zainteresowanie, jak np. „Konferencja Analityczna“. Również prace Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej publikowane obecnie mają bliższy związek z przemysłem, niż przedtem (np. prace mgr Kuleszy o badaniu przyczepności).

Uważalibyśmy za konieczne zwrócić większej uwagi na stronę ilustracyjną ze szczególnym uwzględnieniem schematów produkcyjnych (Flow - sheet) takich, jakie spotyka się w literaturze zagranicznej (Jegorow, Shreeve). Schematy takie są bardzo pouczające szczególnie dla młodych kolegów, ponieważ dają pogląd na całość zagadnienia. Powinny one być uzupełnione normami zużycia (Pozin, Shreeve). Pozytywnie bibliograficzne powinny być poszerzone

i obejmować możliwie wszystkie ważniejsze książki ukazujące się na rynku (polskie i zagraniczne) dla orientacji kupujących. Sprawa jest specjalnie ważna dla pracowników mieszkających na prowincji z dala od centralnych księgarń i większych bibliotek fachowych. Proponowalibyśmy również prowadzenie rubryki „remanenty do upłynnienia“, gdzie ogłaszało by się tylko aparaty nietypowe np. przetwornice, butle ciśnieniowe, prasy filtracyjne, gdyż jak wykazuje doświadczenie dotychczasowy system zajmuje bardzo dużo czasu i nie dociera do bezpośrednio zainteresowanych. Taki wypadek zachodzi u nas, gdzie leżą butle ciśnieniowe na 200 l, 80 i 100 atm. i od kilku lat nie możemy ich upłynnić, a napewno w innych zakładach są reflektanci. Proponujemy również wprowadzenie notatek bibliograficznych w formie do rozdzielania tak, by można było sporządzać kartotekę: notaki takie powinny być drukowane dwustronnie na stałym formacie na papierze kartonowym. Pożytecznym byłby też dział odpowiedzi i porad w zagadnieniach technologicznych, wyboru aparatury, wskazywanie źródeł szczegółowej literatury. Poza tym trzeba zwrócić uwagę baczniejszą na korektę, ponieważ pozostawia ona w pewnych wypadkach dużo do życzenia.

Następuje 12 podpisów Członków Koła.

PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY CHEMII

OPRACOWANY PRZEZ

OSRODEK DOKUMENTACJI GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

DODATEK DO „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

ROCZNIK III

WARSZAWA, STYCZEŃ 1952

NR 1

Przeгляд Bibliograficzny Chemii ujęto w następujące grupy

- I. Chemia Fizyczna, Elektrochemia, Kataliza
- II. Chemia Nieorganiczna
- III. Chemia Organiczna
- IV. Chemia Analityczna
- V. Chemia Biologiczna
- VI. Technologia Nieorganiczna
 - A) Kwasy, Zasady, Sole, Chemikalia
 - B) Nawozy sztuczne
 - C) Woda
 - D) Szkło, Emalie, Mat. Ogniotrw., Cement itp.
- VII. Technologia Organiczna
 - A) Paliwa Naturalne i Syntetyczne, Smary
 - B) Przerób Produktów Suche Destylacji
 - C) Masy Plastikowe, Guma
 - D) Półprodukty i Barwniki
 - E) Materiały Wybuchowe
 - F) Farby i Lakiery
 - G) Tłuszcze, Oleje, Woski i Detergenty
 - H) Środki lecznicze
 - I) Agrochemia
 - J) Fermentacja, Środki Spożywcze
- VIII. Inżynieria Chemiczna
- IX. Aparatura
 - A) Laboratoryjna
 - B) Pomiarowa
 - C) Fabryczna
 - D) Materiały konstrukcyjne

Nagłówek każdej analizy dokumentacyjno-bibliograficznej składa się z trzech części: pierwsza cyfra oznacza bieżący numer analizy bibliograficznej w danym roczniku „Przeglądu”, przy czym gwiazdką oznaczono dokumenty znajdujące się w Głównym Instytucie Chemii Przemysłowej, środkowe cyfry są symbolem klasyfikacji dziesiętnej, znak L1 jest symbolem Ośrodka Dokumentacji Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej, ostatnie cyfry oznaczają bieżący numer i rok „Przeglądu Bibliograficznego”.

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

- x W 536.4 : 541.6.03. L1 — 1,52
Grubb W.T., Kistiakowsky G.B. (The Harvard University). O charakterze termochromizmu. „On the nature of thermochromism“. J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 1, stycz. 50, s. 419, B5; 5 str., 4 wykr., 1 tab., 17 poz. bibl. — Nazwę termochromizmu nosi zjawisko zmieniania się barwy substancji ze zmianą temperatury. Oznaczono współczynniki ekstynkcji molowej w zależności od długości fali światła dla szeregu związków organicznych w różnych rozpuszczalnikach. Z otrzymanych wyników wyciągnięto wnioski co do natury termochromizmu.
- x W 541.133.55 : 579.56.001 L- — 1,52
Dole M., Faller I.L. (The Northwestern University, Illinois). Sorpcja wody na syntetycznych polimerach wielkocząsteczkowych. „Water sorption by synthetic high polymers“. J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 1, stycz. 50, s. 414, B5; 5,5 str., 4 wykr., 4 tab., 22 poz. bibl. — Określono izotermy adsorpcji pary wodnej w temp. 25°C na szeregu polimerów — głównie na poliamidach i związkach poliwinylowych.
- Izotermy te mają przebieg zgodny z wymaganiami teorii Brunauera, Emmetta i Tellera. dzieć zmiany składu kopolimerów w miarę przebiegu reakcji.
- x W 541.127.4 : 542.952.001 L1 — 1,52
De Butts E.H. (The Harvard University). Proces kopolimeryzacji. I. Całkowanie równań szybkości reakcji. „The copolymerization process. I. Integration of the rate equations“. J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies. t. 72, nr 1, stycz. 50, s. 411, B5; 2,5 str., 9 poz. bibl. — Zakładając, iż kopolimeryzacja przebiega poprzez wolne rodniki, ułożono równanie szybkości reakcji i scałkowano je. Na podstawie otrzymanych wyników można w pewnych przypadkach przewidzieć zmiany składu kopolimerów w miarę przebiegu reakcji.
- x W 536.423 : 541.542.2. L1 — 1,52
Schäfer H. Institut für anorg. Chemie der Universität Jena und Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart). Ulepszenie obulometru Beskmanna do oznaczania ciężaru cząsteczkowego. „Verbesserung am Beckmannschen Siedeapparat zur Molekularge-

Chemia Fizyczna, Elektrochemia, Kataliza

wichtsbestimmung". *Chemie Ing. Techn.*, Heidelberg, 2-tyg., t. 21, Nr 17/18, wrzes. 49, A4; 1,5 str., 1 rys., 1 tab., 7 poz. bibl. — Opisano prosty sposób ogrzewania, który zastosowany do zwykłego aparatu Beckmanna do oznaczania ciężaru cząsteczkowego, pozwala uzyskać dokładne i pewne wyniki.

II. CHEMIA NIEORGANICZNA

xW 661.865 L1 — 1,52

Bock R. (Institut f. Anorganische Chemie der technischen Hochschule, Hannover). **Postępy w dziedzinie rozdzielania ziem rzadkich.** „Neuere Fortschritte bei der Trennung der seltenen Erden“. *Angew. Chem.*, Berlin, dwutyg., t. 62, Nr 16; 21 sierp. 50, s. 375, A4; 7 str., 2 wyk., 3 tabl., 116 poz. bibl. — Podano cały szereg metod, stanowiących postęp w dziedzinie rozdzielania ziem rzadkich i otrzymywania ich w stanie czystym. Omówiono najważniejsze prace z ostatniego dziesięciolecia, dotyczące omawianej kwestii.

xW 661.865 L1 — 1,52

Deschamps P., Charreton B. **O trwałości zasadowych azotanów ołowiu.** „Sur la stabilité des nitrates basiques de plomb“. *C. r.*, Paris, tyg., t. 231, Nr 5; 31 lip. 50, s. 351, A4; 2 str. 4 poz. bibl. — Zobojeńniano wodorotlenkiem sodowym roztwór azotanu ołowiu. Wyznaczono krzywą konduktometrycznego miareczkowania w zależności od temp., stężenia i czasu. Wykazano, iż azotan jednozasadowy jest solą mało trwałą w wyższej temperaturze, a sole silniej zasadowe są trwalsze, co jest na ogół rzadkim zjawiskiem u azotanów zasadowym.

xW 546.33.85.02 (04:546.431.85.02) 04 L1 — 1,52

Van Wazer J. R., Campanella D. a. (The Research Laboratory of Rumford Chemical Works). **Budowa i własności skondensowanych fosforów IV. Tworzenie się jonów kompleksowych w roztworach polifosforanów.** „Structure and properties of the condensed phosphates. IV. Complex ion formation in polyphosphate solutions“. *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, mies., t. 72, Nr 2, luty 50, s. 655, B5; 7,5 str., 5 wyk., 2 tabl., 30 poz. bibl. — Badania polarograficzne nad roztworami skondensowanych fosforanów doprowadziły do wniosku, iż sól i bar tworzą w tych roztworach jony kompleksowe. Omówiono wpływ obecności jonów niektórych metali w roztworach kwasów polifosforowych na przebieg krzywych pH przy miareczkowaniu ich zasadą.

III. CHEMIA ORGANICZNA

xW 547.495.2/4.024-212-07 L1 — 1,52

Wilcox P. E., Schreder W. A., (California Institute of Technology, Pasadena). **Synteza pewnych etylowych, fenyloowych i nitrofenyloowych pochodnych mocznika.** „Synthesis of certain ethyl, phenyl nad nitrophenyl derivatives of urea“. *J. org. Chem.*, Baltimore, dwumies., t. 15, Nr 5, wrzes., 50, s. 844, B5; 5,5 str., 14 poz. bibl. — Otrzymano parę nowych etylowych, fenyloowych i nitrofenyloowych pochodnych mocznika. Z wyjątkiem jednego przypadku, gdzie zastosowano ni-

trowanie, synteza polegała na reakcji pomiędzy aminą i izocyjanianem lub podstawionym chlorkiem karbinolowym.

xW 542.953.4:547.281.1:547.751 L1 — 1,52

Brehm W. J., Lindwall H. G. (W. H. Nichols Laboratory, New York University, New York, N. Y.). **Otrzymywanie zasad Mannicha zbliżonych do graminy.** The preparation of Mannich bases related to gramine“. *J. org. Chem.*, Baltimore, 2-mies., t. 13, Nr 3, maj 50, s. 685, B5; 2,5 str., 1 tab., 8 poz. bibl. — Otrzymano szereg związków podobnych do graminy przy pomocy kondensacji indolu lub jego pochodnych i formaldehydem i różnymi amino i drugorzędowymi.

xW 547.26-118.024:547-233.3.09.547.412.133 L1 — 1,52

Steinberg G. M. (Army Chemical Center, Md.) **Reakcje fosforynów dwualkilowych. Synteza dwualkilowych chlorofosforanów, czteroalkilowych pirofosforanów i mieszaných estrów kwasu ortofosforowego.** „Reactions of dialkyl phosphites. Synthesis of dialkyl chlorophosphates, tetraalkylpyrophosphates, and mixed orthophosphate esters“. *J. org. Chem.*, Baltimore, 2-mies., t. 15, Nr 3, maj 50, s. 637, B5; 11 str., 3 rys., 2 tab., 12 poz. bibl. — Synteza chlorofosforanów dwualkilowych z odpowiednich fosforynów dwualkilowych i czterochloru węgla, w obecności amin trzeciorzędowych. Zbadano mechanizm tej reakcji. Czteroalkilowe pirofosforany otrzymano przez działanie na fosforyny dwualkilowe czterochloru węgla, wody i zasad trzeciorzędowych, zaś mieszane estry kwasu ortofosforowego otrzymano z fosforynów, czterochloru węgla i odpowiedniego alkoholu, w obecności aminy trzeciorzędowej.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

xW 543.842/843 L1 — 1,52

Lescher V. L. (Esso Laboratories, Esso Standard Oil Company, Louisiana Division, Baton Rouge, La.). **Oznaczanie węgla i wodoru przez spalanie.** „Determination of carbon and hydrogen by combustion“. *Anal. Chem.*, Easton, Pa., mies., t. 21, Nr 10, paźdz. 49, s. 1246, A 4; 3,5 str., 5 rys., 3 tab., 16 poz. bibl. — Uproszczona i szybka metoda oznaczania w skali półmikro węgla i wodoru w cieczach i ciałach stałych. Podano dokładny schemat aparatu półmikro do spalań. Spalanie cieczy odbywa się przez powolne odparowywanie z ampulki, na której końcu ciecz spala się w strumieniu tlenu, użytego w dużym nadmiarze. Można wykonać 8 oznaczeń dziennie.

xW 543.854.5547.422.04 L1 — 1,52

Francis C. V. (Wyandotte Chemicals Corporation, Wyandotte, Mich.). **Oznaczanie dwuglikoli w mieszaninach glikolu etylenowego i propylenowego.** „Determination of diglycols in mixtures of ethylene and propylene glycols“. *Anal. Chem.*, Easton, Pa., mies., t. 21, Nr 10; 15 paźdz. 49, s. 1238, A4; 1,5 str., 1 tab., 6 poz. bibl. — Podano metodę oznaczania glikolu dwuetylenowego i dwupropylenowego jako domieszek jednoglikoli. Jednoglikole zostają usunięte przez reakcję z kwasem nadjodowym i następną dystalację. Nadmiar kwasu

Chemia Analityczna

nadjedowego redukuje się do kwasu jodowego, a pozostałe dwuglikole utlenia się dwuchromianem potasu. Nadmiar dwuchromianu oznacza się polarograficznie.

V. CHEMIA BIOLOGICZNA

xW 547.823.02. L1 — 1,52

Bray H.G., Neale F.C., Thorpe W.V. (Medical Schol, University of Birmingham). **Budowa hydroksysulfopirydyny i synteza 2-aminohydroksypirydyn.** „The constitution of hydroxysulphopyridine and synthesis of 2-aminohydroxypyridines“. *Biochem. J.*, London, mies. t. 46, Nr 4, 50, s. 506, A4; 3 str., 1 tab., 22 poz. bibl. — Starano się zidentyfikować część aminofenylhydroksypirymidynową hydroksysulfopirydyny, metabolitu sulfopirydyny w króliku. W tym celu zsyntetyzowano 2-amino-6-hydroksy oraz 2-amino-3-hydroksypirydyny, które jednak różniły się od produktu naturalnego. Okazało się, że naturalny produkt jest 2-amino-5-hydroksypirydyną, a więc omawiana hydroksysulfopirydyna jest 2-(p-aminobenzonosulfonamido)-5-hydroksypirydyną.

xW 547.854.1—118. L1 — 1,52

Velluz L., Bartos J., Amiard G. (Services scientifiques Roussel-Uclaf.). **Estry trójfosforowe związków należących do grupy tiaminy. Kwas oksytiamino-trójfosforowy.** „Esters triphosphoriques dans la thiamine. L'acide oxythiamine triphosphorique“. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris, 2-mies., Nr 3—4 marz.—kw. 50, s. 297, A4; 4 str., 2 tab., 17 poz. bibl. — Zastępując w cząsteczce tiaminy ugrupowanie NH_2 pierścienia pirymidynowego grupą OH, otrzymuje się nowy związek o własnościach antywitaminowych — oksytiaminę. Opisano otrzymywanie nieznanego dotychczas związku, estru trójfosforowego oksytiaminy. Ester ten otrzymuje się przez rozkład na zimno kwasem fosforowym dwupikrynianu oksytiaminy i następnie dalszą fosforylację. Określono budowę otrzymanego związku.

VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

xW 534.321.9 : 661.764.4. L1 — 1,52

Stokes C.A. (Godfrey L. Cabot, Inc., Boston, Massachusetts). **Dźwiękowa aglomeracja aerozolu sadzy.** „Sonic agglomeration of carbon black aerosols“. *Chem. Engng.* — *Progr.*, Philadelphia, mies., t. 46, Nr 8, sierp. 50, s. 423, A4; 10 str., 8 fot., 3 rys., 5 wykr., 31 poz. bibl. — Opis metody aglomeracji sadzy przy zastosowaniu generatora ultra-dźwiękowego. Po przejściu przez urządzenia sadza zostaje łatwo oddzielona w cyklonie. Porównano powyższą metodę z elektrofiltrem Cottrella.

VI.C. Woda

xW 621.181.65 : 541.124. L1 — 1,52

Wickert K. (Berliner Kraft — und Licht — AG., Berlin-Spandau). **Przemiany chemiczne w kotłach typu Benson.** „Chemische Umsetzungen in Benson-Kesseln“. *Chem. — Ing. — Techn.*, Heidelberg, 2-tyg. t. 22, Nr 22, list. 50, s. 479, A4; 5,5 str., 4 wykr., 1 tab., 5 poz. bibl. — W związku z pracą kotłów wysokociśnieniowych stwierdzono (teoretycznie i doświadczalnie), że istnieje graniczna temperatura, przy której zaczyna się reakcja między parą wodną i żela-

zem. Zbadano wpływ miedzi i powierzchniowych warstw tlenkowych na reakcję żelaza z parą wodną. Wyjaśniono własności powłok ochronnych, tworzących się w tej reakcji na żelazie.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII.A. Paliwa naturalne i syntetyczne, smary

xG 662.769.07. L1 — 1,52

Bowen B.E., Howlett J., Wood W.L. **Usuwanie acetyleny z gazów węglowodorowych.** „The Removal of Acetylene from Hydrocarbon Gases“. *J. Soc. Chem. Ind.*, London, mies., t. 69, Nr 3, marz. 50, s. 65, A4; 4,5 str., 9 tab., 36 poz. bibl. — Gdy gaz zawiera powyżej 4% wodoru wówczas małe ilości acetyleny (od 0,5 do 1,0% molowych) mogą być uwodorniane selektywnie przy użyciu zredukowanego katalizatora Ni-Cr. W razie nieobecności wodoru zanieczyszczenia acetylenowe można łatwo utlenić selektywnie (katalizator-Cu).

VII.B. Przerób produktów suchej destylacji

xW 66.048.32:546.17.07:546.22.07:546.26. L1 — 1,52

Lorenzen G. (Hamburg). **Usuwanie i odzyskiwanie amoniaku i siarki z gazów, otrzymywanych podczas destylacji węgla.** „Die Entfernung und Gewinnung von Ammoniak und Schwefel aus Kohlendestillationsgasen“. *Chem. Techn.*, Berlin, mies., t. 2, Nr 9, sierp. 50, s. 297, A4; 8,5 str., 7 rys., 19 poz. bibl. — Opisano: metodę „sulfamon“, w której usuwa się główną ilość siarkowodoru i amoniaku (bez wprowadzania reagentów dodatkowych), ciśnieniową metodę rozdzielczą (lub metodą „chemo“), w której składniki przerabia się na siarkę lub kwas siarkowy i czysty amoniak, oraz metodę Staatsmijn-Otto, w której na drodze mokrej usuwa się z gazów siarkę i związki cyjanowe, przy czym zasadniczo nie wprowadza się substancji dodatkowych poza uzupełnieniem żelaza w krążącym roztworze.

VII.C. Masy plastyczne, guma

xW 681.17 : 531.756 : 677.463. L1 — 1,52

Denyes R.O., Fox C.d., Jr. (Calanese Corp. of America, Rome, Ga). **Ciągły pomiar ciężaru właściwego.** „Continuous specific gravity measurement“. *Chem. Eng.*, New York, mies., t. 56, Nr 12, grud. 49, s. 92, A4; 2 str., 2 rys. — W procesie fabrykacji jedwabiu wiskozowego bardzo ważnym momentem jest utrzymanie stałego, określonego ciężaru właściwego wiskozy idącej na filierki. Opisano zasadę działania przyrządu do ciągłego pomiaru ciężaru wł. wiskozy. Zasada przyrządu jest następująca: w przepływającej cieczy zanurzone są na różnej głębokości dwie rurki przez które przepływa powietrze w formie pęcherzyków w stałej ilości, ściśle mierzonej. Zmiana różnicy ciśnień w dwóch rurkach może być w tym układzie wywołana jedynie przez zmianę ciężaru wł. cieczy przepływającej.

xW 678.05 : 679.567. L1 — 1,52

Hovey A.G. (General Mills, Inc., Minneapolis, Minn). **Rozwój urządzeń do produkcji żywicy alkiдалowych.** „Development of equipment for alkyd resins manufacture“. *Industr. Engng. Chem.*, Easton, Pa., mies., t. 41, Nr 4, kw. 49, s. 730, A4; 8 str., 6 fot., 2 rys., 34 poz. bibl. — Zagadnienie materiału kotłów kon-

Technologia Organiczna.

densacyjnych, sposobu ogrzewania i chłodzenia mieszaniny reagującej, mieszania itp. Rozcińczenie rozpuszczalnikami i filtrowanie. Podano sposoby zabezpieczające przed otrzymywaniem ciemno zabarwionych żywic. Magazynowanie surowców.

VII. D. Półprodukty i barwniki

xW 547.592.1-07. L1 — 1,52.

Mousseron M., Jullien J., Canet M. **Otrzymywanie trzeciorzędowych amin w serii cykloheksanonu.** „Obtention d'amines tertiaires appetenant à la série cyclohexanique“. C. R., Paryż, tyg. t. 231, Nr 8; 21 sierpn. 50, s. 479, A4; 1,5 str., 4 poz. bibl. — Opisano szereg związków, otrzymanych przez odchlorowanie chloro-2 cykloheksanonu przez aminy drugorzędowe (dwumetylo i dwuetyloamina). Podano punkty topn. otrzymanych trzeciorzędowych amin.

xW 547.269.3.07 : 675.2. L1 — 1,52

Frydlander J.H. **Sulfoniany i sulfochloroki węglowodorów alifatycznych i pochodne nafty.** „Sulfonates et sulfochlorures des hydrocarbures aliphatiques et dérivés du pétrole“. Rev. des Produits chimiques LII. (1949). Rev. tech. ind. cuir, Paryż, mies., t. 42, Nr 8, sierpn. 50, s. 157, B5; 0,5 str., — Sulfochloroki węglowodorów alifatycznych (parafin), otrzymywane wg metody Reeda, stosowano w Niemczech do garbowania skór; środek ten nazwano „Immerganem“. Stosuje się go obecnie w U.S.A. do wyrobu skór rękawiczkowych. Patent francuski Nr 838649 zastrzega zastosowanie do garbowania sulfochloroków kwasów tłuszczowych. W artykule podano szczegółowy przepis garbowania.

VII. H. Środki lecznicze

xW 547.732 : 547.551.52. L1 — 1,52

Lew H.Y., Noller. C.R. (Stanford University, Calif.). **Analogon sulfanilamidu w grupie tiofenu.** „A thiophene analog of sulfanilamide“. J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 12, grud. 50, s. 5715, A4; 2,5 str., 14 poz. bibl. — Otrzymano 5-amino-3-tiofeno-sulfamid, przeprowadzając syntezę poprzez parę nowych związków. Próby otrzymania 5-amino-2-tiofenosulfamidu wypadły negatywnie — przejścia od 5-chlorowco-2-tiofenosulfamidu do 5-amino pochodnej nie udało się opanować.

xW 542.958.1 : 547.783-211/07/212. L1 — 1,52

Bechmann W.E., Maxwell H.C.E. (University of Michigan, Ann Arbor, Mich). **Nitrowanie hydantoinianu etylu i metyloamidu kwasu hydantoinowego.** „Nitration of ethyl hydantoinate and of the methylamide of

hydantoinic acid“. J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 7, lip. 50, s. 2880, A4; 1 str., 4 poz. bibl. — Hydantoinian etylowy i metyloamid kwasu hydantoinowego dają pod wpływem 98% kwasu azotowego nitroaminy. Nitrowanie w obu przypadkach zachodzi w grupie aminowej.

VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA

xW 66.048.3. L1 — 1,52

Adolphi G. (Leuna). **O teorii rektyfikacji w kolumnach z wypełnieniem** „Zur Theorie der Rektifikation in Füllkörpersäulen“. Chem. Techn., Berlin, mies., t. 2, Nr 9, sierpn. 50, s. 287, A4; 3,5 str., 5 wykr. — Sposób obliczania kolumn z wypełnieniem, oparty na zasadzie wymiany przeciwprądowej. Porównano posadane w tym zakresie wyniki doświadczalne i zaproponowano przeprowadzenie nowych badań.

xW 531.732 : 66.023.2. L1 — 1,52

Breuil J. **Pomiar objętości cieczy w zbiornikach poziomych o przekroju eliptycznym i wypukłych denicach.** „Jaugeage des réservoirs horizontaux a section elliptique et à fonds bombés“. Chimie et Ind. Paryż, mies., t. 65, Nr 4, kw. 51, s. 501, A4; 7 str., 3 rys., 6 wykr. — Podano obliczenia i na ich podstawie sporządzono nomogramy, pozwalające na określenie objętości cieczy w zbiornikach o przekrojach eliptycznych z dokładnością wystarczającą do praktycznego zastosowania.

IX. A. APARATURA LABORATORYJNA

xG 553.1 L1 — 1,52

Nowikow P.M. (Akademia) Nauk ZSRR., Instytut Glebozn. im. Dokuczejewa). **Nowa metoda rozdzielania minerałów na podstawie różnych ciężarów właściwych.** „Nowoje w miotadikie razdielenija minieralów po udielnomu wiesu“. Poczwoowiedenie, Moskwa, mies., Nr 4, kwiec. 50, s. 234, B5; 5 str., 3 rys., 2 tab. — Opis aparatury i czynności przy rozdzielaniu minerałów za pomocą ciężkich cieczy. Krytyka metody rozdzielania przez odwirowanie.

xG 542.713. L1 — 11,51

Tucker S.H. **Aparat do wytwarzania dwutlenku węgla lub wodoru, wolnych od powietrza.** „Generator for air-free carbon dioxide (or hydrogen)“. Analyst, London, mies., t. 75, Nr 888, marz. 50, s. 170 — B5; 0,5 str., 3 poz. bibl. — Ciągły i równy strumień wodoru (do celów analitycznych) otrzymuje się, gdy cynk w aparacie Kippa lub Tuckera zwilży się uprzednio 5% roztworem siarczanu miedziowego. Oczyszczanie gazu stałym węglanem potasowym, roztworem chlorku rtęciowego i alkalicznym roztworem nadmanganianu potasowego.

Na żądanie mogą być wykonane za zwrotem kosztów fotokopie publikacji oznaczonych przez „x“ przy kolejnym numerze. Zapotrzebowania należy adresować: Główny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej — Warszawa, ul. Ligocka 8, lub Główny Instytut Chemii Przemysłowej, Dział Dokumentacji — Warszawa, Łączności 8.

Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W“ znajdują się w bibliotece Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie, oznaczone przez „G“ — w bibliotece tegoż Instytutu, Oddział w Gliwicach, Sowińskiego 11.

KOMUNIKAT STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

W SPRAWIE KURSU KORESPONDENCYJNEGO DLA RUCHOWCÓW

Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego organizuje Kurs Korespondencyjny dla chemików techników i inżynierów.

Celem Kursu jest uzupełnienie wiedzy technicznej inżynierów i techników zasobem takich wiadomości, których dostarczyć może tylko praktyka i które stanowią uzupełnienie wiadomości wyniesionych z uczelni.

Zadaniem Kursu jest umożliwienie uczestnikom opanowania materiału objętego programem w celu zastosowania w praktyce ruchowej.

Zagadnienia objęte Kursem są to zagadnienia ogólne interesujące nie tylko poszczególne gałęzie przemysłu chemicznego, ale i przerysły pokrewne, jak gazów technicznych, papierniczy, farmaceutyczny, kokso-chemiczny, tłuszczowy, materiałów budowlanych, cukrowniczy, naftowy itp.

Program Kursu obejmuje:

1. Matematykę stosowaną
2. Gospodarkę cieplną
3. Gospodarkę wodną
4. Urządzenia wentylacyjne
5. Aparaturę pomiarową.

Objętość skryptu wyniesie ca 900 stron powielonego maszynopisu. Przewidywana jest możliwość ukończenia Kursu w ciągu 12 miesięcy przez osoby zatrudnione w Przemysle, a więc mogące stosunkowo mało czasu poświęcać na doksztalcenie.

W Łodzi, Gliwicach i Warszawie w placówkach SIT Przem. Chem. powstaną komórki konsultacyjne, w których uczestnicy będą mogli zasięgać indywidual-

nych porad korespondencyjnie lub otrzymywać w pewnych określonych dniach i godzinach bezpośrednio wszelkie informacje, a także w których odbywać się będą egzaminy w podanym terminie sesji egzaminacyjnej.

Uczestnikiem Kursu może być każdy technik lub inżynier zatrudniony w przemyśle chemicznym lub przemysłach pokrewnych. Przewidziani są rzeczywiscie uczestnicy (obowiązani do egzaminu końcowego) i uczestnicy wolni.

Zgłoszenia przyjmuje Zarząd Główny SIT Przem. Chem. w Warszawie. Adresować należy: Redakcja „Przemysłu Chemicznego“, Warszawa, ul. Mysia 3 (pokój Nr 38).

Przy zgłoszeniach oprócz imienia i nazwiska oraz adresu należy podawać również miejsce pracy i ew. tytuł naukowy.

Rzeczywiscie uczestnicy Kursu pragnący otrzymać świadectwo jego ukończenia obowiązani są do złożenia egzaminu końcowego w wyznaczonym terminie. Egzaminy końcowe odbywać się będą w wyżej wymienionych placówkach w Łodzi, Gliwicach i Warszawie.

Po otrzymaniu potwierdzenia zgłoszenia stanowiącego przyjęcie na Kurs Korespondencyjny, uczestnik otrzymuje sukcesywnie skrypty arkuszami za zaliczeniem pocztowym.

Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego zwraca się do Kolegów zainteresowanych z prośbą o jak najszybsze nadsyłanie zgłoszeń, gdyż terminowe rozpoczęcie Kursu uzależnione jest od ilości zgłoszeń.

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

polecają książki z zakresu chemii i przemysłu chemicznego

- AMIAŃTOW N.: Chemia i technologia półproduktów i barwników, tłum. z ros. M. Drozdewicz i W. Żółkiewski, 1951, str. 316, zł 26.—
- BASIŃSKI A.: Ćwiczenia rachunkowe z chemii fizycznej, wyd. II, 1951, str. 515, zł 25.—
- BRODSKI A.: Chemia fizyczna, tłum. z ros. W. Tomassi, tom II — Termodynamika chemiczna, część 1 — 1951, str. 115, zł 8.—, część 2 — 1951, str. 132, zł 8.—
- BULHAKOW N., ZUBIENKO A.: Techniczno-chemiczna kontrola wytwarzania napojów bezalkoholowych, tłum. z ros. Z. Wasilewski, 1950, str. 199, zł 38.40.
- Chemia i technika (Komitet Redakcyjny pod przewodnictwem W. Świętosławskiego), tom V — Współczesne problemy inżynierii chemicznej, 1950, str. 784, zł 42.—, tom VI — Witaminy i hormony, 1950, str. 407, zł 50.—, tom VII — Związki wielkocząsteczkowe, 1950, str. 250, zł 16.20, tom VIII — Nowoczesne metody przerobu węgla, 1950, str. 472, zł 33.—, tom IX — Nowoczesne kierunki w chemii barwników, 1951, str. 403, zł 28.—, tom X — Osiągnięcia i problemy współczesnej chemii i technologii, 1951, str. 195, zł 10.50.
- Chemia stosowana (cykl wykładów Wszechnicy Radiowej) 1950, zeszyt 1 — str. 48, zł 1.80, zeszyt 2 — str. 36, zł 1.95, zeszyt 3 — str. 64, zł 1.85, zeszyty 4 i 5 — str. 71, zł 2.10.
- CZERWIŃSKI Z.: Badania nad szybkością krystalizacji chlorku sodowego, 1950, str. 36.—, zł 10.20.
- CZYŻEWSKI E.: Chemia fizyczna procesów garbarskich, część 1 — Warsztaty mokry, 1950, str. 349, zł 40.—, część 2 — Garbowanie właściwe, 1951, str. 356, zł 38.50.
- GINZBURG P.: Wskazówki dla obsługujących aparaty syntezy amoniaku, tłum. z ros. J. Gosiewski, 1951, str. 108, zł 8.—
- GULIAJEW A.: Wyroby z żywic polichloro-winylo- wych, tłum. z ros. M. Jarzyńska, 1950, str. 79, zł 9.—
- JABŁOŃSKI ST., SKUPIŃSKI S., WALEWSKA Z.: Szybkie metody analizy jądrowej stali i stopów (Analiza kropłowa), 1951, str. 154, zł 28.50.
- KARVER P.: Chemia organiczna, tom I, część 1 — Związki o funkcji jednowartościowej, tłum. zbiorowe z niem., 1951, str. 207, zł 20.—
- KACPRZAK F.: Rozpuszczalniki i ich zastosowanie, 1951, str. 176, zł 21.—
- KLONOWSKI Z.: Nowoczesne metody technologii lakierów, 1951, str. 212, zł 15.—
- KOZŁOWSKI A.: Kleje syntetyczne, tłum. z ros. W. Żółkiewski, 1950, str. 121, zł 16.50.
- KOZULIN N.: Wskazówki dla gotowacza lakierów, tłum. z ros. E. Zawada, 1951, str. 60, zł 8.80.
- KOZULIN N.: Wskazówki dla przecierania farb, tłum. z ros. E. Zawada, 1950, str. 56, zł 3.30.
- LEHMANN G.: Pomiar stężenia jonów wodorowych, tłum. z niem. Z. B., 1951, str. 191, zł 18.50.
- MAZUR M.: Suszenie podczerwienią w przemyśle chemicznym, 1951, str. 44, zł 5.—
- NOWAK L.: Surowce i produkty lakiernicze, tom I, część 1 — Surowce lakiernicze, część 2 — Pokosty i lakiery, część 3 — Farby i emalie, 1950, str. 430, zł 38.—, tom II, część 4 Analiza, 1950, str. 176, zł 18.—
- NOWAKOWSKI W.: Metody oczyszczania wody zasilającej kotły parowe, 1951, str. 203, zł 23.—
- PAJEWSKI K.: Technologia i technika malarsko-lakiernicza, tom I — Barwidła, wyd. II, 1951, str. 224, zł 20.—
- POMARAŃSKI A.: Chemiczne oczyszczanie soków, 1951, str. 86, zł 5.50.
- Poradnik koksochemika (praca zbiorowa pod redakcją T. Kozłowskiego), tom I (Dział ogólny — Dział technologiczny), 1951, str. 640, zł 100.—
- RAPEK T.: Tworzywa sztuczne. Podstawy budowy, produkcji i stosowania, 1950, str. 200, zł 21.—
- SMIAŁOWSKI M., FORYST J.: Korozja metali i jej skutki, 1951, str. 37, zł 1.50.
- SYRYCZYŃSKI Z., PFEFFER A.: Instrukcja prowadzenia fabryki kwasu siarkowego systemem wlewowym, 1951, str. 80, zł 25.—
- SZMIDTGAŁ E.: Chemia tłuszczów, 1951, str. 165, zł 28.—
- Technologia kwasu siarkowego, tom I — Prażalnia (praca zbiorowa), 1951, str. 272, zł 80.—
- TOMASSI W.: Podstawy termodynamiki chemicznej, 1950, str. 345, zł 48.—
- ULICH H.: Zarys chemii fizycznej, tłum. z niem. W. Tomassi, 1950, str. 478, zł 33.—
- WEAVER E. C., FOSTER L. S.: Chemia otaczającego nas światła, tłum. z ang. H. i T. Zamoyscy 1950, str. 158, zł 10.50.
- ZAWADZKI J.: Technologia chemiczna nieorganiczna, część I, wyd. II, 1951, str. 418, zł 30.—

R ó z n e

- BERSON L.: Rury fluoryzujące, 1950, str. 119, zł 13.50.
- CHMIELEWSKI H.: Logarytmiczny suwak rachunkowy, wyd. II, 1951, str. 46, zł 3.60.
- DOBROWOLSKI Z.: Każdy może i powinien korzystać z dokumentacji naukowo-technicznej, 1951, str. 61, zł 3.—
- MAŚLANKA Z.: Korozja i ochrona przed korozją magnezu i jego stopów, 1950, str. 83, zł 16.50.
- PERELMAN J.: Mechanika w kalejdoskopie, tłum. z ros. J. Smolak, 1950, str. 149, zł 4.—
- SCHILLAK R.: Półprzetwory owocowe utrwalone dwutlenkiem siarki, 1951, str. 144, zł 13.—
- SILIN P.: Praca aparatów dyfuzyjnych, tłum. z ros. J. Lewon, 1950, str. 65, zł 14.—
- SKIBICKI W.: Słownik techniczny rosyjsko-polski (zawiera około 27000 pojęć z najważniejszych dziedzin techniki), 1951, str. 450, zł 41.—
- SZARGUT J.: Racjonalne spalanie węgla, 1951, str. 28, zł 2.—

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki