

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XV

5 STYCZEŃ 1931

ZESZYT 1

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Nowa metoda oznaczania liczby kwasowości kopali

Nouvelle méthode pour déterminer le nombre d'acidité des copals

Inż. Zygmunt LEPPERT

(Nadeszło 20 września 1930)

Niewątpliwie tak przy identyfikacji kopali, jak i w technice fabrycznej przy wyborze odpowiedniego rodzaju kopalu z całego szeregu prób, nadsyłanych przez eksporterów, jedną z najważniejszych cech poza twardością, ciężarem właściwym, punktem topliwości względnie nadtapiania się, barwą i wyglądem zewnętrznym — jest liczba kwasowości danego kopalu.

Warto przypomnieć, iż kopal Cowrie, nie odznaczający się znaczną twardością, naogół ciemny i mało spoisty nie był wysoko ceniony, dopóki nie zorientowano się, iż dzięki małej swej kwasowości może być stosowany do emalii lakierowanych na bieli cynkowej bez ich przygęszczania, od tego momentu cena kopali Cowrie poczęła tak silnie wzrastać, że dzisiaj jest on najdroższy i mało dostępny.

Posiadanie więc prostej metody oznaczania liczby kwasowości kopali, zapomocą której możnaby otrzymać szybko ściśle dane, niewątpliwie przyczyni się do ułatwienia częstokroć trudnego zadania czy to stwierdzenia gatunku, czy też wyboru tej, a nie innej próby przy zakupie partji kopalu.

Przy oznaczaniu liczby kwasowości największą trudność sprawia rozpuszczenie kopalu w dobranych rozpuszczalnikach. Jak to stwierdzają liczne badania Tschirch'a, Rackwitz'a, Kocha i innych¹⁾ kopale

są koloidami i rozpuszczalność ich bardziej zależna jest raczej od ich stanu fizycznego, ilości i stosunku rozpuszczalników, niż od własności chemicznych danego kopalu.

Nieodpowiednio dobrane stosunki rozpuszczalników, lub zmiany koncentracji roztworu, powodują niejednokrotnie albo zupełne nierozpuszczenie się kopalu, albo też częściowe wytrącenie z roztworu. Jak zwraca uwagę K. Dieterich¹⁾ utarło się fałszywe mniemanie, że kopale twardsze są trudniej rozpuszczalne od miękkich. Tschirch dowiódł, że tak nie jest, rozpuszczalność kopalu Zanzibar np. nie różni się według tego badacza od innych kopali. Wielki wpływ na rozpuszczalność wywiera natomiast wiek kopalu, stopień czystości spoistości kawalków i t. p.

W literaturze znajdujemy kilka metod oznaczania liczby kwasowości kopalu.

Henri A. Gardner²⁾ w znanym swem dziele, opisującym metody badania farb i lakierów zaznacza: „Do oznaczania liczby kwasowości kopali opublikowane są liczne metody, przyczem stosowane są różnorodne rozpuszczalniki w rozmaitych ilościach. Wartości otrzymane różnią się bardzo między sobą i dane znajduwane w literaturze bardzo często przeczą sobie wzajemnie”. W dalszym

¹⁾ Tschirch H. u. H. Tschirch, Kahan, Ann. Phys. 443. 1910. Tschirch, Willner, Ann. Phys. 285. 1910. Tschirch, Engel, Ann. Phys. 293. 1908. Tschirch, Rackwitz, Ann. Phys. 415. (1907). Tschirch, Niederstadt, Ann. Phys. 145. (1901). Tschirch, Koch, Ann. Phys. 202. (1902). Tschirch, Machenbaum, Ann. Phys. 13. (1912).

¹⁾ Karl Dieterich, Analyse der Harze, Balsame u. Gummiharze. Zweite vermehrte u. verbesserte Auflage neubearbeitet von Erich Stock, Berlin 1930.

²⁾ Henri Gardner, Untersuchungs-methoden der Lack- u. Farben-Industrie (Physical a. Chemical Examination of Paints Varnishes Lacqueurs a. Colors). vierte Auflage, übersetzt u. ergänzt von Bernard Scheifele, Berlin, str. 511.

ciągu pisze: „Ponieważ wiele żywiec, albo zupełnie nie rozpuszcza się w alkoholu, albo tylko częściowo się rozpuszcza, poleca się stosować inne rozpuszczalniki, a więc przede wszystkim mieszaniny alkoholu, benzyny, eteru i chloroformu”. Jeśli chodzi o wykonanie samego oznaczenia liczby kwasowości to Gardner¹⁾ radzi brać około 3 g sproszkowanego kopalu, rozpuszczać go w mieszaninie alkoholu z benzolem (1:1) i mianować wprost $n/5$ KOH alkoholowym, pozostawić na przeciąg 18 godz i nadmiar ługu mianować $n/5$ H_2SO_4 względnie gotować przez 13 min pod chłodnicą zwrotną i po ostygnięciu plynu natychmiast mianować nadmiar ługu.

Metody zebrane przez K. Dieterich'a³⁾ nie dają również ścisłych rezultatów, choćby dlatego, że przy stosowaniu mieszanin takich rozpuszczalników jak alkohol, benzol, chloroform, bardzo często duża ilość kopalu nie rozpuszcza się i oznaczana jest zazwyczaj nie kwasowość produktu badanego, lecz ekstraktu, który może być rozmaity.

Dieterich³⁾ nie poprzestając na podaniu ogólnej metody oznaczania liczby kwasowości kopalni, przytacza prócz tego przy opisie każdego poszczególnego gatunku kopalni oddzielny sposób oznaczania powyższej liczby, różniący się głównie doбором i ilością rozpuszczalnika, mocą użytego ługu i t. d.

Wymienia on następujące metody ogólne, nadające się do oznaczania liczby kwasowości kopalni i innych gumożywiec.

1. Przez mianowanie wprost: przygotowuje się wyciąg alkoholowy z danego kopalni i mianuje $n/2$ lub $n/10$ KOH alkoholowym z fenoltaleiną.

2. Przez mianowanie zwrotne: kopalni dokładnie sproszkowany zadaje się w kolbce z doszlifowanym korkiem nadmiarem $n/2$ KOH alkoholowego i benzyną, pozostawia na 24 godz, względnie do całkowitego rozpuszczenia kopalni, i mianuje $n/2$ H_2SO_4 z fenoltaleiną.

Przy mianowaniu zwrotnem dodany w nadmiarze ług alkoholowy służy zarówno do wiązania kwasów, jak i do rozpuszczania kopalni i wtedy jednak przy użyciu wyżej wskazanych

rozpuszczalników do roztworu przechodzi zazwyczaj tylko część kopalni.

Specjalnie dla kopalni Cowrie Dieterich¹⁾ podaje: 1 g kopalni Cowrie dokładnie sproszkowanego zadaje się w kolbce z doszlifowanym korkiem mieszaniną złożoną z 15 cm^3 benzolu, 5 cm^3 alkoholu etylowego oraz 15 cm^3 $n/5$ KOH alkoholowego, pozostawia na 18 godz, dodaje 25 cm^3 alkoholu i mianuje nadmiar ługu $n/2$ H_2SO_4 z fenoltaleiną.

Dla liczby kwasowości kopalni Cowrie oznaczanej powyższą metodą podaje Dieterich następujące wartości: 74—142.

Specjalnie dla kopalni Zanzibar Dieterich²⁾ poleca następujący sposób: 1 g kopalni Zanzibar dokładnie sproszkowanego zadaje się w kolbce z doszlifowanym korkiem mieszaniną złożoną z 25 cm^3 benzyny, 25 cm^3 eteru etylowego oraz 20 cm^3 $n/2$ KOH alkoholowego, pozostawia na 24 godz w temperaturze pokojowej i mianuje nadmiar ługu bez dodawania wody zapomocą $n/2$ H_2SO_4 z fenoltaleiną.

Dla liczby kwasowości kopalni Zanzibar oznaczanej powyższą metodą podaje wartości: 60—65.

Dodać tu należy, że wyżej wymieniona metoda dla oznaczania liczby kwasowości kopalni Zanzibar nie została zmieniona od r. 1898³⁾.

Marcusson i Winterfeld⁴⁾ podają jeszcze następującą metodę: 4—3 g dokładnie sproszkowanego kopalni zadaje się 200 cm^3 mieszaniny złożonej z równych części benzolu i absolutnego obojętnego alkoholu etylowego, przyczem ogrzewa się przez czas krótki pod chłodnicą zwrotną, po ostygnięciu mianuje się $n/10$ KOH alkoholowym z fenoltaleiną. O ile chodzi o kopalni trudno rozpuszczalny, przygotowuje się szereg wyciągów przez gotowanie z absolutnym alkoholem i mianuje oddzielnie poszczególne wyciągi — metodę tę autorowie nazwali częściowem oznaczeniem liczby kwasowości (Teilsäurezahl).

Metoda proponowana przeze mnie polega na stosowaniu terpineolu, jako rozpuszczalnika.

Terpineol ($C_{10}H_{17}OH$) otrzymuje się syntetycznie przez działanie octanu sodowego

¹⁾ Dieterich 72.

²⁾ Dieterich 244.

³⁾ Helfenberger Annalen 1898. 95.

⁴⁾ Chem. Revue der Fett—Harz—Industrie 1909 z. 5 i 6.

¹⁾ Gardner 512.

²⁾ Dieterich 231—294.

³⁾ Dieterich 33.

i H_2SO_4 na terpentynę, wytworzony w ten sposób octan terpineolu zmydla się alkalkami i przez dystylację wyosabnia gęsty bezbarwny płyn nierozpuszczalny w wodzie o przyjemnym zapachu posiadający ciężar właściwy 0,940 i t. wrzenia 218—219°.

Terpineol jest jak wiadomo jednym z najlepszych rozpuszczalników dla kopali w stanie surowym, próbowano nawet swego czasu przygotowywać lakiery z roztworów kopali w terpineolu bez uprzedniego ich topienia¹⁾. Próby te, jak wiadomo, zawiodły nietylko z tego względu, że terpineol jest bardzo kosztownym rozpuszczalnikiem, ale przede wszystkim dlatego, że lakiery w ten sposób otrzymane nie posiadały cennych własności lakierów, przygotowanych zwykłą metodą z kopali uprzednio poddanych procesowi topienia (pirokopali), pozatem terpineol skutkiem swej wysokiej temperatury wrzenia w porównaniu np. z terpentyną opóźniał bardzo schnięcie lakierów.

Dla celów jednak analitycznych, szczególnie zaś do oznaczania liczby kwasowości kopali, rozpuszczalnik ten nadaje się znakomicie.

O p i s m e t o d y.

1 g dokładnie sproszkowanego kopalu gotuje się do rozpuszczenia z 20 g terpineolu w kolbce zaopatrzonej chłodnicą zwrotną: trudniej rozpuszczalne kopale gotować należy niekiedy czas dłuższy od 1 do 3 godz. Gorący jeszcze roztwór zadaje się 20 cm³ alkoholu metyloвого i po ostygnięciu mianuje się $n/10$ KOH.

Dla trudno rozpuszczalnych kopali lepiej nadaje się mianowanie zwrotne, w tym wypadku bowiem dodany w nadmiarze ług ułatwia możliwie całkowite przyjscie kopalu do roztworu. Roztwór kopali w terpineolu zdaje się, nie czekając na ostygnięcie, 20 cm³ alkoholu etylowego i 20 cm³ $n/2$ KOH alkoholowego, poczem ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu około 15 min. Ponieważ przy ogrzewaniu z ługiem płyn silnie ciemnieje, należy go rozcieńczyć do objętości około 200 cm³ alkoholem etylowym i po ostygnięciu mianować $n/2$ H_2SO_4 z fenofotaleiną.

Rozumie się, że metodę tę stosować można jedynie dla tych żywic, które nie zawierają

składników zmydlających się, a więc przede wszystkim właśnie dla kopali.

Dieterich¹⁾ niejednokrotnie zwraca uwagę, aby przy mianowaniu czy to bezpośrednio czy zwrotnem stosować wyłącznie ług alkoholowy, gdyż dodatek wody rozkłada powstające mydło żywiczne i można dojść do zupełnie błędnych wyników.

Powyższego przy stosowaniu terpineolu jako rozpuszczalnika i mianowaniu wprost nie stwierdziłem, otrzymane wyniki czy to przy użyciu ługu wodnego, czy alkoholowego są mniej więcej zgodne, jak widać z przytoczonych rezultatów:

K o p a l	Liczba kwasowości S oznaczana wprost	
	Ługiem alkoholo- wym	Ługiem wodnym
Cowrie próba 1	56	61
Cowrie próba 2	80	84
Borneo typu Cowrie . .	148	155
Zanzibar	61	61
Manilla miękki	145	145
Congo przezroczysty . .	123	120

Dodać jeszcze należy, że przy oznaczaniu liczby kwasowości kopali wprost metodą terpineolową — stosowanie $n/10$ ługu wodnego daje przejście barwy o wiele wyraźniejsze niż, to, które otrzymuje się przy użyciu ługu alkoholowego nawet normalnego, z tego więc względu należy przy mianowaniu wprost metodą terpineolową stosować ług wodny.

Natomiast przy mianowaniu zwrotnem należy używać wyłącznie ługu alkoholowego, gdyż przy ogrzewaniu z ługiem wodnym otrzymuje się różnice dochodzące do 2 cm³ zużycia ługu, zgodnie z wynikami podanymi przez Dietericha²⁾.

Ług alkoholowy stosowany do mianowania należy przygotowywać na alkoholu metylowym, gdyż zawiera on mniej aldehydów powodujących ciemnienie płynu.

Poniżej podaję szereg wyników, otrzymanych dla kopali łatwiej rozpuszczalnych przy mianowaniu wprost (tablica I), dla kopali, łatwiej rozpuszczalnych przy mianowaniu wprost

¹⁾ Dieterich str. 239.

²⁾ Dieterich str. 239.

i zwrotnem (tablica II), oraz dla kopali trudniej rozpuszczalnych przy mianowaniu wprost i zwrotnem (tablica III).

TABLICA I.

Liczby kwasowości kopali łatwiej rozpuszczalnych, oznaczone metodą terpineolową przy mianowaniu wprost $n/10$ KOH wodnym.

K o p a l	Liczba kwasowości S	
	poszcz. oznacz.	średnia
Manilla twardy próba 1.	129	128
	126	
	134	
	126	
Manilla twardy próba 2.	168	164
	161	
Manilla twardy próba 3.	151	149
	145	
	151	
Manilla miękki	154	153
	160	
	145	
Congo próba 1 przezroczysty . bezbarwny	123	120
	117	
Congo próba 2 przezroczysty żółty	132	132
	133	
Cowrie próba 1 nieprzezroc.	65	60
	61	
	50	
	62	
Cowrie próba 2 bardziej prze- zroczysty	84	86
	95	
	86	
	78	
Borneo typu Cowrie próba 1	154	145
	145	
Borneo typu Cowrie typu 2.	157	157
	157	
Benguella	131	130
	129	
Sambas próba 1	129	129
	129	
Sambas próba 2	140	140
	134	
	145	
Pontianac	154	155
	157	
Angola czerwony	157	157
	157	
Angola żółty próba 1	157	151
	145	
Angola żółty próba 2	140	140

TABLICA II.

Porównanie liczb kwasowości kopali łatwiej rozpuszczalnych, oznaczonych metodą terpineolową przy mianowaniu wprost, oraz przy mianowaniu zwrotnem.

K o p a l	Liczba kwasowości S przy mianowaniu	
	wprost	zwrotnem
Cowrie próba 1 nieprzezroc.	65	72
Congo próba 2 przezroc. żółty	133	140
Manilla twardy próba 1.	134	140
Sambas próba 2	140	145

TABLICA III.

Porównanie liczb kwasowości kopali trudniej rozpuszczalnych oznaczonych metodą terpineolową przy mianowaniu wprost, oraz przy mianowaniu zwrotnem.

K o p a l	Liczba kwasowości S przy mianowaniu			
	wprost		zwrotnem	
	poszcz. oznacz.	średnia	poszcz. oznacz.	średnia
Zgazibar gładki	50	51	112	112
	53		112	
Zanzibar właściwy . . . (z gęsią skórką)	67	72	106	103
	61		100	
	84		106	
	67		100	
	80			

Jak widać z przytoczonych rezultatów, liczby kwasowości kopali łatwiej rozpuszczalnych, oznaczone metodą terpineolową, przy mianowaniu wprost i zwrotnem różnią się nieznacznie, natomiast ogromne różnice otrzymują się w analogicznym wypadku dla liczb kwasowości kopali trudniej rozpuszczalnych, przy czym dla tych ostatnich niewątpliwie rezultaty otrzymane przy mianowaniu zwrotnem są bardziej prawdopodobne, gdyż jak to już zaznaczaliśmy, dzięki ogrzewaniu z ługiem kopal rozpuszcza się dokładniej.

Z praktyki wiadomo, że np. kopal Zanzibar, którego nie można stosować w żadnym wypadku

do lakierów emaljowych ucieranych z zasadowymi farbami, jest znacznie kwaśniejszy od kopali Cowrie. Tymczasem wyniki oznaczeń liczby kwasowości podane przez Dietericha przeczą temu:

Według Dietericha:

Liczba kwasowości kopalu Zanzibar 60—65.

Liczba kwasowości kopalu Cowrie 74—142. Natomiast metodą terpineolową otrzymano:

Liczba kwasowości kopalu Zanzibar przy oznaczaniu wprost 72.

Liczba kwasowości kopalu Zanzibar przy oznaczaniu zwrotnem 103 gdy tymczasem:

Liczba kwasowości kopalu Cowrie próba I nieprzezroczysta przy oznaczaniu wprost 65.

Liczba kwasowości kopalu Cowrie próba I nieprzezroczysta przy oznaczaniu wprost 72.

Porównując powyższe rezultaty musimy uznać, że dla kopalu Zanzibar wynik oznaczeń liczby kwasowości metodą terpineolową przy oznaczeniu zwrotnem najbardziej odpowiada rzeczywistości.

Przy oznaczaniu więc liczby kwasowości kopali metodą terpineolową należy dla kopali łatwiej rozpuszczalnych stosować mianowanie wprost, dla kopali trudniej rozpuszczalnych mianowanie zwrotne, w razach wątpliwych wykonać oznaczenie przez mianowanie wprost i zwrotne: o ile wypadnie znaczna różnica zatrzymać się na rezultacie otrzymanym przy mianowaniu zwrotnem.

Wyżej podana metoda terpineolowa posiada więc następujące zalety:

1. Daje wyniki zgodne przy wykonywaniu szeregu oznaczeń dla jednego i tego samego kopalu (patrz tablicę I).

2. Rezultaty oznaczeń otrzymane tą metodą są najbardziej prawdopodobne.

3. Jest ogólną dla wszystkich kopali i nie wymaga dla każdego poszczególnego gatunku specjalnego doboru rozpuszczalników.

4. Otrzymane metodą tą wyniki, dzięki właśnie jednakowemu traktowaniu różnych

gatunków kopali, dają dane umożliwiające porównywanie kwasowości tych gatunków.

ZUSAMMENFASSUNG:

Neue Methode zur Bestimmung der Säurezahl von Kopalen

Bei der Beurteilung von Kopalen spielt die Säurezahl die wichtigste Rolle; die bisherigen Methoden ihrer Bestimmung ergeben nicht immer mit dem anderweitigen Verhalten der Kopale übereinstimmende Werte. Ausserdem kann keine der existierenden Bestimmungsarten für alle Kopalsorten angewandt werden. Das Hauptübel liegt darin, dass sich die verschiedenen Kopale nicht restlos in den bisher angewandten Lösungsmitteln auflösen; die Säurezahl wird eigentlich nur im Extrakt bestimmt.

Es wurden die bekannten Methoden von Gardner, Dieterich, Marcusson und Winterfeld kritisch untersucht. Als neues Lösungsmittel für Kopale wird Terpeneol $C_{10}H_{17}OH$ vorgeschlagen da es sich vortrefflich dazu eignet.

Beschreibung der neuen Methode: 1 gr des fein zerriebenen Kopals wird mit 20 gr Terpeneol in einem Kölbchen am Rückflusskühler gekocht; schwer lösliche Kopale müssen manchmal 1 bis 3 Stunden gekocht werden. Zu der warmen Lösung fügt man 20 cm^3 Methylalkohol hinzu und titriert nach dem Erkalten mit $n/10$ Kalilauge.

Bei schwer löslichen Kopalen wird zweckmässig indirekt titriert. Die Lösung des Kopals in Terpeneol wird noch heiss mit 20 cm^3 Aethyl- oder Methylalkohol versetzt und ca 15 Minuten am Rückflusskühler erhitzt. Da die Lösung dunkel ist, verdünnt man sie mittels Aethylalkohol bis 200 cm^3 und titriert nach dem Abkühlen mit $n/2$ Schwefelsäure und Phenolphthalein.

Es werden Analysenergebnisse mit einer ganzen Reihe von Kopalen angegeben und mit auf bisherige Art erhaltenen Ergebnissen, verglichen.

Die beschriebene Terpeneolmethode zeigt folgende Vorteile:

1) sie ergibt übereinstimmende Werte für dieselbe Kopalsorte;

2) die Resultate dieser Bestimmungsweise kommen der Wirklichkeit am nächsten;

3) Die Methode ist für alle Kopalsorten gültig und man braucht keine speziellen Lösungsmittelkompositionen für die besonderen Kopale anzuwenden;

4) die durch diese einheitliche Methode erhaltenen Säurezahlen sind für alle Kopalarten vergleichbar.

Oczyszczanie sody kaustycznej otrzymanej metodą wapienną

Dépuration de la soude caustique obtenue d'après la méthode calcaire

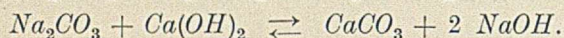
Alfons KRAUSE i Wacław KLUKA

Zakład Fizjologii Roślin i Chemii Rolniczej Uniwersytetu Poznańskiego

(Nadeszło 3 września 1930)

Sprawa oczyszczania sody kaustycznej zajmowała już dawniej jednego z nas¹⁾, gdy chodziło o otrzymanie produktu możliwie wolnego od Na_2SO_4 . Usunięcie tego składnika było dlatego pożądane, że nie tylko obniża on alkalizację sody żrącej, lecz przede wszystkim jest niepożądany w przypadkach przeróbki sody kaustycznej na sól metaliczną.

Autor wtenczas wykazał, że pewne zanieczyszczenia w sodzie kaustycznej są nieuniknione i pochodzą z samych surowców, t. zn. sody i wapna palonego względnie gaszonego:



Stąd dostają się do ługu kaustycznego ($NaOH$) pewne sole, których obecność stwierdzamy w produkcie stałym, a mianowicie: Na_2CO_3 , $NaCl$, Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 oraz ślady Al_2O_3 i Fe_2O_3 . (por. str. 10 odnośnik 1).

Wykazano swego czasu²⁾, że usunięcie tych soli ze słabego ługu kaustycznego drogą chemiczną, przez strącanie ich anjonów, jest niemożliwe, z powodu wynikających stąd strat sody, ponieważ CO_3^{2-} strąca się przed innymi anjonami, a nadto wprowadziłoby się obce anjony.

Z tych powodów trzeba było zgóry wykluczyć chemiczny sposób oczyszczania sody kaustycznej, jako nie mogący mieć znaczenia w technice fabrycznej. Okazało się, że oczyszczenie, wprawdzie niezupełne, jest możliwe na drodze fizycznej, mianowicie przy przestrzeganiu pewnych warunków koncentracji i temperatury ługu. W ten sposób, po zagęszczeniu ługu kaustycznego do miana³⁾ co najmniej 72—75 i po ostudzeniu tegoż ługu do temperatury poniżej 50°, otrzymano ług prawie wolny od Na_2SO_4 . W tych warunkach wydzielenie się Na_2SO_4 wraz z innymi zanieczyszczeniami w formie szlamu jest najkorzystniejsze.

¹⁾ A. Krause, Roczniki Chem. 5, 395—402, (1925).

²⁾ l. c.

³⁾ W procentach Na_2CO_3 według skali niemieckiej; w ten sposób czysty wodorotlenek sodowy byłby 132,5%-owy.

Jakkolwiek badania przeprowadzone swego czasu nie zajmowały się oczyszczaniem ługu kaustycznego od innych składników, zwracano już wtenczas uwagę na współzależność niektórych tych składników pod względem ich rozpuszczalności w ługu kaustycznym. Obecnie badania te zostały rozszerzone. Przeprowadziliśmy badania nad rozpuszczalnością mieszaniny soli Na_2CO_3 , $NaCl$, Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 w ługu sodowym, w zależności od stężenia i od temperatury ługu, na podstawie których ustalono warunki oczyszczania ługu kaustycznego.

Część doświadczalna

I. Badania nad rozpuszczalnością mieszaniny soli Na_2CO_3 , $NaCl$, Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 w ługu sodowym w zależności od miana ługu.

Do doświadczeń użyliśmy najczystszej stałego wodorotlenku sodowego Kahlbauma i Poulenc-Frères, z którego sporządziliśmy według Michaelis'a¹⁾ stężony ług, wolny od CO_2 . Z tego ługu otrzymaliśmy przez rozcieńczenie wodą dystylowaną roztwory o pewnym stężeniu. Celem przystosowania się do warunków fabrycznych postępowaliśmy w sposób następujący: Roztwory nasycaliśmy nadmiarem mieszaniny soli: Na_2CO_3 , $NaCl$, Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 , następnie ogrzewaliśmy je w kolbkach jenajskich, w łaźni wodnej wrzącej przez jedną godzinę, poczem po ostudzeniu trzymaliśmy je w termostacie wodnym Ostwald'a w temperaturze 20° przez kilka dni często je przetrząsając.

Nasylenie ługu wszystkimi wymienionymi solami odpowiada rzeczywistemu nasyceniu ługów przemysłowych, ponieważ szlam wydzielany podczas stężania ługu przerabia się ponownie, łącznie ze słabym ługiem kaustycznym.

¹⁾ L. Michaelis. Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1914.

Wyniki były następujące:

TABLICA I.

Roztwory ługu sodowego nasycone solami Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $NaCl$, Na_2SiO_3 zawierały w t 20°					
Nr	miano ługu	Na_2CO_3 w % wag.	Na_2SO_4 w % wag.	$NaCl$ w % wag.	Na_2SiO_3 w % wag.
1	85,92	1,99	0,031	0,250	0,102
2	81,45	2,12	0,032	0,336	0,128
3	77,79	2,14	0,043	0,411	0,147
4	72,97	2,41	0,043	0,488	0,161
5	67,70	2,62	0,084	0,546	0,213
6	61,53	2,71	0,300	0,811	0,217
7	52,16	2,62	0,475	1,03	0,274

Przeprowadziliśmy też próby, nasycając w 20° bez poprzedniego ogrzania. Oczywiście, nie otrzymaliśmy tych samych liczb co w tablicy I, jakkolwiek różnice na ogół nie były znaczne. Ponieważ jednak chodziło o naśladowanie warunków fabrycznych, przeto jako miarodajne należy uważać liczby tablicy I. Z tych samych powodów nie braliśmy pod uwagę konwekcji roztworów.

Z liczb tablicy I wynika, że zawartość soli w ługu wzrasta wraz z rozcieńczeniem ługu. Jeśli chodzi o zawartość Na_2SO_4 , to widzimy tę samą nierównomierność, którą już stwierdził A. Krause¹⁾, wykazując, że powyżej miana około 72 obniżenie się zawartości procentowej Na_2SO_4 jest nieznaczne.

Porównując jednak zawartość procentową Na_2SO_4 (tablica I) z zawartością Na_2SO_4 w ługach przemysłowych, stwierdzamy, że liczby tablicy I są większe, jak to wynika z poniżej podanego zestawienia:

TABLICA II.

Czyste ługi sodowe nasycone solami Na_2CO_3 , $NaCl$, Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 zawierały w 20°		Ługi przemysłowe zawierały w 20°	
o mianie	% wag. Na_2SO_4	o mianie	%
85,92	0,031%	84,78	0,020%
81,45	0,032%	80,16	0,020%
77,79	0,043%	76,87	0,027%

¹⁾ l. c.

Oznaczenia te wykonaliśmy wielokrotnie, a ponieważ metoda oznaczenia SO_4^{2-} jest dokładna¹⁾, przeto liczby te należy uważać jako pewne.

2. Wpływ węglanu wapnia. Nasuwało się zatem przypuszczenie, że przy badaniu nasycenia ługu został pominięty jakiś czynnik, wpływający na obniżenie zawartości Na_2SO_4 . A. Krause już swego czasu zauważył, że np. dodatek Na_2CO_3 do ługu kaustycznego wpływa w znacznym stopniu na obniżenie zawartości Na_2SO_4 . Okazało się, że w podobny sposób wpływa $CaCO_3$. Po dodaniu więc węglanu wapnia razem z mieszaniną wyżej wymienionych soli do ługu otrzymaliśmy wyniki podane w tablicy III, z których wynika, że zawartość procentowa Na_2SO_4 odpowiada zawartości Na_2SO_4 w ługach przemysłowych.

TABLICA III.

Roztwory ługu sodowego nasycone solami Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $NaCl$, Na_2SiO_3 , oraz $CaCO_3$ zawierały w 20°					
Nr	miano ługu	Na_2CO_3 w % wag.	Na_2SO_4 w % wag.	$NaCl$ w % wag.	Na_2SiO_3 w % wag.
1	85,51	1,41	0,022	0,322	0,102
2	80,63	1,70	0,023	0,336	0,168
3	77,09	2,07	0,024	0,470	0,179
4	71,85	2,12	0,030	0,562	0,207
5	67,05	2,21	0,064	0,659	0,289
6	60,12	2,25	0,163	0,978	0,363
7	51,76	2,37	0,384	1,36	0,475

Z powyższego widzimy, że węglan wapnia nie tylko wpływa na obniżenie zawartości Na_2SO_4 , lecz również w małym stopniu na Na_2CO_3 (por. tablicę I), natomiast podwyższa się w zamian tego zawartość Na_2SiO_3 .

Na oczyszczanie ługu od Na_2CO_3 za pomocą $CaCO_3$, istnieje patent angielski²⁾. Oczyszczanie to nie dało w naszym przypadku wyników zbyt pomyślnych. Nie badaliśmy coprawda wpływu $CaCO_3$ na ług zawierający tylko Na_2CO_3 , ponieważ nie wchodziło to w zakres naszej pracy.

¹⁾ Metoda wagowa za pomocą $BaCl_2$.

²⁾ Pat. ang. 182411 (1922). Courtaulds Ltd i R. O. Jones.

Węglan wapnia nie wchodzi do ługu, jak przekonaliśmy się, lecz prawdopodobnie tworzy z Na_2SO_4 i Na_2CO_3 sole podwójne, trudno rozpuszczalne w ługu.

3. W p ł y w t e m p e r a t u r y. Ze wszystkich tych badań wynika, że „stężenie graniczne” ługu kaustycznego znajduje się w okolicy miana 72 w 20°. Ług trzeba więc dla oczyszczenia zagęścić *co najmniej* do tej koncentracji. Dalsze zagęszczenie jest oczywiście korzystniejsze, jak to wynika z powyższej tablicy III. Powstaje jednak pytanie, czy zagęszczony do stężenia ≥ 72 ług kaustyczny musi być koniecznie studzony do 20°, co ze względu na gospodarkę parową miałyby pewne znaczenie.

Z tych powodów przystąpiliśmy do zbadania rozpuszczalności mieszaniny soli Na_2CO_3 , $NaCl$, Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 , $CaCO_3$ w ługu sodowym w zależności od temperatury ługu. W tym celu użyliśmy ług o nieco większym stężeniu niż „granicznym”, a mianowicie o mianie około 74. Wyniki były następujące:

TABLICA IV.

Roztwory ługu sodowego nasycone solami: Na_2CO_3 , $NaCl$, Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 oraz $CaCO_3$ zawierały:						
Nr	temperatura ługu	miano ługu	Na_2CO_3 w %wag.	Na_2SO_4 w %wag.	$NaCl$ w %wag.	Na_2SiO_3 w %wag.
1	95°	} waha się od 74,62 do 74,04	3,28	0,146	0,647	0,242
2	80°		2,79	0,113	0,534	0,157
3	70°		2,71	0,096	0,513	0,148
4	60°		2,44	0,052	0,473	0,141
5	50°		2,21	0,033	0,468	0,136
6	40°		1,96	0,033	0,429	0,134
7	30°		1,96	0,033	0,428	0,134
8	20°		1,96	0,023	0,416	0,134

Z powyższych liczb widzimy, że z obniżeniem temperatury zawartość wszystkich zanieczyszczeń maleje. Największą zniżkę wykazuje Na_2SO_4 , którego zawartość procentowa w poszczególnych temperaturach jest bardzo podobna do zawartości Na_2SO_4 w ługach przemysłowych, badanych dawniej przez A. Krausego. Z tych oraz z obecnych badań wynika, że jeżeli chodzi o otrzymanie ługu kaustycznego uboższego w Na_2SO_4 , należy chłodzić ług do około 50°.

Celem przekonania się, czy ta sama zależność zawartości zanieczyszczeń od temperatury zachodzi w ługu więcej stężonym, przeprowadziliśmy podobne badania z ługiem o większym stężeniu, mianowicie o mianie 87,38, czego wynik był następujący:

TABLICA V

Ług sodowy o mianie 87,38 nasycony solami Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $NaCl$, Na_2SiO_3 oraz $CaCO_3$ zawierał zależnie od temperatury:					
Nr	temperatura ługu	Na_2CO_3 w %wag.	Na_2SO_4 w %wag.	$NaCl$ w %wag.	Na_2SiO_3 w %wag.
1	80°	1,73	0,097	0,528	0,148
2	60°	1,37	0,060	0,455	0,132
3	50°	1,28	0,047	0,393	0,123
4	20°	1,41	0,022	0,322	0,102

Konstatujemy wyraźną zniżkę Na_2CO_3 ; reszta składników jest procentowo mniej więcej ta sama co w tablicy IV, lecz po przeliczeniu na suchą masę (patrz tablicę IX) zawartość ich jest mniejsza, niż w ługu o mianie 74. Wynika stąd, że ług kaustyczny należy zagęszczać do większego stężenia, niż „granicznego” 72—75, co zaznaczyliśmy już wyżej. Zagęszczenie ługu nie powinno jednak przekroczyć miana około 100, ponieważ ługi o tym stężeniu, jak przekonaliśmy się, łatwo krzepną przy ostudzeniu.

4. Badanie ługów przemysłowych. Powstało teraz pytanie, czy wyżej stwierdzone nasycenie odpowiada rozpuszczalności zanieczyszczeń w ługach przemysłowych. W tym celu przeprowadziliśmy niektóre badania ze szlamem fabrycznym, oraz z ługiem przemysłowym, które to produkty otrzymaliśmy dzięki uprzejmości Dyrekcji Zakładów „Solvay” w Mławach. Skład chemiczny szlamu był następujący:

$NaOH$	10,86%
Na_2CO_3	40,65
Na_2SO_4	10,63
$NaCl$	0,14
Na_2SiO_3	0,29
CaO	0,38
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,075

Zdaje się jednak, że szlam ten uległ jakiejś przeróbce, ponieważ zawiera przedewszystkiem

za mało $NaCl$. To też chemicznie czysty ług sodowy, nasycony tym szlamem, nie wykazał pożądanego nasycenia:

TABLICA VI.

Ług sodowy o mianie około 75 nasycony szlamem fabrycznym zawierał zależnie od temperatury:						
Nr	temperatura ługu	miano ługu	Na_2CO_3 w% wag.	Na_2SO_4 w% wag.	$NaCl$ w% wag.	Na_2SiO_3 w% wag.
1	95°	74,28	3,05	0,237	0,021	0,143
2	50°	75,08	2,28	0,089	0,020	0,123
3	20°	74,81	2,12	0,086	0,021	0,110

Ług ten zawiera za mało $NaCl$, a za dużo Na_2SO_4 , w stosunku do ługu normalnie nasyconego wszystkimi składnikami.

Dopiero po dodaniu nadmiaru $NaCl$ oraz $CaCO_3$ otrzymaliśmy liczby zgodne, co wykazuje poniższa tablica:

TABLICA VII.

Ługi o mianie około 75 nasycone:				
szlamem fabrycznym + + $NaCl + CaCO_3$			$Na_2CO_3, Na_2SO_4,$ $NaCl, Na_2SiO_3, CaCO_3$	
w temp.	20°	60°	20°	60°
miano	74,75	75,78	74,62	74,62
Na_2CO_3	2,06%	2,43%	1,96%	2,44%
Na_2SO_4	0,036%	0,058%	0,023%	0,052%
$NaCl$	0,426%	0,459%	0,416%	0,473%
Na_2SiO_3	0,112%	0,145%	0,134%	0,141%

Potwierdza się więc, co już wyżej zaznaczyliśmy, że ług kaustyczny należy zawsze zagęszczać wobec nadmiaru $CaCO_3$, co przyczynia się do obniżenia zawartości Na_2SO_4 i Na_2CO_3 .

Chodziło teraz o stwierdzenie, czy wyżej badane nasycenie ługu solami Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $NaCl$, Na_2SiO_3 (por. tablicę III) ustala się również w ługach przemysłowych. Do tych badań służył surowy ług kaustyczny z fabryki w Mątwach, o następującym składzie chemicznym:

$NaOH$	63,21% wag.
Na_2CO_3	5,58 %
Na_2SO_4	0,23 %
$NaCl$	0,63 %
Na_2SiO_3	0,72 %
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,41 %

W temperaturze pokojowej ług ten był stały. Przez ogrzanie, a następnie rozcieńczenie go wodą otrzymaliśmy szereg roztworów o różnym mianie, które pozostawiliśmy przez kilka dni w termostacie wodnym w 20°. Po osadzeniu się szlamu na dnie naczyń analizowaliśmy były klarowne roztwory, czego wynik był następujący:

TABLICA VIII

Roztwory ługu kaustycznego Solvay'a (Mątwy) Zawierały w 20°:					
Nr	Miano ługu	Na_2CO_3 w% wag.	Na_2SO_4 w% wag.	$NaCl$ w% wag.	Na_2SiO_3 w% wag.
1	92,11	1,45	0,021	0,332	0,102
2	84,78	1,58	0,020	0,436	0,111
3	80,16	1,82	0,020	0,452	0,112
4	76,87	1,83	0,027	0,385	0,111

Porównując powyższe liczby z liczbami tablicy III, otrzymanymi przez nasycenie chemicznie czystego $NaOH$ wymienionymi solami, stwierdzamy zadowalającą zgodność obu tablic.

Jeśli porównać zawartość zanieczyszczeń w ługach przemysłowych tablicy VIII ze składem chemicznym stałego ługu kaustycznego z Mątew, konstatujemy, że ług ten nie był oczyszczony, co też dyrekcja fabryki zaznaczyła. W naczyniach, w których przechowywaliśmy roztwory sporządzone z tego stałego ługu, wydzielilo się dużo szlamu.

5. Skład chemiczny sody kaustycznej. Powyższe wyniki służyły do obliczenia składu chemicznego stałej sody kaustycznej. Chcieliśmy przede wszystkim stwierdzić, jakie wymagania można stawiać pod względem oczyszczania produktu, z drugiej strony chodziło o porównanie z produktami handlowymi.

Przy przeliczaniu zawartości zanieczyszczeń ługu kaustycznego na suchą masę zakładamy, że ług został starannie oddzielony od szlamu. W praktyce oddzielenie to nie będzie oczywiście tak dokładne, wobec czego należy się liczyć z liczbami nieco większymi, niż podane w tablicy IX. W sodzie kaustycznej normalnie oczyszczonej stoi na pierwszym miejscu w ilościowym szeregu zanieczyszczeń Na_2CO_3 ,

na drugim $NaCl$; najmniej powinno być Na_2SO_4 oraz Al_2O_3 i Fe_2O_3 ¹⁾.

TABLICA IX.

Ług kaustyczny		Obliczony skład sody kaustycznej					
zagęszczone do miana: (w % Na_2CO_3)	następnie ostudzony do t	Alkaliczność w % Na_2CO_3	% $NaOH$	% Na_2CO_3	% Na_2SO_4	% $NaCl$	% Na_2SiO_3
60,12	20°	124,80	89,42	6,32	0,46	2,75	1,02
74,62	20°	129,08	93,75	4,86	0,05	1,03	0,33
74,62	50°	128,62	92,95	5,46	0,08	1,16	0,34
74,62	80°	127,66	91,18	6,85	0,28	1,31	0,38
85,51	20°	130,20	95,89	3,15	0,05	0,72	0,23
87,38	50°	129,97	95,98	2,80	0,10	0,86	0,27
87,38	80°	129,10	94,57	3,75	0,21	1,15	0,32

Skład produktów handlowych był następujący:

TABLICA X.

Nr.	I	II	III	IV	V
Soda kaust.	„Solvay” Mały, analiza przecięt.	„Solvay” Kraków styczeń 1930	„Solvay” Kraków, luty 1930	Krajowa nie-wiadomego pochodzenia	Krajowa nie-wiadomego pochodzenia
	%	%	%	%	%
$NaOH$	96,72	96,32	96,79	78,92	91,85
Na_2CO_3	1,25	1,13	1,17	8,27	5,76
$NaCl$	0,92	1,32	0,84	6,07	0,85
Na_2SO_4	0,62	0,88	0,85	0,98	0,65
Na_2SiO_3	0,46	0,17	0,17	0,70	0,77
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	ślady	0,18	0,18	—	—
CaO	0,02	—	—	—	—
MgO	0,01	—	—	—	—

Porównując powyższe liczby z liczbami tablicy IX dochodzimy do wniosku, że sody

¹⁾ Soda kaustyczna dobrze oczyszczona zawiera z reguły tylko ślady tlenu glinu i tlenu żelaza. Ten ostatni dostaje się z blachy kotłowej do sody kaustycznej podczas jej prażenia. Co się tyczy tlenu glinu, to wpływ jego nie był wprawdzie badany bezpośrednio, jednakże uwzględniony pośrednio. Mianowicie przy doświadczeniach nad wpływem węglanu wapnia na rozpuszczalność wyżej wymienionych soli w ługu stosowaliśmy w niektórych przypadkach wapno techniczne, które zawsze zawiera tlenek glinu. Tlenek glinu również był zawarty w szlamie fabrycznym, którym nasycaliśmy ług sodowy. Wpływ tlenu glinu nie zaznaczył się w żadnym przypadku.

kaustyczne I, II, III i V są oczyszczone, natomiast produkt Nr. IV zawiera za dużo $NaCl$.

Zawartość Na_2CO_3 w produktach I, II i III jest nawet mniejsza od zawartości obliczonych (tablica IX), co należy tłumaczyć tem, że podczas wyprażania i stapiania sody kaustycznej zawarty w niej węgiel sodowy częściowo się rozkłada.

Z drugiej strony, w produktach Nr. IV i V zawartość Na_2CO_3 jest bardzo wysoka, co polega na tem, że produkty te były zakupione w składzie aptecznym, gdzie nie były przechowane w naczyniach szczelnie zamkniętych.

Skład chemiczny sody kaustycznej I, II i III odnosi się do produktów analizowanych w fabryce.

Wnioski i streszczenie wyników:

1. Soda kaustyczna, otrzymana metodą wapienną, zawiera, jak już wyżej zaznaczono pewne zanieczyszczenia, a mianowicie Na_2CO_3 , $NaCl$, Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 , oraz ślady Al_2O_3 i Fe_2O_3 , które pochodzą z samych surowców i stąd dostają się do ługu kaustycznego.

2. Ponieważ oczyszczenie ługu kaustycznego na drodze chemicznej z punktu widzenia technicznego jest niemożliwe, przeto zwróciliśmy uwagę na oczyszczenie fizyczne, które polega na tem, że zawartość zanieczyszczeń wraz ze wzrastającym stężeniem ługu i z obniżeniem temperatury ługu maleje. Przytem wydziela się szlam, zawierający wszystkie wspomniane zanieczyszczenia, który przerabia się ponownie, łącznie ze słabym ługiem kaustycznym.

3. Badania rozpuszczalności mieszaniny soli Na_2CO_3 , $NaCl$, Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 w ługu sodowym, zależnie od jego stężenia i temperatury, wykazały, że zagęszczenie ługu powinno się prowadzić conajmniej do miana około 72—75 (w procentach Na_2CO_3 , według skali niemieckiej); dalsze zagęszczenie jest oczywiście korzystniejsze, z powodu obniżenia się przedwszystkiem zawartości Na_2CO_3 . Nie należy jednak przekroczyć miana około 100, ponieważ ług o tem stężeniu może łatwo krzepnąć przy ostudzeniu.

4. Przez ostudzenie ługu gęstego obniża się zawartość wszystkich zanieczyszczeń.

Jeśli chodzi o otrzymanie produktu bardzo ubogiego w Na_2SO_4 , studzenie ługu (zagęszczo

nego do miana około 75 względnie wyżej) jest konieczne. W tym przypadku ług należy ostudzić mniej więcej do 50°, następnie starannie oddzielić ług od wydzielonego szlamu, poczem oczyszczony ług zagęszcza się dalej.

Co się tyczy wydzielenia innych zanieczyszczeń, to studzenie ługu jest również pożądane, a mianowicie stopień ostudzenia zależy od miana ługu kaustycznego. Tak n.p. zawartość zanieczyszczeń (przeliczona na suchą masę) w ługu zagęszczonym do miana około 75 i ostudzonym do 20° jest prawie ta sama, co w ługu o mianie około 87 w temperaturze 80°. Najkorzystniejsze warunki pracy będą zapewne wtedy, gdy ług kaustyczny zagęści się do miana około 90, a następnie ostudzi się go do około 50°. Po oddzieleniu wytrąconego w tych warunkach szlamu należy prowadzić dalsze zagęszczenie ługu.

5. Ług kaustyczny powinno się zagęszczać wobec pewnego nadmiaru węglanu wapnia, wskutek czego obniża się zawartość Na_2CO_3 i Na_2SO_4 w ługu. Węglan wapnia tworzy prawdopodobnie z Na_2CO_3 i z Na_2SO_4 trudno rozpuszczalne w ługu sole podwójne.

6. Doświadczenia przeprowadzone z ługiem fabrycznym, oraz ze szlamem fabrycznym wykazały zgodność z wynikami otrzymanymi z czystym ługiem sodowym.

7. Dla zilustrowania stosowalności tej metody fizycznego oczyszczenia ługu kaustycznego obliczono skład chemiczny sody kaustycznej na podstawie składu chemicznego ługów kaustycznych i porównywano z niektórymi produktami handlowymi. W oczyszczonej sodzie kaustycznej zajmuje pierwsze miejsce — w ilościowym szeregu zanieczyszczeń — Na_2CO_3 , drugie $NaCl$; stosunkowo najmniej powinno być Na_2SO_4 , oraz Al_2O_3 i Fe_2O_3 (ślady).

8. Wyniki dawniejszych badań A. K r a u s e g o nad oczyszczaniem ługu kaustycznego od Na_2SO_4 zostały potwierdzone.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Reinigung der nach dem Kalkverfahren hergestellten kaustischen Soda.

1. Die nach dem Kalkverfahren hergestellte kaustische Soda enthält gewisse, aus den Rohstoffen (Kalk und Soda) stammende Verunreinigungen (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $NaCl$, Na_2SiO_3 und Spuren Al_2O_3 , Fe_2O_3), die in die kaustische Dünnlauge gelangen.

2. Da die Entfernung der Verunreinigungen auf chemischem Wege, durch Fällen der betr. Anionen, wegen der damit verbundenen Sodaverluste technisch nicht in Frage kommt, so wurde ein physikalisches Reinigungsverfahren angewandt, das darauf beruht, dass der Gehalt der Verunreinigungen mit zunehmender Konzentration der Lauge und sinkender Temperatur der Lauge abnimmt. Dabei scheidet sich eine schlammige Masse — das Ausfischsalz — aus, die sämtliche genannten Verunreinigungen enthält. Dieses Ausfischsalz wird mit der kaustischen Dünnlauge wiederverarbeitet.

3. Es wurden Bestimmungen der Löslichkeit eines Salzgemisches von Na_2CO_3 , $NaCl$, Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 in $NaOH$ in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur der Natronlauge ausgeführt. Dabei ergab es sich, dass die Lauge mindestens bis zum Titer ca 72-75 (auf Sodaprozente berechnet) einzudampfen ist. Weiteres Einengen ist natürlich vorteilhafter, besonders wegen der damit verbundenen Verminderung des Karbonatgehalts. Jedoch darf der Titer ca 100 nicht überschritten werden, da solche Dicklaugen beim Abkühlen leicht fest werden.

4. Durch Abkühlen der Dicklaugen (mindestens vom Titer 75 oder höher) wird der Gehalt sämtlicher Verunreinigungen erniedrigt.

Falls es sich um die Herstellung eines sehr sulfatarmen Produktes handelt, so ist die Dicklauge (vom obengenannten Titer) mindestens bis 50° abzukühlen und nach sorgfältiger Trennung vom ausgeschiedenen Ausfischsalz weiter einzudampfen.

Was die Abscheidung der übrigen Verunreinigungen anbetrifft, so ist eine Abkühlung ebenfalls notwendig, und zwar hängt der Abkühlungsgrad vom Titer der Dicklaugen ab. So z. B. ist der Reinheitsgrad (auf Trockensubstanz berechnet) einer kaustischen Dicklauge vom Titer etwa 75 bei 20° ungefähr derselbe wie der einer bei 80° gesättigten Dicklauge vom Titer ca 87. Man arbeitet wohl am vorteilhaftesten, wenn man die kaustische Dicklauge bis zu etwa Titer 90 einengt und dann bis auf ca 50° abkühlt, erst dann ist ein weiteres Eindampfen der Dicklauge statthaft.

5. Während des Eindampfens der kaustischen Lauge ist ein gewisser Kalküberschuss ($CaCO_3$) erforderlich, wodurch der Natriumkarbonat- und der Natriumsulfatgehalt erniedrigt wird. $CaCO_3$ bildet wahrscheinlich mit Na_2CO_3 und Na_2SO_4 Doppelsalze, die in der Lauge schwer löslich sind.

6. Analoge Versuche, die mit dem Ausfischsalz und mit Fabriklaugen ausgeführt wurden, führten zu ganz ähnlichen Ergebnissen.

7. Um die Leistungsfähigkeit dieses Reinigungsverfahrens zu veranschaulichen, wurde aus der Zusammensetzung der kaustischen Laugen die Zusammensetzung der kaustischen Soda berechnet und mit einigen Handelsprodukten verglichen (vgl. Tabl. IX ff.). In einer gut gereinigten kaustischen Soda steht unter den Verunreinigungen quantitativ Na_2CO_3 an erster, $NaCl$ an zweiter, Na_2SO_4 und Al_2O_3 ,

Fe_2O_3 an letzter Stelle. Zahlenmässig ergibt sich etwa folgendes Bild: ca 3% Na_2CO_3 (dessen Menge beim Glühen der kaustischen Soda abnimmt); ca 0,1% Na_2SO_4 ; ca 1% $NaCl$; ca 0,3% Na_2SiO_3 ; Spuren Al_2O_3 und Fe_2O_3 .

8. Die früheren Versuchsergebnisse von A. Krause über die Herstellung sulfatfreier kaustischer Soda (Roczniki Chem. 5, 395 ff. (1925); C. II. 2939 (1926) konnten bestätigt werden.

Instytut f. Pflanzenphysiologie u. Agrikulturchemie der Universität Poznań.

O racjonalnym sposobie pobierania prób węgla kamiennego, do analizy chemicznej.

Sur un procédé rationel pour prélever des échantillons d'houille.

K. KLING i J. PFANHAUSER

Chemiczny Instytut Badawczy, Dział Analityczny.

Nadeszło 3 września 1930.

Komunikat 34.

Wobec tego, że Dział Analityczny Chemicznego Instytutu Badawczego w ostatnich latach zdobył duże doświadczenie w sprawie poboru prób i analiz paliwa, zwłaszcza węgla kamiennego, uważamy za stosowne podać do wiadomości stosowane przez nas metody postępowania przy pobieraniu prób węgla¹⁾.

Sprawa właściwego i racjonalnego sposobu pobierania i przygotowywania prób węglowych do analizy należy do trudnych i nader odpowiedzialnych czynności. Większość sporów z powodu niezgodności wyników analitycznych tej samej próby pochodzi z nieprawidłowego pobrania lub wymieszania i zagęszczenia próby. Trudność racjonalnego pobrania prób węgla kopalnego pozostaje w związku z tem, że przedstawia on materiał o wyjątkowo niejednorodnym składzie, zawiera prócz substancji węglowej (która również rzadko kiedy przedstawia jedną tylko odmianę petrograficzną, a w większości wypadków jest niejednorodną mieszaniną kilku odmian, jak: durytu witrytu, fuzytu), liczne wprysnięcia i przerosty jak: łupki, piryty, kalcyt i inne.

Wobec tej niejednorodności materiału, jakim jest węgiel kopalny, należy przy racjonalnym poborze próby wyodrębnić dwie fazy czynności:

1) pobranie 100—150 kg węgla (t. zw. „dużej próby”) w taki sposób, ażeby o ile możliwości,

ta ilość przedstawiała istotnie średni skład badanej masy węgla.

2) zagęszczenie powyższej „dużej próby” do ilości 5—10 kg (t. zw. „małej próby”), w taki sposób, ażeby pod względem średniego składu odpowiadała ona próbce dużej.

Bardziej odpowiedzialną jest pierwsza czynność, od niej zależy przedewszystkiem ostateczny wynik analizy, druga bowiem czynność daje się łatwiej zeszlubować. O ile zagęszczenie „dużej próby” wymaga tylko sumiennego wypełnienia przepisowych czynności, o tyle jej pobranie wymaga od pobierającego technologicznej inteligencji i sporej dozy krytycyzmu, przedewszystkiem przy sortymentach o wyższych wymiarach (pospółka, gruby, kostki).

I. POBIERANIE „DUŻEJ PRÓBY”

A) węgla wydobytego (sortowanego, pospółki i t. p.)

B) węgla z pokładów geologicznych.

ad A) Pobieranie próby z taśmy w sortowni.

Sortymenty od największych wymiarów do 35 mm (gruby, kostki i orzech I) pobieramy ręcznie, zaś sortymenty drobniejsze od (35 mm wdół) przy pomocy łopaty. Waga próby przeciętnej nie powinna być mniejsza niż 150 kg (dwoje większych lub troje mniejszych noszy, jakie zazwyczaj znajdują się do dyspozycji w każdej kopalni).

Pobieranie na taśmie (w czasie ładowania wagonów) odbywa się w ten sposób, że pobierający próbę w równych odstępach czasu wskazuje robotnikowi na poszczególne kawałki sortymentów grubszych (od 35 mm wzwyż), kierując się w tym wyborze różnemi wielko-

¹⁾ Poniżej podane sposoby pobierania prób węgla kamiennego zostały przyjęte za podstawę przez Podkomisję Normalizacji metod analizy węgla kamiennego Polskiego Komitetu Normalizacyjnego przy opracowywaniu projektu norm pobierania prób węgla, przedstawionego w Paryżu na posiedzeniach Międzynarodowego Związku Normalizacyjnego I. S. A. (International Standards Association) w maju 1930 r.

ściami danego sortymentu i odmiennym wyglądem zewnętrznym i strukturalnym poszczególnych kawalków, które robotnik na jego zlecenie wrzuca do obok podstawionych noszy. Przy sortymentach poniżej 35 mm posługujemy się łopata. Robotnik przesuwa łopata w poprzek biegnącej taśmy w regularnych odstępach czasu, przyczem zwraca uwagę, ażeby węgiel ułożył się na łopacie równą warstwą (należy unikać napelniania łopaty „z czubem”).

Pobieranie prób z wagonów.¹⁾

Przy pobieraniu prób z wagonu wyznaczamy na powierzchni załadowanego sortymentu węglowego 8—10 symetrycznych miejsc, z których po wykopaniu otworów głębokich na pół metra pobiera się średnią próbę, którą ręcznie lub łopata w zależności od wielkości sortymentu przenosi się do przygotowanych noszy.

Pobieranie prób z bunkrów, hałd i magazynów.

Powinno się ono odbywać w wyjątkowych wypadkach. Pobieranie prób z bukrów stosujemy tylko dla drobnych sortymentów (poniżej 35 mm). Zасыpuje się dwa wózki tonnowe, z których przy pomocy łopat, sporządza się średnią próbę w ilości około 150 kg.

Przy pobieraniu prób z hałd i magazynów, po oszacowaniu zapasu węgla na oko, oznacza się kilka do kilkunastu symetrycznie rozmieszczonych punktów, w których wykopuje się otwory głębokości od 1½—2 m (wierzchnią warstwę grubości około 1 m należy odrzucić, gdyż jest ona zawsze w większym lub mniejszym stopniu zwietrzała). Z tych otworów pobiera się średnią próbę w ilości około 150 kg.

Pobieranie próby pospółki.

Najwięcej trudu sprawia prawidłowe pobranie próby pospółki, co zachodzi jednak tylko w wyjątkowych wypadkach. W tym razie należy uwzględnić procentowy stosunek wydobycia z różnych pokładów w danej chwili na

kopalni, stosownie do informacji udzielonych przez kierownika kopalni. Jeżeli w danym momencie idzie na sortownię węgiel z dwóch pokładów A i B w stosunku 2 : 1, to należy wybrać z wózków, biegnących ze szybu na sortownię, dwa z pokładu A i jeden z pokładu B. Wózki te przewraca się na czyste miejsce (najlepiej na blachach żelaznych sortowni) i pobiera z każdego po 50 kg w tej samej proporcji, najpierw grubsze kawalki (ręcznie), w końcu drobny węgiel (łopata).

ad B) Pobieranie prób węglowych z pokładów geologicznych.

W miejscu oznaczonym uprzednio na karcie kopalnianej, rozkłada się wzdłuż chodnika, tuż przy miejscu pobrania próby, płachtę płócienną o powierzchni 6—10 m², i przy pomocy kilofów wyřębuje się w ociosie chodnika lub w ścianie filaru wcinkę od stropu aż do spągu. Weinka powinna mieć 15—20 cm szerokości i 10—15 cm głębokości. Jeżeli pokład eksploatowany jest w kilku warstwach (tam, gdzie niema wyrobiska z odsłoniętym całym pokładem) w takim razie należy brać kilka prób na poszczególnych częściach pokładu i tworzyć z nich jedną przeciętną próbę.

Próby zbiera się na płachcie, przesypuje do nowych worków, plombuje, opatruje numerem i zapiskiem, i przewozi w miejsce zagęszczenia próby. Próby pokładowe winny być pobierane przez geologów w obecności urzędników technicznych danej kopalni.

Przy pobieraniu prób węglowych należy mieć na uwadze, że żwir, kawalki drewna i t. p. ciała, które stanowią mechaniczne, względnie przypadkowe zanieczyszczenia węgla, powinny być z próby usunięte. Natomiast w żadnym wypadku nie można usuwać z próby łupków i części mineralnych, stanowiących naturalne, (pierwotne) składniki węgla.

II. ZAGĘSZCZENIE „DUŻEJ PRÓBY”

1. Urządzenie do zagęszczenia próby.

a) Miejsce do sporządzania prób najłokrzystniej wybrać w pobliżu sortowni i warsztatów na świeżym powietrzu pod dachem. Najpraktyczniejszym okazał się kwadrat 2×2 m betonowany i wyłożony płytami żelaznymi 8—10 mm grubości, obwiedziony dokoła dREW-

¹⁾ Projekty norm polskich przewidują pobieranie prób węgla od największych dymenzyj do 35 mm przez zasypywanie przystawionych z boku wagonu trzech skrzyń. Metoda ta ma dobre strony, gdyż jest szybka, nie daje jednak tej pewności średniej próby całego wagonu, jaką uzyskujemy przy naszej metodzie.

nianą listewką wysokości 10—15 cm. W jednym z rogów kwadratu usuwa się 50 cm listewki (w celu szybkiego wymiatania śmieci, niepotrzebnego węgla i t. p.),

b) czworo noszy (drewniane skrzynki z drążkami po bokach) każde o pojemności około 50 kg.

c) cztery tłuczki do tłuczenia węgla w pozycji stojącej, dwa cięższe młotki (dla węgla twardego) i dwie łopaty.

d) jedną listwę drewnianą o długości $2\frac{1}{2}$ m do dzielenia kwadratu wzdłuż przekątnej na cztery trójkąty,

e) zapas puszek z blachy żelaznej cynkowanej o wymiarach: wysokość około 300 mm, średnica około 200 mm, z dopasowaną pokrywą. Puszki i pokrywy opatrzone są widocznymi numerami, najlepiej wyciśniętymi w blasze.

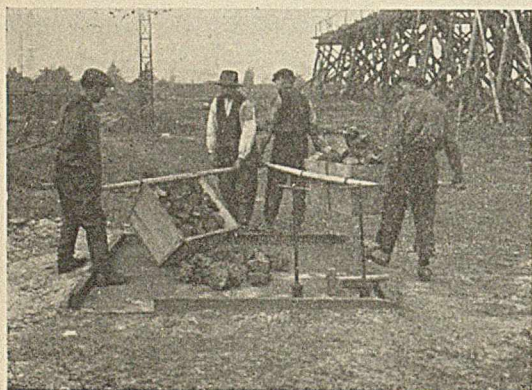
2. Zagęszczenie próby:

Zasada zagęszczenia próby polega na rozdrobnieniu węgla do ziarna o równej wielkości, dokładnym jej wymieszaniu, dzieleniu przekątnymi na cztery trójkąty, usuwaniu dwóch naprzemianległych, dalszem rozdrabnianiu, mieszaniu i t. d.

Przy zagęszczaniu „dużej próby” najpraktyczniejszą okazała się ilość czterech pomocników, z których dwóch (nie więcej) zajętych jest samem zagęszczaniem próby, a inni donoszeniem materiału.

Czynności te w szczegółach przedstawiają się w sposób następujący:

Całą próbę wsypuje się w obręb kwadratu (rysunek 1) rozprowadza równą warstwą i rozbija tłuczkiem do wielkości około 50 mm, przy sortymentach grubszych, (rysunek 2).



Rysunek 1.

Należy przytem uważać, by robotnicy nie wchodzili w obręb kwadratu bez dokładnego oczyszczenia obuwia.

Mieszanie odbywa się przez dwóch robotników. W środku kwadratu oczyszcza się krąg o średnicy 1 metra i jednocześnie, pobierając węgiel z przeciwległych stron kwadratu, zsypuje się na środek z wysokości około 50 cm, trzymając łopaty zwrócone do wewnątrz (rysunek 3).

Czynność tę należy wykonać dwukrotnie, poczem rozprowadza się przemieszany węgiel równą warstwą na całym kwadracie i dzieli listwami wzdłuż przekątnej (od rogu do rogu) na cztery równe trójkąty (rysunek 4).

Z tych dwa naprzemianległe, wyrzuca się, zaś pozostałe dwa (rysunek 5) zgarnia, rozprowadza i dalej tłucze do wielkości orzecha włoskiego (około 25 mm). Należy zwrócić uwagę, aby robotnicy unikali tłuczenia prób do mialu. Powtarza się czynność mieszania w sposób wyżej opisany (rysunek 6) dzielenia przekątnymi, wyrzucenia dwóch naprzemianległych trójkątów (rysunek 7) i przemieszania.

O ile są widoczne jeszcze większe kawałki, należy je rozbić do wielkości orzecha włoskiego. W ten sposób przygotowaną próbą można wypełniać puszki (rysunek 8).

Dla sortymentów drobniejszych wystarczy jednorazowe tłuczenie (ale mieszanie i dzielenie na trójkąty należy wykonać dwukrotnie). Grysiku i mialu nie trzeba tłuc — wystarczy dwukrotne przemieszanie i podzielenie w sposób opisany na trójkąty.

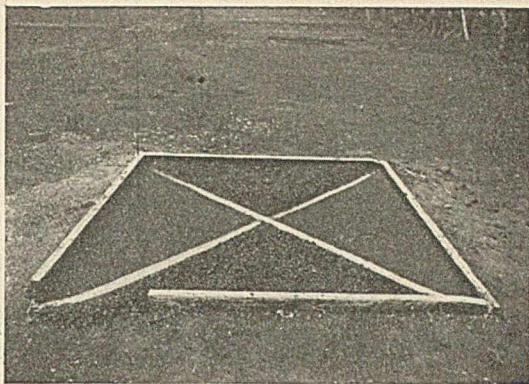
Zagęszczoną próbę, przeznaczoną do analizy, pobiera się do dwóch puszek równocześnie i to w następujący sposób:



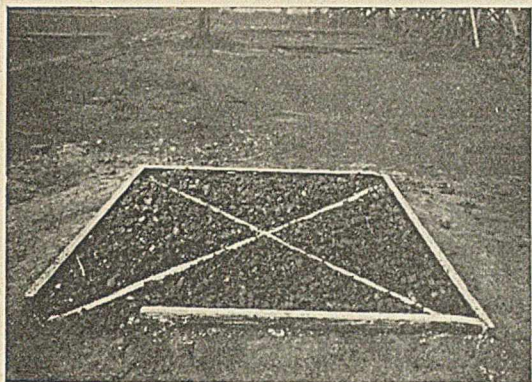
Rysunek 2.



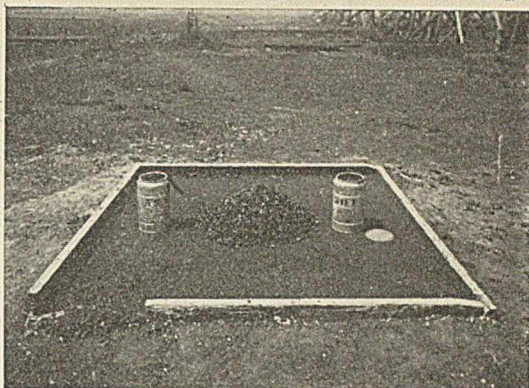
Rysunek 3.



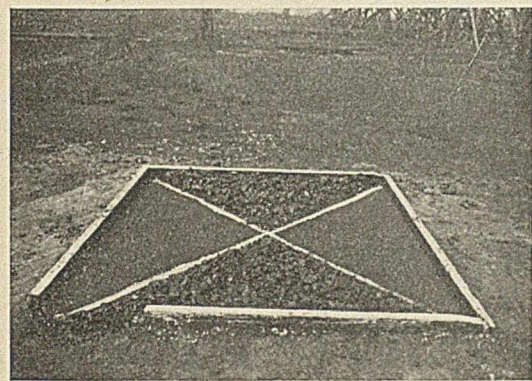
Rysunek 7.



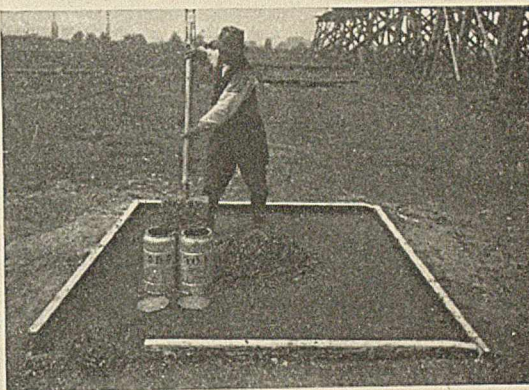
Rysunek 4.



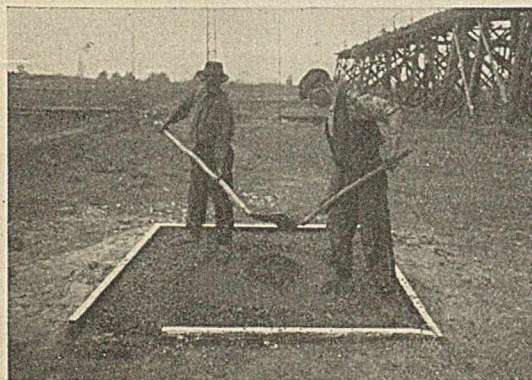
Rysunek 8.



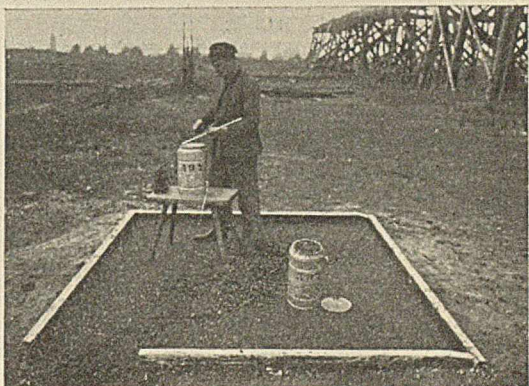
Rysunek 5.



Rysunek 9.



Rysunek 6.



Rysunek 10.

Obie puszki stawia się obok siebie i napelnia się przygotowanym węglem za pomocą jednej łopaty równocześnie, opierając ją środkiem o stykające się ze sobą brzegi puszki i odpowiednio nachylając ją (rysunek 9).

Napelnione puszki zalutowuje się (rysunek 10) zaraz po napelnieniu i plombuje.

ZUSAMMENFASSUNG.

Über die rationelle Probenahme von Steinkohlen zur chemischen Analyse.

Nach kurzem Hinweis auf die Schwierigkeiten, die sich einer Probenahme von Steinkohlen bieten,

werden zwei Grundphasen, die hierbei in Betracht kommen, hervorgehoben: 1, die Ausscheidung der so genannten „grossen Probe“ (100 — 150 kg) und 2, deren Konzentration bis auf eine Portion von 5—10 kg, die so genannte „kleine Probe“. Bei der genauen Besprechung der beiden aufeinander folgenden Vorgänge werden die Methoden der Probenahme von Steinkohlen angegeben, welche bei der Analytischen Abteilung des Chemischen Forschungsinstitutes zu Warszawa in Gebrauch sind bei der Probenahme: a, vom Transportband in der Sortierhalle b, von Wagons, c, aus Bunkern, Halden und Magazinen, d, von Förderkohle e, von geologischen Proben.

Es werden die Einrichtungen die zur Konzentration der „grossen Probe“ nötig sind im einzelnen genau beschrieben.

Dział sprawozdawczy.

Documentation.

2. Technologia nieorganiczna.

Technologie des matières anorganiques.

JERZY PFANHAUSER.

Postępy fabrykacji nawozów sztucznych (fosforowych) w ostatnich pięciu latach.

Progrès de la fabrication d'engrais phosphorés au cours des dernières cinq années.

S u r o w c e.

Najbardziej znamiennym faktem, jest niebywale rozszerzenie produkcji fosforytów afrykańskich (Marokko i Tunis), co musiało się odbić w pierwszym rzędzie na europejskich rynkach przemysłu superfosfatowego w sensie zwiększenia importu tańszych fosforytów afrykańskich, a zmniejszenia wwozu fosforytów amerykańskich i oceanicznych. Z drugiej strony należy zanotować konieczność wprowadzenia z tego względu pewnych zmian w technice fabrykacji, z powodu odmiennych własności i składu chemicznego fosforytów afrykańskich w porównaniu z amerykańskimi. Fosforyty amerykańskie, których import

do Europy zmniejszył się prawie o 50%, w dużych ilościach znajdują obecnie zbyt w Australji.

Główne zużycie (80%) znajdują fosforyty w przemyśle superfosfatowym. Pozostałe 20% stosuje się w postaci delikatnej mączki do celów nawozowych (bez żadnej przeróbki), do fabrykacji nawozów wysokoprocetowych mieszanych (Nitrofoska), nawozów prażonych (Glühphosphate), do wyrobu stali systemem Thomasa, soli fosforowych i t. d.

Superfosfat.

Głównymi producentami światowymi są w dalszym ciągu Stany Zjednoczone i Francja. Do zanotowania jest znaczny rozwój produkcji superfosfatu w Portugalji, Hiszpanji, Holandji, Nowej Zelandji i Póln. Afryce (w krajach tych produkcja przed wojną była niewielka). Jedyne Niemcy nie potrafiły dotychczas nawet połowy przedwojennej produkcji osiągnąć. Jak widać z tablicy, produkcja dzisiejsza (14,3 milionów t) superfosfatu przekroczyła już znacznie przedwojenną (11,3 milj. t).

Wytwórczość superfosfatu w 1000 t.

Światowa produkcja fosforytów w różnych krajach w 1000 t.

	1913	1925	1926	1927	1928	1929
Europa	583	282	361	286	117	148
Amer. półn.	3196	3620	3368	3326	3541	—
Algier	461	815	857	847	851	853
Tunis	2170	2537	2723	3041	2711	2993
Marokko	—	692	883	1198	1337	1608
Egipt	104	107	232	279	177	—
Oceanja	697	1015	1105	962	1001	—
Prod. świat.	7211	9068	9540	9942	9736	—

	1913	1924	1925	1926	1927	1928
St. Zjedn.	3248	2949	3489	3446	3145	4072
Francja	1920	2304	2381	2430	2215	2350
Włochy	973	1340	1465	1585	1370	1047
Niemcy	1819	550	692	696	751	750
Hiszpanja	225	696	723	829	950	1160
Holandja	150	482	572	593	631	645
Japonja	580	593	674	786	918	772
Australja	275	517	832	737	748	731
N. Zelandja	—	108	140	200	240	190
Prod. świat.	11375	11790	13493	13873	14104	14834

Maszyny i aparatura.

Obok powszechnie znanych młynów Kenta i Maxecon'a, wchodzi w użycie coraz bardziej młyny Raymonda. Jest to młyn wahadłowy, w którym materiał rozdrobniony zostaje pomiędzy nieruchomym, poziomym pierścieniem, a obracającymi się wahadłowymi walcami. Młyn nie posiada sit, zaś proces odsiewania odbywa się dzięki silnemu prądowi powietrza, przebiegającemu przez młyn przy zastosowaniu bardzo silnych wietrzników. Jak widać z powyższego, materiał mielony musi całkowicie przejść przez młyn. Młyny Raymonda zużywają dużo energii, około 95 KM przy wydajności 6—8 t fosforytów Gafsy lub 3,5—4 t Pebble'a na godzinę, przy 95% odsiewu przez sito Kahla Nr. 100.

Z pomiędzy nowoczesnych urządzeń preparowania superfosfatu należy wymienić urządzenie do ruchu ciągłego Forbisa (Anglja, Ameryka). Komora reakcyjna jest kształtu cylindrycznego o średnicy 2,5 m, jest obracalna dookoła osi pionowej i posiada ściany o wysokości 4,5 m. Wydajność (przy ruchu ciągłym) około 700 t na 24 godz.

Wielką prostotą odznaczają się urządzenia amerykańskie, w których komory reakcyjne są wykonane z żelazo-betonu i mają kształt pionowych cylindrów o pojemności 150—300 t. 4—6 takich komór obsługuje się kolejno przy pomocy urządzeń ruchomych (na platformie), zaopatrzonych w wagę do mąki, kwasu i malasker. Opróżnienie komór dokonuje się przy pomocy czterodzielnego chwytacza, zawieszzonego na dźwigu, obsługującym urządzenie fabryczne z magazynami. Przed wysyłką, przy pomocy dźwigów przenosi się z hałd superfosfat do rozdrobnienia i przesiania. Urządzenie charakteryzuje się wielką prostotą i sprawnością przy stosunkowo małej ilości aparatury i robotników.

Odnosnie do techniki preparowania superfosfatu, dochodzą wieści, że przez użycie delikatnie sproszkowanej mączki fosforytowej można porobić poważne oszczędności na kwasie (do 12%), przyczem uzyskuje się bardzo suchy towar o wyższej zawartości P_2O_5 , który znacznie lepiej daje się rozsiewać od normalnego (powyższe spostrzeżenie wiąże się prawdopodobnie z coraz większym rozpowszechnieniem wspomnianych młynów Raymonda). Doświadczenia, przeprowadzone przez Ver. f. chem. u. metallurg. Produktion w Aussig¹⁾ stwierdzają, że stosunkowo niewielkie nawet obniżenie wilgoci higroskopijnej w superfosfacie (2%) wpływa nadzwyczaj dodatnio na własności fizyczne towaru, który może być dłuższy czas magazynowany bez obawy większego zbijania się i twardnienia. Powrót do (dawniej powszechnie stosowanego) sposobu suszenia świeżego superfosfatu w suszarkach bębnowych znajduje także wytłumaczenie w chęci stosowania do fabrykacji fosforytów niskoprocentowych, których coraz wię-

cej pojawia się w handlu. Pewną rolę odgrywa tu chęć zastosowania fosforytów krajowych (w państwach posiadających własne złoża niskoprocentowych fosforytów). Z pomiędzy odnośnych urządzeń suszarkowych należy wymienić szwajcarski patent Gaillard'a i niemiecki¹⁾ H. Meyer'a (zgłoszenie 40974), które wychodzą z założenia, że w superfosfacie tylko 3,5% H_2O związanej jest w formie krystalicznej (z czego 1½% z gipsem), oraz, że suszenie w niskich temperaturach (poniżej 100°) nie tylko nie obniża % P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie, ale wprost przeciwnie, proces chemiczny dobiega do końca, tak, że superfosfat traci prawie całkowicie wolny P_2O_5 . W ten sposób wysuszony superfosfat zawiera już tylko od 4—10% wilgoci.

Z pomiędzy urządzeń absorbcyjnych dla gazów fluorowodorowych należy wymienić Lütjens & Ludwig'a, oraz Möllera i Kreth'a²⁾; to ostatnie urządzenie polega na dokładnym przepłókiwaniu strumienia gazu trafiającego prostopadle na szereg obracających się walców, zaopatrzonych w otwory chwytające i następnie wyrzucające pęcherzyki gazu, i pozwala otrzymać kwas fluorowodorowy o stężeniu 36° Bé.

Z nowych metod fabrykacji wysokoprocentowych nawozów fosforowych należy wspomnieć o francuskim patencie G. Truffaut'a³⁾, polegającym na rozłożeniu fosforytów stężonym kwasem fosforowym w obecności krzemionki i katalizatorów metalicznych w 140°. Otrzymuje się prawie neutralny produkt, o zawartości 53—54% P_2O_5 .

Wreszcie patenty niemieckie⁴⁾ omawiają fabrykację nawozów fosforo-magnezowych przez działanie na fosforyty chlorkiem magnezowym (1½ ilości teoretycznej) w 700° w strumieniu powietrza z gazowym HCl lub Cl_2 . Podobnie przez działanie krystalicznego $CaCl_2$ na fosforyty, w autoklawie przy 6½ atm otrzymuje się produkt, zawierający 87% kwasu fosforowego, rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym.

Nawozy fosforowe otrzymywane w drodze termicznej (Glühphosphate).

Naogół stwierdza się w ostatnich latach brak zainteresowania opracowywaniem metod fabrykacji nawozów fosforowych na drodze termicznej, z powodu wielkich kosztów związanych z otrzymywaniem potrzebnych wysokich temperatur. Jedynie nawóz Rhenania (Rhenania-Phosphat) w dalszym ciągu spotyka się w handlu.

Nawozy mieszane.

W sposobach sporządzania zwykłych mieszanek superfosfatowych (z solami amonowymi i po-

1) Pat. szwajc. 127276 i 128744.

2) Pat. niem. 472040.

3) Pat. franc. 635523 i 589874.

4) Pat. niem. 447939 i 449288.

5) Chem.-Techn. Uebers. 52. 95 (1928.)

1) Chem. Ztg. 54, 83. (1930).

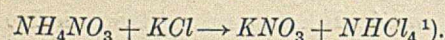
tasowemi) nie zaobserwowano w ostatnich latach żadnych nowości.

Znacznie większem zainteresowaniem cieszą się pomysły, zmierzające do fabrykacji skoncentrowanych mieszanek. Wynalazcy kierują się w tym wypadku ekonomją transportu, kosztów opakowania i robocizny, i wyeliminowaniem z tych nawozów ubocznych składników, które wchodzą w skład zwykłych nawozów sztucznych (jak superfosfat) nie przynosząc korzyści, a nawet działając szkodliwie na uprawę zbóż.

Zapominają jednak o pewnych trudnościach (natury technicznej), z jakimi się spotyka rolnik przy równomiernem wysiewaniu tego kosztownego nawozu (konieczności mieszania przed użyciem z piaskiem i t. p.), a przedewszystkiem o tem, że jest rzeczą niewykonalną spreparować taki nawóz mieszany trójskładnikowy, w którymby wzajemny stosunek tych składników był tak dobrany, żeby mógł znaleźć zastosowanie na wszelkiego rodzaju gleby. Z konieczności należy więc wytwarzać różne odmiany mieszanek, w których stosunek $K : N : P$ będzie dostosowany do potrzeb pewnych najbardziej typowych gleb. Ale i w tym wypadku nie da się uniknąć w praktyce niebezpieczeństwa „rozrzutności”.

Zasadniczymi składnikami wysokoprocentowych nawozów mieszanych są: Saletra potasowa, saletra amonowa, mocznik, fosforan dwuamonowy, chlorek potasowy, a w pewnych wypadkach siarczan potasowy.

Jednym z pierwszych produktów tego rodzaju, który się ukazał w handlu był t. zw. „Leunaphos” (mieszanka fosforanu dwuamonowego z siarczanem amonowym o zawartości 21% N i 20% P_2O_5). Podobny produkt ukazał się w Ameryce pod nazwą „Ammophos”. Tą drogą został opracowany w Niemczech nawóz trójskładnikowy, znany w handlu pod nazwą „Nitrophoska” (produkcja w 1927/28 r. wynosiła w Niemczech 80.000 t), który wytwarzany jest w 5-ciu odmianach, ze zmiennym stosunkiem $N : P_2O_5 : K_2O$, np. pod plantacje tytoniu stosunek ten ma się jak 1 : 1 : 1¼ (15,5% N + 15,5% P_2O_5 + 19% K_2O), pod plantacje bawełny — 1 : 2 : 1 (15% N + 30% P_2O_5 + 15% K_2O) i t. d., „Nitrophoska” przygotowuje się w ten sposób, że do stopionego azotanu amonowego wprowadza się chlorek potasowy, a po ostygnięciu miele. Proces ten ma charakter chemiczny (następuje częściowo podwójna wymiana w myśl reakcji:



Podobną zasadę fabrykacji przewiduje patent niemiecki 452908, używający mocznika, saletry potasowej i fosforanu dwuamonowego (nawóz ogrodowy).

Należy zaznaczyć, że wszystkie te mieszanki są kombinowane bez soli wapniowych; wprawdzie próbowano robić mieszankę z azotniaku i fosfo-

rytów Rhenania, jednakże w pierwszym rzędzie chodziło tu o usunięcie niepożądanego własności tego pierwszego, tworzenia pyłu przy rozsiewaniu.

Mieszanie azotniaku z superfosfatem nie dało dodatnich wyników, natomiast (według patentu szwedzkiego 61036/1925) mieszanka azotanu amonu z superfosfatem i 2—6% azotniaku daje produkt o własnościach zupełnie zadowalających.

Nowe metody analityczne, literatura.

Do metod dążących do uproszczenia metod kontroli fabrycznej należą proponowana przez A. Suchiera¹⁾ metoda „cytrynianowa”, służąca do szybkiego oznaczania P_2O_5 w superfosfacie (rozpuszczanie świeżo strąconego osadu fosforanu amonowo-magnezowego w 0,5 lub 0,25 n HCl i miareczkowanie mianowanym $NaOH$ z metyloranżem jako indykatorem).

Inną uproszczoną metodę proponują Breslac i Dafer²⁾, normalnie otrzymany wyciąg wodny z 20 g superfosfatu zadaje się nadmiarem Na_2SO_3 , molibdenianu amonu i kwasu siarkowego, gotuje aż do odpędzenia całego SO_2 i mianuje $KMnO_4$ — całą czynność przeprowadza się w ciągu 50 min. Dokładność wyników podobna jak w metodzie Suchier'a (tolerancja 0,2%).

Ciekawą metodę badania superfosfatu na jego fizyczne własności (lepkość i zdolność zbijania się) przytacza Wichern: dokładnie przemieszany i przesiany przez 2 mm sito superfosfat wysypuje się do miski porcelanowej, w której znajduje się 10 kul szklanych lub cementowych, ważących dokładnie 100 g i wytrząsa w specjalnym aparacie (długość suwu 8 cm, ilość obrotów 110—120) tak długo, póki nie utworzy się jednorodna plastyczna masa, przylegająca do spodu miski dostatecznie silnie, ażeby nie wypadła po przechyleniu jej do góry dnem. Czas zużyty do eksperymentu daje wytyczną, co do jakości badanego superfosfatu. Punkt końcowy łatwy jest do uchwycenia; jednoczesne wykonanie szeregu równoległych prób wyklucza pomyłkę w ocenie.

Odnosnie do nowej literatury, to poza czwartym wydaniem Schuchta „Die Fabrikation des Superphosphates” (z r. 1926) ciekawy i cenny wgląd w metody fabrykacyjne daje angielskie dzieło P. Parrish'a i A. Ogilvie: (Artificial Fertilizers, their Chemistry, Manufacture and Application). Podobnie cennym wydawnictwem jest H. Waggama'n'a i H. W. Easterwood'a „Phosphoric Acid, Phosphates and Phosphatic Fertilizers”. Pozatem ukazała się w r. b. włoska monografia przez Oscara Supino p. t. Manuele Pratico di Fabricazione dell' Acido Sulfurico e Superphosphati Minerali”. Od r. 1925 wydaje niemiecki przemysł superfosfatowy w Berlinie miesięcznik „Das Superphosphat”. Podobnie brzmiące czasopismo („Superphosphate”) wychodzi

¹⁾ Z. angew. Chem. 42, 990, (1929), także Przemysł Chem. 14, 46, (1930).

²⁾ Z. angew. Chem. 43, 216, (1930).

¹⁾ Z. angew. Chem. 41, 902, i 916, (1928).

w Londynie od r. 1928 w trzech językach (angielskim, francuskim i niemieckim), staraniem International Superphosphate Manufacturers Association.

12. Garbarstwo, skóra, klej, garbniki.

Tannerie, peaux, colle, substances tannantes.

Sposób garbowania solami metali i kwasu krzemowego. — RÖHM i HAAS. A. G. — *Pat. niem. 492887.*

Postępowanie: 1) Stosuje się jako czynniki pomocnicze garbujące kwasy wyżej niż dwuzasadowe w ilości odpowiedniej, tak by przy zmieszaniu z solami metali, użytymi jako właściwe garbniki nie wywołać strącenia osadu. 2) Stosuje się dalej sole kwasów wyżej wspomnianych, łącznie z wolnymi kwasami tego samego typu. 3) Stosuje się kwasy organiczne jedno- lub dwuzasadowe i to same, lub łącznie z kwasami o wyższej zasadowości, lub ich mieszaninami. — Kwasy nieorganiczne trójzasadowe, jak np. kwas borowy, fosforowy lub ich sole (borany, fosforany, arseniany, antymoniany oraz sole cyny) oraz kwasy organiczne, np. kwas mlekowy, octowy, szczawiowy, salicylowy i t. p. działają jako czynniki stabilizujące w roztworach garbników mineralnych, utrwalające ich stan koloidalny, nadto pewne z nich oddziałują same garbująco. Stosując je można np. otrzymać trwale brzeczki garbnikowe chromowe o zasadowości bardzo wysokiej, powyżej nawet granicy 4/12, t. j. zasadowości w dotychczasowej praktyce nieosiągalnej. Z pomocą brzeczki utrwalonych w ten sposób uzyskuje się skórę pełną i zwartą. W przypadku np. zastosowania kwaśnych roztworów krzemianu sodowego unika się zupełnie wydzielania się gelu, wytwarzania się osadu galaretowatego. — Przykłady: 1) Rozczyn wodny Na_2SiO_3 wlewa się do roztworu wodnego $FeCl_3$, zadanego wprzód H_3PO_4 . W uzyskanym roztworze wspólnym garbuje się skóry świeże, poruszając je w kadzi aż do wyczerpania czynnika garbującego. — 2) Rozczyn wodny alunu zadaje się roztworem fosforanu sodowego i kwasu szczawiowego w wodzie, z drugiej strony przyrządza się rozcieńczony roztwór wodny szkła wodnego, ustanawiając go na $P_H = 8,4$. Rozczyn Na_2SiO_3 wlewa się do roztworu mieszaniny alunu, fosforanu sodowego i kwasu szczawiowego, poczem w uzyskanej w ten sposób brzeczce garbuje się skórę. — 3) Sporządza się brzeczke garbnikową, wprowadzając roztwór szkła wodnego, zobojętniony zapomocą HCl do reakcji słabo różowej z fenoloftaleiną, do roztworu wodnego alunu chromowego, zadanego wprzód roztworem chlorku cynowego. — 4) W roztwór wodny alunu chromowego, zadanego wprzód roztworem fosforanu sodowego (Na_2HPO_4), wlewa się roztwór rozcieńczony, słabo alkaliczny Na_2SiO_3 . — 5) Miesza się alun, 100%-owy kwas mlekowy i roztwór Na_2SiO_3 , poczem mieszaninę tę roz-

cieńcza się przed garbowaniem wodą. — 6) Jako kąpiel garbnikową stosuje się mieszaninę chlorku i siarczanu żelazowego, bezwodnego kwasu szczawiowego, oraz roztworu Na_2SiO_3 w odpowiednim rozcieńczeniu wodą.

K. D.

Biochemia procesów moczenia i wapienia skór. — E. R. TEISS.—*J. Am. Leather Chem. Ass. 25, 48, 252, 1930.*

Autor badał wpływ różnych kwasów na rozkład hydrolityczny i przemiany w postaci rozpuszczalną ciał proteinowych, koagulujących, zawartych w skórkach zwierzęcych. W tym celu poddawał próbki skór działaniu roztworów $NaCl$, oraz kwasu solnego i kwasów organicznych o różnej koncentracji. Po 48-godzinnem działaniu określał zawartość ciał proteinowych koagulujących i niekoagulujących w kąpeli. W miarę zwiększania koncentracji roztworów $NaCl$ zauważył zwiększanie się ilości ciał proteinowych rozpuszczalnych, dochodzące do maksimum przy zastosowaniu roztworów o zawartości 10 — 15% $NaCl$. Stosując kwas solny o wyższej koncentracji (0,1 — 1-n.) nie zauważono zgola rozpuszczania się protein niekoagulujących, w miarę jednak jak zwiększano wartość p_H , wzrastała ilość zarówno protein rozpuszczalnych, jak i azotu białka koagulującego, co wskazywało na postępujący proces przemiany protein, zawartych w skórze w postać koagulującą. Próbki skór traktowano przez 48 godzin roztworami 0,1-normalnego kwasu solnego, azotowego, siarkowego, fosforowego, mrówkowego, cytrynowego, dalej kwasów jedno-, dwu- i trójchlorooctowego, następnie roztworami $NaOH$ w ilości, odpowiadającej zawartości kwasu w skórze, ostatecznie zaś działano roztworem 15%-wym $NaCl$. Płoch N dla białka całkowicie rozpuszczalnego i koagulującego określano w kąpielach kwaśnych, obojętnych i zawierających $NaCl$. Stwierdzono, że proces koagulacji białka w skórze zachodził pod wpływem kwasów, ulegając jednak następnie odwróceniu przy działaniu $NaOH$, z wyjątkiem przypadków zmian, wywołanych działaniem kwasów HCl , H_3PO_4 , HCO_2H i kwasów chlorooctowych.

K. D.

Rozpoznawalność rodzaju garbników roślinnych zapomocą roztworów antypiryny i kwasu solnego z zastosowaniem lampy kwarcowej. — W. APPELIUS i L. KEIGNELOUKIS, — *Collegium. 330. (1930.)*

W celu określenia rodzaju czynnika garbującego w badanym ekstrakcie poddaje się materiał analizowany działaniu antypiryny i HCl na gorąco. Otrzymanym roztworem barwi się skrawek zwilżonej poprzednio flaneli. W świetle pozafioletkowym występuje na otrzymanej w ten sposób wilgotnej próbce flaneli charakterystyczne zjawisko fluorescencji i to różnych odcieni. Obserwując je można rozróżnić jakość garbników, zawartych w badanym ekstrakcie. Np. garbniki,

występujące w ekstraktach kor drzewnych, wykazują fluorescencję o odcieniu czerwonym względnie brunatno czerwonym, zależnie od rodzaju kory drzewnej, z której garbnik pochodzi. Odcienie te przy zwilżeniu próbki flaneli ługiem sodowym zmieniają się na zielony. Próbkę, uzyskaną w ten sposób, badane w świetle lampy kwarcowej, wykazują fluorescencję fioletową o różnych odcieniach, zależnie od rodzaju materiału, zawartego w korze, z której uzyskano ekstrakt. Garbniki, występujące w drzewie, wykazują w tych warunkach fluorescencję żółtą lub szarą.

K. D.

Koncentracja jonów wodorowych i działanie garbujące. — H. MACHON. — *Collegium*. 49, 49.

Przedmiotem pracy tej było określenie zależności, zachodzącej między wchłonięciem garbnika przez skórę i wartością p_H ekstraktów kwebraczowych, t. j. ekstraktu zwykłego i siarczynowego. Rozczyny garbnikowe o koncentracji tej samej, jaką stosuje się w garbarstwie, oraz dla celów analiz ekstraktów garbnikowych, zadawano, po odpowiednim nastawieniu (zapomocą kwasów lub alkali) na różne wartości p_H , proszkiem skórnym, poczem oznaczano w nich zawartość garbnika zwykłą metodą. Okazało się, że wyniki analiz zależą w dość znacznym stopniu od p_H rozczyńców (t. j. ich kwasowości), zarazem jednak i od rodzaju kwasu obecnego. Przy maksymalnym wchłonięciu garbnika przez skórę i dla rozczyńców o koncentracji, stosowanej zwykle przy analizach ekstraktów garbnikowych, p_H zbliża się do wartości 5—6, w miarę zwiększania jednak stężenia rozczyńców garbnikowych p_H wzrasta (w kierunku kwasowości), w zwykłych zaś brzezcach, stosowanych w garbarstwie, wynosi 3—3,5. Proces osadzania się garbnika z brzezców, t. zw. zmętnienie kwasowe, zależy wyłącznie od p_H rozczyńca. Optyimum występuje przy $p_H = 2,3$. Jakkolwiek rodzaj kwasu obecnego w rozczyńcu nie ma wpływu na samo wystąpienie zjawiska zmętnienia, wpływa jednak na ogólną ilość ostatecznie jako osad wydzielonego garbnika. Badając analitycznie wchłanianie garbnika przez skórę świeżą z brzezców garbnikowych o różnej wartości p_H (zapomocą oznaczenia zawartości wody i azotu w skórze garbowanej) autor stwierdził, że szybkość garbowania zależy w znacznej mierze od kwasowości rozczyńców i zmian, wywołanych wskutek jej wzmożenia się w rozczyńcach garbnikowych i w skórze. Garbniki roślinne ulegają mianowicie szybciej wchłanianiu przez skórę w brzezcach o wartości p_H wyższej, niż w przypadku, gdy jest ona niższa.

K. D.

Zawartość kwasu siarkowego w skórze roślinnie garbowanej. — R. FARADAY INNES. — *J. Soc. Chem. Ind.* 48. 149.

Autor przeprowadził badania w celu stwierdzenia czy uszkodzenia skóry garbowanej roślinnie nie pozostają w związku z działaniem

kwasu siarkowego, w niej zawartego. Określając w skórze, w różnych stadiach fabrykacji, zawartość tego kwasu, stwierdził, że w miarę jak skóra chłonie garbnik w toku procesu garbowania kwas siarkowy, zawarty w niej, ulega wycieśnieniu. Czemu dokładniej i głębiej przenika garbowanie, tem mniej skóra zawiera wolnego H_2SO_4 , wydzielającego się przy moczeniu wskutek hydrolizy jego połączeń ze substancją skóry. Warstwa wewnętrzna skóry słabo wygarbowanej wykazuje zawsze większą zawartość kwasu niż zewnętrzna. Można to łatwo stwierdzić, ekstrahując cienkie, podłużne wycinki skóry wodą i oznaczając w ekstraktach p_H (metodą kolorymetryczną, zapomocą oranżu metylowego). Jest to następstwo działania składników, zawartych w garbnikach, ciał o charakterze zasadowym, które zubożniają wolny kwas siarkowy w skórze w toku garbowania. Kwas może być zawarty w skórze niegarbowanej w stanie związanym, w postaci nieulegającej hydrolizie, t. j. w postaci soli silnych zasad nieorganicznych lub organicznych lub estrów fenoli, dalej w stanie związanym, ulegającym hydrolizie (w postaci soli, jako związane ze substancją kollagenu albo słabymi zasadami organicznymi) albo wreszcie w postaci wolnej. Kwas siarkowy występuje w skórze w postaci wolnej lub związanej, ale ulegającej łatwo hydrolizie, jedynie wówczas, gdy przy wykończeniu skóry zastosowano połączenia, odszczepiające kwasy H_2SO_3 lub H_2SO_4 , albo sam kwas siarkowy, w stanie wolnym. Autor stwierdza natomiast, że zastosowanie ostrożne tego kwasu w początkowych stadiach przeróbki skóry surowej nie może powodować uszkodzeń.

K. D.

Ulepszenie procesu garbowania przyspieszonego. — V. CASABURI. — *Le Cuir Techn.* 23, 109. 129.

Garbowanie skóry podeszwowej zwykłym sposobem, dotychczas stosowanym, trwa około 32 dni. Autor opracował ulepszoną metodę, pozwalającą skrócić czas trwania wspomnianego procesu do połowy. Jako czynniki przyspieszające garbowanie zastosowano w odnośnych doświadczeniach ług drzewny siarczynowy i t. zw. tragasol, rodzaj hemicelulozy, który otrzymuje się, jak wiadomo, z pestek t. zw. chleba świętojańskiego. Ten produkt ma cenną właściwość, że zmieszany z siarczynowym ługiem drzewnym wiąże składniki o charakterze kwaśnym, adsorbujące substancje garbnikowe. Skóry nawapnione wprowadza się wprost, bez uprzedniego zubożniania alkalicznego czynnika w nich zawartego, do kąpieli, zawierającej siarczynowy ług drzewny, tragasol i kwas. Zachodzi w niej równocześnie odwapnianie, zakwaszenie i spęcznienie. Wskutek silnie przenikającego działania składników kąpieli na skóry, garbowanie odbywa się następnie bardzo szybko. Stosuje się bardzo silnie stężone rozczyńcy garbnikowe z dodatkiem

znowu mieszaniny kwasu, ługu siarczynowego drzewnego i tragasolu w ilości około 20%. Garbowanie zachodzi w tych warunkach energicznie, z wyczerpaniem całkowitem kąpeli, mimo ich silnej koncentracji. Tragasol przyczynia się do wytworzenia skóry bardzo pełnej, łączy się bowiem ze skórą w ten sposób, jakby strącał w niej całkowicie żelatynę.

K. D.

Skład wód odciekowych garbarnianych i ich oczyszczanie.—L. F. KABAKOWA i M. M. KALABINA. — *Dep. Nauk. Techn. Rady Nacz. Ekon. U. S. S. R. — Trans. Centr. Com. Prot. Water Res. 6. 59 i 152.*

Wody garbarniane odciekowe zawierają jako główne składniki ciała białkowe (N , NH_4), dalej Cl , Ca i SO_3 , nadto ciała garbnikowe, sole Cr i duże ilości związanego H_2S . Skład wód tych o reakcji już to silnie kwaśnej, już to alkalicznej nie ulega, przy dłuższym nawet staniu, większym zmianom. Stosując błoto aktywne (w ilości około 33%), które uzyskuje się z osadów odpadkowych przy procesach garbarskich, oraz sole Fe i Al , można obniżyć znacznie stężenie wód odciekowych. Również zastosowanie żużli odpadkowych po spaleniu węgla brunatnego jako masy kontaktowej sprowadza koagulację ciał, zawartych w odciekach, przy ich odpowiednim rozcieńczeniu i zanik charakteru gnilnego wód odciekowych. Wyniki stosowania filtrów powietrznych zależą od szybkości przepływu wód, podlegających oczyszczaniu.

K. D.

Odwłascianie i zmiękczenie skór.— A. R. BOIDIN i J. A. EFFRONT. — *Pat. franc. 678123.*

Skóry zmiękczone moczy się w roztworze słabo alkalicznym o $pH=8-8,5$, następnie poddaje się działaniu czynników enzymatycznych, pleśni lub enzymów diastatycznych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego w środowisku o tej samej wartości pH . Jako kąpiele stosuje się w tym celu roztwory boraksu i kwasu borowego, krzemianów lub $NaHCO_3$. Np. 100 kg skór świeżych pozostawia się przez 24 godz w kąpeli, zawierającej 20 — 100 kg $NaHCO_3$ rozpuszczonego w 400 — 100 l wody. Po kąpeli alkalicznej następuje moczenie w wodzie (w tej samej ilości i w tej samej kadzi) oraz kąpiel 2—10%-wa enzymatyczna. Po 24-godzinnym działaniu w 13 — 15^o przystępuje się do odwłasciania.

K. D.

Garbowanie skór.— D. L. LEWY. — *Pat. am. 1 742514.*

Skóry uwapnione poddaje się działaniu roztworów soli Cr i Al z przymieszką $NaCl$ i kwasu, poczem suszy się na ramach, zwilża i poddaje właściwemu garbowaniu. Przy tłuszczeniu skór, w toku wykończania, wprowadza się w masę nadłuszczejącą glicerynę i oliwę. W ten sposób uzyskuje się bardzo dobrą wydajność skór, które nadto odznaczają się miękkością i pełnym dotykem.

K. D.

Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

IV. Zjazd Naftowy we Lwowie. Na Zjazd przybyli licznie przedstawiciele przemysłu naftowego ze wszystkich zagłębi, przedstawiciele sfer rządowych i świata naukowego. Ogółem zgromadził Zjazd około 200 osób.

Obrazy Zjazdu otworzył o g. 11.30 dłuższym przemówieniem prezes Stowarzyszenia Polskich Inżynierów Przemysłu Naftowego inż. M. Karpiński.

Następnie powitał Zjazd rektor Politechniki lwowskiej prof. Minkiewicz, oraz szereg przedstawicieli związków przemysłowych, instytucyj i organizacyj.

Zkolei przystąpiono do wyboru Prezydjum Zjazdu, w skład którego weszli pp. prez. Długosz jako przewodniczący, Bielski, jako zastępca, przew., prof. Fabiański jako przew. sekcji kopalnia-nej, prof. Pilat jako przewodniczący sekcji rafinerijnej, dyr. Biluchowski i inż. Paraszczak jako zastępcy przew. sekcji, oraz inż. J. Zieliński, jako sekretarz główny, inż. S. Sulimirski i inż. Sereta, jako sekretarze sekcji Zjazdu.

Do prezydjum honorowego wybrano pp. prezydenta inż. J. Brzozowskiego, dyr. T. Chlapowskiego, inż. Dażwańskiego, inż. Dunkę de Sajo, inż. Friedberga, inż. Gąsiorowskiego, inż. Hłaske, inż. Karpiń-

skiego, prof. Klinga, rektora prof. Minkiewicza, prof. Witkiewicza.

Prez. Długosz, obejmując przewodnictwo obrad, podkreślił doniosłą rolę Zjazdów w krzewieniu idei współpracy oraz wiedzy technicznej w przemyśle naftowym, poczem udzielił głosu p. inż. Wandyczowi, który w obszernym przemówieniu skreślił zasługi prof. dr. S. Pilata w przemyśle naftowym w okresie 25-letniej pracy zawodowej i naukowej i wręczył Jubilatowi specjalny zeszyt jubileuszowy „Przemysłu Naftowego”, zawierający szereg prac byłych uczni, współpracowników i przyjaciół prof. Pilata.

Następnie wygłosił przemówienie imieniem Wydziału chemicznego Politechniki lwowskiej prof. Sucharda, podkreślając twórczy charakter pracy prof. Pilata oraz imieniem pracowników, asystentów i uczni Laboratorium Technologji Naft. Politechniki lwowskiej inż. Sereta.

Prof. Pilat witany hucznie okłaskami z widocznym wzruszeniem w serdecznych słowach, dziękował za zgotowane mu owacje.

Z porządku obrad wygłosił następnie prof. dr. Witkiewicz referat p. t. „Nauka a przemysł naftowy”. Nadzwyczaj aktualny i doskonale opar-

cowań referat spotkał się z gorącym przyjęciem audytorjum.

Po referacie zwiedzili uczestnicy Zjazdu pod kierownictwem prof. Witkiewicza Laboratorjum Maszynowe Politechniki lwowskiej.

W dniu następnym odbyła się druga uroczystość jubileuszowa Zjazdu ku czci dyr. T. Chłapowskiego, poczem nastąpiły obrady w sekcjach. Poniżej zamieszczamy szczególnie ciekawe dla naszych czytelników:

Sprawozdanie z obrad sekcji rafineryjnej pióra p. inż. E. Dawidsona:

Na posiedzeniach sekcji rafineryjnej, które cieszyły się nadzwyczaj silną frekwencją świadcząca o intensywnym zainteresowaniu techników rafineryjnych poruszonemi tematami, wygłoszono szereg referatów, obejmujących większą ilość teoretycznych i praktycznych zagadnień z przeróbki ropy i gazu ziemnego. Cykl referowanych prac rozpoczęty został przez prof. Dra. K. Klinga referatem p. t. „O wyższych homologach metanu w polskich gazach ziemnych”. Prelegent skreślił w krótkich i reściwych wywodach metodykę, oraz wyniki przeprowadzonych przez niego oraz pp. Eleonorę Beckównę i Klarę Kirschbaum badań składu polskich gazów ziemnych. Posługując się metodą frakcjonowanego wykraplania, oznaczone zostały w gazach ziemnych różnego pochodzenia zawartości metanu, etanu, propanu i butanu. Oznaczenia te wykonane w sposób niezmiernie precyzyjny wypełniają w sposób ostateczny istniejącą dotychczas lukę w naszych wiadomościach o składzie polskich gazów ziemnych. O praktycznej doniosłości i znaczeniu tej trudnej pracy analitycznej łatwo wyrobić sobie pojęcie o ile sobie uprzytomnimy, że racjonalna przeróbka chemiczna gazu ziemnego bez znajomości jakościowego i ilościowego składu tegoż nie da się pomyśleć.

Następny prelegent szwedzki inżynier B. Aklund wygłosił w języku niemieckim dwa referaty p. t.: „Nowe kierunki w rafinacji olejów smarowych”, oraz „Odparafinowanie produktów olejowych”. W obu referatach omawiał prelegent rezultaty dotychczasowe, zastosowania wirówek typu Lavala w przemyśle rafineryjnym. W pierwszym referacie zastosowanie wirówek dotyczyło metod rafinacji olejów surowych na drodze ciągłej, w drugim zaś odparafinowania pozostałości ropnych i dystrylatów parafinowych. Ze względu na to, że prelegent operował przeważnie materiałem doświadczalnym, uzyskanym przy przeróbce ropy polskich, które dotychczas tego rodzaju metodami nie były przerabiane, wykład wzbudził duże zainteresowanie. Należy przypuszczać, że równoległe z modernizowaniem urządzeń dystrylacyjnych w Polsce, również i sprawa odparafinowania dystrylatów zostanie w nowoczesny sposób rozwiązana, przyczem urządzenia wirówkowe, mogą odegrać poważną rolę.

Przyczynek do poznania metod chemicznego uszlachetniania produktów naftowych podany został przez Dra. Winklera w pracy p. t.: „Katalityczne utlenianie nafty w fazie parowej”. Prelegent scharakteryzował dotychczasowy dorobek w dziedzi-

nie utleniania produktów naftowych, oraz podał rezultaty, wykonanych przez siebie doświadczeń nad oksydacją lekkiej frakcji naftowej, oraz pozostałości benzynowej (z benzyny krakowej). Podkreślając, że referat nosi charakter wstępnego komunikatu, i że dalsze badania są w toku, wykazał prelegent, że dotychczasowe wyniki uprawniają do twierdzenia, iż dziedzina oksydacji produktów naftowych zasługuje na znacznie większą uwagę, niż jej dotychczas poświęcano.

O niezmiernie aktualnem obecnie zagadnieniu wytwarzania asfaltów drogowych z ropy parafinowych, wygłosił obszerny referat Dr. J. Hausman uzupełniony koreferatem Inż. L. Limbacha. W wywodach swoich wskazał Dr. Hausman na celowość wytwarzania z surowców ropnych produktów asfaltowych na drodze krakowania. Stosowanie krakowania, zdaniem prelegenta, pozwoli wytworzyć z produktów nie nadających się do fabrykacji dobrych asfaltów drogowych, substancje na drodze przemiany termicznej, które mogą być produktem wyjściowym dla asfaltu, odpowiadającego pod każdym względem wymaganiom budownictwa drogowego. Wywody swe ilustrował prelegent materiałem doświadczalnym, uzyskanym na aparatach krakowych systemu Dubbs. — Koreferent Inż. Limbach wskazał na zupełnie nieuzasadniony pogląd, że polskie asfalty parafinowe do budowy dróg się nie nadają. Prelegent wskazał na ignorowany przeważnie fakt, że wśród najlepszych asfaltów zagranicznych importowanych do Polski, znajdują się w przeważnej ilości asfalty parafinowe. Stosowanie niemieckich norm do asfaltów polskich jest błędne, gdyż celowość stosowania norm ogranicza się do asfaltów danego typu, nie obejmując innych rodzajów asfaltu. Negatywne wyniki dotychczas otrzymywane, przy stosowaniu polskich asfaltów parafinowych, tłumaczyć należy bądź niewłaściwym ich zastosowaniem, bądź też błędnym dostosowaniem asfaltów do norm nie odpowiadających ich istocie.

Rezultaty otrzymywane przy badaniach laboratoryjnych, także na próbnym odcinkach drogowych przy użyciu asfaltu drogowego „Polmin” wykazują, że negatywny i szkodliwy gospodarczo stosunek budujących drogi do polskich asfaltów parafinowych jest zupełnie bezpodstawny.

Referaty p. Dra Hausmana i Inż. Limbacha wywołały bardzo ożywioną dyskusję, wskazując dobitnie, jak bardzo aktualnego tematu dotyczą i fakt ten dał asumpt p. Dyr. Biluchowskiemu do postawienia wniosku, aby tematem prac sekcji rafineryjnej na następnym Zjeździe naftowym było wyłącznie zagadnienie utylizacji polskich asfaltów parafinowych. Wniosek ten został następnie przez plenum Zjazdu przyjęty.

O uwodornianiu olejów mineralnych mówił p. H. Burstin. Prelegent skreślił w krótkich słowach doniosłość zagadnień hydrogenizacji produktów węglowych i ropnych, oraz wyniki, jakie według dotychczasowych publikacyj zostały w tej dziedzinie osiągnięte. Następnie podał rezultaty dotychczasowych własnych badań, wykonanych w la-

boratorium Towarzystwa „Galicia”, przyczem akcentował nieodzowność dokładnej (w granicach 2^o) regulacji temperatury przy doświadczeniach.

Dr. P i l a t zreferował w krótkości badania nad połączeniami tlenowymi w ropie naftowej, prowadzone wspólnie z p. Inż. E. H o l z m a n e m, w ciągu których wyosobniono sześć indywiduów chemicznych z grupy fenoli m. i. naftol, oraz z grupy kwasów tłuszczowych kwas arachinowy, który wydzielono z lekkich frakcyj olejowych ropy borysławskiej.

Referat p. t. „Najnowsze urządzenia dystylacyjne w rumuńskim przemyśle naftowym” wygłosił Inż. S. N i e m e n t o w s k i. Referat obejmował urządzenia do dystylacji ropy systemu rurowieźowego i kotłowo-wieżowego (z wewnętrzną cyrkulacją w kotłach), oraz instalacji krakingowej i gazolinowej. Wykład był obficie ilustrowany przezroczami.

Bardzo duże zainteresowanie ze względu na charakter tematu, oraz ścisłość i rzeczowość wywodów prelegenta wywołał referat Inż. K o z ł o w s k i e g o, p. t. „Dystylacja rurowo-wieżowa w rafinerji „Nafta”. Prelegent przedstawił ewolucję techniczną dokonaną we własnym zarządzie przez rafinerję „Nafta” w Drohobyczu, która przekształciła swe urządzenia dystylacyjne z typu przestarzałego w najbardziej nowoczesne, tak pod względem termicznym, jak i co do frakcjonowania produktów. Konsekwentnie przeprowadzono zasadę regeneracji ciepła, oraz rektyfikację par dystylatów, co dało nie tylko poważne oszczędności cieplne, lecz także umożliwiło otrzymanie ostrych frakcyj benzynowych już przy pierwszej dystylacji ropy. Opis skonstruowanych własnymi środkami urządzeń ilustrowany był przezroczami, z których specjalną uwagę zwracała efektowna fotografia elementu rektyfikacyjnego (tacka z kapkami) w ruchu. Wykład Inż. K o z ł o w s k i e g o, wykazujący przedsiębiorczość i energję techniczną Dyrekcji rafinerji „Nafta”, która mimo ciężkich warunków pracy potrafiła stworzyć małymi środkami wielki postęp techniczny, spotkał się z jednogłośnym aplauzem zgromadzonych.

W zastępstwie Dyr. M a r c z a k a wygłosił Inż. M a z a k referat o krakowaniu systemem Wolfa (carburol). Referent przedstawił szczegółowe wyniki otrzymane przy krakowaniu oleju gazowego w rafinerji w Glinniku Marjampolskim i omówił w sposób wyczerpujący zalety i wady aparatury, oraz rentowność instalacji. Ze względu na przewidywane zamówienia przemysłu polskiego na aparaty krakowe i konieczność zorientowania się w celowości poszczególnych systemów, wykład został wysłuchany z dużym zainteresowaniem, a podanie przez rafinerję w Glinniku swych wyników ruchowych do wiadomości dla dobra ogółu rafinerów zostało po-
witane z uznaniem.

Obrazy sekcji rafineryjnej zakończył referat Inż. E. K a t z a, o pracach swych wykonanych w Laboratorium Technologji Nafty Politechniki Lwowskiej p. t. „Studjum nad krystalizacją parafiny”. Prelegent zilustrował przy pomocy fotografii

mikroskopowych, wykonanych w świetle spolaryzowanym w i zwykłym przebieg i formę krystalizacji parafiny w różnych warunkach i roztworach. Imponujący materiał doświadczalny zebrany przez prelegenta (zdjęcia niektóre zasługują bezwzględnie na nazwę unikatów) rzuca nowe światło na wzajemne ustosunkowanie form krystalizacyjnych parafiny. Z wywodów tych wynika, iż krystalizacja parafiny w formie igieł niezbędna dla przeprowadzenia procesu pocenia jest charakterystyczną dla krystalizacji parafiny z roztworów stężonych, podczas gdy dla roztworów o koncentracji niższej od pewnej granicy ściśle określonej dla każdorazowych warunków charakterystyczną jest krystalizacja w blaszkach. W ciągu swych badań stwierdził prelegent, że pierwotną formą krystalizacji są zawsze blaszki, które dopiero później przechodzą w formę igieł.

Po ukończeniu dyskusji przewodniczący sekcji rafineryjnej Dr. P i l a t zamknął obrady.

Wymywanie tlenku węgla z gazu świetlnego przeprowadza na próbę firma Harpener Bergbauverein pod Lünen podług równania $CO + H_2O + CaO = CaCO_3 + H_2$, a to na poważną skalę, bo przy przeróbce 400 m³ na godzinę. Reakcja ta przebiega w temperaturze 500 — 600^o. Tylko mała część tlenku węgla, rzędu 1% pozostaje nieutleniona. Węglan wapnia ogrzewa się następnie dalej do 800—900^o zapomocą gorącego powietrza, przyczem traci on swój kwas węglowy, równocześnie wszystkie organiczne związki siarki przechodzą w siarkowodór. Proces ten odbywa się w piecach szybowych. Utworzenie się 20 t węglanu trwa 13 godzin, regeneracyjne wypalanie 6 godzin i na 1 m³ oczyszczonego gazu wymaga 1/3 m³ surowego gazu; koszta wynoszą 0,8 feniga na 1 m³ przerobionego gazu jeśli stosuje się gorące gazy, pochodzące z dmuchania przy fabrykacji gazu wodnego, lub ubogie gazy (czady wielkopieczowe). Nadaje się ta metoda jeśli zmierzamy do wytwarzania wodoru do syntezy. Natomiast dla gazu świetlnego wzbogacanie w wodór jest nieracjonalne, ponieważ zwiększa niepotrzebnie prędkość fali zapalającej; również nie zadowala powyższa metoda pod względem termicznym. Ciekawe będą rezultaty rozpoczętych w tych instalacjach prób otrzymania metanu przy pomocy katalizatorów.

Czynniki zmiękczone lakiery nitrocelulozowe opisują dr. W o l f f i dr. R o s e n w The Chemical Age z 24.III.30. Zbadali oni długi szereg ciał m. in. fosforan trójkrezyloy i italan dwubutyloy. Praca zawiera dane o rozpuszczalności i zdolności mieszania się tych środków, oraz o własnościach otrzymanej powłoki. Znane żółknięcie zachodzi przy nadmiarze czynników zmiękczonej. Mała natomiast ilość okazuje się właśnie bardzo korzystną wobec działania światła. Zupełnie bez tych czynników otrzymuje się laki zdecydowanie gorsze.

Palnik Featherstone Hammonda pozwala podobno otrzymać trwały płomień pod powierzchnią zimnej wody, lub jakiegokolwiek innego płynu. Można uzyskać przytem 5 000 000 angielskich jednostek cieplnych na godzinę i 0,028 m²; jest to niemal

200 razy tyle jak przy normalnem paliwie stałem i sztucznym ciągu powietrza. Płomień pali się z wystarzającą łatwością pod wodą, roztworami, stopionymi metalami i innymi cieczami. Polecają ten sposób ogrzewania tam, gdzie obecnie są trudności n. p. przy kwasie fosforowym i siarkowym, do gotowania oleju lnianego, a także do topienia metali i centralnego ogrzewania mieszkań.

Elektrolityczna metoda fabrykacji rur bez szwu podług referatu prof. J. Billitera na 7-mym zjeździe amerykańskiego Towarzystwa Elektrotechnicznego pozwala otrzymywać rury z miedzi, cynku i żelaza przez osadzanie elektrolityczne tych

metali na trzpieniu z materiału nie przylegającego do nich np. z chromu lub stali krzemowej. Można także używać trzpieni z metali niskotopliwych np. ołowiu. Metodami temi można wyrabiać rury o bardzo małych średnicach.

Międzynarodowy konkurs na zastosowanie glinu. Przemysł europejski produkujący glin, ustanowił konkurs międzynarodowy z nagrodą 100.000 fr. fr. na najlepsze wynalazki lub poczynania przemysłowe zdolne powiększyć zastosowanie i zużycie glinu i jego stopów. Bliższych informacji udziela Bureau International de l'Aluminium 23 bis, rue de Balzac, w Paryżu.

Książki i czasopisma nadesłane do redakcji

Livres et journaux envoyés à la rédaction

B. Moroz. Naukowa Organizacja Gorzelnictwa, niektóre wyniki pracy za lata 1927/28, 1928/29, 1929/30. Str. 14. 8°. Warszawa 1930.

Szkic sprawozdawczy z prac N. O. G. podaje porównania statystyczne czynności poszczególnych trzech ośrodków N. O. G. (Lwów, Poznań, Warszawa) w dziedzinie współpracy z gorzelniami oraz w dziedzinie pedagogicznej, a dalej niektóre średnie statystyczne z wyników pracy gorzelní w zasięgach poszczególnych ośrodków za lata 1927—1929, a mianowicie dotyczące surowców gorzelnicznych, przerobu w gorzelniach, wydajności i klasyfikacji roboty w gorzelní.

Antoni Morawiecki. Badania warstw fosforytonośnych w północnych częściach powiatu Tlumackiego i północno zachodniej części powiatu Horodeńskiego, województwa Stanisławowskiego, wykonane w roku 1927 i 1928. Str. X+100. 8°. 1 mapa trójbarwna, 2 mapy warstwiczne, 1 szkic geologiczny, 3 plansze fotograficzne ze szkicami warstw, 1 mapa kopalni, 1 tablica profilów i 1 tablica przekrojów wierceń. Warszawa 1930. Wydawnictwo Muzeum Przemysłu i Rolnictwa w Warszawie.

Literatura tej ważnej kwestji cytowana na początku pracy wynosi już 43 pozycje. Praca niniejsza zebrała znaczną ilość materiału z całego obszaru od Bukowiny, Oleszowa na zachodzie do Rakowca, Niezvisk na wschodzie. Z przeprowadzonych obliczeń wynika iż na całym tym obszarze znajduje się 20 757 534 t fosforytów (bez skały fosforytonośnej), które zalegają na przestrzeni 129 km². Badania chemiczne fosforytów dokonał dr. Marjan Kowal-

ski, kierownik pracowni chemicznej Muzeum Przemysłu i Rolnictwa; wyniki podane są na ośmiu stronach tablic. Dokonał on również prób wzbogacania fosforytów, które wypadły negatywnie. Poprzez wielki aparat naukowy trudno odszukać wyraźnego stanowiska autorów w opracowanej kwestji, tembardziej, że w decydującem miejscu, gdzie autor ma wydać sąd, która część, wschodnia czy zachodnia, jest w fosforyty bogatsza (wyraźniej byłoby powiedzieć „zawiera bogatsze złoża”), stwierdziwszy, że bogatszą jest wschodnia, autor w następnym zdaniu wylicza miejscowości wschodnie i zachodnie, właśnie sprzecznie z ich położeniem geograficznym. Kto nie ma czasu na studjum samej pracy może być łatwo przekonany o wprost przeciwnym wyniku pracy, zwłaszcza, że w trzech stronach „errata” sprostowania tej pomyłki nie znajdujemy. Temniej należy wyrazić wdzięczność autorowi za uskutecznienie tak obfitej w materiały pracy, która z pewnością wyda plon dobry dla sprawy fosforytów polskich.

Dr. inż. Witold Budryk. Ruch podszaski płynnej w rurociągach zamulaniowych. Str. 78. 4°. Dąbrowa Górnicza 1929. Nakł. Biblioteki Akademji Górniczej w Krakowie. Dyssertacja doktorska.

J. Morzewicz. Mariupolit i jego krewniaki. Z 11 tablicami. Prace Polskiego Instytutu Geologicznego. Tom II. zes. 3. str. 133 folio, 11 tablic z fotografjami szlifów i objaśnieniami, 1 mapa. Obok polskiego tekst francuski. Warszawa r. 1929.

Okazała monografia grupy skał odkrytej przez autora w r. 1898 nad morzem Azowskiem koło Mariupola.

jest niestety przewrócony, co czytelnicy zechcą przy czytaniu uwzględnić.

Na str. 551 kol. I wiersz 22 od dołu zamiast „w Tarnowie” winno być „w Chorzowie”.

SPROSTOWANIE. Na str. 542 tomu 14-go (1930) rysunek do artykułu p. inż. Zatheya „O nowym systemie komór reakcyjnych do fabrykacji superfosfatu” przedstawiający ogólny widok komór

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

WARSZAWA, DNIA 1 STYCZNIA 1931 R.

PRZEMYSŁ AZOTOWY W ROKU 1930

Rok 1930 był dla przemysłu azotowego okresem ostrego kryzysu. Już w roku poprzedzającym określano ogólną nadprodukcję w zakresie związanego azotu na 230.000 tonn; wyniki r. 1930 nie są jeszcze ostatecznie znane, można jednak z wszelkimi cechami prawdopodobieństwa oceniać stan ogólno-światowych zapasów na przynajmniej 800.000 tonn azotu związanego.

Oczywiście, sytuacja taka jest wynikiem ogólnego kryzysu rolniczego, trwającego już od 1½ roku. W r. 1929 przemysł azotowy odczuwał tylko nieznacznie skutki kryzysu: można było jedynie zauważyć pewne zahamowanie dotychczasowej stałej tendencji zwykłej w konsumpcji związków azotowych. Kryzys i raptowne załamanie spożycia nawozów azotowych dały się obserwować w całej pełni i ze wszystkimi ich zgubnymi skutkami już w pierwszej połowie r. 1930.

Celem ratowania sytuacji i uregulowania produkcji, przemysł azotowy powołał w połowie r. 1930 międzynarodową organizację pod nazwą „Convention Internationale de l'Industrie de l'Azote”. Konwencja ta obejmuje europejski przemysł azotowy, nieomal w jego całokształcie, zaś dzięki porozumieniu z producentami saletry chilijskiej wywiera wpływ na cały rynek zbytu. Okoliczność tę, oraz sam fakt powołania wspólnej organizacji należy ocenić jako zjawisko niewątpliwie pomyślnie, jednak nie rozwiązujące trudnej sytuacji przemysłu i zagadnienia ogólnej nadprodukcji nawozów azotowych. Zwłaszcza w zakresie siarczanu amonowego położenie jest specjalnie trudne i wymagające natężonej uwagi ze strony producentów.

Polski przemysł azotowy uczestniczy w Konwencji Międzynarodowej przez Polski Komitet Azotowy, stanowiący wspólną organizację producentów polskich. Polski Komitet Azotowy jest

równocześnie organizacją, zakreślającą ramy naszej polityki gospodarczej w zakresie zaopatrywania rynku wewnętrznego nawozami azotowymi obcego pochodzenia.

Światowa produkcja związków azotowych, według danych przytoczonych w dziełku „Die Stickstoffindustrie der Welt” H. Grossmanna i P. Weicksele (Allgemeiner Industrie — Verlag, Berlin) przedstawiała się jak następuje:

Rok	Produkcja w tysiącach tonn azotu związan.	W tem azotu pochodzącego		
		Ze związków naturalnych	Z gazowni i koksowni	Ze związków syntetycznych
1905	415,0	67,7%	32,3%	—
1913	784,1	56,1%	36,2%	7,7%
1923	981,6	31,5%	33,5%	35,0%
1925	1.397,3	29,2%	26,1%	44,7%
1927	1.451,3	18,2%	26,9%	54,9%
1929	2.362,4	22,4%	18,7%	58,9%

Rok 1930 w zakresie polskich stosunków azotowych zaznaczył się przede wszystkim ostatecznym uruchomieniem tych wszystkich instalacji do syntezy związków azotowych, których budowa zaczęta była w latach poprzednich (Mościce, Knurów, Wiry). Dzięki powstaniu nowych placówek — rolnictwo polskie jest całkowicie zabezpieczone na przyszłość w zakresie pokrycia zapotrzebowania na nawozy sztuczne. Z uwagi na trwający wciąż kryzys, zdolność produkcyjna fabryk polskich jest wyzyskiwana tylko w pewnej części. Jako liczbę charakterystyczną, wskazującą zmniejszenie konsumpcji nawozów azotowych w Polsce, wskazać możemy na spadek liczb sprzedaży jednego z najpopularniejszych u nas związków nawozowych — cyjanamidu wapnia (azotniaku). Gdy więc w r. 1929 ogólna sprzedaż w Polsce wyniosła 137.000 tonn azotniaku, to w r. 1930 liczba ta spadła do niespełna 82.000 tonn. Analogicznie przedstawia się sytuacja w zakresie innych związków azotowych.

Z ŻAŁOBNEJ KARTY

Dn. 24 grudnia roku ubiegłego zmarł Naczelny Dyrektor i Członek Zarządu Fabryki Przetworów Chemicznych Sp. Akc. „Rędziny”, ś. p. Stanisław Bielski. Zmarły oddawna już stał na czele tej poważnej placówki naszego przemysłu chemicznego — pracował w „Rędzinach” od lat 28-iu — wkładając w kierownictwo przedsiębiorstwa szczerą entuzjazm, połączony z głęboką znajomością przedmiotu i doświadczeniem życiowym. Ze Związkiem Przemysłu Chemicznego utrzymywał żywy i bezpośredni kontakt, zaliczał się też do szczerych i oddanych przyjaciół naszej organizacji. Z tem większym przeto żalem żegnamy w nim człowieka o wybitnych zaletach serca, umysłu i charakteru, niestrudzenie oddanego polskiej wytwórczości chemicznej.

SPRAWY EKSPORTOWE

Jugosławia, jako kraj stosunkowo mało uprzemysłowiony, stanowi nader pojemny rynek zbytu dla wszelkich produktów przemysłowych, co znajduje wyraz w wielkim zainteresowaniu eksporterów niemieckich, włoskich, czechosłowackich i francuskich. Polska wprawdzie pracuje z tym rynkiem i wywóz nasz stale wykazuje nieznaczny wzrost, jednakże obroty z Jugosławią mogłyby być znacznie zwiększone, jak to wynika już z bieżącej obserwacji tego rynku. W zakresie produktów chemicznych wywóz polski wyrażał się nieznacznie cyframi, niemniej jednak możliwości zbytu są dość poważne, jak to wynika z następującej statystyki:

T O W A R	Ilość Tonny	Wartość 1000 Dina- rów	Najpoważniejszy import i jego %owy udział w imporcie
Smola węglowa	3.381	4.192	Włochy 46%
Oleje ciężkie	2.028	4.520	Czechosłow. 74%
Naftalen, antracen.	352	1.338	Czechosłow. 90%
Fenol i pochodne	93	899	Belgia 45%
Gliceryna surowa	1,2	6	Austria 95%
„ oczyszczona	20	217	Czechosł. i Anglja
Mydła toaletowe	40	1.343	Francja 43%
Amonjak, chlorek			
i węglan amonu	157	838	Austria 62%
Siarczan amonu	389	1.282	Austria 63%
Azotan amonu	1.642	15.180	Niemcy 95%
Żelazocyjanek potasu	13,8	211	Austria 86%
Glejta żółta i czerwona	225	1.956	
Chlorek wapnia	578	1.164	Austria 90%
Potaż żrący	82	508	Niemcy 60%
Chloran sodu i potasu	155	692	Niemcy 45%
Chlorek wapna	124	176	Włochy 85%
Żelatyna i klej	85	1.679	
Chloroform	5	184	Niemcy 97%
Środki lecznicze gotowe	62	16.302	Niemcy 76%
Produkty farmaceutyczne	58	18.408	Niemcy 68%
Farby mineralne	951	2.424	Francja 78%
Tlenki żelaza (ochry itp.)	132	496	Niemcy 68%
Barwniki organiczne	579	34.776	Niemcy 70%
Biel cynkowa			Czechosłow. 77%
	834	7.879	(Polska 4%)

T O W A R	Ilość Tonny	Wartość 1000 Dina- rów	Najpoważniejszy import i jego %owy udział w imporcie	
Ultramarjyna		389	4.336	Austria 45%
Litopon		520	3.024	Holandja 58%
Biel ołowiowa, minja		334	3.122	Austria 75%
Błękit paryski i berliński		9,5	298	Niemcy 97%
Atramenty		23	535	Austria 93%
Wstążki do maszyn	Kg.	4.638	734	Niemcy 35%
Kredki do pisania		11	265	Niemcy 42%
Etery		15	589	
Perfумы na spirytusie	Kg.	5.817	1.942	Francja 84%
Środki do czyszczenia				
zębów	Kg.	14.110	986	Francja 69%
Pudry, maście i inne				
kosmetyki	Kg.	42.505	6.181	Francja 83%
Proch bezdymny	Kg.	678	106	Czechosłow. 94%
czarny	Kg.	100	4,5	Austria 100%
Dynamit		214	6.422	Austria 81%
				(Polska 17%)

Ukazało się nader obszerne sprawozdanie z wycieczki eksportowej do Danji, Norwegji i Szwecji, odbytej pod przewodnictwem p. Dr. Rogera Battaglii z ramienia Izby Przemysłowo-Handlowej w Warszawie. Wycieczka stwierdziła liczne możliwości wywozowe i zorientowała się dokładnie w warunkach sprzedaży w Skandynawji. Wobec wysokiej wypłacalności tych rynków, konkurencja zagraniczna bardzo energicznie i umiejętnie wprowadza towary, to też celem rozpoczęcia eksportu należy w pewnych wypadkach ponieść stosunkowo wielkie ofiary, tembardziej że wobec konserwatywności sfer kupieckich — tańszy towar niezawsze cieszy się powodzeniem. Wycieczka stwierdziła, że rozpoczęcie transakcyj eksportowych drogą korespondencji w zasadzie mija się z celem: konkurencja zagraniczna wysyła swoich przedstawicieli i kilkakrotnie wraz z agentami miejscowymi odwiedza klientelę. Ze zwyczajami temi należy się bezwzględnie liczyć.

W dziedzinie produktów chemicznych wycieczka stwierdziła, że istnieją możliwości rozszerzenia eksportu bieli cynkowej i jedwabiu sztucznego; ponadto możliwe jest rozpoczęcie wywozu szeregu nowych artykułów, mianowicie siarczanu miedzi, gliceryny, farb i lakierów, niektórych środków leczniczych, tanich gatunków perfum i wód kolońskich, mydeł toaletowych, potażu żrącego, barwników, materiałów wybuchowych, krezolu, ultramarjyny. Istnieją również możliwości wywozu ceraty, pomimo bardzo wielkiej konkurencji Anglji i Niemiec.

Szczegółowe sprawozdanie z przebiegu rozmów z zainteresowanymi eksporterami skandynawskimi jest do przejrzania w biurze Związku.

KRONIKA

Tegoroczne XII Międzynarodowe Targi w Brukseli odbędą się od dn. 8 do 22 kwietnia 1931. Związek Przemysłu Chemicznego jest

w posiadaniu zaproszeń, dających prawo do bezpłatnego wstępu na Targi; przedstawiciele przedsiębiorstw związkowych, pragnący odwiedzić Targi brukselskie, mogą otrzymać te karty w biurze Związku.

Dn. 9 — 10 grudnia 1930 odbyły się posiedzenia Komitetu Taryfowego Państwowej Rady Kolejowej. Między innymi, jednogłośnie uchwalony został wniosek przedstawiciela Związku o obniżenie kosztów przewozu kwasu siarkowego z zaliczeniem do kl. 19.

Wobec zgłoszenia szeregu wniosków w sprawie nomenklatury i klasyfikacji farb, Komitet Taryfowy powierzył przedstawicielowi Związku przeprowadzenie odpowiedniej ankiety wśród fabryk farb i zaprojektowanie ostatecznego brzmienia taryf, celem omówienia na najbliższym posiedzeniu Komitetu Taryfowego.

W dn. 19 listopada 1930 angielski minister handlu oświadczył w Izbie Gmin, iż istniejący od r. 1920 czasowy zakaz wwozu barwników do Anglii upływa z dn. 15 stycznia 1931 i przedłużony nie będzie. Identyczne oświadczenie złożył przedstawiciel Anglii w Genewie w dn. 26 listopada r. b. Motywem tej decyzji jest przeświadczenie, że przemysł barwnikarski w Anglii jest w stanie współzawodniczyć z barwnikami zagranicznymi.

Po długich rokowaniach, Łotwa i Litwa doszły do ustalenia zasad traktatu handlowego: traktat przewiduje specjalne cła preferencyjne dla Litwy w dziedzinie produktów rolnych, zaś dla Łotwy dla szeregu artykułów, między innymi również dla obuwia gumowego.

Na skutek wymówienia traktatu węgiersko-czechosłowackiego, Polska traci szereg zniżek konwencyjnych, które przysługiwały jej na zasadzie klauzuli największego uprzywilejowania. Między innymi, od dn. 16 grudnia 1930 r. podwyższone zostały cła na następujące artykuły chemiczne:

Poz.	NOMENKLATURA	Dawne cło	Cło od dn. 16.XII
		w koronach złotych od 100 kg.	
268	Chlorek cynku	8	10
309	Ciężkie oleje smołcowe	2.50	3.50
318	Smoła piwowarska	5.25	10.—
492	Papa dachowa obsypana piaskiem	5.—	8.—
492	Papa dachowa nieobsypana piaskiem	10.—	14.—

Dn. 18 listopada 1930 zorganizowany został staraniem Związku odczyt dla kończących Politechnikę Warszawską studentów p. t. „Stan obec-

ny i perspektywy rozwoju polskiego przemysłu chemicznego". Odczyt odbył się w Kole Chemiczków Studentów Politechniki Warsz. i zgromadził kilkudziesięciu słuchaczy wyższych semestrów Politechniki, którzy z wielkim zainteresowaniem wysłuchali odczytu p. Inż. T. Zamoyskiego.

Prace nad sporządzeniem spisu chemików polskich, który będzie ogłoszony przez Związek Przemysłu Chemicznego w specjalnym wydawnictwie informacyjnym, są już na ukończeniu. W wyniku ogłoszonej w dziennikach i czasopiśmie fachowych ankiety, oraz po zbadaniu list członkowskich stowarzyszeń, grupujących chemików, ułożona została kartoteka, zawierająca ok. 1.500 nazwisk i danych personalnych chemików z wyższym wykształceniem.

Zwracamy się raz jeszcze do wszystkich chemików z wyższym wykształceniem, którzy nie są członkami Pol. Tow. Chem., Związku Inż. Chem., Stowarzyszenia Techników, lub nie nadesłali dotychczas właściwych wiadomości, o skutecznym tego jaknajprędzej, gdyż w przeciwnym razie nie będą umieszczeni we wskazanym spisie chemików. Niezbędne są następujące informacje: imię i nazwisko, stopień naukowy i nazwa ukończonej uczelni, specjalność, zajmowane stanowisko, adres.

NOWE ROZPORZĄDZENIA

W Dz. Ust. Nr. 87 z dn. 11 grudnia r. b. ukażo się pod poz. 686 Rozporządzenie Ministra Skarbu z dn. 24 listopada 1930, zawierające przepisy wykonawcze do Rozporządzenia Prezydenta Rzeczypospolitej o wprowadzeniu jednolitego monopolu sprzedaży soli.

Rozporządzenie to, kasując dotychczasowe przepisy w powyższym zakresie, kodyfikuje obowiązujące normy prawne w dziedzinie sprzedaży soli do celów zarówno jadalnych, jak przemysłowych, pokarmowych i kąpielowych.

W Dz. Ustaw Nr. 91 z dn. 23 grudnia 1930 ukazały się pod poz. 713 i 714 Rozporządzenia Ministra Przemysłu i Handlu z dn. 8 listopada 1930 w sprawie przepisów o budowie kotłów parowych oraz o warunkach technicznych, dotyczących materiałów, używanych do budowy kotłów parowych. Oba Rozporządzenia wchodzą w życie dn. 23 marca 1931.

ECHA

* Ustępującego Ministra Przemysłu i Handlu, p. Inż. Eugenjusza Kwiatkowskiego, Zarząd Związku Przemysłu Chemicznego pożegnał śniadaniem, jakie odbyło się dn. 13 grudnia r. b. W imieniu Zarządu przemawiał Prezes Związku, p. Dr. Józef Landau. P. Minister Kwiatkowski odpowiedział dłuższym przemówieniem, charakteryzując rozwój stosunków gospodarczych naszego kraju.

NOTOWANIA CEN WAŻNIEJSZYCH WYTWORÓW
PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Aceton	500 zł.
Alkohol metylowy techniczny 90%	180 "
" " czysty 99%	330 "
* Amoniak skroplony za 1 kg NH ₃	1,80 "
* Azotniak mielony za 1 kg % N ₂	1,68 "
* " granulowany za 1 kg % N ₂	1,88 "
* Azotan amonu	103,60 "
Benzen handlowy 90%	90,50 "
" czysty	105 "
Bisulfat (kw. siarczan sodu)	14 "
Chlorek cynku 50 ⁰ Bé	50 "
Chlorek wapna bielący	40 "
Chlorek wapnia (CaCl ₂)	20—22 "
Chloroform czysty	750 "
" "pro narcosi"	1.800 "
Fenol czysty	300 "
Formalina 40%	270 "
Fosfory rachowskie surowe	3,50—4 "
* Gliceryna farmaceutyczna 30 ⁰ Bé	305 "
* " techniczna 85/88%	175 "
* Karbid granulowany	75 "
Karbolinum	45 "
Klej kostny	250 "
Klej skórny	400 "
Krezol	140 "

* Kwas azotowy 30 ⁰ Bé w przel. na 100% HNO ₃	110 zł.
Kwas mrówkowy 85%	241 "
" siarkowy 60 ⁰ Bé	7,37 "
" solny 19 ⁰ /21 ⁰ Bé	10,50 "
" octowy techn. 30%	110 "
Mączka kostna odklejona 30% P ₂ O ₅	17 "
" rogowa 13/14 ⁰ /N	60 "
Naftalen surowy prasowany	34,50 "
" czysty w łuskach	68 "
Octan sodu	140 "
" ołowiu	235 "
Oleina zwierzęca destylat	265 "
" " saponifikat	255 "
Oleum 20%	19,94 "
Pirydyna czysta za 1 kg.	12 "
Smółka preparowana	20,95 "
Siarczan amonu	36 "
* Siarczek sodu 60/62%	65 "
Soda amonjakalna	25 "
" kaustyczna	60 "
Sól glauberska kalcynowana niemięlna	12,50 "
Stearyna	260 "
Superfosfat 16%	12,80—13,92 "
Toluen czysty	120 "
Żelatyna techn.	450 "

Ceny powyższe rozumieją się za 100 kg, loco fabryka bez opakowania; ceny za produkty oznaczone gwiazdą rozumieją się wraz z opakowaniem



KOMUNIKACJA LOTNICZA ZAPEWNIĄ MAKSYMUM WYGODY,
OSZCZĘDNOŚCI CZASU I BEZPIECZEŃSTWA

PRODUKTY WYTWÓRCZOŚCI KRAJOWEJ

Barwniki i półprodukty organiczne:

Sp. Akc. „PRZEMYSŁ CHEMICZNY W POLSCE”, Zgierz, tel. Łódź 21-01 i Zgierz 19, Warszawa, tel. sprzedaż 108-09, informacje 204-49 i 56-99.

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

„PABJANICKIE TOWARZYSTWO AKCYJNE PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”, Pabjanice, tel. Łódź 21-86.

Chlorek wapna bielący:

Akc. Tow. „ELEKTRYCZNOŚĆ”, Warszawa, Czackiego 18, tel. 34-94.
Sp. Akc. „AZOT”, Jaworzno tel. 12.

Chlorek wapnia (CaCl₂):

„ZAKŁADY SOLVAY W POLSCE”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 111-24.

Farmaceutyczne przetwory:

Sp. Akc. „LUDWIK SPIESS i SYN”, Warszawa, Daniłowiczowska 16, tel. Centrala-Spiess.

Gliceryna farmaceutyczna i techniczna:

Sp. Akc. „STREM”, Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 314-30.

Sp. Akc. Przem. Tłuszcz. „SCHICHT”, Warszawa, Nowy Zjazd 1 telefony: 422-30 do 422-35.

Gumowe artykuły techniczne:

Sp. Akc. „WOLBROM” Warszawa, Wierzbowa 9, tel. 160-80.

„Pepege”, Polski Przemysł Gumowy. Tow. Akc. Grudziądz.

Jedwab sztuczny:

Sp. Akc. „TOMASZOWSKA FABRYKA SZTUCZNEGO JEDWABIU”, Warszawa, Wilcza 9a, tel. 75-39.

Karbid:

Akc. Tow. „ELEKTRYCZNOŚĆ”, Warszawa, Czackiego 18, tel. 34-94.
Zakłady „ELEKTRO”, Łaziska Górne, G. Śląsk.

Klej kostny i skórny:

Sp. Akc. „STREM”, Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 314-30.

Kwaśny węgiel sodowy (bicarbonat):

„ZAKŁADY SOLVAY W POLSCE”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 111-24.

Novarsenobenzol:

Sp. Akc. „LUDWIK SPIESS i SYN”, Warszawa, Daniłowiczowska 16, tel. Centrala-Spiess.

Oleina zwierzęca:

Sp. Akc. „STREM”, Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 314-30.

Phosphit:

Sp. Akc. „LUDWIK SPIESS i SYN”, Warszawa, Daniłowiczowska 16, tel. Centrala-Spiess.

Potaż żrący:

Sp. Akc. „AZOT”, Jaworzno, tel. 12

Siarka:

Sp. Akc. „TOMASZOWSKA FABRYKA SZTUCZNEGO JEDWABIU”, Warszawa, Wilcza 9a, tel. 75-39.

Słomka i włosie wiskozowe:

Sp. Akc. „TOMASZOWSKA FABRYKA SZTUCZNEGO JEDWABIU”, Warszawa, Wilcza 9a, tel. 75-39.

Smółka pierwszorzędowa:

Zakłady „ELEKTRO”, Łaziska Górne, G. Śląsk.

Soda amonjakalna, krystaliczna i kaustyczna:

„ZAKŁADY SOLVAY W POLSCE”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 111-24.

Soda kaustyczna:

Akc. Tow. „ELEKTRYCZNOŚĆ”, Warszawa, Czackiego 18, tel. 34-94.

Stearyna:

Sp. Akc. „STREM”, Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 314-30.

Żelazokrzem 45% i 75%:

Zakłady „ELEKTRO”, Łaziska Górne, G. Śląsk.

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

Redakcja i Administracja: Warszawa, Czackiego 1, telefon 410-14

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

Redaktor: Inż. TADEUSZ ZAMOYSKI

Drukarnia Współczesna, Szpitalna 10

ALFA

PLYTY I PAPIERY FOTOGRAFICZNE
AMATORSKIE I ZAWODOWE

Do prac technicznych polecamy
specjalne gatunki

Informacji prosimy żądać wprost z fabryki.

Cenniki i prospekty we wszystkich składach artykułów fotograficznych lub wprost z fabryki.
„ALFA“ Fabryka płyt, papierów i chemikaliów fotograficznych. Bydgoszcz. Garbary 2-3.

Długoletnie praktyczne doświadczenia³ łącznie z odpowiednim urządzeniem technicznym, umożliwiają nam dostawy wysokowartościowych olejów i smarów, ściśle przystosowanych do warunków pracy każdego silnika i maszyny.

„POLMIN“
PAŃSTWOWA FABRYKA OLEJÓW MINERALNYCH

Centrala we Lwowie, ul. Akademicka 7,
Rafinerja w Drohobyczu
Oddziały w całej Polsce.

TOWARZYSTWO SOSNOWIECKICH FABRYK RUR I ŻELAZA

SP. AKC.

ZARZĄD I BIURO SPRZEDAŻY:

WARSZAWA, MONIUSZKI 10, TEL. 651-61 i 667-27

ZAKŁADY W SOSNOWCU I ZAWIERCIU WYTWARZAJĄ:

Rury bez szwu i spawane do gazu i wody, czarne i ocynkowane; rury do kanalizacji wzamian lanych; rury do kotłów różnych systemów, parowozowe i inne; łączniki do nich; rury cienkościenne precyzyjne do wyrobu rowerów, aeroplanów, mebli i różnych aparatów. Wężownice z rur bez szwu, wszelkich kształtów i wymiarów. Słupy rurowe do lamp łukowych, tramwajów, telefonów i telegrafu, poprzeczniki, konsole i t. p. do telegrafu i telefonów. Blachy żelazne i stalowe. Beczki stalowe do płynów, pomalowane i ocynkowane. Żelazo handlowe wszelkich fasonów i stal oraz żelazo kalibrowane. Żelazo do wyrobu podków. Wały stalowe. Walcówka do wyrobu gwoździ i drutu. Żelazo do wyrobu podkowiaków (hufnali). Żelazo na nity i śruby. Żerdzie wiertnicze i druty pompowe. Lemiesze, odkładnie i płozy ze specjalnej i chromo-niklowej stali do pługów różnych systemów. Lemiesze i odkładnie do traktorów. Odlewy stalowe ze stali specjalnej z pleców elektrycznych.

NA P. W. K. NAGRODZENI ZOSTALIŚMY: ZA RURY PRECYZYJNE, CZĘŚCI PŁUGÓW I WĘŻOWNICE ORAZ RURY PROFILOWE: Z ODZNACZEŃ RZĄDOWYCH — ZŁOTYM MEDALEM Z ODZNACZEŃ P. W. K. — WIELKIM ZŁOTYM MEDALEM.

LIGNOZA

SPÓŁKA AKCYJNA

**WSZELKIE MATERJAŁY WYBU-
CHOWE I ŚRODKI ZAPALCZE
ORAZ PAPIERY DRZEWNE I BÉZ-
DRZEWNE RÓŻNYCH GATUNKÓW**



FABRYKI:

**W KRYWAŁDZIE, Powiat Rybnicki
W PNIOWCU, Powiat Tarnogórski
W STARYM BIERUNIU, P. Pszczyński**

GENERALNA DYREKCJA:

**K A T O W I C E, D W O R C O W A 13
TEL. 1355, 1520, 2958.**