

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ZESZYT 11.

LWÓW, LISTOPAD 1928.

ROCZNIK XII.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

W. JUNOSZA PIOTROWSKI i J. WINKLER.

O LICZBIE CONRADSONA.

(Nadeszło 20 lipca 1928).

Badanie olejów smarowych z nielicznymi wyjątkami (oleje transformatorowe i turbinowe) ogranicza się do oznaczeń czysto fizykalnych, wychodząc z założenia, że lepkość oleju jest jego najcharakterystyczniejszą i najistotniejszą cechą¹⁾.

Że jednak tak nie jest, daje nam na to liczne dowody praktyka smarowania. Dwa różne oleje o tej samej lepkości i tych samych fizykalnych własnościach zachowują się bardzo często w tym samym motorze zupełnie odmiennie; zwłaszcza zjawisko to najczęściej spotykamy przy motorach spalinowych. Te fakty spowodowały licznych badaczy do zrewidowania dotychczasowych pojęć o istocie smarowania. Obecnie przebija się zapatrywanie, że poza lepkością oleju istnieje dalsza jego właściwość, którą najlepiej określimy w języku polskim jako smarność oleju (po angielsku oiliness, po niemiecku Oeligkeit).

Przyczynę tej smarności widzi Dallwitz-Wegner²⁾ w przyczepności oleju, zaś W. B. Hardy³⁾, jakoteż J. Langmuir i W. D. Harkins⁴⁾ łączą własność smarowania oleju z jego budową wewnętrzną, przyjmując, że cząstki lub też pewne grupy połączeń zależnie od budowy, szeregują się w charak-

¹⁾ A. Sommerfeld. Z. tech. Physik II. 1921.

²⁾ Dallwitz Wegner. „Ueber neue Wege zu Untersuchung von Schmiermitteln“. München 1919.

³⁾ W. B. Hardy. Colloid chem. New York 1926.

⁴⁾ W. D. Harkins. Liesegangs Kolloidchemische Technologie 1927.

terystyczny sposób przy smarowaniu, tworząc mniej lub więcej dobrze smarującą błonę olejową.

W. Ostwald¹⁾ wykazał, że pod działaniem sił mechanicznych np. tarcia zmieniają się własności oleju, mianowicie przez same długotrwałe tarcie olej zmienia nie tylko wygląd zewnętrzny (t. j. barwę), ale jego lepkość znacznie się zwiększa. Zmian tych nie można kłaść jedynie na karb oksydacji ze względu na małą zdolność oksydacyjną badanych przez niego olejów, raczej należy przyjąć, iż olejom właściwa jest pewna labilna struktura, która pod działaniem sił mechanicznych ulega przemianie.

Wszystko powyższe wykazuje, jak wielkie luki posiada dotychczasowy sposób badania olejów i jak koniecznym jest wprowadzenie chemicznych sposobów badania, które pozwolą wnikać w budowę chemiczną olejów i wyjaśnić, który z nich będzie lepiej zachowywał się przy smarowaniu.

Jednym z oznaczeń poruszającym już stronę chemiczną olejów jest oznaczenie t. zw. liczby Conradsona. Jej oznaczenie pozwala mianowicie w bardzo krótkim czasie zorientować się, czy dany olej (np. automobilowy) pozostawi osad koksowy w cylindrze czy nie. Spostrzeżono bowiem, że dwa oleje automobilowe mogą mieć te same własności fizykalne, a jednak jeden zakoksowuje w krótkim czasie cylinder, drugi zaś wcale nie lub w minimalnym stopniu. Ponieważ powyższa właściwość stoi w związku z jego lotnością i skłonnością do koksowania w podwyższonej temperaturze, dlatego liczba Conradsona mimo, że nie reprodukuje warunków spotykanych w praktyce, pozwala scharakteryzować pod tym względem dany olej.

W Ameryce już od dawna powyższe oznaczenie stosują powszechnie w laboratorium i w literaturze²⁾ spotykamy oznaczone liczby Conradsona w całym szeregu olejów mimo, że powyższej metodzie zarzucają³⁾, że jest mało dokładna.

Celem niniejszej pracy było: stwierdzić, czy wyniki uzyskane powyższą metodą, przy tym samym schemacie pracy, są między sobą zgodne, dalej usiłowaliśmy, chcąc wypełnić lukę w literaturze, oznaczyć liczbę Conradsona w olejach pochodzących z najważniejszych rop polskich i znaleźć związek między charakterem chemicznym ropy a liczbą Conradsona.

U kilku najważniejszych olejów, spróbowaliśmy porównać wyniki uzyskane w praktyce na motorze doświadczalnym, z oznaczoną liczbą Conradsona. Wreszcie chcieliśmy stwierdzić, czy dodatek kilku procentów kwasów tłuszczowych (tak pospolicie praktykowany przy olejach automobilowych) wpływa na liczbę Conradsona czy nie.

¹⁾ Wo. Ostwald. Z. Kolloidchem. 1928. 166, 266.

²⁾ Neftianoje choziajstwo 11-12. 642 (1927).

³⁾ Petroleum 23. 555 (1927).

Sposób oznaczenia.

Wprawdzie jesteśmy przekonani, że aparat i sam sposób wykonania liczby Conradsona jest ogólnie znany, jednakże podamy poniżej skrupulatny opis przyrządu i sposobu wykonania według: „Standard Method of Testing Petroleum and its Products 1924 p. 36“.

Oznaczenie wykonuje się w aparacie uwidocznionym na rysunku 1, który zawiera:

Tygiel porcelanowy (*C*) (z berlińskiej porcelany) o pojemności 25-26 cm^3 i średnicy górnej 46 mm .

Tygiel żelazny (*B*) o pojemności 45 cm^3 ; średnicy górnej 65 mm , wysokości 37—39 mm , z nakrywką zaopatrzoną w otwór 5—6 mm średnicy.

Tygiel żelazny (*A*) z nakrywką o pojemności ponad 180 cm^3 , 80 mm średnicy i 58—60 mm wysokości. Na dnie tygla znajduje się warstwa piasku grubości 10 mm , względnie tak wysoka, aby tygiel *B* wraz z pokrywką dotykał nakrywy tygla *A*.

Te trzy tygły trzymają się na trzech występach wydrążonej cegły szamotowej tak, aby płomień palnika mógł obejmować ze wszystkich stron tygiel (*C*).

Cegła szamotowa ma być kwadratowa o boku na 15—18 cm długości, grubości zaś 33—38 mm , a otwór wewnętrzny ma mieć średnicę przy dnie 84 mm zaś przy górze 88 mm .

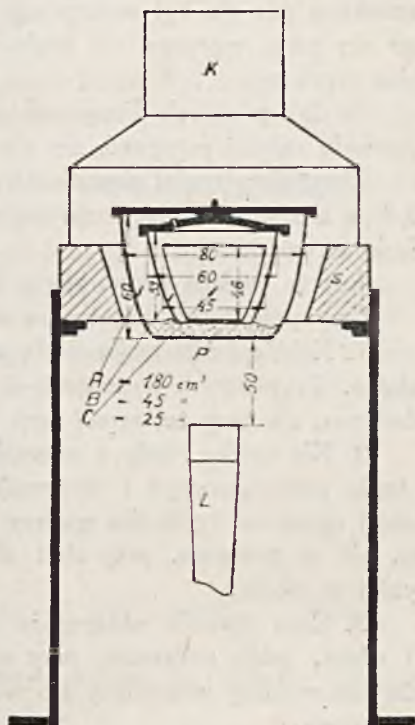
Całość jest nakryta żelazną pokrywą o kształcie podanym na rysunku i zaopatrzona w kominek (*K*) wysoki na 5—7½ cm i 5.4 cm średnicy.

Sposób pracy.

10 g oleju badanego waży się w dokładnie starowanym tyglu porcelanowym (*C*), który umieszcza się w tyglu *B*. Oba tygły stawia się do tygla *A* uważając, aby każdy z tygli był centrycznie umieszczony w poprzednim, i nakrywki tygla *B* i *C* dokładnie pasowały.

Teraz wstawia się wszystko do otworu z cegły szamotowej i umieszcza nakrywę z kominkiem *K*.

Całość ogrzewa się z dołu palnikiem Bunsenowskim, tak aby płomień



Rys. 1.

ogarnął równomiernie tygiel *A*, zaś górny wylot palnika był oddalony od dna tygla *A* o 5 *cm*. Ogrzewa się zrazu silnie i po 4—5 minutach skręca się lekko płomień i czeka na moment, w którym pary uchodzące zapalą się. Wówczas usuwa się natychmiast palnik tak, aby płomień palących się nad kominkiem par nie był wyższy niż 5 *cm*. Dopiero gdy przestaną wydobywać się pary, ogrzewa się tygla coraz silniej, tak aby dno tygla *A* było słabo czerwone.

Po 30 minutach licząc od początku doświadczenia, gasi się palnik i pozwala całości ostygnąć, nie podnosząc nakrywek.

Ostygnięty tygiel porcelanowy waży się, przyrost ciężaru mnoży przez 10 i w ten sposób otrzymuje się w procentach ilość pozostałości koksowej (Carbon residue).

Jest to właśnie t. zw. liczba Conradsona.

Przy powyższem oznaczeniu zrobiliśmy następujące spostrzeżenia:

1. Należy ściśle trzymać się podanych wymiarów tygli i przepisanego palnika. Przy innych wymiarach i innej mocy palnika otrzymuje się wyniki odmienne, ale przy tej samej serji oznaczeń zgodne między sobą.

2. Nie należy nigdy z początku zbyt silnie grzać, gdyż olej przepienia z tygla porcelanowego i otrzymuje się wyniki za niskie. Regułą jest tem słabiej ogrzewać tygla, im rzadszy jest olej. Płomień nie powinien być wyższy, niż w przepisie, przy zbyt silnem paleniu się, otrzymuje się również wyniki za niskie.

3. Czas trwania oznaczenia nie może być krótszy niż przepisanych 30 minut, gdyż zwłaszcza przy olejach ciężkich otrzymuje się nie koks (Carbon residue) lecz mniej lub więcej twardy asfalt i tem samem za wysoki wynik.

Przedłużenie czasu oznaczenia ponad 30 minut jest zbyteczne, gdyż nie znaleźliśmy oleju, przy którym po 30 minutach pozostałość nie byłaby koksowa. Ogrzewanie ponad 30 min. o 5 do 10 min. nie wpływa widocznie na wynik.

Pracując ciągle w ten sam sposób można przy tym samym oleju uzyskać daleko idącą zgodność, jak to wskazuje podana poniżej tablica.

	Olej	I. Oznaczenie	II. Oznaczenie	III. Oznaczenie
Nr. 1.		1.19 %	1.19 %	1.185 %
" 2.		0.98 "	1.02 "	1.02 "
" 3.		2.67 "	2.56 "	2.72 "
" 4.		3.00 "	3.02 "	2.97 "
" 5.		2.30 "	2.40 "	2.50 "
" 6.		1.45 "	1.52 "	1.55 "
" 7.		0.11 "	0.09 "	0.13 "
" 8.		0.16 "	0.16 "	0.165 "

Olej	I. Oznaczenie	II. Oznaczenie	III. Oznaczenie
Nr. 9.	0.31 ‰	0.33 ‰	0.345 ‰
„ 10.	0.25 „	0.27 „	0.27 „
„ 11.	3.90 „	3.70 „	3.78 „

Z powyższej tabeli wynika, że oznaczenie liczby Conradsona jest dosyć ściśle, gdyż błąd nie przekracza 0.2‰ i zwłaszcza przy małych wartościach jest bardzo dokładne.

Teraz z kolei, skoro stwierdziliśmy dokładność metody, przystąpiliśmy do systematycznego badania olejów otrzymanych z najważniejszych polskich rop. Każdy podany wynik jest średni z dwóch zgadzających się oznaczeń. Wszystkie badane oleje były rafinatami wolnymi od asfaltu. Tylko oleje otrzymane przy wysokiej próżni (2—3 mm Hg) nie były rafinowane. Przy każdej ropie badaliśmy osobno oleje otrzymane z pozostałości (I), i z destylatów (II), przyczem koncentraty zaliczyliśmy też do destylatów, gdyż przeszły one fazę destylacyjną.

Wyniki.

I. Oleje z ropy borysławskiej.

1. Pozostałości.

Olej Nr. 1. ($V_{50} - 13.6^\circ E$, p. zap. — 220° , popiół — 0.04‰) — L. Conrad. — 2.45‰.

Ten sam olej wyjęty z doświadczalnego motoru po 3000 km (zakoksowanie cylindrów silne!) — L. Conrad. — 3.00‰.

Ten sam olej z dodatkiem 3‰ kw. tłuszczowych — L. Conrad. — 2.40‰.

Ten sam olej z dodatkiem 10‰ kw. tłuszczowych — L. Conrad. — 2.47‰.

2. Destylaty.

Olej Nr. 2 (koncentrat). ($V_{50} - 6.9^\circ E$, p. zap. — 208° , popiół — 0.01‰) — L. Conrad. — 0.34‰.

Olej Nr. 3 (destylat). ($V_{50} - 7.2^\circ E$, p. zap. — 206° , popiół — 0‰) — L. Conrad. — 0.26‰.

II. Oleje z ropy krośnieńskiej.

1. Pozostałości.

Olej Nr. 1. ($V_{100} - 7^\circ E$, p. zap. — 322° , popiół — 0.08‰) — L. Conrad. — 5.2‰.

Olej Nr. 2. ($V_{100} - 10^\circ E$, p. zap. — 341° , popiół — 0.1‰) — L. Conrad. — 7.0‰.

2. Destylaty.

Olej Nr. 3. (V_{60} — $12.2^{\circ} E$, p. zap. — 213° , popiół — 0.02%) —
L. Conrad. — 0.18% .

Olej Nr. 4. (V_{60} — $15^{\circ} E$, p. zap. — 241° , popiół — 0.03%) —
L. Conrad. — 0.38% .

III. Oleje z ropy harkłowskiej.

1. Pozostałości.

Nie robiono.

2. Destylaty.

Olej Nr. 1. (V_{50} — $4.2^{\circ} E$, p. zap. — 212° , popiół — 0.003%) —
L. Conrad. — 0.1% .

Olej Nr. 2. (V_{50} — $7.2^{\circ} E$, p. zap. — 218° , popiół — 0.005%) —
L. Conrad. — 0.16% .

Olej Nr. 3. (V_{50} — $13.6^{\circ} E$, p. zap. — 221° , popiół — 0.01%) —
L. Conrad. — 0.19% .

Ten sam olej wyjęty z doświadczalnego motoru po $3000\ km$ (cylinder wolny od koksu) — L. Conrad. — 0.25% .

IV. Oleje z ropy schodnickiej.

1. Pozostałości.

Olej Nr. 1. (V_{60} — $8.0^{\circ} E$, p. zap. — 220° , popiół — 0.005%) —
L. Conrad. — 1.3% .

Olej Nr. 2 (V_{60} — $11.6^{\circ} E$, p. zap. — 225° , popiół — 0.03%) —
L. Conrad. — 1.56% .

Olej Nr. 3. (V_{100} — $4.0^{\circ} E$, p. zap. — 260° , popiół — 0.07%) —
L. Conrad. — 3.7% .

Olej Nr. 4. (V_{100} — $5.5^{\circ} E$, p. zap. — 282° , popiół — 0.12%) —
L. Conrad. — 4.6% .

2. Destylaty.

Olej Nr. 5. (V_{60} — $11.2^{\circ} E$, p. zap. — 235° , popiół — 0.004%) —
L. Conrad. — 0.64% .

V. Oleje z ropy grabownickiej.

1. Pozostałości.

Olej Nr. 1. (V_{60} — $12.0^{\circ} E$, p. zap. — 214° , popiół — 0.04%) —
L. Conrad. — 1.0% .

Ten sam olej wyjęty z doświadczalnego motoru po $3000\ km$ (cylinder słabo zakokszowany) — L. Conrad. — 1.2% .

Ten sam olej z dodatkiem 3% kwasów tłuszczowych — L. Conrad. — 1.0%.

Ten sam olej z dodatkiem 10% kwasów tłuszczowych — L. Conrad. — 0.98%.

Olej Nr. 2. (V_{50} — 19.8° E, p. zap. — 242°, popiół — 0.05%) — L. Conrad. — 1.45%.

Olej Nr. 3. (V_{100} — 5.75° E, p. zap. — 301°, popiół — 0.08%) — L. Conrad. — 2.8%.

2. Destylaty.

Nie robiono.

Oleje nierafinowane otrzymane jako destylaty przy wysokiej próżni (3 mm Hg).

I. Oleje z ropy borysławskiej.

Olej Nr. 1. (V_{50} — 4.4° E, p. zap. — 228°, popiół — 0%) — L. Conrad. — 0.06%.

Olej Nr. 2. (V_{50} — 12.1° E, p. zap. — 246°, popiół — 0%) — L. Conrad. — 0.17%.

II. Oleje z ropy harkłowskiej.

Olej Nr. 1. (V_{50} — 7.1° E, p. zap. — 205°, popiół — 0%) — L. Conrad. — 0.04%.

Olej Nr. 2. (V_{100} — 2.8° E, p. zap. — 236°, popiół — 0%) — L. Conrad. — 0.42%.

III. Oleje z ropy schodnickiej.

Olej Nr. 1. (V_{50} — 6.2° E, p. zap. — 222°, popiół — 0%) — L. Conrad. — 0.16%.

Olej Nr. 2. (V_{50} — 15.1° E, p. zap. — 232°, popiół — 0%) — L. Conrad. — 0.36%.

Wnioski.

1. Oznaczenie liczby Conradsona wykonane ściśle wedle przepisu jest dostatecznie dokładne i wskutek swej prostoty powinno być często stosowane przy badaniu olejów smarowych.

2. Liczba Conradsona przy dobrze rafinowanych olejach służyć może do rozstrzygnięcia — czy dany olej jest destylatem, czy pozostałością, gdyż przy pierwszym nie przekracza ona nigdy 1%, zaś przy drugiej prawie z reguły jest wyższa od 1% i dochodzi nawet (jak widzimy przy olejach z ropy krośnieńskiej) do 7%.

3. Dodatek kwasów tłuszczowych do olejów w ilości do 10% nie wpływa na liczbę Conradsona.

4. Wyniki uzyskane w praktyce stoją w proporcjonalnym stosunku do oznaczonej liczby Conradsona: t. zn. im mniejszą liczbę Conradsona posiada olej, tem mniej cylinder motoru ulega zakokowaniu.

5. Co się tyczy olejów uzyskanych z rozmaitych naszych rop, to można było zauważyć, że najmniejszą skłonność do kokowania mają destylaty z ropy harkłowskiej (ropa o charakterze naftenowym), jakoteż z ropy krośnieńskiej, (ropa o charakterze aromatycznym), podczas gdy oleje z ropy borysławskiej (ropa naftenowo-alifatyczna) są skłonne do kokowania. Pośrednie miejsce zajmują oleje z ropy grabownickiej.

6. Oleje uzyskane jako destylaty przy wysokiej próżni (3 mm Hg) mimo, że nie były rafinowane, mają dzięki zachowawczej destylacji najmniejszą liczbę Conradsona.

Z tego wynika, że na wysokość liczby Conradsona wpływa prawdopodobnie w głównej mierze zawartość nienasyconych węglowodorów, które przy wyższej temperaturze łatwo rozkładają się, pozostawiając koks (Carbon residue).

Zdajemy sobie sprawę, że podane daty doświadczalne są skąpe i nie wyczerpują całokształtu zagadnienia, jednakże spodziewamy się, że przyczynią się do większego zainteresowania naszego przemysłu naftowego tym nowym sposobem badania olejów¹⁾.

Na końcu czujemy się w miłym obowiązku podziękować Panu Tad. Blauthowi stud. polit. za skrupulatne wykonanie powierzonych sobie oznaczeń L. Conradsona.

Zusammenfassung.

Über die Bestimmung des Conradson Testes.

1. Die von Conradson angegebene Methode der Glührückstandsbestimmung von Mineralölen wurde nachgeprüft und gefunden, dass die nach dieser Methode erhaltenen Resultate zuverlässige Werte ergeben. Die Genauigkeit dieser Methode wurde zu 0.2% ermittelt.

2. Es wurde gefunden, dass Mineralöledestillate einen niedrigen Conradson Test (bis 1%) ergeben, wogegen bei Rückstandsölen der Conradson Test viel höher (bis 7%) liegt.

3. Mineralöle hergestellt aus naphtenischen Rohölen besitzen eine viel kleinere Neigung zur Koksbildung wie Mineralöle hergestellt aus Rohöl von aromatischem oder aliphatischem Charakter.

Drohobycz, Laboratorium chemiczne rafinerji „Galicja“.

¹⁾ Nie należy jednak zbyt pospiesznie osądzać dobroci olejów tylko po liczbie Conradsona. Jak bowiem próby dokonane na naszym doświadczalnym motorze wykazały, cały szereg znanych olejów amerykańskich nawet o niekorzystnej liczbie Conradsona okazał się pod względem smarności bardzo dobry, podczas gdy niektóre o bardzo niskiej liczbie Conradsona były co do smarności gorsze. Prawdą jest, że pierwsze szybciej zanieczyszczały cylinder.

H. BURSTIN i J. WINKLER.

BADANIA NAD BENZYNĄ WYTRĄCAJĄCĄ ASFALT TWARDY (ASFALTENY) Z OLEJÓW MINERALNYCH. II.

(Nadeszło 24 lipca 1928).

W poprzedniej pracy¹⁾ zaproponowaliśmy dla benzyny wytrącającej asfalt twardy z olejów mineralnych nowe normy, które jeszcze raz w przeciwstawieniu do dotychczasowych D. Holdego²⁾ podajemy:

Nowe normy:

- 1) d_{15} : 0·685 — 0·695
- 2) n_{20} : mniejszy niż 1·3950
- 3) gran. wrzenia: 65°—95°
przy destylacji z nasadką Le Bel—Henningera według naszego opisu.
- 4) punkt anilinowy: większy od 64° C
- 4) liczba rafinacyjna: mniejsza niż 2%
wykonana według naszego opisu.
- 6) frakcja od 65° do 80° ma wynosić maksymalnie 70%
- 7) frakcja od 80° do 95° ma mieć d_{15} mniejszy od 0·700 i n_{20} mniejszy od 1·400.

Stare normy wdł. Holdego

- 1) d_{15} : 0·695 do 0·705
- 2) gran. wrzenia: 65°—95° C
przy destylacji z nasadką Le Bel—Henningera
- 3) Liczba rafinacyjna mniejsza niż 2%.

Zaznaczyliśmy wówczas, że o tak zaostrzonych normach proponowana benzyna, złożona, jak wykazaliśmy, prawie wyłącznie z nasyconych alifatycznych węglowodorów (co do których udowodnionem jest, że najsilniej wytrącają asfalt), jest bardziej uprawniona do tego by ją stosowano niż benzyna, odpowiadająca przepisom Holdego (wyrabiana przez firmę Kahlbaum), a mogąca mieć w granicach objętych przez normy różny skład chemiczny, a co za tem idzie, różną siłę wytrącającą asfalt.

Z drugiej strony jednak — jak to jeszcze Holde w r. 1914 słusznie zauważył (i z czego i my dobrze zdajemy sobie sprawę), ponieważ cały przemysł naftowy od szeregu lat stosuje stopień rafinacji swoich olejów według benzyny normalnej Kahlbauma, mało prawdopodobnem jest, aby tak rychło chciał przyjąć nowe normy przepisane dla benzyny wytrącającej. —

¹⁾ Przemysł Chem., 12. 445. (1928).

²⁾ D. Holde. Untersuchungsmethoden von Kohlenwasserstoffölen und Fetten, wyd. VI, str. 135.

Zwłaszcza na pewno niechętnie uczynią to wytwórnice olejów smarowych, których oleje badane benzyną normalną Kahlbauma są wolne od asfaltu, zaś badane proponowaną przez nas (o wiele silniej wytrącającą, jak wynika z naszej poprzedniej pracy) wykażą zawartość asfaltu. I kto wie, czy wogóle zdecydowalibyśmy się zaproponować nowe normy, gdyby nie inny powód, już wówczas podczas naszej pracy zauważony. Spostrzegliśmy mianowicie, że mogą być dwie benzyny, obie odpowiadające przepisom Holdego o różnej sile wytrącającej asfalt. Zachodzi to wprawdzie, jak zauważyliśmy tylko u dwóch benzyn, mających odmienny punkt anilinowy. Przy równym bowiem punkcie anilinowym powyższy fakt, jak wynika z poprzedniej pracy, nie ma miejsca.

Chcąc powyższy fakt definitywnie wyjaśnić, postąpiliśmy następująco:

Namieszaliśmy sztucznie dwie benzyny (obie odpowiadające normom Holdego), jedną mającą siłę wytrącającą mniejszą od benzyny normalnej Kahlbaum, drugą zaś o większej sile wytrącającej.

Benzynę pierwszą zrobiliśmy w następujący sposób: Do jednej objętości benzyny wytrącającej zrobionej z gazoliny borysławskiej (o własnościach podanych już w poprzedniej pracy) domieszaliśmy w stosunku 1:1 frakcję od 75° do 85° benzyny wytrącającej, uzyskanej z ropy borysławskiej (patrz poprzednia praca) i uzyskaliśmy produkt o następujących własnościach:

1) d_{16}^4 : 0.7005	4) destylacja z nas. Le Bel-Henningera
	54,62
2) n_{20}^D : 1.3970	do 65°— 0%
	70°—18 „
3) punkt anil.: 58.1°	75°—58 „
	80°—78 „
	85°—89 „
	80°—95 „
5) l. raf.: 0.5%	95°—97 „

Otóż powyższa benzyna wytrącała z tych samych olejów (co w poprzedniej pracy) następujące ilości asfaltu:

z oleju Nr. 1 — 2.77%
„ Nr. 2 — 0.15 „
„ Nr. 3 — 0.00 „

Drugą benzynę zrobiliśmy w następujący sposób:

Do benzyny wytrącającej uzyskanej z gazoliny borysławskiej namieszaliśmy w stosunku 1:1 frakcję od 75° do 85° benzyny wytrącającej, zrobionej z benzyny krakowej (rozkładowej, o własnościach podanych w poprzedniej pracy).

Mieszanka miała następujące własności:

- | | |
|-------------------------|--|
| 1) d_{15} : 0·6975 | 4) destylacja z nas. Le Bel-Henningera |
| | 56/63 |
| 2) n_{20} : 1·3950 | do 65°—0·5% |
| 3) punkt anil.: 61·2° C | 70°—21 „ |
| | 75°—62 „ |
| | 80°—85 „ |
| | 85°—91 „ |
| | 90°—96 „ |
| 5) Liczb. raf.: 0·6%. | 95°—98 „ |

Powyższa benzyna wytrącała:

- | | |
|--|-----------------------|
| | z oleju Nr. 1 — 2·97% |
| | „ Nr. 2 — 0·28 „ |
| | „ Nr. 3 — 0·09 „ |

Dla przypomnienia podamy własności i siłę wytrącającą oryginalnej benzyny normalnej Kalbaum.

- | | |
|-----------------------|--|
| 1) d_{15} : 0·7000 | 4) destylacja z nas. Le Bel-Henningera |
| | 59,64 |
| 2) n_{20} : 1·3965 | do 65°— 0% |
| 3) punkt anil.: 59·5° | 70°—20 „ |
| | 75°—61 „ |
| | 80°—78 „ |
| | 85°—87 „ |
| | 90°—95 „ |
| 5) l. raf.: 0·5% | 92°—97·5%. |

Powyższa benzyna wytrącała:

- | | |
|--|-----------------------|
| | z oleju Nr. 1 — 2·81% |
| | „ Nr. 2 — 0·25 „ |
| | „ Nr. 3 — 0·03 „ |

W ten sposób udowodniliśmy, że mogą istnieć trzy benzyny, wszystkie odpowiadające normom Holdego, a mające różne siły wytrącające asfalt twarde z olejów mineralnych.

Wobec tego zupełnie uzasadnionem okazuje się przyjąć nowe przez nas proponowane normy, chcąc raz na zawsze ujednostajnić oznaczenie asfaltu w olejach i oprzeć je na czysto alifatycznej benzynie wytrącającej, której skład przy tak surowo ułożonych przez nas normach, może ulegać tylko bardzo nieznacznym wahaniom, nie mającym wpływu na ilość wytrąconego twardego asfaltu.

Drohobycz, Laboratorium chemiczne rafinerji „Galicia“.

METODY ANALIZY LEKKICH GAZOLIN.

(Nadeszło 8 sierpnia 1928).

Konwencjonalna metoda destylacji Englera nie daje jasnego obrazu granic wrzenia przy badaniu lekkich gazolin. Ma to szczególnie miejsce przy analizie gazolin, otrzymanych systemem kompresyjnym, gdzie otrzymuje się cały szereg lekkich frakcyj gazolin o *c. g.* poniżej 0.660, których granice wrzenia należy bezwarunkowo oznaczać przy kontroli całego przebiegu fabrykacji. Lekkie te frakcje zależnie od temperatury, w której zostały frakcyjnie skondensowane, zawierają znaczny odsetek składników nisko wrzących, które podczas destylacji Englera uchodzą nieskondensowane i oznaczane bywają jako „straty”. Naturalnie, że tego rodzaju destylacja, w której te sumaryczne straty przewyższają nieraz 50% nie może nam dawać odpowiedzi na pytanie, w jakich granicach temperatur wrą te niskie składniki, — a więc mijają się z celem. W poszukiwaniu takiej metody destylacji, któraby nam dała dokładny obraz granic wrzenia lekkiej gazolin, okazało się jasnym, że należy poszczególne nieskondensowane frakcje, odpowiadające pewnym ścisłym interwałom temperatury wrzenia, ilościowo oznaczyć. Najodpowiedniejszym wydało mi się tutaj oznaczenie tych nieskondensowanych frakcyj przez adsorbcję węglem aktywnym. Metodą tą otrzymałem dobre wyniki, a całe urządzenie wygląda następująco:

Wylot chłodnicy Englera wchodzi do kalibrowanego cylindra przez korek gumowy szczelnie osadzony, gazy zaś nieskondensowane uchodzą z cylindra dłuższą rurką szklaną, która posiada szereg rozgałęzień do wież wypełnionych węglem aktywnym (około 250 g węgla w jednej wieży). Przez manipulację kurkami szklanymi przy wieżach można frakcje gazów nieskondensowanych zależnie od temperatury w kolbce destylacyjnej skierowywać do poszczególnych wież z węglem. Po skończonej destylacji wieże z węglem waży się, a przyrost wagi w gramach podzielony przez przypuszczalny *c. g.* zaadsorbowanej gazolin daje nam odrazu procenty objętościowe, które się dodaje do objętości odczytanych destylatów w cylindrze. W ten sposób prowadzona destylacja powinna nam podać teoretycznie 100%-wy skład gazolin. Dla frakcyj zaadsorbowanych węglem aktywnym przyjmowałem ciężary gantunkowe: frakcja do 20°C — 0.600, od 20° do 30°C — 0.625, od 30° do 40°C — 0.635. Co do samej destylacji to stosowałem się do przepisów amerykańskich, które polecają, aby cylinder z destylatem był umieszczony w naczyniu z wodą o temp. 0°C i aby chłodzić pary gazolin wodą o teje samej temperaturze. Przy tych warunkach chłodzenia, gdy temperatura podczas destylacji przeszła 40°C nie miałem już, praktycznie biorąc, strat. Kilka przykładów zilustruje nam przebieg destylacji.

Temperatury wrzenia Benzyna c. g. 0·754	Suma destylatu i par zaadsorbowanych węglem	W tem zaadsorbo- wano węglem
do 50° C	3·2 ⁰ / ₀	2·2 ⁰ / ₀
„ 60 „	6·7 „	—
„ 70 „	12·7 „	—
„ 80 „	18·7 „	—
„ 90 „	26·2 „	—
„ 100 „	35·7 „	—
„ 110 „	46·2 „	—
„ 120 „	56·2 „	—
„ 140 „	67·2 „	—
„ 160 „	73·7 „	—
	<u>Pozostałość 27·0 „</u>	<u>—</u>
	Razem . . 100·7 ⁰ / ₀	2·2 ⁰ / ₀

Gazolina c. g. 0·672		
do 40° C	18·2 ⁰ / ₀	13·7 ⁰ / ₀
„ 50 „	31·2 „	—
„ 60 „	43·2 „	—
„ 70 „	54·7 „	—
„ 80 „	67·7 „	—
„ 90 „	75·7 „	—
„ 100 „	84·7 „	—
„ 110 „	92·2 „	—
„ 120 „	94·7 „	—
„ 140 „	98·2 „	—
„ 162 „	98·7 „	—
	<u>Pozostałość 1·5 „</u>	<u>—</u>
	Razem . . 100·2 ⁰ / ₀	13·7 ⁰ / ₀

Gazolina c. g. 0·656.		
do 20° C	15·0 ⁰ / ₀	15·0 ⁰ / ₀
„ 30 „	25·0 „	24·0 „
„ 40 „	37·0 „	28·0 „
„ 50 „	49·5 „	—
„ 60 „	62·0 „	—
„ 70 „	73·0 „	—
„ 80 „	81·5 „	—
„ 90 „	87·5 „	—
„ 100 „	93·0 „	—
„ 110 „	95·5 „	—
„ 120 „	97·0 „	—
„ 132 „	98·5 „	—
	<u>Pozostałość 0·5 „</u>	<u>—</u>
	Razem . . 99·0 ⁰ / ₀	28·0 ⁰ / ₀

Temperatury wrzenia Gazolina c. g. 0·635	Suma destylatu i par zaadsorbowanych węglem	W tem zaadsorbo- wano węglem
do 20° C	19·5 ⁰ / ₀	19·5 ⁰ / ₀
„ 30 „	31·6 „	27·6 „
„ 40 „	53·2 „	30·7 „
„ 50 „	63·7 „	—
„ 60 „	73·7 „	—
„ 70 „	83·2 „	—
„ 80 „	87·2 „	—
„ 90 „	91·7 „	—
„ 100 „	94·7 „	—
„ 110 „	97·2 „	—
„ 120 „	98·2 „	—
„ 128 „	99·2 „	—
	<u>Pozostałość 0·5 „</u>	<u>—</u>
	Razem	30·7 ⁰ / ₀

Gazolina c. g. 0·600

do — 10° C	26·0 ⁰ / ₀	26·0 ⁰ / ₀
„ 0 „	45·0 „	45·0 „
„ 10 „	59·0 „	59·0 „
„ 20 „	65·0 „	65·0 „
„ 30 „	73·5 „	67·0 „
„ 40 „	86·0 „	68·0 „
„ 50 „	94·0 „	—
„ 60 „	96·5 „	—
„ 73 „	99·0 „	—
	<u>Pozostałość 0·5 „</u>	<u>—</u>
	Razem	68·0 ⁰ / ₀

Jak widać, metoda ta daje zupełnie dobre wyniki i błędy nie przewyższają 1⁰/₀. Ponieważ przy destylacji Englera nie uwzględnia się drobnych ułamków procentów, można otrzymane liczby zaokrąglić do 0·5 lub 1⁰/₀.

Taki konwencjonalny sposób destylacji może być z powodzeniem stosowany przy analizowaniu lekkich gazolin.

Borysław, Laboratorium chemiczne S. A. „Gazolina“.

ZATRUCIA ZAWODOWE PRZY FABRYKACJI BARWNIKÓW SMOŁOWYCH I PRODUKTÓW PRZEJŚCIOWYCH ORAZ SPOSOBY ZAPOBIEGANIA TAKOWYM.

(Dokończenie).

Operacje chemiczne przy fabrykacji barwników.

Nie jest to celem niniejszego referatu opisywać bardzo skomplikowane operacje przy fabrykacji barwników, za wyjątkiem chyba tych, które muszą być opisane ze względu na możliwe niebezpieczeństwo dla zdrowia robotników; podaję więc tutaj zaledwie szkic głównych reakcyj, w związku z rozważaniem specjalnego ryzyka, objętego w każdej z nich. Niemożliwym jest uogólnić wypadki niebezpieczeństwa przy fabrykacji barwników, gdyż rozmaite działy takowej różnią się znacznie w swym charakterze.

Jest kilka zasadniczych operacyj chemicznych, stosowanych przy fabrykacji barwników, które łączą ze sobą niebezpieczeństwa, czasami stałe, niejako tkwiące w nich i dobrze poznane, — czasami przypadkowe i nawet przez bardzo doświadczonych chemików zupełnie nieprzewidywane. Operacje te są następujące:

1) *Sulfonowanie.*

Sulfonowanie lub traktowanie dymiącym kwasem siarkowym, dodanym zazwyczaj w nadmiarze, jest bardzo zwyczajną operacją, polegającą na zastąpieniu 1 atomu wodoru w związku organicznym grupą sulfonową (SO_3H) i częściej przytem zmianie ciała trującego na nietrujące, wzgl. słabo trujące.

Niepokojące cechy sulfonowania leżą w charakterze związku, podlegającego sulfonowaniu, np. anilinie, toluidynach etc., i w dymach dwutlenku siarki, które się wydzielają, gdy nie zainstalowano dobrego systemu wyciągowego lub gdy kotły sulfonacyjne pozostały częściowo nieprzykryte; te dymy mogą być bardzo nieprzyjemne, specjalnie w ciągu pierwszych okresów reakcji. W pewnej wytwórni starszy robotnik opowiadał, że po załadowaniu sulfonatorów spodziewano się „ataku gazowego“, trwającego 5 minut, w ciągu których każdy robotnik starał się gdzieś schronić.

Trójtlenek siarki nie jest niebezpieczny, lecz przy wysokiej temperaturze może się, dzięki utlenianiu materji organicznej, zamienić na dwutlenek siarki, jak np., gdy się ogrzewa siarczan aniliny; wtedy sulfonowanie i częściowe utlenianie dają w rezultacie kwas sulfanilowy i dwutlenek siarki.

2) *Stapianie kaustyczne wzgl. hydrolizujące.*

Zazwyczaj zsulfonowany produkt stapia się z wodnikiem sodowym, a wtedy grupę sulfonową zastępuje grupa hydroksylowa (OH). W taki sposób z kwasu benzenomonosulfonowego otrzymuje się hydroksybenzen, czyli fenol, a z kwasu naftalenomonosulfonowego otrzymuje się alfa- i beta-naftol. Niebezpiecznym jest tutaj ług sodowy i to nietylko przy stykaniu się z jego formą stałą lub płynną, lecz nawet przy wystawianiu się na działanie pary wodnej, unoszącej go. — Oparzenia kaustyczne, czasami bardzo poważne, zdarzają się przy tej operacji dość często i nawet w najlepiej prowadzonych fabrykach niebezpieczeństwa tego nie usunięto w zupełności. — Przy dodawaniu $NaOH$

do płynu w kotle wynika wielkie niebezpieczeństwo opryskania się; należy tedy go zawsze dawać pierwszym do kotła. Metody operowania kaustykiem tym są w rozmaitych wytwórniach różne: czasami operuje się nim w stanie stałym, przyczem rozbija się go i szufluje, — lecz powoduje to kłopoty z pyłem, specjalnie podczas gorącej pogody, gdyż się rozpuszcza na spoczynnych ciałach i wywołuje poważne podrażnienia skóry; albo też naczynie z wodnikiem się nagrzewa, a otrzymany płyn przetłacza się do autokwalu (hydrolizera); to jest znacznie bezpieczniejsze, o ile wszystko jest w porządku, lecz wywołuje znacznie poważniejsze wypadki, jeżeli coś się zepsuje i płyn kaustyczny się rozpryska: niebezpiecznym jest także wytlaczanie z autoklawu, użytego dla stopu alkalicznego, gdy gorący kaustyk rozpryska się, powodując straszne oparzelizny skóry i oczu.

Przy fabrykacji beta-naftolu, która jest zawsze nieprzyjemną, gorącą, brudną, dymiącą, przykro pachnącą pracą, głównie zastosowanie sody kaustycznej sprawia kłopoty: naftalen się sulfonuje, otrzymane alfa- i beta-sole się oddziela zapomocą wapniowania, co ma na celu utworzenie rozpuszczalnej alfa- i nierozpuszczalnej beta-soli, następnie przeprowadza się sól wapniową w sodową, a sól sodową kwasu beta-naftalenosulfonowego stapia się z sodą kaustyczną; przy tej właśnie operacji wydobywająca się para wodna może porwać ze sobą kaustyk.

Jeżeli gotowanie p-nitroacetanilidu z $NaOH$ poprowadzić za daleko, może nastąpić rozkład z wydzieleniem aniliny i amonjaku. Należy tutaj zawsze starać się unikać według możliwości wydzielenia się wszelkich oparów, względnie dymów.

3) Nitrowanie.

Do nitrowania stosuje się mieszaninę kwasu azotowego z siarkowym, przyczem ostatni dodaje się w celu związania wody, wyzwalanej przy tej reakcji.

Najwięcej używany sposób nitrowania przy fabrykacji barwników polega na przyrządzaniu związku mononitrowego, przez zastąpienie 1 atomu wodoru grupą nitrową (NO_2); dla otrzymania związków dwu- i trójnitrowych stosuje się dalszą nitrację, zazwyczaj w następujących jeden po drugim etapach. Przy tych operacjach niebezpiecznym jest właśnie kwas azotowy, który może spowodować bardzo poważne oparzelizny przy rozpryskiwaniu się, — opary zaś zmieszanych tlenków azotu, wydzielające się zazwyczaj, gdy kwas azotowy jest wystawiony na działanie powietrza lub gdy go się dodaje do substancyj organicznych, poddawanych nitracji, tworzą jedno z najpoważniejszych niebezpieczeństw, na jakie robotnik w przemyśle barwnikarskim jest narażony.

Należy także pamiętać, że otrzymany przy nitrowaniu produkt jest więcej trującym od związku pierwotnego i wymaga wielkiej ostrożności przy operowaniu nim.

Już wyżej mówiłem o trudnościach, spotykanych przy fabrykacji i stosowaniu dwunitrobenzenu, nitroanilin i dwunitrofenolu, — wspomnę tylko o najgorszym z tych związków — dwunitrobenzenie. Zużyty kwas z nitratorów jest także źródłem niebezpieczeństwa, ponieważ często zawiera sporo produktu znitrowanego, mogąc przez to spowodować zatrucie. — Przy fabrykacji *DNB* pierwszy zużyty kwas zawiera do 20% *DNR* i dlatego musi być kilkakrotnie zużyty w celu odzyskania *DNB*. Fabrykacja *DNB* z mononitrobenzenu jest prawie zawsze oddziałem, sprawiającym najwięcej kłopotów ze wszystkich oddziałów i w pewnych wytwórniach oddział ten, zatrudniający tylko nieznaczną ilość robotników, rejestruje prawie tyleż wypadków zatrucia

zawodowego, co wszystkie inne oddziały razem. Wypadki zatrucia zdarzają się wtedy, gdy *DNB* wypuszcza się z kotłów dla zestalenia w otwartych paniach lub na filtrach (korytach filtracyjnych). a potem rozbija, szufluje i wrzuca do wózków lub do beczek.

W najlepiej urządzonej wytwórni produkt nitracji przetłacza się z nitratorów do przykrytych zbiorników, zaopatrzonych w wyciągi powietrzne, dla gorącego przemywania; następnie spuszcza się go do zbiornika z zimną wodą, umieszczonego nazewnątrz pomieszczenia roboczego w szopie, gdzie się go przerabia zapomocą zimnej wody na produkt kulkowo-ziarnisty (pelletted); ostatni następnie przewozi się zapomocą transportera ślimakowego (conveyor) do beczek,

Najgorsza wytwórnia miała tyle wypadków zatruc wśród robotników *DNB*, że czasami się zdawało, iż należałoby ją zamknąć z powodu braku rąk roboczych; znitrowany produkt zlewano w niej do otwartych panwi, na których się zestalał; robotnicy rozbijali następnie twardą masę, szuflowali otrzymane kawały do wózków, które zawoziły je do krystalizatorów, w których je nagrzewano: *DNB* się topił, a potem krystalizował; krystalizatory te były zamknięte. *DNB* wykrystalizowany przykrywano i aczkolwiek przykrycia te były dosyć szczelne, jednakże mimo to wymykał się w pewnych ilościach drobny proszek, gdy przykryty produkt wsypywano do beczek przez sita kanwowe, ponieważ takowe źle produkt przesiewały; około tych zamkniętych pudeł stały otwarte beczki z bryłami *DNB*, bryły zaś te wykopywano z krystalizatora przez właz tegoż i szuflowano łopatą do zamykanych pudeł.

W pewnej niemieckiej wytwórni nie transportowano *DNB* nigdy w stanie nieprzykrytym: topiono go wprost i wytłaczano przez rury. Przy pakowaniu stosowano fałszywe wieka z 2 otworami: jednym, połączonym z lejem dla *DNB*, a drugim, z systemem, usuwającym pył, w taki sposób unikało się pyłu przy szuflowaniu, a także bezpośredniej styczności. Nawet zapakowane i zamknięte beczki były uważane za źródło możliwego niebezpieczeństwa, ponieważ *DNB* ulatnia się przy zwykłej temperaturze, a tem więcej podczas gorących dni; dlatego też ustawiano te beczki w otwartych szopach, aby opary z nich nie działały na robotników, pracujących w tym oddziale.

4) Redukowanie.

Redukcję kwaśną przeprowadza się z pomocą kwasu solnego i opióków żelaznych, alkaliczną — z pomocą pyłku cynkowego i zazwyczaj sody kaustycznej, wreszcie neutralną — zapomocą pyłku cynkowego samego. Pierwszego rodzaju redukcję stosuje się przy fabrykacji aniliny z nitrobenzenu, o- i p-toluidyny z nitrotoluenu i alfa-naftyloaminy — z nitronaftalenu; stosuje się ją również przy redukcji dwunitrobenzenu na meta-fenylodwuaminę, dwunitrotoluenu na meta-toluylenodwuaminę, kwasu nitronaftolodwusulfonowego na kwas amidonaftolodwusulfonowy, nitrofenolu na amidofenol i t. p.

Ponieważ redukcja zaczyna się od związku nitrowego, a kończy się na związku aminowym, wynika, że zachodzi stanowcze ryzyko zatrucia w związku z reakcją, ryzyko więcej lub mniej uznawane i w każdej wytwórni więcej lub mniej unikane.

Gdy operacja przebiega normalnie, wtedy niema się wcale kłopotów z jakimkolwiek chorobami wśród robotników. Bezważnienia, branie od czasu do czasu prób, niedbale, tak, że płyn wylewa się na ręce, może wywołać mniej lub więcej poważne zatrucia, stosownie do związku, podlegającego re-

dukowaniu, a w gorącą, upalną pogodę, szczególnie podczas zmiany nocnej, opary, które się wydobywają z włazu, mogą wywołać takie objawy, które mogą zmusić robotnika do opuszczenia pracy podczas tej zmiany i uczynić go nawet niezdolnym do pracy podczas następnej zmiany. Lecz częste i poważne wypadki ostrego zatrucia wśród robotników, pracujących w oddziale dla redukowania, zachodzą tylko wtedy, gdy urządzenia mechaniczne są wadliwie skonstruowane, gdy sam reduktor jest lichi, gdy samo ładowanie było nieudolnie przeprowadzone, gdy zabrakło naraz siły napędowej lub zaszedł wreszcie jakiś inny defekt: czasami opiłki żelazne padając zbrylają się dookoła miészadła i zmuszają w taki sposób do przerwania reakcji: wtedy należy otworzyć wąż i wydobyć „to błoto żelazne“ (sludge) dla następnej partji.

Egzystuje wiele odmian wytwórni dla redukcji anilinowych, — przy czem obserwuje się, że wtedy, gdy w pewnych wytwórniach takie zbrylanie się środka redukującego jest zjawiskiem rzadkiem, przytrafiającem się nie częściej, jak raz na kwartał, w innych zdaje się być zupełnie powszedniem. Pierwszy rodzaj wytwórni posiada nadzwyczaj czysty oddział dla redukowania, z zaledwie słabym zapachem aniliny lub zupełnym brakiem takowego, drugi przedstawia się nieporządnie, brudno, jest cały zaplamiony, podłoga jego jest pokryta wilgotną masą czarnych opiłków żelaznych, którą roznoszą robotnicy po podłodze nogami; woda anilinowa spływa przez rynny częściowo na podłogę i zbiera się w kałuże; robotnicy rozbijają przez otwarty wąż zbryloną masę zapomocą żelaznych prętów i motyk i wygartywują ją; ich ręce i ubranie są wymazane błotem żelaznym, zawierającym anilinę; w takim miejscu zatrucie aniliną należy uważać za sprawę poważną i bardzo trudną do uniknięcia, podczas gdy w dobrze prowadzonych wytwórniach jest uważane za rzadkość.

Znacznie więcej niebezpiecznem jest redukowanie dwunitrobenzenu na m-fenylendwuaminę, dlatego też ładować reduktor należy z większą ostrożnością. To samo dotyczy redukowania dwunitrotoluenu na m-toluylendwuaminę, choć w mniejszym stopniu.

Anglicy i Niemcy wiedzą znacznie więcej o niebezpieczeństwie tych związków, niż Amerykanie, i stosują specjalne środki ostrożności przy operowaniu nimi: dobry wynalazek stosują przy ładowaniu reduktora dwunitrobenzenem w pewnej angielskiej fabryce: kryty wózek posiada otwór na poziomie włazu reduktora; gdy wieko, zamykające otwór, się opuści, wtedy tworzy ono między wózkiem i reduktorem most, przez który *DNB* można wprost spychać do reduktora. W przeciwieństwie do tego, w pewnej wytwórni amerykańskiej *DNB* szuflowano z otwartego wózka do wiadra, a te opróżniano do reduktora; niemożliwem jest dla robotnika przy wykonywaniu takiej roboty uchronić się od kontaktu z tym produktem, lecz pomijając nawet taki kontakt, ma tu miejsce stałe ułatwienie się go.

Przy fabrykacji m-fenylendwuaminy przez redukcję *DNB* zarejestrowano sporo zatruc wśród robotników, dopóki produkt filtrowano na gorąco, lecz tego z czasem uniknięto przez puszczanie strumienia zimnej wody, która zapobiegała oparom z prasy filtrowej, a także z owego błota żelaznego (sludge); błoto owo zawierało tylko 1% *DNB*, było to jednak wystarczającym, by wywoływać zatrucia, gdy było gorącym.

Zwykle niebezpieczeństwo przy redukcji kwaśnej jest już dobrze znane i zrozumiane, lecz jest tu możliwe inne niebezpieczeństwo w związku z nią,

a jeszcze więcej w związku z redukcją alkaliczną: jest to wydzielanie się arsenowodoru, o którym była mowa wyżej.

Jest kilka operacji przy fabrykacji barwników, przy których może się wydzielać arsenowódór, mianowicie: kontakt zawierającego arsenik metalu, cynku lub żelaza, z kwasem solnym lub siarkowym, lub też naodwrot, kontakt zawierającego arsenik kwasu z jednym z tych metali. W pewnej angielskiej fabryce spawacz ołowiowy (plumber) wszedł do pustego zbiornika kwasowego, aby go zreperować; aczkolwiek zbiornik był technicznie próżny i nawet został wymyty, jednak na dnie jego pozostał z kubelek płynu; płyn ten, kwas komorowy, zawierał dosyć arseniku, aby otruć spawacza, który zmarł w 2 dni później na krwiotoczne zapalenie nerek. Podobny, lecz bardziej nieszczęśliwy wypadek miał miejsce niedawno w New Jersey: tutaj 3 robotników weszło do żelaznego zbiornika, który zawierał kwas komorowy, lecz co do którego myślano, że jest pusty i czysty; wszyscy bardzo szybko zatruli się arsenikiem, przyczem 2-ch z nich zmarło. Nie potrzeba wiele arseniku w tej postaci, aby spowodować ostre zatrucie: według Rambouseck'a, ilość, odpowiadająca ok. 1/100 mg arseniku, jest wystarczającą.

Innymi źródłami arsenowodoru w przemyśle barwnikarskim są operacje redukcji, zarówno kwaśnej, jak i alkalicznej: przy redukowaniu nitrobenzenu na anilinę, nitrotoluenu na toluidynę etc., gaz ten wydziela się i dlatego niebezpiecznym jest posyłać robotników do czyszczenia reduktorów lub zmieniania w nich rur, nie mówiąc o niebezpieczeństwie samych związków nitrowych i aminowych. Żelazo może zawierać arsenik, lecz prawdopodobniejszą jest obecność jego w kwasie. Pewien angielski kierownik wytwórni opowiadał, że pewnego razu zachorowało u niego naraz 4 robotników przy takim wypadku. Takie same ryzyko zachodzi w związku z redukowaniem kwasu nitronaftosulfonowego na odnośny związek aminowy.

Najwięcej jednak wypadków zatrucia arsenowodorem zdarza się w angielskich i kilku amerykańskich wytwórniach. Metoda fabrykacji benzydyny była tam następująca: nitrobenzen redukuje się na hydrazobenzen zapomocą pyłku cynkowego i sody kaustycznej; jeden z ekspertów z Home Office twierdzi, że w tem stadium wydziela się arsenowódór, choć chemicy fabryczni patrzą na to dość sceptycznie; bezwątpienia jednakowoż tkwi niebezpieczeństwo w następnym stadium, gdy stosuje się kwas solny do rozpuszczania pyłku cynkowego bez naruszania hydrazobenzenu: operację tę przeprowadzać należy na zimno, gdyż w przeciwnym razie część hydrazobenzenu mogłaby przejść w benzydynę, a zatem rozpuścić się i być straconą; a dlatego zazwyczaj w fabrykach tych otwiera się kadź do zakwaszenia i wrzuca kawały lodu do kwasu; jest to moment, w którym zdarzają się zwykle wypadki zatrucia, gdyż jeżeli arsenik jest obecnym w pyłku cynku albo też w kwasie, wtedy może nastąpić nagle i nieoczekiwane wydzielanie się arsenowodoru, powodujące „przekipienie“, jak mówią robotnicy, płynu. Zazwyczaj cynk jest substancją, winną w najpoważniejszych wypadkach, gdyż kwas rzadko zawiera tyle arseniku, wiele go może zawierać cynk. Ponieważ ostatni jest w postaci proszku, więc stwarzają się idealne wprost warunki dla wytwarzania tego gazu; a skoro się musi otworzyć kadź, aby móc włożyć do niej lód, więc gaz ten łatwo może się wydostać nazewnątrz. Następne stadium jest również związane z niebezpieczeństwem, i tutaj również zdarzały się wypadki zatrucia: zawartość kadzi z chlorkiem cynku w roztworze i kryształami hydrazobenzenu przepuszcza się przez prasę filtrową,

a jeżeli arsenowodór jest obecnym, wtedy wydzielają się bańki z płynu i z pasty. W pewnej wytwórni angielskiej było jasnym, że właśnie to się zdarzyło, a chemik ruchu zwrócił uwagę na potrzebę przeprowadzenia dobrych drenów pod prasą i dokładnego odświeżania podłogi od czasu do czasu, przestrzegając, aby nigdy nie pozwalano płynowi zbierać się w kałuże; był on zdania, że zastosowanie sprężonego powietrza do przedmuchiwania prasy było także korzystnym, gdyż unosiło ono z sobą opary, pozostałe w cieście. W ostatnim stadium, gdy hydrazobenzen ogrzewa się do wrzenia zapomocą ostrej pary, w celu przeprowadzenia go w benzydynamę, możliwym jest, że pewna ilość niezmienionego azobenzenu wydziela się z parą, a związek ten jest stanowczo trującym.

Osobiście skonstatowałem, że przy fabrykacji benzydynamy dwa momenty są bardzo poważne:

1) jeżeli się przy alkalicznej redukcji nitrobenzenu wysypuje za prędko pyłek cynkowy, wtedy można łatwo spowodować przerzucenie płynu w zwrotną chłodnicę, które może wywołać poważne oparzelizny;

2) następnie, ponieważ hydrazobenzen wytłacza się do kwasu solnego zapomocą sprężonego powietrza, więc stykanie się pyłku cynkowego z kwasem solnym następuje tak prędko, że się wydzielają wielkie ilości wodoru razem z arsenowodorem, które mogą łatwo spowodować bardzo prędkie podniesienie się piany i „wykipienie“ płynu, tembardziej, że mieszadło w kadzi z kwasem solnym, do której przetłacza się hydrazobenzen, musi być ciągle w ruchu; choć stosowany przez nas pyłek cynkowy był bardzo wysokoprotentowym, jednak widać zawierał ślady arseniku, gdyż podczas tego wytłaczania czuć było w całym pomieszczeniu roboczym intensywnie czosnkiem; oczywiście robotnik, czuwający przy kadzi z kwasem solnym, miał na sobie maskę ochronną.

Wskutek często zdarzających się wypadków zatrucia arsenowodorem zażądała inspekcja fabryczna w Anglii wprowadzenia zmian w wyekwipowaniu oddziałów benzydynamowych, zaopatrzenia aparatów dla redukcji, zakwaszania i końcowego przegrupowywania w kominki, odprowadzające gazy, przeprowadzenia właściwych drenów dla pras filtrowych i t. d. W jednej wytwórni kierownictwo urządziło ładowanie lodu w ten sposób, że robotnik spuszczał przez długie koryto, prowadzące do włazu kadzi do zakwaszania, z klapą na końcu, lód do tej kadzi; w taki sposób mógł on stać w pewnym oddaleniu od włazu, za daleko, aby być zmuszonym do wdychania gazu i oparów, wydobywających się z kadzi; to była wytwórnia, która miała najwięcej kłopotów w swym oddziale benzydynamowym.

W innej wytwórni zdarzały się wypadki zatrucia arsenowodorem w związku z redukowaniem kwasu nitronaftolosulfonowego na odnośny związek aminowy, a ponieważ stosowano tam dla tej reakcji kwas, wolny od arseniku (kwas kontaktowy), używane zaś żelazo mogło zawierać arsenik, więc od czasu do czasu badano wydobywające się gazy zapomocą papierku z chlorkiem rtęci.

Wyżej przytoczony sposób fabrykacji benzydynamy jest bardzo prymitywny i w większych wytwórniach amerykańskich nie stosuje się go. Jest zupełnie możliwym wytworzyć potrzebny stopień zimna zapomocą węzownicz solankowych i w taki sposób uniknąć otwierania kotła lub kadzi do zakwaszania, w celu wpuszczania do nich lodu, co też i zainstalowano w jednej amerykańskiej wytwórni. Jednak i to nie usuwa ryzyka wydobywania się oparów, gdy z jakiegoś powodu włącz jest otwarty lub gdy się utworzy jakaś

dziura; tak samo nie można zapobiec wydobywaniu się oparów z prasy filtrowej lub wypadkom zatrucia robotników, reperujących lub czyszczących kadz do wykwaszania. Metoda, stosowana w lepszych wytwórniach amerykańskich, nie wymaga stosowania kwasu i jest zupełnie wolną od niebezpieczeństwa wydzielania się arsenowodoru przy jakimkolwiek etapie fabrykacji: przy stosowaniu tej metody pyłku cynkowego nie przeprowadza się w chlorek i nie rozpuszcza jako takiego, lecz oddziela się go przez przepuszczanie przez bardzo gęste sito, które zatrzymuje kryształy hydrazobenzenu, a przepuszcza sam pyłek.

W mniejszych wytwórniach amerykańskich operacje przeprowadza się tak samo, jak w Anglii, bez zachowania jakichkolwiek środków ostrożności. Według raportów szpitala w New Jersey, znana jest historia 2-ch robotników, otrutych podczas zmiany nocnej; obaj poważnie zachorowali, a jeden z nich zmarł w przeciągu 3-ch tygodni; pracowali oni w oddziale, który fabrykował kwas naftjonowy z alfa-naftyloaminy i kwasu siarkowego, a także benzydynę-zasadę oraz siarkan, metodą tylko co opisaną; oddział miał zainstalowaną rurę wyciągową, lecz jej nigdy nie stosowano; postawiona w szpitalu dżagnoza brzmiała naturalnie: „zatrucie aniliną lub alfa-naftyloaminą“.

Zupełnie odmienne niebezpieczeństwo wywołuje redukcjonowanie za pomocą siarczku sodu, mianowicie przy fabrykacji produktów przejściowych dla barwników siarkowych: p-nitrotoluen redukuje się za pomocą siarczku sodu na p-amidofenol, kwas pikrynowy, który jest trójnitrofenolem, redukuje się na kwas pikraminowy, czyli amidodwunitrofenol, a jeżeli reakcja jest kwaśną, wydziela się siarkowódór.

Przy fabrykacji kwasu 1, 2, 4-amidonaftolosulfonowego zachodzi prawie jednocześnie redukcjonowanie i sulfonowanie przy zastosowaniu siarczku sodu i kwasu siarkowego, i tutaj opary SO_2 mogą być zgubnymi.

5) Chlorowanie.

Wprowadzenie atomu chloru może mieć miejsce w pierścieniu benzenowym lub w łańcuchu jego bocznym; otrzymany produkt może być obojętnym lub bardzo trującym, albo też może być bardzo podobnym do związku monochlorowanego, tak np. jak różni się chlorowodorek aniliny od aniliny tylko tem, że jest ciałem stałym zamiast płynu.

Wydzielanie dymów chlorowodoru, stosowanego przy wytwarzaniu gazowego chloru, oraz gazu samego jest połączone z niebezpieczeństwem i dlatego należy zawsze przygotować naczynie, absorbujące gaz, który najlepiej pochłania się wodą, poczem neutralizować go. Głównie przy fabrykacji chlorowodoru aniliny i nigrozyny są te opary niepokojącymi.

Stosowanie cylindrów z chlorem płynnym przy fabrykacji barwników pyronowych jest mało niepokojącym, gdyż tylko małe ilości takowego są potrzebne przy niej.

6) Alkilowanie.

Operacja ta polega na wprowadzeniu grupy metylowej lub etylowej do grupy hydroksylowej lub amidowej.

Ważnymi przedstawicielami tej klasy są dwumetyloanilina i dwuetyloanilina. Ostatnią otrzymuje się przez traktowanie aniliny alkoholem etylowym. Dwumetyloanilinę można otrzymać przez działanie alkoholu metylowego lub chlorku metylowego na anilinę na gorąco i pod ciśnieniem, lub też przez działanie siarczanu dwumetylowego bez ciśnienia i na zimno.

Zatrucia zawodowe, które zdarzały się przy zwyczajnych operacjach alkilowania, przypisują raczej anilinie, niż jej alkilowym pochodnym, które

są mniej trujące. Przy stosowaniu siarczanu dwumetylowego dla metylowania wprowadza się nowe niebezpieczeństwo, o którym już wyżej wspomnieliśmy.

Przy fabrykacji metyloaniliny zdarzały się pewne wypadki zatrucia alkoholem metylowym; ostatni stosuje się także do alkilowania fuksyny, w celu tworzenia innych barwników trójfenylometanowych.

7) Utlenianie.

Substancjami, stosowanymi jako „utleniacze“ (substancje utleniające), są zazwyczaj sole nieorganiczne, takie jak dwuchromian sodu lub potasu, chloran sodu, nadmanganian potasu, dwutlenek manganu, nadtlenek ołowiu i kwas mineralny.

Antrachinon, produkt przejściowy dla barwników alizarynowych, otrzymuje się przez utlenianie antracenu zapomocą dwuchromianu sodu.

Przy fabrykacji fuksyny stosuje się o-nitrotoluen lub mononitrobenzen, jako utleniacz; w tym wypadku należy wystrzegać się oparów tych związków.

Stosowanie dwuchromianu sodu i potasu wywołało w Anglii przykre tzw. „wrzody chromowe“, lecz sądząc z literatury, sole te wywołują kłopoty przy stosowaniu ich jako „zaprawy“ (mordant), a nie przy fabrykacji barwników. W Stanach Zjednoczonych są „wrzody chromowe“, w fabrykach barwników alizarynowych nieznanne. Tak samo nie słyhać nic o tem, by stosowanie czerwonego ołowiu wywoływało jakieś komplikacje.

Przy fabrykacji trujących chinonów może zająć utlenienie i to jest niebezpieczeństwem, ogólnie mało znanem.

8) Karboksylowanie.

Karboksylowanie osiąga się zazwyczaj przez działanie sody kaustycznej i czystego gazowego dwutlenku węgla (kwasu węglowego) na fenol, w rezultacie czego wprowadza się grupę karboksylową (COOH) do pierścienia. Np. przez karboksylowanie fenolu otrzymuje się kwas salicylowy, który się stosuje w wielkich ilościach przy fabrykacji barwników. Operacja ta nie jest tak niebezpieczną, jak stapianie kaustyczne, ponieważ nie wymaga ona w przybliżeniu nawet tyle alkali, — związek zaś otrzymany jest mniej trującym od związku pierwotnego.

9) Wapniowanie.

Wapno lub kredę, albo czasami wapno kaustyczne dodaje się zazwyczaj do produktu zsulfonowanego, w celu oddzielenia jednej soli od drugiej. Np. przy fabrykacji beta-naftolu, oddzielenia kwasu alfa-naftalenosulfonowego od beta-związku dokonywa się przez dodanie wapna, ponieważ sól wapniowa alfa-kwasu jest w wodzie zimnej bardziej rozpuszczalną od soli beta-kwasu.

10) Kondensowanie.

Operacja ta polega na łączeniu dwóch związków lub dwóch cząsteczek tego samego związku, w celu utworzenia nowego związku, z wydzieleniem wody, kwasu solnego i amonjaku.

Czasami stosuje się kwas solny lub siarkowy z fosforem, cynkiem, siarką lub cyną do przeprowadzenia tej reakcji.

Tutaj w zasadzie nie spotyka się specjalnego niebezpieczeństwa, za wyjątkiem wyzwiania się lotnych substancyj, gdy aparat jest wadliwy lub w razie wypadku, przy którym robotnik może sobie opryskać ręce lub ubranie wytwarzanym związkiem.

12) Dwuazowanie i kopulowanie.

Związek amidowy przy traktowaniu zapomocą kwasu azotowego (ogólnie stosuje się nitryt i kwas solny) daje związek, zwany dwuazowym; ten

się dalej kopuluje z aminą aromatyczną lub fenolem, w celu otrzymania związku azowego.

Aczkolwiek związki zdwuazowane są trujące, — fakt, że reakcję dwuazowania lub kopulowania przeprowadza się na zimno, zmniejsza bardzo niebezpieczeństwo od oparów i kontaktu. Przykładem wielu barwników, przyrządzanych w ten sposób, niech będzie brunat chromowy, który się otrzymuje przez dwuazowanie kwasu pikraminowego (dwunitroamidofenolu) i kopulowanie z beta-naftolem.

Fabrykacja produktów przejściowych jest wogóle połączona z większym ryzykiem zatrucia, niż przyrządzanie gotowych barwników, — przyczem benzenowe produkty przejściowe są znacznie więcej niebezpieczne od naftalenywch i antracenywch.

Fabrykacja barwników.

Barwniki azowe.

Barwniki azowe przyrządza się z pomocą amin pierwszorzędnych, aniliny, toluidyny, toluylenodwuaminy, benzydiny, tolidyny lub innych podobnych związków, które się traktuje zapomocą kwasu azotowego na zimno; dwuazowanie, wzgl. tetrazowanie, przeprowadza się przy temperaturze około 0°; następnie kopuluje się zdwuazowany, wzgl. ztetrzowany związek z aminą lub fenolem (w ośrodku kwaśnym lub alkalicznym), w celu otrzymania związku azowego.

Fabrykacja barwników azowych jest najbezpieczniejszą gałęzią przemysłu barwnikarskiego i wytwórnia, która nie przyrządza własnych produktów przejściowych, a tylko barwniki azowe, może się zapewne praktycznie utrzymać wolną od chorób zawodowych.

We wzorowych wytwórniach pracę wykonuje się w wysokich 3-piętrowych budynkach (3 piętra lub 3 podesty na 3 rozmaitych poziomach), przyczem kadzie kopulacyjne, do których przetłacza się produkty przejściowe, znajdują się na górnym piętrze, tak, że jeżeli wogóle wydobywają się jakieś opary, to się baczny, by je usunąć, — opary zaś same nie zanieczyszczają powietrza na innych piętrach. Jednakowoż, jeżeli się nitryt, stosowany do dwuazowania, wpuszcza zbyt szybko, wtedy wydzielają się tlenki azotu.

Barwniki antracenyowe.

Barwniki antracenyowe przyrządza się tak samo bez wielkiego ryzyka.

Najważniejszym z tych barwników jest alizaryna, która jest syntetyczną marzanną farbiarską. W celu otrzymania jej utlenia się antracen, zazwyczaj zapomocą dwuchromianu potasu lub sodu, na antrachinon; ostatni się sulfonuje, a następnie stapia z sodą kaustyczną i chloranem potasowym, w celu otrzymania alizaryny, czyli dwuoksyantrachinonu.

Indantreny przyrządza się z antracenu przez utlenianie na antrachinon, sulfonowanie, amidowanie (z amonjakiem i miedzią katalityczną) oraz stapanie alkaliczne. Indantren niebieski tworzy się drogą utleniania powietrzem; zielenie i fiolety przyrządza się zapomocą chloru gazowego, nitrobenzenu i kwasu azotowego.

Oczywiście jest znaczne ryzyko przy fabrykacji barwników indantrenowych, głównie od chloru, tlenków azotu i nitrobenzenu, aczkolwiek podczas nieprzerywanej reakcji nie wydobywają się żadne opary.

Benzantrren wywołuje zapalenie skóry.

Indygo.

Indygo przyrządza się w 3 wielkich instalacjach amerykańskich, przy czym w każdej według odmiennej metody: w dwóch stosuje się formaldehyd i anilinę, a cyjanek sodu się dodaje lub też wytwarza sam wskutek reakcji, — dzięki czemu wydziela się amonjak; po tej reakcji następuje hydroliza, zazwyczaj zapomocą potasu kaustycznego, do feniloglicyny; otóż przy filtrowaniu, suszeniu i transportowaniu feniloglicyny zdarza się najwięcej wypadków zachorowań wśród robotników; jest to bardzo lekki i „fluffy“ proszek i, aczkolwiek się twierdzi, że nie zawiera więcej, niż 1% aniliny, może jednak wywołać bardzo poważny, ostry i chroniczny „anilismus“, czyli cyjanozę, jeżeli się nie przedsięweźmie nadzwyczajnych środków ostrożności, głównie przy wypróżnianiu sączków, suszeniu, proskowaniu, transportowaniu i ładowaniu tego proszku w beczki. W trzeciej instalacji stosuje się anilinę i kwas monochlorooctowy, w celu utworzenia feniloglicyny; podczas tej operacji wydzielające się opary zawierają anilinę, kwas solny i chlor; kwas monochlorooctowy jest bardzo wyżerający. — W jednej z tych trzech instalacyj stała prasa filtrowa w oddzielnym budynku, który w rzeczywistości był szopa, obficie wentylowana. Podczas przedmuchiwania powietrza przez prasę filtrową wydzielające się opary są bardzo przykre, lecz zazwyczaj niema potrzeby, aby w tym czasie ktokolwiek znajdował się wewnątrz szopy; następnie prasy się otwiera, kryształ y zruca i zeskrobuje, oraz szufluje do beczek; dla tej pracy zaopatruje się robotników w gumowe fartuchy, rękawiczki i respiratory; kryształ y z prasy idą do zbiornika z ługiem potasowym żrącym, — przyczem temperaturę utrzymuje się jak najniżej, w celu uniknięcia wydzielania się wielkich ilości amonjaku; następuje drugie sączenie, w celu oddzielenia brudu, i wyparowywanie w zamkniętych wyparowywaczach (badger): plyn pada na duże gorące metalowe walce obracające się, na których tworzy się cienka warstwa proszku, który w jednym miejscu zeskrobywany rodzajem noża, wzgl. t. zw. „rakli“ wpada wprost do skrzyni; zapobiega się rozpylaniu proszku zapomocą ciężkich kanwowych zaston; suszarka znajduje się w oddzielnym pomieszczeniu z wysokim oszklonym dachem i tylko 1 robotnik (operator) pracuje w każdej zmianie: ma on polecenie spędzać po kwadransie co godzina w małej oszklonej budce, znajdującej się tuż koło wspomnianego pomieszczenia, ponieważ ostatnie jest nadzwyczaj zapyłone i każda rzecz jest pokryta warstwą białego proszku, jakby mąki z młyna; robotnik ten zaopatrzony jest w rękawiczki i respirator. Skrzynie z proszkiem idą do następnego pomieszczenia i tutaj zostają wypróżniane do maszyny, pakującej mechanicznie proszek do beczek; lecz pomimo to jest sporo białego proszku w tem pomieszczeniu. — Druga instalacja posiada lepszą metodę: feniloglicynę wyparowuje się w suszarce próżniowej, a ślimacznica (śrubowy transporter) zawozi suchy proszek do zamkniętego skoczka (hopper), z którego produkt ten wpada do beczki, stojącej pod nim; sito kanwowe łączy skoczek z beczką i jest tam uruchomiony wyciąg z otworem wprost przy górnej części beczki; dzięki takim urządzeniom zazwyczaj pył dookoła takiego aparatu jest niewidoczny. — Trzecia instalacja była bardzo zła; aczkolwiek oddział dla syntetycznego indyga był umieszczony w wielkim nowym budynku, dla zwykłych celów nawet obficie wentylowanym, jednak powietrze w nim było pełne oparów i pyłu, tak że nawet krótki pobyt tam wywoływał silny ból głowy, a robotnicy, pracujący tam, byli zupełnie sini.

Barwniki dwu- i trójfenylometanowe.

Barwniki dwu- i trójfenylometanowe zwą często barwnikami „anilinowymi“ albo też „toluidynowymi“.

Stosowanemi produktami przejściowemi są pochodne benzenu, toluenu i ksyleny, i tutaj ma się zapewne w związku z tą klasą barwników do czynienia więcej z typowym zatruciem nitrowem lub amidowem, niż z jakim innym.

Jedynym ważnym barwnikiem dwufenilometanowym jest auramina, przy fabrykacji której wydzielają się ostre opary amonjaku, a także i siarkowodoru; odcieki z budynku auraminowego zawierają w sobie sporo siarkowodoru.

Barwniki trójfenilometanowe są bardzo ważne i wymagają stosowania wielkich ilości nitrobenzenu, nitrotoluenu, aniliny, toluidyn, głównie p-związku, anizydyn oraz pochodnych metylowych i etylowych aniliny. — Do tej grupy należą serje zieleni malachitowej: zieleń malachitową przyrządza się z benzoaldehydu i dwumetyloaniliny, — zieleń Wiktorja — z benzoaldehydu i dwumetyloaniliny. — Fuksynę, produkt wyjściowy dla tak wielu barwników, przyrządza się z formaldehydu lub chlorowodoru aniliny, o- i p-toluidyn i oleju anilinowego; tworzą one t. zw. „mieszany olej czerwony“ („red oil mix“); jeżeli stosuje się formaldehyd zamiast chlorowodoru aniliny, zachodzi obawa „przekipienia“; to samo może zdarzyć się i z chlorowodorkiem aniliny, gdy go zaprędko dodać. „Mieszany olej czerwony“ utlenia się zapomocą nitrobenzenu- lub o-nitrotoluenu i otrzymuje się t. zw. „stop fuksynowy“. O tym oddziale często wspomina się w raportach niemieckiej inspekcji fabrycznej, jako o miejsku, w którym zachodzą wypadki zatrucia. Stop fuksynowy traktuje się sodą kaustyczną, w celu otrzymania fuksyny-zasady, a tę ostatnią feniluje się zapomocą aniliny i kwasu będzwinowego (benzoesowego) na błękit opalowy (Opalblau), rozpuszczalny w tłuszczach, — ten zaś przeprowadza się zapomocą sulfowania w wodorozpuszczalny błękit alkaliczny (Alkaliblau). Fuksynę można także alkilować na inne barwniki tej grupy, przez wymianę atomów wodoru w pierścieniu amidowym na grupę metylową lub etylową, — lecz prościej jest zacząć od alkilowania aminy; np. fiolet metylowy można przyrządzić z dwumetyloaniliny, soli kuchennej, chlorku lub siarkanu miedzi i krezolu, wzgl. fenolu, — a potem należy wszystko to potraktować siarkowodem, w celu strącenia miedzi.

Eozyny i fluoresceiny.

Barwniki te są ściśle spokrewnione z t. zw. barwnikami „anilinowymi“ (barwnikami trójfenylometanowymi), a niekiedy klasyfikuje się je razem z niemi, czasem zwie się je barwnikami „pyronowymi“, a czasami „rezorcynowymi“.

Stosuje się tutaj chlor, brom, jod, dymiący kwas siarkowy i sodę kaustyczną; jednakowoż gazy dostarcza się w cylindrach, a zresztą zbyt mało się ich używa, by mogły wywołać jakieś komplikacje.

Nigrozyna i indulina.

Te znowu barwniki przyrządza się przez stapianie aniliny, nitrobenzenu, chlorku żelaza i kwasu solnego; stop ten się miele, a potem myje. Opary aniliny i chlorowodoru, specjalnie ostatniego, są bardzo uciążliwe w tym oddziale.

Barwniki nitrowe i nitrozowe.

Barwniki nitrozowe i nitrowe są trujące same w sobie: niedawno otruł się w Niemczech pewien robotnik przy operowaniu barwnikiem aurantia, który jest heksanitrodwufeniloamina.

Jednakowoż największe ryzyko zatrucia fabrycznego grozi przy fabrykacji, która obejmuje operacje nitrowania i możliwość wydzielania się tlenków azotu.

Oprócz aurantia najwięcej znanymi barwnikami nitrowymi są: kwas pikrynowy (trójnitrofenol), żółcień Martiusa (dwunitronaftol) i żółcień nadtolowe.

Barwniki siarkowe.

Zapewne więcej ryzyka zatrucia zawodowego zachodzi przy fabrykacji barwników siarkowych, niż przy jakiegokolwiek innej klasie barwników, ponieważ wprowadzenie siarki i siarczku sodu powoduje wydzielanie się gazowego siarkowodoru.

Przyrządzanie i stosowanie produktów przejściowych obejmuje także wystawianie się na działanie związków, które stanowczo posiadają trujące własności i wywołują nie tylko bardzo niepokojące wysypki skórne, lecz nawet zatrucia systemowe. Np. w pewnej wytwórni nitrują chlorobenzen, podczas której to reakcji wydzielają się tlenki azotu; otrzymane o- i p-nitrochlorobenzeny rozdzielają, a mianowicie krysztalą p-związku od płynnego o-związku; operację tę przeprowadzają w otwartych centryfugach i, aczkolwiek centryfuga znajduje się w małym pomieszczeniu z mocnym wentylatorem wyciągiem, usuwającym dane opary, — zmuszonym się jest jednak przepuszczać strumień świeżego powietrza bezpośrednio za robotnikiem, który jest zobligowanym do wchodzenia od czasu do czasu do tego pomieszczenia, aby opróżnić centryfugę; nawet przy zachowaniu tych środków ostrożności opary unoszą się tuż za centryfugą; p-nitrochlorobenzen płucze się i zmydla na p-nitrofenol, który jest poważnym źródłem zapalenia skóry, pomimo że się z nim bardzo ostrożnie obchodzą; wreszcie p-nitrofenol redukują na p-amidofenol dla błękitu siarkowego.

Dla czerni siarkowej stosuje się dwunitrochlorobenzen, a fabrykacja i stosowanie tego związku spowodowały dawniej w amerykańskich fabrykach barwników tyle skórnych utrapień, że musiano zmienić sposób fabrykacji, gdyż inaczej byłoby niepodobieństwem utrzymać ludzi przy pracy.

Brunaty i żółcień siarkowe otrzymuje się przez traktowanie p-fenilenodwuaminy siarką i benzydynam: p-fenilenodwuaminę otrzymuje się przez redukcję p-nitroaniliny, jednego z najmniejbezpiecznych związków nitrowych i amidowych, otrzymanego z aniliny przez acetanilid i p-nitroacetanilid; operacji zmydlenia, wzgl. hydrolizowania p-nitroacetanilidu towarzyszy często wyzwalanie się oparów.

Primulinę przyrządza się z p-toluidyny, którą się stapia z siarką na „stop“, potem miele i sulfonuje. Czasami wyzwała się siarkowódór przy stapaniu; znanym jest także typowy wypadek zatrucia toluidyną robotnika, który właśnie przyrządzał ten stop.

Niebezpieczeństwo od wydzielającego się siarkowodoru jest największem przy fabrykacji khaki i brunatów oraz żółcień siarkowych, mniejszem — w związku z czernią siarkową i bardzo nieznaczem — przy fabrykacji błękitu siarkowego.

Zazwyczaj starano się siarkowódór wprost spalać na tlenki siarki. W pewnej wytwórni silny wyciąg unosi siarkowódór w kierunku wieży, w której się on absorbuje przez sodę kaustyczną.

Zapobieganie zatrucaniu zawodowemu.

W przemyśle barwnikarskim, zarówno jak i w każdym innym przemyśle chemicznym, nie można robić żadnych uogólnień co do ochrony robotnika przed niebezpieczeństwem, spotykającym go w jego zawodzie, — albowiem metody zapobiegania zatrucaniu zależne są od całokształtu danej fabrykacji i jej charakteru. Tak jak i w życiu codziennym rzadko daje się uchwycić złoty środek, tak też w jednej wytwórni przesadza się często co do przestrzegania skrupulatnej czystości i usuwania wszelkich oparów z pomieszczenia roboczego, podczas gdy mniej wagi kładzie się na pomoc lekarską, — w innej wytwórni zaś znacznie mniej wysiłków skierowuje się na zapobieganie stykaniu się robotnika z rozmaitemi związkami trującymi, lecz za to zwraca się specjalną uwagę na możliwie kompletne wyekwipowanie apteki fabrycznej; zdaje się, że tylko wielkie niemieckie fabryki barwników zbliżają się najbardziej do ideału.

Aby dać pojęcie, co w dziedzinie zapobiegania wypadkom zatrucia uczyniono w przemyśle barwnikarskim niemieckim, pozwolę sobie przytoczyć relację pewnego inspektora fabrycznego z r. 1919; według jego opinii, nie będzie to przesadą twierdzić, że przejścia między budynkami i drogi przez terytorjum fabryczne były czystsze od podłóg w wielu amerykańskich fabrykach; nigdzie nie było żadnego zapachu; nie można było się domyślić, co fabrykowano w oddziale dla redukowania aniliny; tłumaczono, że każdy oddział znajdował się pod opieką chemika, który był odpowiedzialnym za wszelkie wypadki chorób, które miały miejsce w jego oddziale; nie pozwalano nigdzie kapać lub rozlewać płynów po podłodze; jeżeli zachodził jakiś wypadek zatrucia, wzywano chemika do odpowiedzialności, lecz nie przed zarządem danej wytwórni, ale przed Związkiem Zawodowym Zjednoczonego Przemysłu Anilinowego („Berufsgenossenschaft“), — gdyż ten ostatni płaci odszkodowanie za chorobę i dlatego musi być o każdym wypadku bardzo szczegółowo poinformowanym. Ten system zdaje się wpływać na ściślejszą kontrolę źródeł wypadków fabrycznych i zachorowań, niżby się osiągało, gdyby każda wytwórnia prowadziła własny system ubezpieczeniowy i była jedynie odpowiedzialną za każdy poszczególny wypadek. Naturalnie zrzeszenie wszystkich członków pewnej gałęzi przemysłu mogłoby wyrzucić presję na poszczególnych członków, a w rezultacie osiągnięto by bardziej troskliwy dozór ze strony chemików i lekarzy, niżby można było spodziewać przy systemie dotychczasowym, przy którym wiadomości o wypadkach fabrycznych pozostawały znanymi tylko w granicach danej wytwórni; już ze względu na swą opinię i w celu uniknięcia nieprzyjemnego badania swych rąk, zatrudniony robotnik uczyni wszystko możliwe, aby uchronić się od wypadków i przypadkowego zatrucia; oprócz tego krytyka swej własnej klasy jest krytyką najsurowszą i jest możliwym, że wpływ Związku Zawodowego („Berufsgenossenschaft“) jest potężniejszy od autorytetu oddziału inspekcji fabrycznej.

Brak zapachów i zadziwiająca czystość wytwórni były rezultatem ścisłego dozoru; żadnego naczynia, zanieczyszczonego jakimś płynem, nie stawiano bezpośrednio na podłodze: około otworu wjazdu każdego kotła lub autoklawu znajdowała się gładka metalowa półka, na którą zalecano robotnikowi kłaść wilgotne części maszyny, tak samo jak wieko od wjazdu; chemik był odpowiedzialny za czystość tej półki metalowej; wszystkie opary nawet pełną parę wodną usuwano zapomocą kominków wentylowych, połą-

czonych z wyciągiem powietrznym, i zawsze przed otwarciem autoklawu lub kotła, należało uruchamiać ten system wyciągowy i utrzymywać go w ruchu dopóty, dopóki odnośny kocioł był otwarty; tłumaczono, że rozporządzenie to było oparte na doświadczeniu, ponieważ przy operacjach tego rodzaju jest niemożliwym być pewnym co do przebiegu wszystkich reakcyj, a jedyną bezpieczną rzeczą jest przedsięwziąć wszystkie środki ostrożności przeciwko możliwemu wydzielaniu się oparów arsenowodoru i siarkowodoru.

Ochrona od pyłu była doskonała, gdyż usuwano nawet pył od barwników, tak, że robotnicy, zatrudnieni przy pakowaniu barwników, mieli ubrania i twarze prawie że zupełnie czyste. Małe emballage odbywały się za szkłem, przyczem uruchomiony był w tem miejscu wyciąg; pakowanie w beczki odbywało się w otwartym pomieszczeniu, lecz przez wieko z dwoma otworami, z których jedno połączone było z aparatem, usuwającym pył, a drugie — ze skoczkiem (hopper), wsypującym do beczek zmielony barwnik.

Ta wielka niemiecka fabryka barwników była zaopatrzoną obficie w bany i prysznice dla 1.200—3.000 ludzi, a także w wanny. W Niemczech nie było przymusowem dla chlebodawcy zaopatrywać robotników w spodnie, lecz w tem miejscu dawano po 2 zmiany ubrania z niebieskiego drelichu, a ubrania reperowano i prano; w końcu 3—6 miesięcy, stosownie do operacji, którą dany robotnik był zatrudniony, dawano mu nową zmianę, a starą oddawano mu na własność; taki system zniewalał robotnika do możliwego ochraniania swego ubrania.

Robotnicy, pracujący w tej fabryce, stoją na wysokim poziomie moralnym; dość przytoczyć tylko drobną rzecz, jak nieobecność drzwi u szaf: pokój szafkowy ma otwarte przegródki dla ubrań ulicznych robotników, oddzielne dla każdego robotnika; jest to bezwzględnie znacznie zdrowsiej pozostawiać ubrania na powietrzu, niż zamykać je za drzwiami, nie zanotowano zaś nigdy żadnej kradzieży czyjegośkolwiek ubrania.

Co się tyczy odżywiania robotników, to w rozmaitych krajach panują co do tego rozmaite poglądy: dużo uwagi udziela się w Europie właściwemu odżywianiu robotników we wszystkich niebezpiecznych rzemiosłach, a w przemysle barwnikarskim przyznano, że lichey obiad i niedostateczne śniadanie wiele się przyczyniają do zatruc zawodowych wśród tych robotników. W Anglii zwracano specjalną uwagę na potrzebę właściwego odżywiania w rzemiosle ołowianym, a teraz zastosowali te same zasady dla przemysłu węglowo-smołowego; Anglicy patrzą na menażki obiadowe, tak pospolite w fabrykach amerykańskich, jak na wyraźnie złe, z ich zimnemi i wilgotnemi sandwiczami i zimnym pasztetem; gorący obiad w południe lub o północy jest uważany za zasadniczy i z tego powodu wszystkie te wytwórnie są zaopatrzone w kuchnie, zaopatrzone w piec do gotowania wody dla herbaty oraz utrzymywania strawy w stanie gorącym; przez cały dzień gotuje się herbatę i na wypicie takowej przeznaczają się robotnikom po 10—15 minut podczas dnia roboczego. Nikt nie może zaprzeczyć działania odżywczego i uspakajającego kubka gorącej herbaty z mlekiem i cukrem w ciągu południa. Przeświadczenie, że zatrucia fabryczne są nadzwyczaj ułatwione przez liche i niedostateczne śniadania, zmusiło fabrykantów angielskich dostarczać robotnikom mleko zrana, gdy tylko przyjdą do roboty; racja wynosi pół kwarty na głowę i do tego bezpłatnie. Niemcy po wojnie nie są tak hojni, lecz dostarczają oni gorącej kawy zrana i w południe, a oprócz tego zupy w południe, po cenie wynoszącej 10% zwykłej. Według zdania Anglików, gorące mleko jest

pierwszorzędnym antidotum na zatrucie aniliną; pewien dozorca opowiadał, że wlał do gardła mularza, który zmieszał swą zaprawę murarską z wodą, zawierającą nieco aniliny, gorącego mleka, a potem zupy — z bardzo dobrym skutkiem. Gorąca kawa z mlekiem jest także stosowaną i bezwątpienia jest dobrą podniętą w takich wypadkach. W jednej fabryce amerykańskiej, w oddziale dla fabrykacji dwunitrobenzenu, dają robotnikom tyle mleka, wiele tylko chcą wypić.

Potrzeba stałego i pieczołowitego dozoru lekarskiego przy fabrykacji barwników i produktów przejściowych jest obecnie przez wszystkich uznana. Wszystkie wytwórnie amerykańskie, zatrudniające wielkie ilości robotników, posiadają stałą pomoc lekarską, nie zawsze jednak wystarczającą, a pewne mniejsze udzielają sobie pospołu pomocy lekarskiej. Co do ilości urzędujących lekarzy i szarytek panuje w Ameryce wielka różnorodność: np. wytwórnia, zatrudniająca 1.600 robotników, posiadała 3 szarytki i 1 lekarza, przychodzącego na $\frac{1}{2}$ dnia; inna, zatrudniająca tyleż osób, miała 3 szarytki i 1 stałego lekarza z asystentem; wytwórnia z 2.000 robotników, korzystała z usług 1 lekarza, przychodzącego na 2 godziny, 1 szarytki stałej i 1 przychodzącej, a znowuż inna, z taką ilością robotników, korzystała z usług 5 stałych lekarzy i 7 dozorców.

Należy pamiętać o tem, że dużą część swego czasu, czasami nawet cały swój czas, zużywa lekarz na badanie nowych kandydatów do pracy, tak, że jeżeli nie ma on żadnej pomocy, to mu pozostaje mało czasu na poświęcenie się bardzo potrzebnej pracy ochrony robotników, pracujących już w fabryce. Przyznanie robotnikom w rozmaitych Stanach prawa na odszkodowanie zniewoliło fabrykantów do asekurowania ich na wypadek niezdolności ich do pracy; dlatego też fabrykanci obstają przy tem wstępnem badaniu robotników, aby czasem nie przyjąć do pracy już niezdolnych do pracy fizycznej. Że takie badania absorbują wiele czasu, można skonstatować z raportu pewnej wytwórni, w której co miesiąc poddaje się badaniom 420—470 robotników, w celu podtrzymania stałej ilości zaledwie 2.000 ludzi.

W pewnych fabrykach praca lekarska stoi na wysokim poziomie, to znaczy, że lekarz nie ogranicza się na pracy urzędowej, lecz robi częste wycieczki po wytwórni, zaznajamiając się z rozmaitemi operacjami oraz badając w których z nich tkwi niebezpieczeństwo.

Stale badania krwi należy przeprowadzać u robotników, którzy mają do czynienia z więcej niebezpiecznymi operacjami i którzy wykazują słabe oznaki zatrucia, a spadek ich hemoglobiny powinien być sygnałem zawieszenia ich w pracy. W związku z tem dobrze jest przypomnieć, że zwyczajna metoda określania hemoglobiny nie daje rezultatów zadawalających, gdy krew ma brunatne zabarwienie, gdyż wtedy trudno jest zorientować się w zabarwieniu. W zasadzie należałoby zawieszać w pracy robotników fabrycznych, których hemoglobina jest niższą od 85% i nie pozwolić im powrócić do pracy, dopóki nie zyskają z powrotem przynajmniej z 5%.

Wielu lekarzy zaleca po lekkim zatruciu zatrudniać poszkodowanych robotników na dworze, na otwartem powietrzu, traktując taką pracę wprost jako odpoczynek, lecz nie należy zapominać, że często ta praca jest fizycznie znacznie cięższą od pracy zawodowej.

Sprawa nieprzyjmowania do pracy jest bardzo ważną. Procedura, stosowana w pewnych wielkich fabrykach barwników, polega, jak wyżej już wspomniałem, na kwalifikowaniu kandydatów, opierając się na dokładnej kla-

syfikacji pracy, stosownie do zawartego w niej ryzyka; a więc przyjmowani do pracy robotnicy są wyznaczani do jednej z 3 klas zatrudnień, stosownie do orzeczenia lekarza; bada się ciśnienie krwi i mocz, oraz poddaje się kandydata zwykłemu badaniu fizycznemu. Robotników z lekkimi niedomaganiem nie dopuszcza się do bardziej niebezpiecznej pracy, oraz nie przyjmuje się ludzi poniżej 18 i powyżej 48 lat. Taka klasyfikacja pozwala także lekarzowi przenieść z łatwością robotnika z jednego oddziału do drugiego, powierzając mu wzamian niebezpieczną pracę — bezpieczną.

Należy pamiętać, że się często powierza oddziałowi mechanicznemu najniebezpieczniejszą pracę, jak np. czyszczenie i reperowanie aparatów i zbiorników, i że robotnicy tego oddziału zazwyczaj mają się mniej na baczności względem związków niebezpiecznych, od robotników „ruchu chemicznego“, ponieważ nie są tak obeznani z charakterem związków, z którymi się stykają.

Widzimy tedy, że większość produktów przejściowych i pomocniczych działa, pod względem fizjologicznym, na organizm ludzki ujemnie, dlatego też obecnie, gdy w Polsce przemysł chemiczny się tak intensywnie rozwija, należałoby dążyć do tego, aby:

- 1) wytwórnie barwników oraz produktów przejściowych zaopatrzyć wszystkie swe pomieszczenia robocze i aparaty w doskonałą wentylację oraz przyrządy, umożliwiające unikanie bezpośredniego stykania się robotnika z niebezpiecznymi dla zdrowia jego produktami,

- 2) kierownictwo tych wytwórni wymagało od robotników ścisłego przestrzegania porządku i czystości w pomieszczeniu roboczym oraz przepisów, dotyczących ich ubioru, sposobu pracy i odżywiania się podczas dnia roboczego, a mających na celu zapobieganie zatruciom zawodowym i

- 3) administracja tych wytwórni otoczyła swój personel robotniczy stałą opieką lekarską.

Jeżeli w Niemczech, pomimo takiego szalonego rozmachu w przemyśle chemicznym, zdarza się stosunkowo mało wypadków zatruc zawodowych, należy to bezwzględnie przypisać i temu, że się tam praca odbywa według ścisłych przepisów, opracowanych przez specjalne związki zawodowe przemysłu chemicznego („Die Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie“), a mających na celu nie tylko racjonalną pod względem jakości i wydajności fabrykację, ale też wykonywanie pracy w możliwie higienicznych warunkach.

Jeżeli w pracy niniejszej zdołałem dostatecznie jaskrawie przedstawić niebezpieczeństwo, grożące robotnikom przy nieporządnej i niedbałej pracy w wytwórniach barwników i produktów przejściowych, to cel takowej został przeze mnie osiągnięty.

Pożądaniem byłoby, aby Inspektorjat Fabryczny wziął jaknajrychlej takie wytwórnie pod swą opiekę, a odnośne instancje opracowały na wzór niemieckich „Unfallverhütungsvorschriften“ specjalne przepisy, normujące sposób pracy w przemyśle chemicznym, gdyż obawiam się, że w przeciwnym razie, przy obecnym szybkim tempie rozwoju przemysłu chemicznego, będziemy mieli wkrótce do zanotowania cały szereg wypadków zatruc zawodowych.

Literatura.

- Adamson, G.: J. Ind. Eng. Chem., 8, 1058. (1916).
 Apfelbach, G. L.: Bulletin of Department of Factory Inspection of Illinois, 1913, p. 55.
 Archangielskij: Arch. exp. Path. Pharmacol. 46 347. (1901).

- Auer: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 1918.
 Bachfeld: Vierteljahresschr. ger. Med. **15**, 396 (1908),
 Blaschko: Deut. med. Wochschr. **2**, 2406 (1913).
 Brat: Deut. med. Wochschr. **19**, 20, (1901).
 Correspondenzblatt für Schweizer Aerzte 1897, str. 161.
 Criegern: Lehrbuch der Intoxikationen, 1891, str. 163.
 Curschmann, F.: Deut. Vierteljahresschr. öff. Gesundheitspflege. **43**, 225 (1911).
 Dambloff: Beiträge zur Kenntniss d. giftigen Wirkung nitrierter Benzole, Toluole etc...
 Inaugurations-Dissertation, Würzburg, 1908.
 Dragendorf: Lehrbuch der Intoxikationen, Stuttgart, 1911, str. 782.
 Fränkel, S.: Die Arzneimittel-Synthese auf Grundlage der Beziehung zwischen chemischem
 Aufbau und Wirkung, Berlin, 1912.
 Friedländer: Neurol. Centr. **19**, 155, 294. (1900).
 Cerbis: Münch. med. Wochschr. **41**, 879, (1913).
 Gibbs und Hare: Lehrbuch der Intoxikationen, Stuttgart, 1911.
 Grandhomme: Vierteljahresschr. ger. Med. **32**, 120 i 280, (1880).
 Hall and Cooper: J. Am. Med. Assoc. **45**, 396, (1905).
 Hamilton, A.: Industrial poisoning, 1921.
 Hamilton, Arthur S. and Nixon, C. E.: J. Am. Med. Assoc. **70**, 2004, (1918).
 Harnack: Lehrbuch der Intoxikationen, Stuttgart, 1911, str. 787.
 Harrington, T. F.: Boston Med. Surg. J. **174**, 203, (1917).
 Hübner: Zentr. Gewerbehyg. **2**, 409, (1914).
 Hirszowski A.: Jak racjonalnie uruchomić nową gałąź przemysłu chemicznego, 1921.
 Hirszowski A.: Gazy trujące i ich fabrykacja, 1923.
 Hirszowski A.: O aparaturze chemicznej i jej materiałach konstrukcyjnych, Przemysł
 Chem. **7**, 159, (1923).
 Hirszowski A.: Aparatura do wytwarzania produktów przejściowych, Przegląd Tech-
 niczny. 1926.
 Hirszowski A.: Fabrykacja fosgeny i jego zastosowanie, 1926, 1928.
 Hirszowski A.: Kwas H i jego fabrykacja, Roczniki Chem. 1927.
 Hudson, W. G.: Medical Rec. **91**, 89, (1917).
 Iwanoff: Arch. Hyg. **23**, 397, (1911).
 Jaffe: Lehrbuch der Intoxikationen, Stuttgart, 1911, str. 804.
 v. Jaksch, R.: Klin. Diagnostik innerer Krankheiten, Berlin, 1907.
 v. Jaksch, R.: Die Vergiftungen, Wien, 1912, str. 325.
 Knowles, F. C.: Medical Rec. 217. (1916).
 Kobert: Lehrbuch der Intoxikationen, Stuttgart, 1911.
 Koelsch: Münch. med. Wochschr. **6**, 24, (1918).
 Lehmann, K. B.: Arch. Hyg. **75**, 1, (1912).
 Lewin: Münch. med. Wochschr. **54**, 2377, (1906).
 Leymann: Vierteljahresschr. ger. Med. 314, (1902).
 Lipschitz, W.: Die aromatischen Nitro- und Aminokörper als Blutgifte, Zentralblatt für
 Gewerbehygiene, Januar 1927.
 Loeb: Arch. exp. Path. Pharmakol. **44**, 114, (1912).
 Malden: J. Hyg. **7**, 672, (1907).
 Massachusetts State Board of Labor and Industries, Industrial Bulletin Nr. II. Boston. 1917.
 Mohr: Deut. med. Wochschr. **28**, 73, (1902).
 Neubauer: Analyse des Harns, Hupperts's Lehrbuch, Wiesbaden, 1913, B. 2., 1479.
 Olson, G. M.: J. Am. Med. Assoc. **64**, 864, (1916).
 Perkins, R. G.: U. S. Public Health Reports, 1919, V, 344, str. 2335.
 Posner und Liebreich: Lehrbuch der Intoxikationen, Stuttgart, 1911, str. 790.
 Price-Jones and Boycott: Guy's Hosp. Repts. **63**, 309, (1900).
 Prosser White: In Oliver's Dangerous Trades, London, 1902, str. 475.
 Rambousek, J.: Industrial Poisoning, London, 1913.
 Robinson: J. Am. Med. Assoc. **70**, 148, (1918).
 Roehl: Über acute und chronische Intoxikationen durch Nitrikörper der Benzolreihe, In-
 augurations Dissertation, Rostock, 1890.
 Selling, L.: Johns Hopkins Hosp. **21**, 33, (1910).
 Silix: Berl. klin. Wochschr. 1101, (1900).
 Stadelmann: J. Hyg. **7**, 672, (1907).
 Starck, M.: Therap. Monatsh. **6**, 376, (1892).
 Sturm: Deut. Vierteljahresschr. öff. Gesundheitspflege, **43**, 225, (1911).

Treitenfeld: Lehrbuch der Intoxikationen, Stuttgart, 1911, str. 790.

Weber: Arch. exp. Path. Pharmacol. 47, 113, (1922).

Whithe and Hay: Loncet, 1901, II, 582.

Zieger: Inaugurations Dissertation, Würzburg, 1913.

Łódź, w maju 1928 r. „Wytwórnia barwników“ przy „Zjednoczonych Zakładach Przemysłowych K. Scheiblera i L. Grohmana“.

OBCHÓD KU CZCI IGNACEGO ŁUKASIEWICZA.

W 75-lecie światła naftowego odbył się w Krośnie 29 i 30 października b. r. obchód ku czci Ignacego Łukasiewicza, twórcy naszego przemysłu naftowego, który już w roku 1853 zbudował pierwszą rafinerję nafty w Krośnie, odkrywcy metody odbenzynowania ropy naftowej przez destylację i oczyszczania nafty świetlnej przez rafinację kwasem siarkowym, a zarazem wynalazcy pierwszej lampy naftowej¹⁾.

Po ukończeniu obradującego równocześnie zjazdu naftowego, odbył się uroczysty pochód z iluminacją miasta a w dniu następnym poświęcono na placu przed gmachem Rady Powiatowej kamień węgielny pod pomnik Łukasiewicza, przyczem przemawiali: Prezes Towarzystwa Inżynierów Naftowych Profesor Bielski oraz Burmistrz Krosna poseł Krukierek. Akt erekcyjny wmurowany w kamień węgielny brzmi:

„Dnia 30 września 1928 roku w dziesiątym roku Niepodległości Polski, kiedy był Prezydentem Najjaśniejszej Rzeczypospolitej Polskiej Ignacy Mościcki, Prezesem Rady Ministrów Doktor Kazimierz Bartel, Ministrem Spraw Wojskowych Pierwszy Marszałek Polski, Józef Piłsudski, Wielki duchowy Wódz Narodu, Ministrem Spraw Wewnętrznych Generał Sławoj-Składkowski, Ministrem Przemysłu i Handlu Inżynier Eugenjusz Kwiatkowski, Wojewoda Lwowski Wojciech hrabia Gołuchowski, Starostą Krośnieńskim Emil Rappe, Burmistrzem Jędrzej Krukierek, poseł na sejm, zaś pieczę dusz dzierżył Ks. Michał Nowakowski, postawiono kamień węgielny pod pomnik Ignacego Łady Łukasiewicza, Twórcy polskiego przemysłu naftowego, szlachetnego jałmużnika, wzorowego obywatela, wynalazcy destylacji ropy i konstruktora lampy naftowej, który szlachetność uczuć połączył z potęgą wiedzy. Pomnik ten stanie ufundowany z datków tych, którzy w ślad za wielkim Pionierem wierzą przebogate skarby wnętrza polskiej ziemi, oraz ofiar wdzięcznych obywateli w dowód uznania szlachetnej inicjatywy i cnoty obywatelskiej Ignacego Łukasiewicza dla dobra Kraju i sławy Polskiego imienia“. Złożyli swe podpisy: Reprezentant Rządu Wojciech Hrabia Gołuchowski, delegat Ministra Przemysłu i Handlu, naczelnik Friedberg, podpułkownik Boczkowski w imieniu Ministra Spraw Wojskowych, Dr. Zenon Martynowicz jako delegat Chemicznego Instytutu Badawczego, Dr. Kazimierz Kling imieniem Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Władysław Długosz prezes Krajowego Towarzystwa Naftowego, Profesor Fabiański za Politechnikę Lwowską, Dr. Stefan Bartoszewicz WPrezes Związku Polskich Rafinerów naftowych, Inż. Wiktor Hłasko imieniem Syndykatu Naftowego w Polsce, Jędrzej Krukierek burmistrz Krosna, Ks. Michał Nowakowski proboszcz, Prof. inż. Zygmunt Bielski im. Akademii górniczej w Krakowie, inż. Ludwik Stocker, Prezes Izby Pracodawców Ks. Antoni Typnowicz,

¹⁾ Wykonał tę lampę blacharz Bratkowski.

Mg. Karol Szymonowicz, Mg. Stanisław Jeziński im. Tow. Apt. Lwów, red. Fr. Herod, im. P. P. T. F.

Po ukończeniu tej uroczystości odbyła się w sali „Sokoła“ uroczysta akademja wypełniona referatem Dr. St. Bartoszewicza i przemówieniami hołdowniczymi delegatów.

Wreszcie po południu złożono wieńce na grobie Łukasiewicza w niedalekim Zręczynie, z udziałem delegacji włościan okolicznych.

DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

7. PRZEMYSŁ ELEKTROCHEMICZNY.

W. DOMINIK.

Sprawozdanie z postępów prac w dziedzinie przemysłu elektrochemicznego i elektrometalurgicznego za rok 1926.

Przystępując do pierwszego sprawozdania z tej dziedziny, uwzględniłem rok 1926 jako główny rok sprawozdawczy, pozwalając sobie jednak na pewne odchylenia, jeżeli chodzi o tematy poruszane w prasie polskiej. Również starałem się o pewne oświetlenie zagadnień i zmian, występujących w dziedzinie przemysłu elektrochemicznego.

Przemysł elektrochemiczny i elektrometalurgiczny wykazuje w wielu państwach jak poprzednio tak i w roku sprawozdawczym wysoki stopień rozwoju. Zakres działania tego przemysłu obejmuje coraz to inne dziedziny, jakkolwiek z drugiej strony trzeba stwierdzić, że pewne działy tego przemysłu spotykają silną konkurencję, przed którą niejednokrotnie zmuszone są wycofywać się z pola walki.

Do najważniejszych zdobyczy przemysłu elektrochemicznego z ostatnich czasów można zaliczyć chromowanie elektrolityczne metali, otrzymywanie kwasu fosforowego z fosforytów i rozszczepianie wodoru gazowego (cząsteczki H_2) na wolne atomy dla celów spawania metali.

Z przemysłów elektrochemicznych znajdujących się w ciężkiej walce z innymi i wycofujących się jakkolwiek wolno z pola walki wymienić należy przede wszystkim przemysł węgla wapnia i cyanamidu, wiązanie azotu w łuku elektrycznym, wreszcie do pewnego stopnia elektrolityczną produkcję wodorotlenku sodowego. Są to te dziedziny, które zapoczątkowały wogóle przemysł elektrochemiczny.

Energja elektryczna. Ogólnie można stwierdzić, że motywem do wypiekania procesów czysto chemicznych, lub raczej termochemicznych, a czasem mechanochemicznych przez elektrochemiczne jest albo możliwość poprawienia tą drogą produkowanego materiału albo większa dogodność operacji lub wreszcie taniosc produkcji¹⁾. Nie można jednak pominąć tak ważnego czynnika, jakim jest koszt instalacji przedsiębiorstwa i związana z tem amortyzacja i oprocentowanie kapitału, co zwłaszcza w krajach o wysokiej stopie procentowej, jak u nas, może odgrywać przy wyborze metody decydującą rolę. Niewątpliwie ważnym czynnikiem, warunkującym możliwość rozwoju przemysłu elektrochemicznego, jest łatwość uzyskania taniej energii elektrycznej. Łatwe do ujęcia siły wodne konkurują w tej dziedzinie zwycięsko z tanim węglem. Norwegja, Kanada, kraje alpejskie i apenińskie wykazują

¹⁾ A. Glynne Lobley. Electrochemical and electrometallurgical industries. Soc. Chem. Ind. Repts Progress Applied Chem. 11. 281. (1926).

szczególnie dogodnie warunki dla eksploatacji sił wodnych i dlatego w tych krajach przemysł elektrochemiczny rozwinął się szczególnie wysoko. W Polsce wyzyskanie sił wodnych przedstawia większe trudności jednak według prof. P o m i a n o w s k i e g o ¹⁾ koszt produkcji 1 KWG dla kilku zakładów mieściłby się w granicach od 0,0178 do 0,035 franków złotych (t. j. 3—6 groszy).

Mimo naogół gorszych warunków eksploatacji sił wodnych w Polsce, kwestja regulacji rzek karpackich i stworzenia na nich zbiorników przeciwpowodziowych jest palącą koniecznością państwową tak ze względu na produkcję rolą gęsto zaludnionego terenu podkarpackiego jak i ze względu na żeglugę na Wiśle ²⁾. Jeżeli zaś sprawa wodna w Polsce będzie traktowana z tego punktu widzenia, to jej rozwiązanie dostarczyć może dodatkowo już przy minimalnych tylko wkładach taniej energii elektrycznej w ilości przynajmniej kilkuset tysięcy kilowatów, co może decydująco wpłynąć na rozwój przemysłu elektrochemicznego u nas. Czy jednak ze względu na ten tak szczególny charakter tego zagadnienia w Polsce można jego rozwiązanie wtłoczyć w ramy prywatnego monopolu elektryfikacyjnego, zwłaszcza jeżeli ten byłby oddany firmie nie krajowej, — nad tem miarodajne czynniki powinny się oczywiście poważnie zastanowić.

Otrzymywanie energii elektrycznej z energii zawartej w węglu poczyniło w ostatnich czasach znaczne postępy — polegające na ekonomizacji produkcji energii mechanicznej przez użycie pary o wysokiem ciśnieniu, przez wielokrotne przegrzewanie pary, przez wprowadzenie spichrzów cieplnych R u t h'a i wreszcie przez użytkowanie pary wylotowej do celów podgrzewania. Przy wprowadzeniu wysokiego ciśnienia i powtórnego przegrzewania można obecnie w turbogeneratorach osiągnąć w najlepszym razie zużycie 3000 Kal/KWG czyli 0,4 kg węgla na 1 KWG ³⁾.

Mimo względnej łatwości transportowania energii elektrycznej, często korzystniej jest energję tę na miejscu użytkować dla produkcji elektrochemicznej i transportować gotowy produkt. W. H. Davis ⁴⁾ oblicza, że transport ferromanganu na 8000 mil z Norwegji kosztuje tyleż samo co przeniesienie równoważnej ilości energii elektrycznej na odległość 100 mil. Łatwy stąd wniosek, że w razie gdy energja elektryczna jest w obfitości i po niskiej cenie w miejscu obfitującym równocześnie w surowce potrzebne dla przemysłu elektrochemicznego, wtedy istnieją w danem miejscu wszelkie warunki dla stworzenia przemysłu o charakterze eksportowym.

Procesy elektrotermiczne. Dawny przemysł węgla wapnia odgrywa nadal wybitną rolę w zużyciu energii elektrycznej. Im większa pojemność pieca tem większa jego wydajność tak, że, o ile piec 500-kilowattowy zużywa na tonnę karbidu 4500 KWG, piece na kilka tysięcy kilowatów mogą pracować nawet o 20% ekonomiczniej.

Na podstawie prac P. Bergeona o czynnikach warunkujących reaktancję ⁵⁾ P. Miguet zaprojektował piec o jednej tylko ruchomej elektrodzie, przez którą przechodzi prąd o natężeniu przeszło 100000 amp. Od wprowadzenia elektrody Söderberga, która zachęciła do zmniejszania liczby elektrod, jest to maksimum, jakie w tej dziedzinie zdołano osiągnąć. Odnośne szczegółoly zawierają publikacje P. Bergeon'a ⁶⁾, P. Miguet'a ⁷⁾ i L. Guillet'a ⁸⁾. Piec przedstawia wiele

¹⁾ Pomianowski. Czasopismo techniczne 44, 14 (1926).

²⁾ Pomianowski. l. c.

³⁾ O. H. Hartmann. Hochdruckdampf 181. Wydawnictwo V. D. 1

⁴⁾ Ind. Eng. Chem. 18, 1058 (1926).

⁵⁾ Ind. four elec. 35, 20, 115 (1926).

⁶⁾ Ibid. 33.

⁷⁾ Ibid. 209.

⁸⁾ Génie civile 88, 381 (1926).

nowych pomysłów. Osłona pieca jest sporządzona z żelazo-betonu i obłożona ołowiem dla zabezpieczenia od przenikania powietrza do wnętrza. Doprowadzenie energii odpowiada postulatom Bergeon'a, przewodniki doprowadzające i odprowadzające o ile możliwości równoległe są blisko siebie umieszczone.

Spółczynnik mocy przy obciążeniu 100000 amp. przy 50 woltach i 50 perjodach wynosi 0,953. Piec przy produkcji karbidu idzie przy woltażu 54—57 biorąc 129000 amp. Zużycie energii wynosi 3250 KWG na tonnę karbidu, dającego 285 l acetylenu z kilograma.

Z ulepszeń, dotyczących elektrod do pieców karbidowych lub żelazokrzemowych opisuje C. Becker¹⁾ elektrodę węglową, składającą się z twardego ośrodka, połączonego zwyczajnym sposobem a ujętego w cienką metalową osłonę, otoczoną następnie pastą z tłuczonego węgla, trzymaną w cylindrycznej siatce. Elektroda ta przeznaczona przedewszystkiem do pracy przy wysokim napięciu trwa podobno o 20% dłużej niż zwyczajna.

O sposobach fabrykacji elektrod węglowych pisał w Przemśle Chemicznym ś. p. inż. E. Załeski²⁾. W tej samej sprawie zabierał również głos Dr. W. Amann³⁾.

Przy toczącej się w przemyśle azotowym walce między cyjanamidem a syntetycznym amonjakiem, która to walka doprowadziła do tego, że tylko zamortyzowane fabryki cyjanamidu mogą utrzymać się w konkurencji, wszelkie tego rodzaju ulepszenia przedłużają byt tych ostatnich. Pewne postępy w ciągu ostatnich lat osiągnięte w tej dziedzinie na terenie polskim głównie dzięki pracy prof. I. Mościckiego wyrażają się w niektórych patentach polskich np. P. pol. 1555⁴⁾ i inne.

Wskutek trudności w przemyśle karbidowym niektóre fabryki przerzuciły się na produkcję żelazokrzemu. O wyrobie żelazokrzemu pisał u nas E. Załeski⁵⁾.

W lepszej sytuacji od karbidowego znajduje się przemysł stali specjalnych, posługujący się ze szczególnem powodzeniem energią elektryczną. R. S. Kerns⁶⁾ podaje zależność kosztów na tonnę od ilości spustów, dokonanych w ciągu dnia. Doradza on wybór jak najmniejszego wymiaru pieca i pracę przy wysokim obciążeniu. G. Mars⁷⁾ wskazuje na korzyści pieca elektrycznego przy produkcji stali zwracając uwagę na możliwość usuwania siarki zapomocą węgla wapnia, co jest możliwe tylko przy wysokiej temperaturze pieca elektrycznego.

A. Müller-Hauff⁸⁾ omawia wpływ wykładki pieca elektrycznego na jakość produktu. Doradza raczej wykładkę kwaśną w piecu elektrycznym niż zasadową. Wykładka kwaśna jest trwalsza, przez co koszty utrzymania wypadają niżej, zaś produkt otrzymuje się nawet mimo zwiększonej do 0,065% zawartości fosforu nie gorszy.

Z pieców elektrycznych, używanych w Niemczech⁹⁾ do wyrobu stali, najważniejsze typy są: Siemens-Halske, stosujący wysoki woltaż (do 200 woltów), wykazujący zużycie energii 800 KWG na tonnę, oraz Fiat przerabiający 9 ładunków na dobę przy koszcie 700—800 KWG na tonnę. Z innych typów cytowane sprawozdanie wymienia piec firmy Humboldt, oraz piec indukcyjny systemu Röchling-Rodenhauser.

¹⁾ Stahl u. Eisen, 46, 44 (1926).

²⁾ Przemysł Chem. 8, 23 (1924).

³⁾ Przemysł Chem. 8, 129 (1924).

⁴⁾ Zgłoszony na rzecz Chem. Inst. Badawczego.

⁵⁾ Przemysł Chem. 9, 116 (1925).

⁶⁾ Blast Furnace Steel Plant 14, 133 (1926).

⁷⁾ Fuels and Furnaces 4, 556 (1926).

⁸⁾ Stahl u. Eisen 46, 213, 289 (1926). I. du Four Elec., 35, 214 (1926).

⁹⁾ Ind. four élec. 35, 134 (1926).

Piece elektryczne stosuje się w ostatnich czasach coraz częściej zamiast kupolków przy sporządzaniu odlewów. Typ Edmore, opisany przez E. T. Moore'a¹⁾ nadaje się tak do stali jak i żelaza lanego. Szczegółowy opis sporządzania odlewów z szarego surowca przy pomocy pieca elektrycznego podaje E. Richards²⁾. Jako szczególne zalety wymienia niezależność od dostawy koksu, możliwość uzyskania drobniej-ziarnistej struktury, stosowalność surowca w drobnych okrucach i możliwość dostatecznego przegrzewania, konieczną przy niektórych odlewach.

Piece elektryczne do topienia innych metali poza żelazem omawiają H. Etchells³⁾, A. Levascur⁴⁾, M. Tama⁵⁾ i T. Metzler⁶⁾. D. St. P. Dû Bose podaje rezultaty osiągnięte w instalacji posiadającej piec pół tonowych indukcyjnych o małej częstotliwości pieców systemu Ajax-Wyatt⁷⁾. Na jedną tonę mosiądzu zużywa się na stopienie średnio 220 KWG. Straty cynku wynoszą mniej niż 0,5% a wykładka wytrzymuje aż do 4000 stopów.

Coraz większe zainteresowanie przejawia się dla pieców indukcyjnych o wysokiej częstotliwości. Zasadę takich pieców i ich cechy podaje F. Wever⁸⁾, zaś zastosowanie ich do wyrobu stali szlachetnych opisują F. Körber, F. Wever i H. Neuhauss⁹⁾. Autorzy porównują rozmieszczenie prądu w ogrzewanym materiale w porównaniu z piecem o niskiej częstotliwości, oraz podają rezultaty rafinowania przy użyciu wykładki kwaśnej jak też i zasadowej. E. F. Northrup¹⁰⁾ omawia ogrzewanie indukcyjne bez żelaza. Potrzebną częstotliwość można obliczyć dla poszczególnych wypadków z równania $N > 25 \cdot 10^{1/2} / q D^2$, gdzie N oznacza częstotliwość, q oporność w ohmach na cm^2 , zaś D średnicę cylindra. Wydajność ma być podobna jak w piecach o małej częstotliwości z rdzeniem żelaznym. Rozważania teoretyczne nad wydajnością pieców o wysokiej częstotliwości ogłosił G. Ribaud¹¹⁾.

Dla celów ogrzewania wzrasta bardzo zastosowanie pieców oporowych, których w samych Stanach Zjednoczonych było w użyciu z początkiem roku 1926 na łączne obciążenie 350.000 KWG.

Opory bywają najczęściej metaliczne (nikiel-chrom), a wtedy używane bywają do temperatur nie przewyższających 1000° C. Dla wyższych temperatur używa się opory karborundowe. I. H. Crossley¹²⁾ zajmuje się postępowaniem w ogrzewaniu elektrycznym do niskich temperatur przedewszystkiem w zastosowaniu do pieców piekarskich. I. S. Wishoski¹³⁾ opisuje wielkie elektryczne piece obrotowe do nawęglania, postawione w Detroit, podnosząc ich korzystne działanie. Cały szereg autorów jak I. H. Faulker¹⁴⁾, W. S. Scott¹⁵⁾ i inni wykazują, że ogrzewanie elektryczne jest w wielu wypadkach pod względem całkowitych kosztów najtańsze, nawet gdy wkłady

¹⁾ Electric I. 23, 279 (1926).

²⁾ Stahl u. Eisen 46, 240 (1926).

³⁾ Bass World 22, 161 (1926).

⁴⁾ Ind. four elec. 35, 241 (1925).

⁵⁾ Z. Metallk. 18, 7 (1926).

⁶⁾ Z. Ver. deut. Ing. 70, 349 (1926).

⁷⁾ Elec. World. 87, 505 (1926).

⁸⁾ Stahl u. Eisen 46, 533 (1926).

⁹⁾ Ibid. 1611.

¹⁰⁾ J. Franklin Inst 201, 221 (1926).

¹¹⁾ J. Phys. Radium 7, 250 (1926).

¹²⁾ Electrician 96, 386 (1926).

¹³⁾ Fuels Furnaces. 4, 683 (1926).

¹⁴⁾ Elec. World. 88, 436 (1926).

¹⁵⁾ Ind. Eng. 84, 272 (1926).

początkowe i koszty energii są wyższe. T. Stassinet¹⁾ porównywa nowe modele pieców elektrycznych Heraeusa do temperowania ze starymi. A. N. Otis²⁾ opisuje elektryczne metody temperowania szkła. W. S. Scott³⁾ i C. H. Carpenter⁴⁾ opisują zastosowanie ogrzewanych elektrycznie kąpielii ołowianych do lokalnego nagrzewania ostrzy toporów.

Interesującym jest problem ogrzewania elektrycznego przy odzyskiwaniu ciepła w przeciwnym kierunku. Zasada ta da się przeprowadzić oczywiście tylko wtedy, kiedy proces pozwala na powolne chłodzenie. Wtedy jednak przez zużytkowanie ciepła materiału chłodzonego do podgrzania świeżego ładunku, ekonomiczność procesu ogromnie się zwiększa. Przykład takiego wyzyskania ciepła jest przy opisie⁵⁾ nowego pieca dla normalizowania sprężeli.

Piec ten jest prawie 7,5 m długi, 1,5 m szeroki i 0,3 m wysoki wewnątrz. Posiada on cztery transportery, wędrujące co drugi w przeciwnym kierunku. Czas przejścia wynosi $3\frac{1}{4}$ godziny, przyczem ma się odzyskiwać 40—50% ciepła. Środkowa część jest utrzymywana zapomocą wymiennialnych oporników w temperaturze 850° C. Piec zużywa 170 KWG i przerabia na godzinę 1150 kg materiału.

Szybkość ogrzewania i chłodzenia w zależności od rozmieszczenia i stałości temperatury omawia N. R. Stansel⁶⁾. Ciepło nagromadzone w ścianach pieca ułatwia szybkie ogrzewanie materiału z początku. Szybkie dogrzewanie końcowe jest możliwe tylko wtedy, gdy odpowiednia przestrzeń pieca ma temperaturę wyższą od tej, jaką ma osiągnąć ładunek pieca. Zrealizowanie tych warunków naraża jednak ładunek na możliwość przegrzania.

C. W. Ipsen⁷⁾ podaje metody obliczania potrzebnej energii i wydajności różnych typów pieców oporowych. Również obliczaniem oporów grzejących zajmują się A. D. Keene i G. E. Luke⁸⁾. Autorowie ci omawiają prawa promieniowania i przewodzenia ciepła i zwracają uwagę na to, że przy 1000° C około 90% ciepła oddają ciała przez promieniowanie zgodnie z zależnością promieniowania od czwartej potęgi temperatury. Zaznaczają oni również, że górna granica temperatury dla oporów chromowo-niklowych jest uwarunkowana przede wszystkim plastycznością tych oporów w tych warunkach a nie innymi ich własnościami.

Na wzmiankę zasługuje też tunelowy piec elektryczno-oporowy dla wypalania porcelany, jaki opisuje F. A. I. Fitz-Gerald⁹⁾. Materiał podgrzewa się zapomocą oporów metalicznych i następnie wprowadza w obręb najwyższej temperatury, uzyskanej przy pomocy oporów i płytek grafitowych. Komora piecowa jest zbudowana z karborundum. Piec jest długi na 20 m. W miejscu najgorętszym, dłużym na 6 m doprowadza się 60 KW, osiągając temperaturę ponad 1500° C.

Z małych pieców elektrycznych, przeznaczonych dla celów laboratoryjnych nową konstrukcją pieca opisują I. Mitchell i W. B. Mitchell¹⁰⁾. Piec ten może dawać temperatury do 1600° C. Jako opór zastosowany jest drut molibdenowy, tańszy i bardziej ciągliwy od wolframu. Dla zapobieżenia utlenianiu zamiast stosowanej dawniej przy piecach molibdenowych ewakuacji wyzyskuje się

¹⁾ Stahl u. Eisen 46, 1537 (1926).

²⁾ J. Am. Ceram. Soc. 9, 270 (1926).

³⁾ Electric J. 23, 548 (1926).

⁴⁾ Amer. Machinist 65, 481 (1926).

⁵⁾ Iron Age 117, 401 (1926).

⁶⁾ Fuels Furnaces 4, 215, 347 (1926).

⁷⁾ Forging, Stamping, Heat-treating 12, 95 (1926).

⁸⁾ J. Am. Inst. Elec. Eng. 45, 123 (1926).

⁹⁾ J. Am. Ceram. Soc. 9, 766 (1926).

¹⁰⁾ Trans. Ceram. Soc. 25, 39 (1926).

atmosferę wodorowo-azotową, łatwo odnawialną przy pomocy produktów rozkładu gazowego amonjaku. Opór nawinięty jest na rdzeniu z alundum.

Jak zaznaczono na początku, jedną z najważniejszych nowości elektrotermicznych jest elektrotermiczna produkcja kwasu fosforowego, opisana zresztą wyczerpująco w Przemysle Chemicznym przez W. Bobrownickiego¹⁾, Proces ten polega na redukcji P_2O_5 , powstającego w piecu elektrycznym w stopie mieszaniny fosforytu, krzemionki i koksu. Wydzielające się pary fosforu wyosabia się przez skroplenie a następnie fosfor rozkłada się zapomocą pary wodnej na H_3PO_4 z równoczesnym wydzieleniem wodoru lub spala się na tlenek. Metoda analogiczna, lecz bez użycia środka redukcyjnego była zresztą opisana już znacznie dawniej w patentach amerykańskich Ross'a, Carothers'a i Merz'a²⁾ jak również Waggaman'a³⁾ i innych, jednak na wielką skalę zużytkowana została z pewnymi zmianami dopiero niedawno przez I. G. Farbenindustrie A. G. w Niemczech. Ma ona doniosłe znaczenie z tego powodu, że pozwala otrzymać kwas fosforowy bez użycia innego mocnego kwasu nieorganicznego, a tylko przy pomocy krzemionki a więc najpospolitszego i najtańszego na ziemi bezwodnika kwasowego.

Z rozmaitych zastosowań ogrzewania elektrycznego do procesów chemicznych nie można również pominąć kilku metod elektrotermicznych z ostatnich lat. T. R. Haglund⁴⁾ opisuje otrzymywanie tlenku glinu z boksytu w piecu elektrycznym. Boksyt miesza się z węglem i jakimś siarczkiem mineralnym i ogrzewa w piecu elektrycznym, pracującym w sposób ciągły. Tworzy się stop siarczku i tlenku glinu, łatwo płynny i dający się łatwo oddzielić od metalicznego stopu, powstałego z redukcji zanieczyszczeń (żelaza, krzemu i t. d.). Szlakę rozdrobnioną traktuje się wodą, rozkładając przytem siarczek glinu z wydzieleniem siarkowodoru. Pozostaje produkt podobno tak czysty, jak otrzymany zapomocą chemicznych metod.

Nowem zastosowaniem jest również elektryczne topienie bazaltu⁵⁾, który znajduje zastosowanie jako izolator i jako materiał budowlany.

W Norwegii rozwinęła się elektrotermiczna produkcja cynku dzięki szczególnie taniej energii elektrycznej. Gdzieindziej rozwija się elektrolityczne wydzielanie cynku. O możliwości elektrolitycznego otrzymywania cynku z amonjalkalnych roztworów napisał niedawno ciekawą pracę L. Wasilewski⁶⁾. Porównanie metody elektrotermicznej i elektrolitycznej wydobywania cynku przeprowadził M. A. Sanson⁷⁾ na podstawie trzech publikacji norweskich: R. Lepsoe⁸⁾, O. Ravnera⁹⁾ i B. Raedera¹⁰⁾. Elektrochemiczny proces zużywa więcej energii na tonnę wyprodukowanego cynku, lecz wymaga tańszych instalacji i można go stosować do rud gorszego gatunku.

Spawanie elektryczne natrafiało na duże trudności z jednej strony niekorzystny jest wpływ zaabsorbowanego azotu na wytrzymałość spojenia, z drugiej strony miejscowa wysoka temperatura powoduje osłabienie sfery między spojeniem a spojeniami częściami. Dla usunięcia wpływu azotu zaproponował

¹⁾ Przemysł Chem. **11**, 585 (1927).

²⁾ P. am. 1283398 (1918), 1284200 (1918), 1329273 (1920).

³⁾ P. am. 1241971 (1917), 1282994 (1918), 1334474 (1920), 1387817 (1921).

⁴⁾ Ind. Eng. Chem. **18**, 67 (1926).

⁵⁾ Ind. four élec. **35**, 104 (1926).

⁶⁾ Przemysł Chem. **9**, 171 (1925).

⁷⁾ Rev. Mét. **23**, 126 (1926).

⁸⁾ Tidsk. Kemi Bergv. **1**, 12 (1925).

⁹⁾ Ibid. 61.

¹⁰⁾ Ibid. 125.

P. Aleksander¹⁾ odmuchiwanie elektrody ręcznej (drugą elektrodę stanowi sam obiekt spawany) naokoło strumieniem wodoru. W ten sposób dostęp tlenu i azotu do miejsca spawania jest uniemożliwiony. Prawdopodobnie skutek nieobecności inkrustów tlenkowych nałożony metal ma wytrzymałość na rozrywanie o 40% większą, niż gdy się stosuje zwyczajne spawanie w łuku. Okazało się również, że mieszanina azotu i wodoru otrzymana przez rozkład amonjaku działa podobnie jak wodór, a jest około trzy razy tańsza. Szczególnie interesujący sposób spawania został podany przez R. A. Weinmana i I. Langmuira²⁾ na podstawie doświadczeń I. Langmuira. Straty ciepła rozżarzonych drucików wolframowych w atmosferze wodoru wzrastają w temperaturach powyżej 1400° C znacznie szybciej niż można przewidywać na podstawie praw przenoszenia ciepła. Langmuir³⁾ wykazał, że pozostaje to w związku z dysocjacją wodoru na atomy, który to proces jest silnie endotermiczny. Odwrotnie, łączenie się atomów wodoru na cząsteczki jest procesem silnie egzotermicznym, a jego zużytkowanie opracował właśnie Langmuir. Stwierdził on, że wolfram katalizuje te reakcje. Druciki wolframowe rozgrzewają się silnie od ciepła reakcji $2H = H_2 + 84000$ kaloryj.

Można obliczyć, że wodór atomowy o ciśnieniu 0,16 mm słupa rtęci (0,00021 atm.) posiadający początkową temperaturę 500° C może utrzymać drucik wolframowy przy temperaturze 2200° C. Jeżeli przepędzać wodór przez łuk między elektrodami wolframowymi, otrzymuje się znacznie większe stężenie jednoatomowego wodoru tak, że molibden umieszczony w odległości 1—2 cm od łuku ulega stopieniu. W ten sposób można topić metale bez narażania do na zanieczyszczenie.

Aparat Weinmanna i Langmuira ich spawania składa się z pary dających się regulować elektrod wolframowych do wytwarzania łuku i rurki do której wprowadza się wodór. Strumień wodoru przepływa przez łuk i trafia miejsce spawania, gdzie następuje połączenie atomów na cząsteczki z wydzielaniem ciepła wystarczającym do spawania.

W tej metodzie przedmiot spawany nie jest sam elektrodą i nie jest ogrzewany bezpośrednio zapomocą łuku, lecz za pośrednictwem strumienia atomowego wodoru. Łuk wodorowy wymaga wysokiego woltażu. Przy 3 mm elektrodach wolframowych zużywa się 20—70 amperów przy 80 woltach spadku napięcia na łuku. Do wytworzenia łuku potrzeba z początku 320 wolt tak, że przy użyciu prądu zmiennego potrzebne jest źródło prądu o 400 woltach napięcia. Ten sposób spawania jest bardzo zadowalający, szew jest bardzo czysty, a ze względu na gwałtowność ogrzewania warstwa metalu, podlegająca pośredniej temperaturze i mająca, zwykle mniejszą wytrzymałość jest w tym wypadku znacznie węższa.

Metody wiązania azotu zapomocą łuku o wysokim napięciu nie wykazują w ostatnich czasach wybitnego rozwoju, przeciwnie, jak wspomniano na wstępie, ustępują miejsca nowym metodom, opartym na katalitycznej syntezie amonjaku pod wysokimi ciśnieniami. Zresztą metody łukowe były rozmieszczone w stosunkowo nie wielu miejscach, posiadających szczególnie tanią energję. Utrzymuje się metoda wiązania azotu na cynjanowodór w łuku I. Mościckiego, ponieważ prowadzi ona do produktu o cenie azotu znacznie wyższej niż w kwasie azotowym, mianowicie do żelazocyjanków. Metodą tą pracuje z powodzeniem fabryka firmy „Azot“ w Jaworznie.

Najczęściej jednak urządzenia fabryczne dla wiązania azotu na NO w łuku

¹⁾ Gen. Elec. Rev. 29, 169 (1926).

²⁾ Ibid. 160.

³⁾ Ibid. 153.

wymienia się na urządzenia elektrolityczne dla otrzymywania wodoru, który zużywa się do wiązania azotu na amonjak.

Procesy elektrolityczne.

W elektrolitycznym traktowaniu metali poczyniono w ostatnich czasach znaczne postępy, które głównie polegają na wykryciu warunków, wpływających na przebieg danego procesu i opracowaniu kontroli tych warunków, z których jednym z najważniejszych jest stężenie jonów wodorowych w roztworze.

Do ważnych publikacji z tej dziedziny należy praca C. W. Coobnugh¹⁾, opisująca postępy w ługowaniu rud i elektrolitycznej metalurgii. Autor zwraca uwagę na szybkie postępy w produkcji elektrolitycznej cynku, miedzi, ołowiu i sądzi, że dalszy rozwój tych metod doprowadzi do stopniowego wypierania przez nie procesów elektrotermicznych. C. G. Fink²⁾ zdaje sprawę z najnowszych metod elektrolitycznego wydzielania metali. W. E. Hughes³⁾ pisze o powlekanii metalami drogą elektrolityczną. Przegląd ogólny w tej dziedzinie podają W. Blum⁴⁾ i G. W. Venal⁵⁾.

Poniżej wymieniamy w porządku alfabetycznym według nazw metali prace, traktujące o nich.

A. C. Vivian⁶⁾ otrzymał próbkę czystego berylu przez elektrolizę mieszaniny stopionych fluorków, celem oznaczenia głównych cech zasadniczych tego metalu.

Elektrolit zawierał $NaBeF_3$ z dodatkiem około 15% BaF_2 . Zaobserwowanemu początkowo rozkładowi części anod grafitowych wystających ze stopu zaradzono przez impregnowanie solą kuchenną. Elektrolizę prowadzono przy temp. około 1300°C.

Beryl jest odporny na działanie wpływów atmosferycznych, daje się polerować, lecz nie wydaje się być ciągliwym. Elektrolityczną produkcję berylu omawia również C. Matignon⁷⁾, który stosuje mieszaninę fluorków w tyglu grafitowym z anodą żelazną i z wodnym chłodzeniem katody. Beryl posiada moduł elastyczności 7-razy większy niż magnez.

Andrieux⁸⁾ opisuje elektrolizę tlenków rozpuszczonych w stopie boraksowym. Przy 950° powstaje tylko bor, przy niższych temperaturach coraz więcej sodu. Dodatek tlenków boru lub glinu do stopionego boraksu utrudnia redukcyjne działanie sodu na elektrolit.

Powlekanie chromem rozwija się bardzo szybko. W ciągu 1926 roku powstało 9 zakładów w tej dziedzinie w Anglii, a 25 w Niemczech. Równie szybko postępują pod tym względem Stany Zjednoczone. Rok wcześniej proces ten był znany tylko w skali laboratoryjnej. Znaczenie procesu było może początkowo nieco przeceniane, ale bądź co bądź jest ono bardzo wielkie. Główną rolę odgrywa odporność chromu na utlenianie a dalej jego nadzwyczajna twardość. Niestety cienkie powłoki chromowe na żelazie okazały się nieco za bardzo porowate tak, że nie przedstawiają dostatecznej ochrony przed rdzewieniem. Jednak po uprzednim pomiedziowaniu lub poniklowaniu żelaza, chromowanie daje doskonale rezultaty.

¹⁾ Min. Met. 7, 478 (1926).

²⁾ Metallurgist 70 (1926).

³⁾ Metal. Ind. 28 (1926).

⁴⁾ Ind. Eng. Chem. 18, 1028 (1926).

⁵⁾ J. Am. Inst. Elec. Eng. 45, 725 (1926).

⁶⁾ Trans Faraday Soc. 22, 211 (1926).

⁷⁾ Ind. four élec. 35, 71 (1926).

⁸⁾ Compt. rend. 182, 126 (1926).

Już cienka warstewka odznacza się z powodu wielkiej twardości chromu nadzwyczajną trwałością. Zużycie ostrzy przy obrabiarkach może być bardzo małe, jeżeli się je pokryje cienką warstewką chromu. Cenną również własnością chromu jest to, że nie tworzy on amalgamatu z rtęcią. Własność tę wykorzystano w procesie t. zw. suchej litografii znanym w Anglii pod nazwą „Pantone“¹⁾).

W procesie tym płyty miedziane powleka się chromem i trawi jak zwykle ale zapomocą kwasu solnego. Potem płyty traktuje się rtęcią, przyczem miedź się amalgamuje a chrom nie. Amalgamat nie chwyta farby drukarskiej, zaś chrom przeciwnie i tą drogą sporządza się odbitki. Klisze takie odznaczają się wielką trwałością i mogą być stosowane dla dowolnego gatunku papieru.

Chromowanie opisuje E. A. Ollard²⁾). Odbywa się ono zasadniczo przy pomocy roztworu, zawierającego kwas chromowy i małe ilości siarczanu chromu. Elektrolizuje się z wysoką katodową gęstością prądu, mianowicie około 2000 amperów na 1 m². Przytem wydziela się obficie wodór a wydajność prądu rzadko przekracza 30%, bywa zaś także i znacznie niższa.

Nowe postępy w chromowaniu na terenie niemieckim omawia H. C. Herzog³⁾). Coraz częściej stosuje się powlekanie chromem do nielakierowanych a lśniących części automobilów. Proces „Chromindustrie“ odznacza się tem, że stosując dość niską gęstość prądu osiąga błyszczącą powierzchnię. Rozwój metod chromowania w Stanach Zjednoczonych opisuje P. W. C. Strausser⁴⁾). Twierdzi on, że chrom łatwiej osadza się na powierzchni niklowej niż żelaznej lub mosiężnej. W. M. Philips⁵⁾ podaje zastosowanie chromowania do chłodziw automobilowych. Niektórzy fachowcy doradzają przed chromowaniem żelaza naprzód jego niklowanie, następnie miedziowanie, poczem dopiero ma się dawać warstewkę chromu, gdyż według T. R. Keléra⁶⁾ chrom na żelazie wprost nie daje powłoki chroniącej dostatecznie od rdzy.

Co do kosztów chromowania, to zależą one głównie od robocizny i kosztów instalacji (a nie od energii) mimo małej wydajności prądu, z jaką się pracuje. W porównaniu z niklowaniem koszt ma być około o 50% wyższy.⁷⁾

W Przemysle Chemicznym⁸⁾ ogłoszona była niedawno notatka o chromowaniu w dziale sprawozdawczym.

Cynowanie elektrolityczne omawia W. Fraine⁹⁾, wymieniając jako nadające się do tego celu roztwory: 1) fluoroboranów lub fluorokrzemianów, 2) alkaliczny roztwór chlorku cynowego i 3) roztwory cynianu sodu.

Cynkowaniem z kwaśnego roztworu zajmuje się bliżej M. R. Thompson¹⁰⁾). Jako roztwory, z których przy wysokich gęstościach prądu można otrzymać dobrą powierzchnię cynkową wymienia on 2 n roztwór chlorku cynku w 2—4 n chlorku sodu lub amonu, będącym równocześnie 0,25 n względem chlorku glinu. Wykładnik wodorowy roztworu powinien w tym wypadku wynosić najlepiej 3,5—4,5.

P. K. Fröhlich¹¹⁾ studjuje bliżej działanie żelatyny i siarczanu glinu na elektrolityczne wydzielenie cynku.

¹⁾ Caxton Mag. 28, 587 (1926).

²⁾ Metal Ind. 28, 153 oraz 29, 486 (1926).

³⁾ Metal Ind. 29, 440 (1926).

⁴⁾ Metal Ind. (NY) 24, 372 (1926).

⁵⁾ Brass World. 22, 149 (1926).

⁶⁾ Brass World. 22, 181 (1926).

⁷⁾ Ollard l. c.

⁸⁾ Przemysł Chem. 12, 273 (1928).

⁹⁾ Metal Ind. (N. Y.) 24, 463 (1926).

¹⁰⁾ Trans. Am. Electrochem. Soc. 50, 219 (1926).

¹¹⁾ Trans. Am. Electrochem. Soc. 49, 285.

Ze sprawozdania o cynku elektrolitycznym¹⁾ wynika, że 74⁰/₁₀₀ światowej produkcji cynku odbywa się na drodze elektrolitycznej. U nas badania nad elektrolitycznym wydzielaniem cynku przeprowadził L. Wasilewski i ogłosił w cytowanej poprzednio pracy²⁾.

Historję 50 lat postępu w fabrykacji glinu podaje I. D. Edwards³⁾. W roku 1890 produkcja w Stanach Zjednoczonych wynosiła 20 tonn, natomiast w 1925 140,000 tonn. Autor przewiduje nie mniej szybki rozwój w najbliższych 50 latach. Problem produkcji glinu omówił w Przemysle chemicznym L. Wasilewski⁴⁾.

E. J. Dobbs⁵⁾ pisze o elektrolitycznym wydzielaniu kadmu. Metal ten daje się wydzielać z kwaśnych i alkalicznych roztworów. Dla powlekania metali kadmem stosuje się najczęściej roztwory cyjanków i postępuje analogicznie jak z roztworami srebra. Kadm znacznie lepiej chroni żelazo od rdzewienia niż cynk i wskutek tego w niektórych wypadkach mimo swej wysokiej ceny daje się korzystnie zastosować.

A. Levasseur⁶⁾ stwierdza, że kobalt jest metalem przewyższającym nikiel pod względem twardości, polysku i zdolności przylegania po powierzchni innych metali. Mimo wyższej ceny może wypadać powlekanie nim nie drożej niż niklem ze względu na możliwość użycia cieńszej warstewki. Roztwór do elektrolizy może mieć skład podobny jak w wypadku niklu.

Elektrolizą magnezu i innych lekkich metali zajmuje się Arndt⁷⁾. Magnez otrzymuje się głównie przez elektrolizę chlorku magnezu, ale ze względu na hygroskopijne inkrustacje w metalu, których tworzenie się jest związane z tym sposobem, należy przyznać wyższość nowszemu procesowi, wychodzącemu z tlenku magnezu. Bitterfeld produkuje obecnie 3—4000 tonn rocznie stopu elektron o zawartości 90% Mg, który to stop znajduje coraz większe zastosowanie. H. E. Bakken i W. G. Harvey⁸⁾ zgłosili patent na oczyszczanie magnezu przez destylację. Należy zwrócić uwagę, że cena magnezu spadła do jednej szóstej w przeciągu ośmiu lat.

W dziedzinie elektrolizy roztworów miedzi C. G. Fink i C. A. Philips⁹⁾ studjowali stosunki voltażowe przy rafinowaniu miedzi w różnych warunkach temperatury i składu elektrolitu. K. Thomson¹⁰⁾ wykazuje, że powodem wydzielania się pyłu miedzianego w szlamie anodowym jest chłodzenie się gorącego anolitu w miarę jego dyfuzji do reszty roztworu a nie rozcieńczanie anolitu.

W reakcji $2Cu \rightleftharpoons Cu-Cu''$ podwyższenie temperatury działa na korzyść zwiększania się stężenia jonów miedzianych, studzenie zaś wzmaga reakcję odwrotną. I. S. Sunderland¹¹⁾ opisuje pospieszne metody elektrolizy roztworu miedzi.

Metody elektrolitycznego niklowania omawia E. J. Dobbs¹²⁾. Stosowanie znanego oddawna siarczanu niklawo-amonowego wychodzi z użycia, pozwala bowiem tylko na małe gęstości prądu. Przy użyciu pojedynczej soli niklu daje się gęstość

¹⁾ Metal. Ind. **29**, 81 (1926).

²⁾ Przemysł Chem. **11**, 171 (1925).

³⁾ Ind. Eng. Chem. **18**, 1028 (1927).

⁴⁾ Przemysł Chem. **11**, 277 (1927).

⁵⁾ Metal Ind. **29**, 385 (1926).

⁶⁾ Brass World. **22**, 303 (1926).

⁷⁾ Metal Ind. **29**, 80 (1926).

⁸⁾ P. am. 1594345.

⁹⁾ Trans. Am. Elektrochem. Soc. **50**, 126 (1926).

¹⁰⁾ Chem. Met. Eng. **33**, 298 (1926).

¹¹⁾ Canad. Chem. Met. **10**, 137 (1925).

¹²⁾ Metal Ind. **29**, 537 (1926).

prądu zwiększyć dziesięciokrotnie, przyczem jednak potrzeba ścisłej kontroli ruchu. Temperaturę poleca się utrzymywać na 33° C. Obecność organicznych substancji może powodować dziurki w osadzie. Celem usunięcia substancji organicznych stosuje się środki utleniające. O składzie i własnościach elektrolitów niklowych pisał również Ollard¹⁾, który szczególną uwagę zwraca na kwasowość roztworów niklu przy elektrolizie. Regulatorami kwasowości mogą być borany, flnorki i t. p. Fluorki mają tę zaletę, że uniemożliwiają w roztworze rozwój mikroorganizmów takich jak np. *Penicillium glaucum*, które w roztworze soli niklu rozwija się zupełnie dobrze. Przyczepność niklu do stali można zwiększyć, traktując na chwilę przedmiot stalowy przed niklowaniem jako anodę w 30% -owym kwasie siarkowym i poddając niklowaniu bezpośrednio po przemyciu. Przytem przedmiot powinien wisieć w kąpieli zawsze pod prądem.

Najodpowiedniejszym wykładnikiem wodorowym dla roztworów do niklowania jest $P_H = 5,7-6$. Do pomiarów nadaje się najlepiej według H. C. Parkera i W. N. Greera²⁾ elektroda chinhydronowa. Niektórzy autorowie przenoszą jednak pomiar stężenia jonów wodorowych kolorymetryczny jako prostszy i zalecają dla roztworów niklu purpurę bromokresolową jako indykator.

Opis aparatury do elektrolitycznego rozdzielania srebra od złota przy rafinerji ołowiu podaje F. F. Colcord³⁾. Anody zawierają 95—98% srebra i 1—5% złota i drobnych zanieczyszczeń. Cella elektrolityczna jest typu Balbacha. Srebro osadza się na katodzie grafitowej, leżącej na dnie kamionkowego naczynia. Roztwór zawiera azotan srebra z dodatkiem 50 g azotanu miedzi na 1 l. Colcord, Kern i Mulligan⁴⁾ badali przewodnictwo takich roztworów. Przewodnictwo wzrasta z zawartością Ag^+ i Cu^{++} . Dodatek azotanu amonu dalej zwiększa przewodnictwo osiągając maksimum przy 165 g NH_4NO_3 w litrze.

Ziemie rzadkie badali Thompson, Holton i Kremers⁵⁾, którzy otrzymali metal ytrium przez elektrolizę stopionego YCl z dodatkiem małej ilości $NaCl$. Tą samą drogą Kremers otrzymał i inne metale z grupy ziem rzadkich.

R. H. Monk i R. I. Traill⁶⁾ opisują doświadczenia nad otrzymywaniem elektrolitycznym żelaza z rud ilmenitowych. Badana próbka, pochodząca z prow. Quebec, zawierała 31,6% TiO_2 i 40,5% Fe . Po rozdrobnieniu ogrzewano ją z węglem do 900° C. Zredukowaną gąbkę ługowano mieszaniną chlorków $FeCl_2$ i $FeCl_3$, z ilością $FeCl_3$, wystarczającą do rozpuszczenia żelaza. Małe ilości Cu , Pb , Ni i Co usunięto siarczkiem wapnia a roztwór poddawano elektrolizie w celi z diafragmą wobec rotującej żelaznej katody. Anolit używano zpowrotem do ługowania, tak że proces był ciągły. Temperaturę utrzymywano w granicach 80°—95° C. Gęstość prądu wynosiła ok. 1100 amp. na m^2 . Tlenek tytanu przerabiano dalej jedną ze znanych metod.

Haas i Unruh⁷⁾ wyrażają wbrew innym autorom zdanie, że otrzymanie czystej powierzchni żelaza przed powlekaniem go innym metalem wymaga usunięcia warstwy passywnej.

Z dziedziny odnoszącej się ogólnie do elektrolitycznego wydzielania metali opisuje I. T. Burt-Gerrans⁸⁾ urządzenie do notowania różnic potencjałów w celi

¹⁾ Metal Ind. 29, 531 (1926). Elec. Rev. 98, 518 (1926).

²⁾ Trans. Am. Electrochem. Soc. 49, 9 (1926).

³⁾ Ibid. 229.

⁴⁾ Trans. Am. Inst. Min. & Met. Eng. Nr. 1574—D luty 1926.

⁵⁾ Trans. Am. Electrochem. Soc. 49, 161 (1926).

⁶⁾ Canad. Chem. Met. 10, 17 (1926).

⁷⁾ Chem. Zentr. I. 1278 (1926).

⁸⁾ J. Physical Chem. 30, 396 (1926).

elektrolitycznej w ciągu pierwszych sekund elektrolizy. E. A. Vuilleumier¹⁾ podaje sposób otrzymania drobnoziarnistego osadu metalu z elektrolitów nienadających się do tego normalnie: Zaleca on pokrycie katody warstewką roztworu cukru lub gliceryny.

Metaloidy i ogólne procesy elektrochemiczne.

G. Vie²⁾ opisuje celę elektrolityczną Allen-Moore dla elektrolizy soli kuchennej. Dla wyprodukowania jednej tonny chloru i 1,126 tonn *NaOH* potrzeba 3130 *KWG* przy użyciu 1200 amp \times 3,8 woltów na każdą celę. Jeżeli się przepuszcza 1500 amp. potrzeba 4,2 wolta na celę i 3450 *KWG* na wymienione ilości produktów.

C. G. Fink i L. C. Pan³⁾ ogłosili badania nad wyborem anody do elektrolizy solanki. Anoda srebrno-ołowiana, zawierająca 61% srebra ma lepiej odpowiadać wszelkim wymaganiom niż jakakolwiek inna. Ma ona niskie przepięcie dla chloru, łatwo się obrabia i odlewa. Kosztuje więcej niż grafitowa, ale utrzymanie jej jest tańsze niż anody grafitowej, lub platynowej.

I. B. C. Kershaw⁴⁾ w szeregu artykułów porównuje różne typy cel, szczególnie zwracając uwagę na cele Gibbsa i Wheeler'a, obecnie bardzo często używane.

W Polsce należy zanotować w ostatnich latach powstanie dwóch nowych ośrodków elektrolitycznego otrzymywania chloru i wodorotlenku t. j. w firmie „Azot” w Małopolsce i w firmie Akwawit w Wielkopolsce. Czy rozwój metod elektrolizy chlorków będzie w najbliższych latach bardzo intensywny, można mieć co do tego pewne wątpliwości przynajmniej, jeśli chodzi nie o chlorek potasu lecz o sól kuchenną, wobec konkurencji z jednej strony ługu, pochodzącego z sody (elegancka metoda firmy Dorr) i wobec pojawiających się ciągle dążeń do wyrobu azotanów z chlorków z równoczesnym otrzymywaniem chloru^{5), 6)}. Produkcja chloru, związana z produkcją nawozów azotowych odznaczałaby się bezwątpienia znacznie większą elastycznością w dostosowaniu do warunków zbytu niż produkcja chloru elektrolitycznego.

W sprawie wyjaśnienia zjawisk, zachodzących w akumulatorze ołowianym wypowiedali się C. Fery^{7), 8)} L. Mazza⁹⁾ i E. Denina¹⁰⁾ przyczem jednak poglądy w tej dziedzinie nie wydają się być uzgodnione.

Z innych procesów elektrochemicznych omawiana była przez U. Sborgi'ego i D. Leuzi'ego¹¹⁾ metoda otrzymywania czystego nadboranu sodu przez elektrolizę mieszaniny boraksu, sody i kwasu chromowego na pozłacanej miedzianej anodzie z żelazną katodą.

I. F. Conn i A. Lowy¹²⁾ studjowali elektrolityczne utlenianie p-bromotoluenu i o-nitrotoluenu. Pierwszy z tych związków daje z doskonałą wydajnością kwas p-bromobenzoesowy, podczas gdy drugi przechodzi na odpowiedni kwas tylko z małym wydatkiem.

¹⁾ Trans. Am Electrochem. Soc. **50**, 83 (1926).

²⁾ Génie civil. **88**, 379 (1926).

³⁾ Trans. Am. Electrochem. Soc. **49**, 183 (1926).

⁴⁾ Industrial Chemist. **1**, 283 (1925), **2**, 75, 261 (1926).

⁵⁾ Przemysł Chem. **10**, 105 (1926).

⁶⁾ Chimie & industrie. **18**, 1 (1927).

⁷⁾ Bull. soc. encour. **125**, 49 (1926).

⁸⁾ Rev. gén. électr. **19**, 296 (1926).

⁹⁾ Atti accad. Lincei. **4**, 215 (1926).

¹⁰⁾ L'elettricista, **35**, 4 (1926).

¹¹⁾ Giorn chim. ind. applicata. **8**, 423 (1926).

¹²⁾ Trans. Am. Electrochem. Soc. **50**, 207 (1926).

Nevyas i A. Lowy¹⁾ badali ilościowo wpływ różnych warunków na elektrochemiczną redukcję zawiesin indyga w roztworze *NaOH* przy użyciu katody rtęciowej. Wydajność prądu wzrasta ze zmniejszaniem gęstości prądu, ze wzrostem temperatury i alkalicznością roztworu.

12. GARBARSTWO (SKÓRA, KLEJ, GARBNIKI).

Oczyszczanie wód ściekowych w garbarniach. — M. DIENERT. — *Cuir techn.* 17. 376. (1927).

Autor omawia próby, podjęte nad oczyszczaniem ścieków garbarnianych, które przeprowadził w Chicago Miejski Oddział Higjenu, w garbarni firmy Griess & Pfeleger. Fabryka ta, licząca 550 robotników, przerabia miesięcznie 33590 kg skór cielęcych i 40520 kg skór krowich. Wody ściekowe, odpuszczane przez nią zawierają przeciętnie 6,75⁰₀ cz. ciał stałych i 4,9⁰₀ azotu organicznego. Pod względem zdolności wiązania tlenu odpowiadają one mocy redukującej wód ściekowych i kanałowych miasta, liczącego około 15000 mieszkańców. Garbowanie w fabryce tej odbywa się metodą chromową. Dzienny odpływ ścieków wynosi: 778 m³ wody odpływowej z namoku, 816 m³ wody powapnieniowej i 531 m³ wody pogarbnikowej, razem 2325 m³ ścieku dziennie. Wody namokowe zawierają głównie węglany i dużo bakteryj i ciał organicznych, wody powapnieniowe dużo substancyj stałych a mało bakteryj, wody pogarbnikowe głównie sole chromu, dwusiarczyn, dużo zawiesin, ciał stałych, bardzo mało bakteryj. Okazało się w toku prób, że ścieków powapnieniowych i pogarbnikowych nie można spuszczać i oczyszczać razem z namokowemi dopóki w ściekach namokowych w filtrach, zbiornikach nie wytworzy się tzw. błoto zaktywowane, t. j. osad dostatecznie sfermentowany. Dopiero, gdy błoto to wytworzy się i nagromadzi, można odpuszczać inne wody ściekowe, mieszając je razem w odpowiednim stosunku. Odpływ wapienny zawiera mianowicie stosunkowo więcej składników alkalicznych niż wody pogarbnikowe składników kwaśnych. Mieszanina ich więc wykáže odczyn alkaliczny. Otóż przekonano się, że nie należy odprowadzać wód takich o odczynie alkalicznym do ścieku głównego, zanim sfermentowanie osadu w filtrach, t. zw. błota aktywowanego, pochodzącego z wód namokowych, nie postąpi tak daleko, że wytworzy się ilość kwasu węglowego, dostateczna dla zubożenia alkaliczności połączonych wód powapiennych i pogarbnikowych. — Metody oczyszczania polegały na przepuszczaniu wód ściekowych przez sita. osadzaniu się (sedymetacji), traktowaniu błotem aktywowanem, sączeniu przez filtry sztrowe, żwirowe, odciskaniu błota na filtrach prasowych, i suszeniu go na powietrzu. Przekonano się, że przy zastosowaniu odpowiednich aparatów, sit, klaryfikatorów uzyskuje się ściek dostatecznie czysty, by można go spuszczać do osobnego koryta kanalizacyjnego miasta Chicago. Obecnie odprowadza się nawet wody wprost do kanałów, gdzie po odpowiednim rozcieńczeniu poddaje się je działaniu błota aktywowanego.

K. D.

Działanie kwasów na skórę. — A. DEFORGE. — *Halle aux cuirs.* 68. 267. (1926).

Wilson²⁾ zajmował się określeniem szkodliwości działania kwasów mineralnych na skórę, zwłaszcza kwasów siarkowego i solnego. Wpływ tych czynników da

¹⁾ Trans. Am. Electrochem. Soc. 50. 245, (1926).

²⁾ J. Ind. Eng. Chem. 11. 47. (1919).

się obserwować, mierząc odporność na rozerwanie niemi traktowanej skóry. Stwierdzono, że przy tej samej trwałości skóra chromowa zawierała więcej wolnych kwasów niż skóra garbowana roślinnie (kwasowość oznaczano metodą Proctera i Searle'a). Z drugiej strony Wilson wykazał, że jeśli skóry dłuższy czas podlegały działaniu kwasów, to skóra chromowa prędszej zatracala swą odporność aniżeli skóra garbowana roślinnie. Kwas solny działa, ze względu na swą lotność, mniej szkodliwie niż kwas siarkowy. Rozpatrując szkodliwość wolnych kwasów w skórze należy jednak uwzględnić zawartość w nich wody. Kohn i Crede¹⁾ podają jako granicę szkodliwości wpływu wolnego kwasu $P_H = 3$. K. D.

Oznaczanie azotu w skórze. — L. BALDERSTON. — *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 22. 261 — 264. (1927):

Autor omawia zmiany, przyjęte dla metody ilości. oznaczania azotu w skórze przez Komisję A. L. C. A. Przy destylacji amoniaku zaleca się stosować, jako kwas pochłaniający, roztwór nasycony kwasu borowego, zamiast jak dotąd $\frac{1}{2}$ n. kwas siarkowy. Jako indykator przy miareczkowaniu amoniaku stosuje się błękit bromofenolowy zamiast fenoloftaleiny. Jako ilość substancji branej do analizy przyjęto 1,5 g skóry. K. D.

Sposób otrzymywania produktów o własnościach garbujących, w wodzie łatwo rozpuszczalnych. — A. KAEMPF. — *P. niem.* 436446.

Polega na sulfonowaniu produktów, tworzących się przy kondensacji fenoli (naftoli), oraz żywic naturalnych w obecności kwasów jako katalizatorów albo też na działaniu kwasami sulfonowemi, pochodnemi fenoli, na żywice naturalne wzgl. ich składniki, w obecności kwasów jako katalizatorów. — Np 60 g kolofonji miesza się z 20 g fenolu i 5 g (na wagę fenolu) kwasu siarkowego aż do uzyskania roztworu klarownego. Potem dodaje się potroszę 20 g kwasu siarkowego zgęszcz. i pozwala podnieść się temp. do 70°. W ten sposób otrzymuje się produkt rozpuszczalny w wodzie, strącający silnie żelatynę. Podobne wyniki można uzyskać działając na fenol lub kresol, stopiony z kolofonją, kwasem siarkowym. — Działanie na β -naftol. Np. na stop 25 g β -naftolu i 20 g kolofonium działa sie 40 g kwasu siarkowego zgęszcz. — Kolofonja można zastąpić też terpentyną lub jedną z jej frakcyj. Np. fenol rozpuszcza się w terpentynie i dodaje dla skondensowania kilka kropeł kwasu siarkowego zg., poczem sulfonuje się, dodając resztę kwasu. Produkty otrzymane odznaczają się ciemną barwą i przedstawiają w stanie suchym masę kruchą żywcowatą, rozpuszczając się łatwo w wodzie z barwą żółtawą brunatną lub zielonawo brunatną. Z roztworów strącają się za dodaniem kwasów min. Zdolność ich strącania żelatyny ustaje z chwilą zubożenia roztworów. K. D.

Nowe garbniki. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *P. niem.* 614535.

Ulepszenie działania garbników mineralnych uzyskuje się, stosując rozpuszczalne w wodzie sole metali trójwartościowych, w szczególności Fe, Cr lub Al oraz metali dwuwartościowych, ziem alkalicznych, np. sole Ca, Mg albo Zn. Przygotowanie mieszanin odbywa się tak, by nie powstały sole nierozpuszczalne w wodzie. Tak np. kombinując 1 drob. zasad. siarczanu chromu $Cr_2(SO_4)(OH)_2$ z 2 drob. $MgSO_4$ można otrzymać preparat chromowy jeszcze łatwo rozpuszczalny w wodzie. Stosując

¹⁾ *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 18. 189. (1903).

siarczan chromu o zasadowości, wahającej się w granicach 4/12 — 6/12, w mieszaninie z $MgSO_4$, otrzymuje się siarczan zasad. magnezo-chromowy, oznaczający się bardzo łatwą rozpuszczalnością w wodzie w przeciwieństwie do pierwotnego siarcznanu chromu zasad. Jakkolwiek punkt mętnienia (flokulacja) takiego roztworu przy zadaniu go sodą opóźnia się, to garbowanie nim odbywa się znacznie prędzej niż solami zwykłymi Cr o tej samej zasadowości. Wskutek tego wydajność kąpeli chromowych jest znacznie większa i otrzymuje się skóry znacznie pełniejsze. To samo odnosi się do soli Al i Fe , które kombinowane z solami Mg , Ca tworzą lepsze, wydajniejsze preparaty garbujące. Preparowanie soli złożonych można wykonywać też inaczej, mieszając sól obojętną chromu (Al , Fe) z solami metali dwuwartościowych i wprowadzając w ich roztwory odpowiedni czynnik alkaliczny.

Przykłady: 1) Miesza się 412 cz. $Cr(OH)_3$ (100% -owego) z 740 cz. $MgSO_4$ kryst. i 2000 cz. wody, poczem dodaje się w temp. 90° 110 cz. H_2SO_4 ($d = 1,230$). Rozczyn klarowny podparowuje się w próżni i otrzymuje się produkt stały, po zmieleniu proszek zielonawy, b. łatwo rozpuszczalny w wodzie. — Przy garbowaniu rozpuszcza się go w wodzie, w stosunku 1 cz. na 3 cz. wody na 100 cz. skóry, tak by zawartość Cr_2O_3 do tej ilości skóry pozostawała w stosunku 1,72 — 2,25 cz. Rozczyn taki dodaje się w ciągu godziny do kąpeli, zawierającej 100 cz. skóry na 1500 cz. wody, obraca się w beczce, dodając 2 cz. soli. Po napojeniu skóry, trwającym około $\frac{3}{4}$ godz., otrzymuje się skórę pełną, miękką, o ziarnie delikatnem.

2) Mieszanie 400 cz. $Cr(OH)_3$, 400 cz. $MgCl_2$ i 100 cz. wody zadaje się w t. 90° 70 cz. HCl (1,17), poczem podparowuje się w próżni. Produkt bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie.

3) Rozczyn 110 cz. $CaCl_2$, (bezwodnego) miesza się na gorąco z 260 cz. wag. tlenochlorku chromu (ciało trudno rozp. w wodzie) odparowuje, suszy. — Proszek b. łatwo rozp. w wodzie. Skóry nim garbowane odznaczają się wielką trwałością i brakiem zabarwienia zielonawego.

4) Miesza się 412 cz. $Cr(OH)_3$ z 750 cz. $ZnSO_4$, dodaje 2000 cz. wody i w temp. 90° , porcjami 110 cz. kwasu siarkowego (c. wł. 1,23). Rozczyn podparowuje się w próżni i otrzym. się preparat rozp. łatwo w wodzie, doskonale garbujący skóry.

5) Rozp. się 410 cz. $Cr(OH)_3$, 380 cz. $Al_2(SO_4)_3$ w 1500 cz. wody i 950 cz. kwasu siarkowego (c.wł. 1,23), podparowuje. Preparat b. łatwo rozp. i szybko garbujący.

6) Skóry zmiękczone traktuje się w ciągu godziny w beczce na 1000 cz. w. roztworem 56 cz. siarcznanu chromu i 52 cz. siarcznanu magnezu w 1500 cz. wody z dodatkiem soli. Po 3-ech godzinnem napajaniu obrotowem otrzym. się skórę trwałą i podatną.
K. D.

Otrzymywanie środków garbujących i wypełniających skórę — F. C. ATKINSON. — *P. am.* 1622127.

Kolby kukurydziane poddaje się w stanie zmielonym ogrzewaniu z wodą i małą ilością kwasu octowego pod ciśn. w temp. $140 - 200^\circ$ przez 2 — 3 godzin, następnie ekstrakt podparowuje się i otrzymuje syrop gęsty. Produkt taki rozp. się łatwo w alkoholu, zawiera pentozy. Można go stosować albo jako środek wypełniający dla skór, albo jako środek redukujący chromiany przy garbowaniu chromem.

K. D.

Nowy środek do garbowania. — C. ELLIS. — *P. am.* 1621528.

Stosuje się roztwór chlorku glinowego w roztworniku organicznym dostatecznie lotnym, np. alkoholu. Podczas gdy roztwory wodne $AlCl_3$ są lepkie i ulegają trudno

absorbacji przez skóry, to roztwory alkoholowe tej soli przenikają skóry bardzo szybko i łatwo. — Np. rozp. się $AlCl_3$ w 90 $\%$ -wym alkoholu i roztwór zadaje się małą ilością NH_3 dla zobojętnienia kwasowości. K. D.

Sposoby otrzymywania garbników syntetycznych. — RIEBECKS MONTANWERKE A. G. — P. niem. 441399.

Metody są nast.: — 1) Działa się acetylenem i kwasem siarkowym zg. na naftalen w obecności katalizatora. 2) Działa się acetylenem na kwas naftalenosulfonowy w obecności katalizatora i kwasu siarkowego. — Np. 200 cz. zg. kwasu siarkowego zadaje się, w temp. 40°, 100 cz. naftalenu i 3,5 cz. tlenku rtęci, poczem w mieszaninę tę wprowadza się w tej samej temperaturze z wolna acetylen w ciągu 24 — 30 godzin. Produkt sulfonowania rozpuszcza się w wodzie, zobojętnia, oddziela od niezmienionego naftalenu i tlenku rtęci przez sączenie. Preparat, otrzymany w ten sposób odznacza się wybitną zdolnością strącenia żelatyny z roztworów i garbowania skór. K. D.

Przyczynk do znajomości skóry zwierzęcej. — Dr. GRASSER. — Cuir techn. 17, 425 (1927).

Skórę zwierzęcą poddaje się w garbarstwie przemianom chemicznym w tym celu, by poszczególne jej tkanki (naskórek, sierść, dermę i hipodermę) rozdzielić i by uzyskać w stanie izolowanym samą tylko dermę (skórę właściwą), produkt podstawowy skóry garbowanej. Sama derma składa się chemicznie z dwóch substancyj: kolagenu (substancji tworzącej klej), składnika włókien tkanki łącznej i elastyny, składnika włókien tkanki elastycznej. Między obu temi typami włókien przestrzeń jest nadto wypełniona substancją zwaną koryiną, którą optycznie trudno odróżnić od kolagenu. Kolagen działaniem wody wrzącej rozkłada się szybko, przechodząc w glutynę, ta zaś poddana hydrolizie przechodzi w aminokwasy. Autor zajął się zbadaniem kwestji szybkości rozkładu hydrolitycznego dermy pod wpływem różnych kwasów. W tym celu poddawał skóry w określonej ilości (po 1—10 g), w stanie posiekany gotowaniu pod zwrotną chłodnicą z 100 cm^3 poszczególnych kwasów o koncentracji, wahającej się od 1 norm. do 1/100 norm., aż do zupełnego zajścia hydrolizy, to zn. do uzyskania klarownego roztworu, niestrącającego się zgoła przy zadaniu go reaktywem na żelatynę (10 g taniny, 20 g octanu sodu, 25 g kwasu octowego, rozpuszczonych razem w 100 cm^3 wody).

Wykonano próby z kwasem solnym, azotowym, siarkowym, fosforowym, borowym, mrówkowym, szczawiowym, mlecznym, masłowym, octowym, chlorooctowym, winnym, cytrynowym i t. p. Porównując wyniki autor stwierdza, że działanie kwasów nie jest w tym wypadku (przy hydrolizie skóry) procesem fizycznym ani katalitycznym, lecz zależy od ilości stosowanego czynnika. Np. za pomocą 100 cm^3 kwasu solnego można hydrolizować tylko 1 g dermy, nie więcej. Najsilniej hydrolizującym skórę okazał się kwas solny, następnie kwasy azotowy, siarkowy, szczawiowy, fosforowy, natomiast działanie kwasów organicznych jak winnego, mlecznego, cytrynowego jest znacznie słabsze. Kwas mrówkowy działa tak słabo, że dopiero w koncentracji 2-normalnej widocznym jest efekt rozkładu. Co do kwasów: borowego, masłowego, octowego, to nie wykazały one zgoła żadnej zdolności hydrolizowania dermy. Bardzo silnie hydrolizującym natomiast okazał się kwas chlorooctowy. Porównując zdolność kwasów hydrolityczną względem substancji skóry z ich zdolnością jonizowania się (koncentracją jonów wodorowych ich roztworów) można stwierdzić, że zachodzi ścisła zależność między temi własnościami.

Wyniki te stwierdzają racjonalność postępowania techników w garbarniach, gdzie kwasy silne mineralne stosuje się tylko wyjątkowo, gdy są one istotnie niezbędne, posługuje się natomiast chętnie kwasami bardzo słabymi, jak kwas borowy, octowy, masłowy, mrówkowy, mlekowy, które nie oddziałują szkodliwie na substancję skóry właściwej.

K. D.

Sposób fabrykacji skóry, odpornej na rozciąganie i prasowanie. — NIEDERDEUTSCHE WIRT. AKT. GES. — *P. niem.* 446.688.

Postępowanie polega na tem, że 1) poddaje się skóry impregnowaniu zapo-
mocą roztworu ciał koloidalnych, np. kleju, żelatyny, agar-agaru, celulozoidu, kauczuku
i t. p. z ewentualnym dodatkiem formolu, poczem, gdy skóra odcieknie i poleży,
suszy się ją na ramach w stanie naciągniętym do największej możliwie sztywności,
2) skóry traktowane jak wyżej, sposobem 1) — o ile są przeznaczone na podeszwy —
rozciąga się przy suszeniu na ramach w temp. 25—40°C, 3) skóry, otrzymane jak
wyżej sposobem 1) i 2) wypełnia się, po zdjęciu z ram, apretami.

K. D.

Sposób oddzielania alunu chromowego w stanie krystalicznym. — KÖNIG. L. ZELL. FABR. u. CHEM. WERKE. A. G. — *P. niem.* 447.700.

Stwierdzono, że dodając kwasu mrówkowego do roztworów wodnych alunu chro-
mowego (lub jakichkolwiek roztworów, zawierających składniki, potrzebne do wy-
tworzenia tego preparatu), wywołuje się bardzo znaczne przyspieszenie wydzielania
się kryształów alunu. Tak np. rozpuściwszy 125 g alunu chrom. w 100 cm³ wrzącej
wody otrzymuje się po oziębieniu roztworu tylko 36 g wykrystalizowanego pro-
duktu i to dopiero po 30-dniowym staniu. Jeśli jednak zadać ten sam roztwór
14 cm³ kwasu mrówkowego zg., to uzyskuje się wydzielanie 82 g alunu chrom.
w ciągu już 10 dni. Kwas mrówkowy działa w tym wypadku jako katalizator kry-
stalizacyjny, przyspieszając proces krystalizacji.

K. D.

Sprawozdanie z Kongresu Międzynar. Tow. Chem. Garbarzy. — *Cuir techn.* 17, 446 (1927).

Zjazd Soc. Int. des Chim. des Ind. de Cuir (tzw. S. I. C. I. C.) odbył się
we wrześniu 1927 r. w Londynie. Przybyły nań delegacje Anglii, Francji,
Indji, Włoch, Hiszpanji, Czechosłowacji. Kongres zagał w sali Giełdy Gar-
barskiej (Leathersellers Comp.) prof. Mac Candlish, prezes S. I. C. I. C.
Powitawszy zebranych, stwierdził, że organizacja międzynarod. garbarzy liczy obecnie
właśnie 30 lat istnienia. Celem, który przyświecał przy jej założeniu było,
w myśl statutów, wypracowywanie i przestrzeganie metod standardowych ana-
lize i określenia wartości surowców garbarskich, badań naukowych i technicznych,
oraz dążenie do udoskonalania, ulepszenia sposobów kontroli operacji fabrykacyj-
nych w garbarniach. Od r. 1897 nastąpiło sporo zmian w stosunkach międzynaro-
dowych i ugrupowaniu się chemików garbarzy w organizacje fachowe. Powstały dwie
nowe organizacje: Leath. Chem. Ass. (A. L. Ch. Ass.), Intern. Verein Led. Ind.
Chem. (I. V. L. Ch.), obok głównej organizacji międzynarod. S. I. C. I. C., której
kongres właśnie się odbywa. Każda z tych 3 organizacji wytworzyła sobie własne
metody badania surowców, wskutek czego dążeń zasadniczych Kongresu z r. 1897
nie udało się zrealizować. Inne zamierzenia natomiast, jak np. opracowania i przy-
jęcia ogólnie obowiązującej metody analizy garbników, powiodło się wykonać dzięki
współdziałaniu przedstawicieli wszystkich trzech organizacji garbarskich w tym kierunku.

Przewodniczący poświęca z kolei wspomnienie pamięci zmarłego uczonego, specjalisty w dziedzinie garbarstwa, prof. Henri Richardsona Proctera, b. prezydenta honorowego organizacji, podnosząc jego zasługi dla nauki i przemysłu garbarskiego. Rozpatrując dalej rozwój garbarstwa w ostatnich latach mówca zaznacza, że zaszły znaczące zmiany w pewnych metodach pracy i fabrykacji w garbarstwie. Nie ulega wątpliwości, że prace naukowe nad procesami namoku skór, nad wpływem siarczków na odwłasiianie, składem skóry chromowej, spostrzeżenia nad własnościami garbującymi brzeczek chromowych różnego typu i teorie, odnoszące się do powstawania i rozpadania skór garbowanych roślinnie, przyczyniły się niemało do ulepszenia praktycznej strony zabiegów, wchodzących w zakres fabrykacji garbarskiej. Podnieść należy również udoskonalenie się metod analitycznych np. oznaczania zdolności garbującej garbników, badania zapraw, odporności skór na obuwie na rozciąganie. Ulepszono i ujednostajniono używanie proszku skórniego, jako reaktynu do celu analizy garbników. Konferencje wspólne Am. L. Ch. Ass. i S. I. C. I. C., odbywane dla komunikowania sobie wzajemnie wyników badań nad ulepszaniem metod analitycznych garb. i redagowania wspólnie sprawozdań w tej sprawie, pozwoliły wyeliminować trudności i spory handlowe międzynarodowe, które istniały dawniej w stosunkach handlowych różnych krajów wskutek posługiwania się różnymi metodami analizy. Również i Int. Ver. Led, In. Chem. skłonił się do odbycia wspólnej narady w sprawie przyłączenia się do uchwał komisji Londyńskiej co do zmian metod analizy standardowej. Stowarzyszenie to uchwaliło wydelegować swych reprezentantów dla porozumienia się z obu innymi organizacjami co do wspólnego postępowania w sprawie analiz.

Po przemówieniu prezydenta inni uczestnicy Kongresu jak Carr, Bolton, Tierney, wyrazili zadowolenie, że udało się zjednać reprezentantów trzech organizacji chem. garb. na konferencji w maju tego roku dla obrad w Londynie, przez co udało się nareszcie uzyskać charakter zupełnej międzynarodowości w pracach nad ujednostajnieniem metod analizy garbników. Sekretarz generalny zdaje następnie sprawę z działalności Stowarzyszenia, wskazując na ciągle zwiększanie się liczby członków, która doszła w bież. roku do 819. Omawia wreszcie przebieg Konferencji w sprawie ujednostajnienia metod anal., odbytej w Londynie, w której brały udział wszystkie 3 organizacje światowe garbarskie, nie wyłączając niemieckiej. Wynikiem jej było uchwalenie projektu wspólnego ujednostajnionej metody analizy garbników, któraby miała obowiązywać ogół międzynarod. chemików garbarzy. Prezydentem na r. 1928 stowarzyszenia S. I. C. I. C. wybrano dr. Kubelkę, prezesa sekcji chem. garb. czecho-słowackiej, poczem odbyło się uroczyste posiedzenie, poświęcone pamięci prof. Proctera.

W Komisji naukowej Kongresu sprawozdawca omawia wyniki Konf. Londyńskiej. Konferencja ta przyjęła jako podstawę dyskusji metodę analityczną, wypracowaną przez S. I. C. I. C., zmieniając ją w 3 punktach. Postanowiono stosować do ekstrakcji materiałów garbnikowych ekstraktor Kocha, stosować do chromowania proszku skórniego alun chromowy, zamiast chlorku chromowego, filtrować roztwory ekstraktów garbnikowych przed analizą i t. p. W sprawie sposobu przygotowania proszku skórniego zgodzono się na nast. warunki: 1) zawartość popiołu w proszku nie powinna przekraczać 3%, 3) jeśli 7 g proszku rozmiesza się w 100 cm^3 1/10 n roztworu KCl przez 24 godz. i przesączy płyn, to przesącz nie powinien wykazywać wartości P_H niższej od 5, ani wyższej nad 5,4. Przy zastosowaniu nowej metody chromowania trudności wszelkie, które pociąga za sobą zastosowanie proszku skórniego są usunięte. W Komisji technicznej sprawozdawca Thua u wskazuje na doniosłość najnowszego wynalazku sztucznej skóry, w której skład wchodzi

kombinacja asbestu z kauczukiem. Produkt ten może stać się nieprzyjemnym konkurentem skóry naturalnej. Zwrócono dalej uwagę na nowe typy barwników dla skór tzw. Neolan (Ciba), Heliochrom i Polar (Geigy). K. D.

Odwłásnianie zapomocą enzymów pleśniowych. — G. ABT. — *Cuir techn.* 17. 514. (1927).

Le Petit, zawiadując garbarnią w Kenya w Afryce Wsch., powziął myśl zastosowania enzymów lipazowych, zawartych w wytluszczach nasion rybnika do odtluszczania włosia skór zwierzęcych. Zauważył przytem, że gdy wytluczyny zaczęły pokrywać się pleśnią włosie skór, traktowane ich wyciągiem, oddzielało się nadzwyczaj prędko i łatwo od skóry. Dla zbadania, jakie mikroorganizmy wydzielają enzymy, ułatwiające odwłásnianie, Le Petit podjął wspólnie z M. Allaire (z Instytutu Pasteura w Paryżu) doświadczenia. Badania ich wykazały, że bardzo wiele rodzajów pleśni a nawet i innych drobnoustroji, np. drożdże, wydzielają enzymy proteolityczne, posiadające zdolność rozluźniania włosia. Najaktywniejszym jednak okazał się enzym pleśniaka *aspergillus oryzae* i pokrewnych gatunków pleśni jak *asp. effusus*, *parasiticus*, *ochraceus*, *flavus* i t. p. *Aspergillus oryzae* jest pleśnią, rozpostartą w przyrodzie bardzo powszechnie, stosowaną w Japonii zamiast drożdży i wytwarzającą również inny enzym amylolytyczny, t. j. przetwarzający skrobię, dalej enzymy lipazowe i proteazowe. Te ostatnie obok lipaz mają najważniejsze znaczenie dla procesu odwłásniania. — Badania dalsze autora zmierzały w kierunku uzyskania łatwiejszej, prędkiej kultury czystej pleśni wspomnianych, ustrzeżenia jej od rozmnażania się równoczesnego obok nich innych mikroorganizmów i pobudzenia, przez dobór odpowiedniego środowiska i pożywki, hodowli takiej jej rasy, któraby wytwarzała najintensywniej wspomniany enzym proteolityczny. — Jako wynik prób uzyskano preparat odwłásniający, tzw. Piltan, rodzaj proszku, który rozdrobniony z wodą oddaje w przeciągu krótkiego czasu znaczną część zawartego w nim enzymu proteolitycznego. Wystarczy sporządzić wyciąg 1 cz., lub nawet mniej, proszku na 100 cz. wody, by uzyskać kąpiel odwłásniającą bardzo aktywną. Zanurza się w niej skóry, tak by się jaknajdokładniej przepoiły. Proteaza *aspergillus oryzae* działa w znacznie niższej temperaturze niż enzymy pankreatyczne. Staje się ona dopiero poniżej 18° nieaktywną, ale aktywność potęguje się znacznie w miarę wzrostu temp. Dla skór kozich dochodzi się nawet do 38° C. Kąpiele muszą podlegać dezynfekcji, przez dodawanie słabych czynników antyseptycznych, dla uniknięcia rozmnażania się bakterij, wnoszonych do nich przez skóry świeże. Środki dezynfekcyjne należy naturalnie tak dobrać, aby nie niszczyły enzymu proteolitycznego. Wystarczy np. zastosowanie kwasu borowego w obecności dwuwęglanu sodowego. Odwłásnianie zaczyna zachodzić w takich kąpielach już w ciągu kilku godzin. Operacja trwa do 24 godzin. Skóry przed wprowadzeniem muszą być należycie odmoczone na ciepło. Dobrze jest poddać je wprzód działaniu kąpeli b. słabo alkalicznej, np. roztzynu 0,2 — 0,3% -wego wodzianu sodowego w ciągu 24 godz. w temp. 20 — 25°. Skóry przemywa się następnie dużą ilością wody i wprowadza na kilka godzin do kąpeli z dwuwęglanu sod. dla wywołania opadnięcia (zredukowania wywołanego spęcznienia). Reakcja środowiska w toku procesu odwłásniania może się wahać w granicach $P_H = 6-8$ i wyżej. — Gdy włosie podda się ściąganiu, czy to zapomocą noża czy urządzenia wałowego na maszynie, można zauważyć, że wypadając nie posiada ono wokół korzenia ani śladu epidermy. Nie spostrzega się na niem wcale szczątków klejowatej masy naskórkowej, która występuje zawsze tak charakterystycznie na włosiu, oddzielanem zapomocą metody pocenia skór. Co do lica to

pozostaje ono przy tej metodzie nietknięte, z ziarnem wyraźnym i delikatnym. — Warstwa naskórka znika natomiast, rzecz można, przy tem postępowaniu bez śladu. Wgłębienia, które pozostają po zniszczeniu gruczołów potnych, warstwy tłuszczowej, przedstawiają się jako zupełnie puste. Skóra jest zupełnie oczyszczona. Wyniki odwłasniania są tak świetne, jak przy zastosowaniu najlepszych zapraw. Skłoniło to autora do zastosowania tej metody do równoczesnego działania odwłasnającego i zmiękczonego, co mu się udało w zupełności. — Co do substancji dermy, kolagenu, to rozkład jej pod wpływem kąpieli piltanowej zachodzi tylko w małym stopniu i to tylko tej części, która pod wpływem wapnienia ulega już wprzód zmianom, degeneracji. Stwierdzono to na próbach z proszkiem skórnym, oznaczając azot tzw. rozpuszczalny (w kąpielu) po przebyciu działania piltanowego. Liczne próby wykazały, że enzymy proteolityczne *asp. orysae* działają znacznie słabiej na kolagen niż enzymy pankreatyny.

Badając działanie preparatu Piltanu na skórę zauważono równocześnie również stopniowe znikanie warstwy naskórka substancyj tłuszczowych. Autor przypisuje to zawartości w preparacie enzymów, wywołujących zmydlenie tłuszczów, tzw. lipaz. W razie gdyby więc garbarzowi chodziło o wyzyskanie tłuszczu skóry, powinienby, stosując Piltan, odmieścić wpierw skóry surowe. Ułatwi to zresztą działanie enzymów, umożliwiając lepszą, prędszą ich penetrację. Po przejściu kąpieli piltanowej skóra jest miękką i opadłą. Przed garbowaniem może też zająć potrzeba jej spęcznienia przez piklowanie. — Autor podaje przykłady i przedstawia próbki wyników, uzyskanych przy zastosowaniu na wielką skalę odwłasniania za pomocą Piltanu. Stwierdza np., że dla skóry garbowanej chromowo zdołał skrócić czas trwania całego przebiegu przeróbki skóry do dni 4, zamiast 10—12, wymaganych zwykle na przygotowanie materiału surowego do garbowania tą metodą. Najlepsze wyniki uzyskuje się dla skór kozich, ale i inne, i to nietylko cielące na wierzchy, także i skóry na podeszwy, zdołano należycie odwłosić tą metodą i przygotować do garbowania. — Skóry podeszwowe, uzyskane przy zastosowaniu Piltanu, wykazują wielką pełność wskutek tego, że działanie odwłasnające odbywa się przy tym sposobie z zaoszczędzeniem znacznem kolagenu od rozkładu. — Autor zaleca też metodę tę odwłasniania dla odwelniania skór owczych. Włosie, odpadające po takim traktowaniu, zachowuje pełną trwałość w przeciwieństwie do włosia, uzyskiwanego po odwłosieniu metodą wapnienia. Wielką zaletą operacji piltanowej jest wreszcie to, że przy jej zastosowaniu odpadają kłopoty z wydalaniem wód ściekowych, tak przykrem przy odwłasnianiu zwykłymi metodami. Co do kosztów autor oblicza, że nie powinny być wyższe od tych, których wymaga zwyczajne odwłasnianie wapnieniowe, a znacznie niższe niż przy siarczkowem.

K. D.

Uwagi o garbowaniu tłuszczowem skór (irchowem). — P. CHAMBARD i I. MICHELET. — *Cuir techn.* 18. 520. (1928).

Garbowanie zamshowe polega na traktowaniu skór, odpowiednio przygotowanych i wilgotnych olejami (tranami). Skór używa się do tego celu głównie baranich po ściągnięciu z nich warstewki wierzchniej od strony włosia. Część pozostała, poddana olejeniu, stanowi tzw. skórę zamshową (chamois). Ma ona dotyk aksamitny, wielką podatność, można ją prać, mydlić bez zatury pierwotnej miękkości. — Nie wszystkie oleje nadają się do garbowania zamshowego. Jedynie oleje zwierząt morskich, zwłaszcza tran, olej wątroby dorszów, delfinów, fok, dają dobre wyniki. — Skóry w stanie wilgotnym poddaje się działaniu oleju w napawaczkach, aparatach, gdzie po zwilżeniu ich olejem ugniata się je energicznie działaniem młota drewnianego,

poruszanego mechanicznie. Od czasu do czasu przerywa się operację i umieszcza skóry jużto w suszarniach, jużto, jak w późniejszych okresach pracy, rozciąga na deskach. W czasie zabiegów takich, które trwają przeszło miesiąc, czuwa się nad tem, by skóry przedwcześnie nie wyschły całkowicie. W razie bowiem, gdy skóra wyschnie zanim ją się wygarbuje dokładnie, staje się rogowatą i nie podlega dalszemu garbowaniu. — Ze skór zupełnie wygarbowanych zbiera się po wykapaniu ich w ciepłej wodzie nadmiar oleju przez wyciskanie. — Olej odzyskany przez wyżęcie skór nosi, jak wiadomo, miano moellonu. Nie używa się go już więcej w garbowaniu zamszowem, lecz stosuje się do natłuszczania skór garbowanych roślinnie, do fabrykacji rzemieni i t. d. — Po odtłuszczeniu następnie działaniem słabego roztworu węgla sodowego skóry suszy się starannie i poddaje zwyczajnym operacjom wykończania. — F. Knapp przypuszczał, że garbowanie zamszowe polega na doprowadzeniu włókien skóry do stanu wyschnięcia zupełnego i powleczenia ich olejem przez co stają się izolowane względem siebie, elastyczne i podatne, niegnijące. Fahrion jednak wykazał, że rzecz się ma inaczej. Skóra zamszowa zawiera mianowicie znaczne ilości tłuszczu w stanie zmienionym, w postaci związanej, niepodlegającej ekstrakcji, jak zwykły tłuszcz. Posiada ona znacznie większą odporność na działanie hydrolizujące wody cieplej niż zwykła skóra natłuszczona. Według Fahriona proces garbowania zamszowego polega na utlenianiu się tłuszczów na powierzchni skóry i wytwarzaniu się w nich, wskutek przyłączenia tlenu, grup o charakterze nadtlenkowym, które kombinują się następnie z grupami aminowymi protein skóry. Autor ten przypuszcza nadto, że w toku tego procesu tworzą się także połączenia o charakterze laktonowym, odporne na działanie alkali, a wiążące się absorbcyjnie ze skórą. Powstają, według niego, przy utlenianiu się tłuszczu aldehydy, oddziałujące garbująco na skórę. Ten ostatni pogląd podziela również Procter, przypuszczając, że aldehydy mogą powstawać nietylko przez rozpad nienasyconych kwasów tłuszczowych, ale i wskutek utleniania się gliceryny. — L. Meunier potwierdza te przypuszczenia, wskazując na łatwość utleniania się pod wpływem powietrza, którą posiadają właśnie tłuszcze, stosowane w zamszownictwie, jak oleje rybne, tran. Wykazuje on, że kwas olejowy nie działa garbująco, że działają zaś tak kwasy łatwiej utleniające się na powietrzu, jak linolowy lub linolenowy. Najsilniej działa tran, dlatego, że zawiera kwasy o czterech aż wiązaniach etylenowych, które bardzo energicznie przyłączają tlen w postaci nadtlenkowej. — Innym jest pogląd Mathura. Według niego garbowanie zamszowe jest następstwem działania wolnych, nienasyconych kwasów tłuszczowych, również kwasu olejowego, jak innych, przyczem utleniając się wiążą one grupy *OH* na miejscu podwójnego wiązania i przemieniają się w hydroksykwasy, które przy działaniu na grupy aminowe kolagenu skóry odczepiają wodę, wiążąc się z nim w sposób chemiczny.

Autorzy opisują swe własne doświadczenia nad procesami zamszownictwa i stwierdzają co następuje:

Garbowanie zamszowe polega na wytwarzaniu się, w toku działania olejów tłuszczowych, łatwo polegających utlenianiu, na skórę, ich pochodnych tlenowych. Zachodzi ono w dwóch stadiach: garbowanie właściwe, przez które kolagen przemienia się w substancję trudno rozkładającą się pod wpływem wody i działanie wypełniające, polegające na przyłączeniu się do skóry substancyj wzgl. kwasów tłuszczowych. W skórę wchodzi wreszcie pewna część tłuszczu w postaci niezmydlonej, nieutlenionej, pozostała w niej wskutek niezupełnego zmydlenia się przy przemywaniu. Stwierdzono zgodnie z przypuszczeniem Fahriona tworzenie się lotnych substancyj o charakterze aldehydowym wskutek utleniania się tłuszczów wzgl. kwasów nienasyconych substancyj, które występują w postaci emulsji w masie tłuszczu

niezmienionego i w tej postaci działają na skórę. Autorzy stwierdzili na szeregu doświadczeń podstawowe znaczenie tworzenia się wolnych kwasów tłuszczowych i ich produktów utlenienia pod wpływem powietrza dla przebiegu procesów garbowania zamszowego. *K. D.*

Ustalenie międzynarodowej metody analizy ilościowej garbników. — SOC. INT. DES CHIM. DES IND. DES CUIR. — *Cuir techn.* 17, 537. (1927).

Jako materiał podstawowy przy analizie zaleca się stosować proszek skórny o zawartości popiołu nie większej nad 0,5% i P_H , nieprzekraczającym 6,6. — Przepisy, ustalone przez wszystkie tow. międz. garb. chem. obejmują następujące rozdziały: Szkło stosowane do analiz. Eksikatory. Parowniczk. Łaźnie wodne i przyrządy do odparowywania rozczywnów. Wagi. Płótno oraz bibuła do filtrowania płynów. Aparat ekstrakcyjny Kocha (dokładny opis z ryciną). Jakość wody destylowanej (P_H może się wahać w granicach 5—6, zawartość maksymalna ciał stałych, pozostałości, 0,001 g na 100 cm). Jakość kaolinu. Ałun chromowy i przygotowanie jego rozczywnu. Przyrządzenie reaktywu żelatynowego. Dokładne szczegóły przygotowania próbek do analizy. Ekstrakty w stanie stałym i płynnym. Przygotowanie ich rozczywnów. Analiza właściwa. Przepisy i wskazówki ogólne. Oznaczanie zawartości wody, ciał stałych (ogólnej ilości). Składniki rozpuszczalne. Przygotowanie proszku skórnego chromowanego. Oznaczanie składników niegarbujących. Składniki, ulegające zaadsorbowaniu przez proszek skórny. Oznaczanie składników nierozpuszczalnych. Określanie ciężaru właściwego. Granice dokładności metod. Wskazówki, dotyczące ilości substancyj branych do analizy dla poszczególnych materiałów (g na litr).

K. D.

P A T E N T Y P O L S K I E

z dziedziny technologii chemicznej 1927 r.

Gazy.

Kl. 12.

- | | |
|--|------|
| Amonjak. Sposób otrzymywania syntetycznego — u. K. Müller. 1927 r. P. P. 8086. | k 8 |
| Amonjak. Sposób i urządzenie do syntezy — u. F. Uhde. 1927 r. P. P. 7138. | k 3 |
| Amonjak. Sposób otrzymania. S-té A-me Omnium des Industries Chimiques. 1927 r. P. P. 7917. | k 3 |
| Amonjak. Sposób syntetycznego otrzymywania — u z pierwiastków. F. Uhde. 1926 r. P. P. 6430. | k 3 |
| Amonjak. Sposób syntetycznego otrzymania — u. G. F. Uhde. 1926 r. P. P. 6461. | k 3 |
| Amonjak i węglany. Sposób otrzymania — ów alkalicznych z azotku wapnia A. F. Meyerhofer. 1927 r. P. P. 6911. | k 5 |
| Azot i aceton. Sposób otrzymywania — u z wywarów melasy i podobn. produktów. Les Nouvelles Industries Chimiques S-té A-me 1927 r. P. P. 7507. | a 3 |
| Fluor. Sposób otrzymywania — u. N. V. Philips'Gloeilampenfabrieken. 1927 r. P. P. 7715. | i 10 |
| Kwas węglowy. Sposób oczyszczania — go z wydzielnicy kwasu węglowego E. Kubin. 1926 r. P. P. 6641. | i 35 |
| Siarkowódór. Sposób rozszczepiania — u i oczyszczania gazów zawierających siarkowódór, jak np. gazów otrzymywanych przy suchej destylacji węgla kamiennego, brunatnego, łupków, gazu czadniowego, wodnego i gazów podobn. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 6962. | i 18 |

- Gazy i pary.** Sposób wydzielenia — r, pochłoniętych przez stałe ciała chłonne. S-té de Recherches et d'Ex-ons Petrolifères. 1927 r. P. P. 7579. e 3
- Mieszana gazów.** Sposób ciągly rozdzielania — ów. N. V. Philips'Gloeilampen-fabriken. 1927 r. P. P. 6936. e 3
- Strumienie gazowe.** Sposób przeróbki jednocześnie wielu — ych o różnej zawartości SO₂ i H₂O dla wytwarzania kwasu siarkowego, ługów siarczynowych i tym pod. produktów. Metallbank u. Metallurgische Ges. A. G. 1927 r. P. P. 7064. i 25
- Odtlenienie gazów.** Materiał do — Westinghouse Electric a. Manufacturing Comp. 1927 r. P. P. 6705. e 3
- Oddzielanie składników.** Sposób — z mieszanin gazów. M. Schroeder. 1927 r. P. P. 6733. e 3
- Oddzielanie.** Sposób — ia organicznych gazów wzgl. par. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7912. o 27
- Oddzielanie wodoru.** Sposób — przez częściowe skraplanie jego domieszek gazowych. „L'Air Liquide“ S-té A-me pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés G. Claude. 1927 r. P. P. 6723. i 1
- Wydzielanie cząsteczek cieczy.** Przyrząd do — porwanych mechanicznie przez pary i gazy. L. Steinschneider. 1927 r. P. P. 7401. e 2
- Odpylanie gazów.** Metoda. „Hydrogen“ Tow. Wyzyskania Gazu Ziemiego i Fabr. Przetworów Chem. Sp. z o. o. 1927 r. P. P. 7146. e 2
- Oczyszczanie gazów.** Sposób. G. F. Uhde. 1927 r. P. P. 7982. e 2
- Elektrolizator** do otrzymywania tlenu i wodoru. „Montecatini“ Societa Generale per l'Industria Mineraria ed Agricola. 1927 r. P. P. 6937. k 2
- Płóczka do gazów.** S. Adamski. 1927 r. P. P. 7581.

Wytwarzanie lodu i zimna, skraplanie gazów i mieszanin gazowych. Kl. 17.

- Wydzielanie wodoru.** Sposób — z mieszanin gazowych przez ich częściowe skraplanie. „L'Air Liquide“ S-té A-me pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude. 1927 r. P. P. 6775. g 2
- Wytwarzanie zimna.** Sposób i urządzenie. The Silica Gel Corporation. 1927 r. P. P. 6995. a 8
- Oziębianie.** Małe urządzenie do — ia. Carl Sensesbrenner. 1927 r. P. P. 7327. a 9
- Urządzenie wyciągowe** do solanki przy oziębiarkach obrotowych. Audiffren Singrün Kälte-Maschinen A. G. 1927 r. P. P. 7536. a 19
- Wytwarzanie zimna.** Sposób i urządzenie. Platen-Munters Refrigerating System Aktiebolag. 1927 r. P. P. 7839. a 8
- Pochłaniające urządzenie.** Platen-Munters Refrigerating System Aktiebolag 1927 r. P. P. 7840. a 8
- Krypton i ksenon.** Sposób wydzielenia z ciekłego powietrza — u. „L'Air Liquide“ S-té A-me pour l'Etude et l'Ex — on des Procédés G. Claude. 1927 r. P. P. 7897. g 2
- Urządzenie wyciągowe** do solanki przy oziębiarkach obrotowych Audiffren Singrün Kälte-Maschinen A. G. 1927 r. P. P. 8018. a 19

Gaz świetlny.

Kl. 26

- Gaz świetlny.** Sposób wytwarzania — go. zapomocą suchej destylacji olejów. Antoni Wiktor Lipiński. 1926 r. P. P. 6620. a 11
- Gaz i koks.** Retorta leżąca lub komora pieców do wytwarzania - u. Stettiner Chamotte. Fabrik A. G. vorm. Didier. 1927 r. P. P. 7251. a 6

- Gazyfikacja.** Sposób i urządzenie do — ji (karburacji) węglowodorów ciężkich pochodzenia roślinnego, mineralnego lub zwierzęcego. Leon Mirlesse. 1927 r. P. P. 7252. c 4
- Odsiarkowywanie gazów.** Sposób. Franz Fischer i Hans Tropsch. 1927 r. P. P. 7253. d 8
- Mieszana gazów.** Sposób wytwarzania — świetlnego, wodnego i olejowego, o wartości opałowej 3500 — 4500 kal./m³. Dellwik-Fleischer Wassergas G. m. i. b. H. 1927 r. P. P. 7415. a 4
- Gaz ogrzewniczy i świetlny.** Sposób podniesienia wartości opałowej. Hugo Strache. 1927 r. P. P. 7468. a 4

Przyrządy.

Kl. 42.

- Analiza gazów.** Aparat. Svenska Aktiebolaget Mono. 1926 r. P. P. 6555. 1 4
- Metan.** Urządzenie do stwierdzenia obecności — u lub in. węglowodanów w powietrzu, specjalnie w kopalniach. Josef Šejrl, Rudolf Winkler i Michael Palkoŭ 1927 r. P. P. 6798. 1 4

Adsorbacja i adsorbenty.

Kl. 12.

- Węgiel aktywny.** Sposób przygotowywania — ego. E. Urbain. 1927 r. P. P. 8027. i 33
- Węgiel.** Sposób wytwarzania — a aktywnego. Verein für chemische u. metallurgische Produktion. 1926 r. P. P. 6594. i 33
- Węgiel.** Sposób i urządzenia do wytwarzania — a odbarwiającego R. Ostrejko. 1927 r. P. P. 6806. i 33
- Węgiel.** Sposób wytwarzania — a do rafinacji cukru, win i t. d. E. Urbain. 1927 r. P. P. 7420. d 25
- Fosfor i węgiel.** Sposób wytwarzania fosforu lub kwasu fosforowego przy jednoczesnem otrzymywaniu węgla aktywnego. S-té pour l'Ex-on des Procédés. E. Urbain. 1927 r. P. P. 8029. i 31
- Kształtki węgla** wysokoaktywnego. Chem. Werke Carbon G. m. b. H. 1926 t. P. P. 6541. i 33
- Opary.** Urządzenie do chwywania i ponownego odzyskiwania — ów z plynów lotnych. C-ie G-le d'Ex-on des Brewets et Procédés de Récuperation Brégeat S-té A-me 1927 r. P. P. 6957. e 1
- Środki chłonne.** Sposób regeneracji - ych przez traktowanie przegrzaną parą. Metallbank u. Metallurgische Ges. A. G. 1927 r. P. P. 7011. o 27
- Odzyskiwanie rozpuszczalników.** Sposób - lotnych z mieszanin gazowych. J. H. Bregeat. 1927 r. P. P. 7137. e 3
- Rozdrabnianie węgla.** Sposób - aktywnego bez zmniejszania jego aktywności. S-té pour l'Ex-on des Procédés E. Urbain. 1927 r. P. P. 7008. i 33
- Oddzielanie i odzyskiwanie.** Sposób i urządzenie do - ia gazów i par zapomocą stałych środków chłonnych. S-tè de Recherches et d'Ex-on Pétrolifères. 1927 r. P. P. 7580. c 3
- Aktywowanie węgla.** Sposób —. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 8039. i 33

Produkty organiczne.

Kl. 12.

- Alkohol.** Sposób wytwarzania — u bezwodnego zapomocą bezpośredniej rektyfikacji win lub soków bez żadnego odczynnika odwadniającego. E. A. Barbet. 1927 r. P. P. 7010. o 5
- Alkohole.** Sposób i urządzenie do katalitycznego otrzymania — i i in. organicznych związków tlenowych. L. Casale. 1926 r. P. P. 6650. o 5
- Alkohol.** Sposób odwadniania — u etylowego. E. Merck, chem. Fabrik. 1927. r. P. P. 8084. o 5
- Metanol.** Sposób otrzymywania — u lub zawierających tlen zw. organicznych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7716. o 5

- Metanol.** Sposób wytwarzania — u i in. zawierających tlen związków organicznych I. G. Farbenindustrie A. G. 1926 r. P. P. 6598. o 5
- Oksindol.** Sposób otrzymywania — u podstawionego jodem. Chem. Fabr. auf Actien. (vorm. E. Schering). 1926 r. P. P. 6471. p 2
- Indofenole.** Sposób otrzymywania —. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7719. p 2
- Diguanidyny.** Sposób wytwarzania — ów oraz ich pochodnych alkylowych i oksyalkylo-
wych. C. A. F. Kahlbaum Chem. Fabr. G. m. b. H. 1927 r. P. P. 7104. o 17
- Dwuaryloguanidyny.** Sposób otrzymywania symetrycznych — n. Chem. Fabr. auf
Actien (vorm. E. Schering). 1927 r. P. P. 8058. o 17
- Pentametylen.** Sposób otrzymywania dwucyklicznych pochodnych — u. C. Mannich.
1927 r. P. P. 7717. o 25
- Fenylometylopyrazolon.** Sposób otrzymywania — u. I. G. Farbenindustrie A. G.
1927 r. P. P. 8036. p 8
- Pochodne cyklo - trój - metyleno - arylo - pyrazolonów.** Sposób otrzymywania alkylo-
oraz arylo-alkylo — C. Mannich. 1927 r. P. P. 7128. p 8
- Pochodne chinoliny.** Sposób otrzymywania —. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r.
P. P. 7127. p 1
- Pochodne celulozy.** Sposób wytwarzania —. H. Dreyfus. 1926 r. P. P. 6477. o 6
- Celuloza.** Sposób wytwarzania pochodnych —. L. Lilienfeld. 1927 r. P. P. 6810. o 6
- Glukozyd.** Sposób utrzymywania — u z „Adonis vernalis L.“ F. Hoffmann-
La-Roche u. Co. A. G. 1927 r. P. P. 7748. o 26
- Kwas octowy.** Sposób i urządzenie do wytwarzania stężonego — ego lub rozcieńczo-
nego wodą octu drzewnego. H. Suida. 1927 r. P. P. 8068. o 12
- Kwas octowy.** Sposób i urządzenie do wytwarzania stężonego — ego z surowego lub
rozcieńzonego wodą octu drzewnego. H. Suida. 1927 r. P. P. 6912. r 2
- Kwas octowy.** Sposób obróbki rozcieńzonego — ego, mający na celu ponowne jego
użycie. S-té Chimique des Usines du Rhône. 1927 r. P. P. 7367. o 12
- Kwasy sulfonowe.** Sposób otrzymywania podstawionych aromatycznych — ych, szcze-
nie takich, kt. nadają się do rozszczepiania tłuszczów i olejów I. G. Farben-
industrie A. G. 1927 r. P. P. 6750. o 23
- Kwasy benzoimidazolonoarsinowe.** Sposób otrzymywania — ych. I. G. Farben-
industrie A. G. 1927 r. P. P. 6872. p 8
- Kwasy 4-oksy-3-acetaminoarylo-1-arsinowe.** Sposób wytwarzania — ych. I. G.
Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 6985. g 15
- Arsenobenzole.** Sposób otrzymywania krystalicznych — i. A. Albert. 1927 r. P. P. 7105. o 26
- Arsenowe połączenia.** Sposób otrzymywania heterocyklowych — ó. Deutsche Gold-
u. Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler. 1927 r. P. P. 7106. p 10
- Zw. dwuazowe.** Sposób otrzymywania trwałych — ych. I. G. Farbenindustrie A. G.
1927 r. P. P. 6913. g 10
- Zw. rtęciowe.** Sposób otrzymywania organicznych — ych. I. G. Farbenindustrie A. G.
1926 r. P. P. 6470. g 15
- Zw. jodowe.** Postępowanie w celu otrzymywania — ych pirydyny. Deutsche Gold-
u. Silber-Scheideanstalt, vorm. Roessler. 1927 r. P. P. 7718. p 1
- Produkty przekształcenia.** Sposób otrzymywania — związków organicznych. I. G.
Farbenindustrie A. G. 1926 r. P. P. 6431. o 27
- Ciała zawierające pochodne błonnika.** Sposób otrzymywania —. Ch. Fr. Cross i A.
Engelstad. 1927 r. P. P. 7780. o 6
- Galarety.** Sposób przemywania i suszenia —. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 8057. g 5
- Ketony.** Sposób otrzymywania — ów pierścieniowych o więcej niż dziewięciu członach.
M. Naef. 1926 r. P. P. 6578. o 15

- Estry alkaminowe.** Sposób otrzymywania — ych N-jednoalkylowanych i N-jednoalkyloksyalkylowanych pochodnych kwasu o-aminobenzoesowego I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7749. g 6
- Węglowodory.** Sposób otrzymywania — ów. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7956. o 1
- Węglowodory.** Sposób otrzymywania — ów lekkich z węglowodorów cyklicznych ciężkich lub ich pochodnych A. J. Kling i J.- M. F. D. Florentin. 1927 r. P. P. 6789. o 27
- Węglowodory.** Sposób oczyszczania mieszanin — ów. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 6811. o 27
- Chlorowodorek betainowy i kwas glutaminowy.** Sposób wytwarzania — ego z płynnych odpadków przemysłu cukrowniczego. Larowe Konstruktion Co. 1927 r. P. P. 7368. g 6
- Przeprowadzanie węgla.** Sposób obróbki produktów, powstających przy — w produkt płynny przez uwodornianie. Internationale Bergin-Comp. 1927 r. P. P. 7984. o 1
- Uwodornianie i rozszczepianie.** Sposób i urządzenie do — ia węgla, olejów i in. węglowodorów. Internationale Bergin-Comp. voor Olieen Kolenchemie. 1927 r. P. P. 7050. o 1
- Esteryfikacja.** Sposób — ji kwasów organicznych. E. Zollinger. 1926 r. P. P. 6597. o 11
- Esteryfikacja.** Sposób — ji kwasów organicznych. E. Zollinger. 1926 r. P. P. 6596. o 11
- Fermentacja alkoholowa.** Zużytkowanie — ej do wytwarzania znacznych ilości gliceryny przy zastosowaniu kwasu siarkowego. E. A. Barbet. 1927 r. P. P. 7667. o 5
- Krystalizacja.** Sposób — ji trudno krystalizujących się ciał organicznych. K. Bauer i Gal. Tow. Naft. „Galicja“ Sp. Akc. 1927 r. P. P. 7110. c 2
- Sulfonowanie.** Sposób — ia kwasów tłuszczowych i ich estrów. H. Th. Böhme A. G. Chem. Fabrik. 1927 r. P. P. 7449. o 23
- Jodowanie.** Sposób — ia pochodnych pirydyny. Deutsche Gold- und Silber-Scheidanstalt vorm. Roessler. 1927 r. P. P. 7012. p 1
- Działanie katalityczne.** Sposób przedłużenia — go związków rtęci przy wytwarzaniu kwasu octowego i acetyleny. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7924. o 12
- Oczyszczanie benzolu.** Sposób — surowego lub tak zw. półproduktu benzolowego. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7909. r 1
- Uzlactnianie.** Sposób — ia węgla różnych gatunków, smół, olejów mineralnych i podobn. materiałów. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 6871. o 27
- Chłodnica do bezpośredniego ochładzania oleju.** Dr. C. Otto i Co. G. m. b. H. 1927 r. P. P. 7325. r 1

Ogólne, aparatura

Kl. 12.

- Wyparnica do zgęszczania, odparowywania i krystalizacji rozczyńców cukrowych, solnych i tym pod.** W. Rusiecki. 1926 r. P. P. 6513. a 2
- Filtr do mechanicznego oczyszczania zanieczyszczonych płynów, w szczególności soków buraczanych.** J. J. Pacewicz. 1926 r. P. P. 6568. d 15
- Filtr biol giczny.** J. Szpakowski. 1927 r. P. P. 6732. d 12
- Filtr woreczkowy.** F. Scheibler. 1927 r. P. P. 7307. d 18
- Płyty filtrowe.** Kar. Bauer. 1927. r. P. P. 8043. d 5
- Woltometr.** Bamag-Meguín A.G. 1927 r. P. P. 7247. h 1
- Elektrolizator.** A. E. Zdański. 1927 r. P. P. 7248. h 1
- Spoiwo do spawania elektrod grafitowych.** F. Wiczorek. 1927 r. P. P. 7421. h 2
- Przepona srebrna do komór elektrolitycznych.** A. E. Zdański. 1927 r. P. P. 7954. h 3
- Katalizator.** Sposób otrzymywania i zastosowania — a. S-té Nationale de Recherches sur le Traitement des Combustibles. 1927 r. P. P. 7462. g 2
- Ciała gorące.** Sposób i urządzenie do zabezpieczenia od wpływu powietrza — ych aż

- do chwili ich ostudzenia. N. V. Carbo-Union Industrie Matschappij. 1927 r. P. P. 7083. g 1
- Zgęszczanie, odparowywanie i krystalizacja.** Metoda — ji rozczyńców cukrowych, solnych i tym pod., oraz odpowiednie urządzenie. W. Rusiecki. 1926 r. P. P. 6514. a 2
- Warzenie.** Sposób i urządzenie do kierowania. Siemens Schuckertwerke G. m. b. H. 1926 r. P. P. 6576. a 2
- Działanie na piny.** Sposób — dużemi ilościami środków, służących do odbarwiania, czyszczenia lub przesączenia i odpowiednie urządzenie. J. N. A. Sauer. 1926 r. P. P. 6515. d 1
- Destylacja.** Sposób ciągly — ji i wyprażania rozmaitych substancyj oraz odpowiednie urządzenie. S-té A-me des Appareils de Manutention et Fours Stein 1927 r. P. P. 6792. a 5
- Destylacja.** Sposób i urządzenie do — ji cząstkowej mieszanin złożonych, np. węglowodorów ciekłych i gazowych. S-té A-me d'Ougrée-Marihaye. 1927 r. P. P. 7923. a 5
- Oczyszczanie.** Urządzenie do — ia powierzchni wewnętrznych komór, przeznaczonych do oczyszczania gazu za pomocą elektryczności. Siemens - Schuckertwerke G. m. b. H. 1927 r. P. P. 8055. e 5
- Oczyszczanie roztworów.** Sposób — przy jednoczesnem odzyskiwaniu domieszek. Cato von Vollenhoven. 1927 r. P. P. 7578. a 4
- Zestalenie cieczy.** Sposób —. I. G. Farbenindustrie A.G. 1927 r. P. P. 7007. e 3
- Procesy kontaktowe.** Sposób przeprowadzania — ych. F. Jakób. 1927 r. P. P. 7582. g 4
- Rozdzielanie cieczy.** Przyrząd do —. F. Pink. 1927 r. P. P. 7601. d 1
- Mieszanie ciał.** Sposób i urządzenie do — stałych, płynnych lub gazowych. C. J. Merekx. 1927 r. P. P. 7714. e 4

Farby, pokosty, lakiery, powłoki, kleiwo.

Kl. 22.

- Barwniki.** Sposób otrzymywania nierozpuszczalnych w wodzie — ów azowych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1926 r. P. P. 6472. a 4
- Barwniki.** Sposób otrzymywania drugorzędowych — ów dwuazowych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 6462. a 5
- Barwniki.** Sposób otrzymywania zaprawowych — ów dwuazowych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1926 r. P. P. 6483. a 5
- Barwniki.** Sposób otrzymywania kwaśnych — ów szeregu antrachinowego do barwienia wełny. I. G. Farbenindustrie A. G. 1926 r. P. P. 6478. b 3
- Litopon.** Sposób otrzymywania — u odpornego na działanie światła. I. G. Farbenindustrie A. G. 1926 r. P. P. 6479. f 5
- Kalafonja.** Sposób otrzymywania jasnej — ji z drzew szpilkowych, lub z kalafonji ciemnej, oraz z jasnych i ciemnych olejów roślinnych. Aleksander Waligóra. 1926 r. P. P. 6484. h 1
- Atramenty.** Wyrób — ów z barwników. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 6708. g 1
- Rdza.** Sposób otrzymywania materiału ochronnego przeciwko — y. Waclaw Junosza-Piotrowski, Artur Urman i Galicyjskie Tow. Naftowe „Galicja“ Sp. Akc. 1927 r. P. P. 6788. g 7
- Gruntowanie.** Sposób wyrobu wypełniających pory środków do — ia, zawierających olej. Firma Herman Frenkel. 1927 r. P. P. 6709. h 2
- Barwniki.** Sposób otrzymywania — ów azowych. I. G. Farbenindustrie A.-G. 1927 r. P. P. 6875. a 6
- Barwniki.** Sposób otrzymania — ów szeregu antrachinonowego. I. G. Farbenindustrie A.G. 1927 r. P. P. 6987. b 3
- Barwnik.** Harold Robert Rafton. 1927 r. P. P. 6964. f 6

- Atrament.** Sposób wytwarzania. Friedr. Curt Bunge. 1927 r. P. P. 6876. g1
- Kit.** Sposób wyrobu — u odpornego na działanie kwasu. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 6877. i1
- Barwniki.** Sposób otrzymywania — ów siarkowych, wzgl. zawierających siarkę barwników kadziowych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7087. d5
- Barwniki.** Sposób wyrobu — ów z szeregu antronu. Leopold Cassella u. Co. G. m. b. H. 1927 r. P. P. 7450. b2
- Barwnik błękitny.** Sposób otrzymania — ego. I. G. Farbenind. A. G. 1927 r. P. P. 7422. b3
- Barwniki.** Sposób wyrobu — ów siarkowych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7505. d5
- Barwniki.** Sposób wytwarzania — ów o-oksyazowych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7675. a2
- Antrachinon.** Sposób otrzymania nowych pochodnych — u. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7698. b3
- Antrachinon.** Sposób otrzymania nowych pochodnych — u. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7699. b3
- Antrachinon.** Sposób otrzymania nowych pochodnych — u. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7700.; b3
- Terpineol.** Zastosowanie — u do farb drukarskich wodnych. Paulina Lobmanówna 1927 r. P. P. 7921. g2
- Laki.** Sposób wyrobu — ów wysychających. Siemens u. Halske A. G. 1927 r. P. P. 7927. h3
- Barwniki.** Sposób otrzymania — ów kadziowych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7937. d5

Bielenie, pranie, farbowanie, drukowanie na tkaninach. Kl. 8.

- Bielenie materiałów.** Sposób — włóknistych. Elektrolyser-Bau Arthur Stahl. 1926 r. P. P. 6481. a3
- Barwniki.** Sposób wyrobu — ów do farbowania włókien lub drukowania deseni na tkaninach i in. przedmiotach. Marcel Bader, Charles Sunder i Durand et Huguenin S-té A-me 1927 r. P. P. 6953. m3
- Sole.** Preparaty — i dwuazowych dla farbiarstwa i drukarstwa. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7109. m7
- Farby.** Sposób otrzymania — lodowych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7060. m12
- Pranie i emulgowanie.** Sposób wyrobu środków do — ia. Carl Alexander Agthe. 1927 r. P. P. 7246. i5
- Wydzielanie tlenu.** Sposób ilościowego — z wodnych roztworów soli do celów dezynfekcji, bielenia i prania. Dr. Jerzy Leszik. 1927 r. P. P. 7306. i5
- Namiastka mydła** środek zwilżający i emulgujący. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7314. i5
- Nadawanie połysku.** Sposób — matowanym przędzom i tkaninom z celulozy acetylowej. René Clarel. 1927 r. P. P. 7207. k2
- Połysek.** Sposób wytwarzania matowego jedwabistego — u na włóknach celulozowych z wiskozy. Benno Borzykowski. 1927 r. P. P. 7336. k2
- Włókna i tkaniny.** Obróbka — n z drzewnika. Tootal Broadhurst Lee Company Limited. 1927 r. P. P. 7349. k2
- Rezerwy barwne.** Sposób otrzymania — ych z barwników kadziowoindygowych pod barwniki kadziowo-indygowo. Alexander Lauterbach i firma Gebr. Enderlin Druckfabrik u. mechanische Weberei A. G. 1927 r. P. P. 7389. n3
- Farbowanie.** Przyrząd do — ia toczków kapeluszy. Brüder Böhm 1927 r. P. P. 7571. a14

- Cewka do farbowania przędzy.** Markowsky i Co. 1927 r. P. P. 7570. a 36
- Barwienie.** Sposób — ia nawskroś przędzy lub tkanin pochodzenia roślinnego zapomocą barwników kadziowych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7474. m 3
- Futra.** Sposób bielenia i barwienia — i podobn. materiałów. Hyman Stein, William E. Austin i Irwing Liebowitz. 1927 r. P. P. 7572. m 10
- Barwiące własności.** Sposób zmiany — materiałów włóknistych. Heberlein u. Co. A. G. 1927 r. P. P. 7445. m 11
- Utrwalanie barwników.** Sposób — kadziowych drukowanych na tkaninie zaprawionej aminami szeregu aromatycznego lub też solami indygo- lub indantreno-pochodnych. Sp. Akc. Wyrobów Bawelnianych I. K. Poznańskiego. 1927 r. P. P. 7475. n 1
- Druki.** Sposób otrzymywania trwałych — ów I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7500. n 1
- Druk.** Sposób i urządzenie do — u natryskowego z dyszą uruchomianą i nastawianą mechanicznie. Franz Hübl. 1927 r. P. P. 7793. c 8
- Barwniki.** Sposób otrzymywania trwałych preparatów — ów kadziowych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7747. m 3
- Skóry.** Sposób przygotowywania — chromowych do druku i farbowania oraz drukowanie na nich barwników, ochron i wywabów. S-té A-me des Anciens Etablissements A. Combe et Fils et Cie. 1927 r. P. P. 7628. m 10
- Suszarka do materiałów włókienniczych.** Fabryka maszyn i Ocławnia Żelaza Bracia Lange. 1927 r. P. P. 7858. b 4
- Uszlachetnianie.** Sposób — ia roślinnych materiałów włóknistych. Heberlein u. Co. A.-G. 1927 r. P. P. 7859. k 2
- Barwienie wełny.** Sposób — zapomocą barwników kadziowych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7868. m 3
- Wyroby z tworzywa.** Sposób obróbki wyrobów z tworzywa roślinnego i zwierzęcego oraz środki do tego celu. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7933. k 1
- Włókna.** Sposób otrzymywania — ien zdobniczych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7940. m 2
- Wywoływanie barw.** Sole służące do —. I. G. Farbenindustrie A.-G. 1927 r. P. P. 7981. m 12
- Bielenie.** Sposób — ia zapomocą tlenu. G. Adolph i A. Pietsch. 1927 r. P. P. 8085. i 1
- Zabezpieczanie włókien.** Sposób — zwierzęcych przy obróbce ich związkami chromowymi. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 8005. m 1
- Róg, kość słoniowa, kauczuk, gutaperka i inne masy plastyczne. Kl. 39.**
- Gąbki.** Sposób wyrobu sztucznych — k. Ludwig Mostny. 1926 r. P. P. 6511. b 14
- Masa sztuczna.** Sposób wyrobu. Masárek i Spol. výroba nerozbitelných loutek značka „Columbus“. 1926 r. P. P. 6605. b 16
- Masa rogowa.** Sposób wyrobu sztucznej — ej z ciał białkowych. Deutsche Kunsthorn G. m. b. H. 1926 r. P. P. 6614. b 19
- Materiały powłokowe.** Sposób wytwarzania. Köln — Rottweil A. G. 1926 r. P. P. 6613. b 23
- Skóra sztuczna.** Sposób wytwarzania — ej z estrów celulozowych. Rene Clavel. 1927 r. P. P. 6827. b 12
- Galalit.** Sposób wyrobu — u z twarogu mlecznego. Roman Bieske. 1927 r. P. P. 6901. b 18
- Substancje gumowe.** Sposób otrzymywania — ych z ziarn drzewa świętojańskiego lub in. podobn. roślin. S-té A-me des Etablissements J. F. Audibert. 1927 r. P. P. 6846. b 19
- Kauczuk.** Sposób wyrobu — u wulkanizowanego. The New Jersey Zinc Co. 1927 r. P. P. 7224. b 9

- Przedmioty z celulozy.** Sposób wytwarzania folij, błon, taśm i podobn. — Wolf u. Co., Emil Czapek i Richard Weingand. 1927 r. P. P. 7295. b14
- Izolacja korkowa.** Sposób wytwarzania —ej. Aleksander Chmielowski i Władysław Wierusz Kowalski. 1927 r. P. P. 7225. b26
- Guma.** Sposób wytwarzania —y z dużą ilością mikroskopijnie małych por. Hermann Beckmann. 1927 r. P. P. 7417. b9
- Guma.** Sposób wytwarzania —y z dużą ilością mikroskopijnie małych por. Hermann Beckmann. 1927 r. P. P. 7418. b9
- Masa rogowa.** Sposób wyrobu sztucznej—ej ciał białkowych. Deutsche Kunsthorn-Ges. m. b. H. 1927 r. P. P. 7419. b19
- Kapsle.** Sposób nadawania —om błonnikowym trwałości i zapobiegania przedwczesnemu ich kurezeniu się. Kalle u. Co. A. G. 1927 r. P. P. 7795. b14
- Guziki odzieżowe.** Sposób wytwarzania masy do wyrobu—ych. Maurycy Ignacy Poznański 1927 r. P. P. 7794. b26
- Osad kauczuku.** Sposób wytwarzania drogą elektryczną na podkładach metalowych dowolnie ukształtowanych, jednolitych warstw—z mleka kauczukowego. The Anode Rubber Co. Limited. 1927 r. P. P. 7873. b1
- Ochronianie.** Sposób —ia przedmiotów, ukształtowanych z kleju, żelatyny, śluzu roślinnego i podobn. podatnych mas koloidalnych. Mittelland Gummiwerke A. G. 1927 r. P. P. 8024. a19
- Ciała wydrążone.** Sposób wyrobu—ych, a zwłaszcza kapsli opakunkowych z wiskozy o powierzchni połyskującej. Kalle u. Co. A. G. 1927 r. P. P. 8009. b14

Papier i tektura.

Kl. 55.

- Bielenie drzewnika.** Sposób i urządzenie —. Carl Busch Thorne. 1927 r. P. P. 7526. c1
- Miazga drzewna.** Sposób wyrobu —ej. Frederick Knapp Fish jr. 1927 r. P. P. 7916. b1

Przemysł tłuszczowy i olejowy.

Kl. 23.

- Ochrona pochłaniaczy.** Sposób i urządzenie do—od przeżerania. Waclaw Demel. 1926 r. P. P. 6473. b1
- Destylacja.** Metoda i urządzenie do zachowawczej—ji ropy naftowej, mazi pogazowej i pod. cieczy bitumicznych sposobem ciągłym. Chemiczny Instytut Badawczy 1926 r. P. P. 6544. b1
- Benzyna.** Sposób oczyszczania —y otrzymywanej zapomocą rozszczepiania. I. G. Farbenindustrie A. G. 1926 r. P. P. 6485. b5
- Węglowodory.** Sposób przemysłowego uszlachetniania —ów. Charles Welamare-Maze 1926 r. P. P. 6599. b5
- Nawozy i gliceryna.** Sposób i aparat do wytwarzania suchych—y ze szlamów pozostałych po destylacji alkoholowej. S-té des Etablissements Barbet. 1926 r. P. P. 6433. e5
- Gazolina.** Sposób otrzymywania—y z gazów ziemnych. Creditul Miniere Societate Anonyma Română Pentru Desvoltarea Industriei Miniere. 1926 r. P. P. 6648. b1
- Destylacja i depolimeryzacja.** Urządzenie do—ji węglowodorów płynnych lub dających się skroplić. Adolphe Antoine François Marius Seigle. 1927 r. P. P. 6720. b1
- Zbiornik.** Przepływowo —do osadzania i oddzielania oleju od gazu. Smith Separator Company. 1927 r. P. P. 6736. b1
- Paliwo.** I. G. Farbenindustrie A. G. 1926 r. P. P. 6643. b4
- Rozszczepianie.** Sposób —ia węgla, olejów i in. węglowodorów zapomocą ogrzewania tych produktów wyjściowych pod wysokim ciśnieniem wodoru. Internationale Bergin Compagnie Voor Olie-en Kolenchemie. 1926 r. P. P. 6625. b5

- Przetwarzanie węglowodorów.** Sposób — ciężkich na lżejsze. Universal Oil Products Co. 1926 r. P. P. 6647. b5
- Węglowodory.** Sposób ciągłego otrzymywania — niskowrzących z węglowodorów wysokowrzących. Hermann Wolf. 1927 r. P. P. 6721. b5
- Produkty o wielkiej gęstości.** Sposób wyrobu —. Georg Schicht A. G. 1927 r. P. P. 6722. c1
- Smar walcowy z domieszką włókna, mąki, wełny azbestowej, talku i t. d.** Konrad Szczendzina. 1927 r. P. P. 6724. c1
- Emulsje.** Sposób wytwarzania wodnych — yj trwałych z węglowodorów wysokocząsteczkowych, jak asfalt, wosk mineralny, wosk pszczelny, cerezyna i tym pod., jak również i z olejów mineralnych. George Samuel Hay. 1926 r. P. P. 6644. c2
- Roztwory żywicy.** Sposób i aparat do wytwarzania na zimno —. S-té d'Exploitation de Brevets et Procédés. P. N. 1927 r. P. P. 6710. e3
- Rozkładanie węglowodorów.** Sposób — zapomocą ciepła. Carbide and Carbon Chemicals Corporation. 1927 r. P. P. 6914. b1
- Rafinowanie olejów.** Sposób — mineralnych oraz ich destylatów. The Burmach Oil Company Limited. 1927 r. P. P. 6641. b1
- Wazelina.** Sposób i przyrząd do wyrobu naturalnej — y z ropy naftowej. Marja Rieger, Władysław Rieger i Helena Wasiewiczowa. 1927 r. P. P. 6972. b2
- Rdza.** Środek ochraniający od — y i sposób usuwania nagryzających własności spirytusu, mieszanin zawierających spirytus i podobn. płynów. Benzol-Verband G. m. b. H. 1927 r. P. P. 6942. b4
- Przeróbka olejów.** Sposób i urządzenie do termicznej — mineralnych. Walter James Perelis. 1927 r. P. P. 6885. b5
- Przemiana węglowodorów.** Sposób — ciężkich. Universal Oil Products Co. 1927 r. P. P. 6939. b5
- Przeróbka olejów.** Sposób i urządzenie do — węglowodorowych. Chemical Research Syndicate, Ltd. 1927 r. P. P. 7013. b4
- Emulsje.** Sposób wytwarzania wodnych — yj bitumicznych. Asphalt Cold Mix Limited. 1927 r. P. P. 7097. c2
- Emulsje.** Sposób wytwarzania wodnych — yj bitumicznych. Asphalt Cold Mix. 1927 r. P. P. 7098. c2
- Emulsje i zawiesiny.** Sposób wytwarzania gęstych — n. Georges Baume, Pierre Chambige, i Denis Boutier. 1927 r. P. P. 7195. c2
- Mydła.** Sposób wyrabiania —. Artur Herbert Charlton i T. B. Rove and Company Limited. 1927 r. P. P. 7107. f1
- Oczyszczanie oleju.** Urządzenie do — dla silników cieplnych. Compagnie Industrielle des Moteurs à Explosion i Daniel Perrier. 1927 r. P. P. 7291. a3
- Węglowodory.** Sposób otrzymywania zapomocą odwirowywania — ów, wydzielanych przy ochłodzeniu w stanie stałym z płynnej mieszaniny węglowodorowej. Bergendorfer Eisenwerk A. G. 1927. P. P. 7360. b5
- Węglowodory.** Sposób i aparat do oczyszczania —. The Gray Processes Corporation. 1927 r. P. P. 7423. b1
- Ozokeryt.** Sposób otrzymywania sztucznego — u, wzgl. cerezyny i ciężkich olejów smarnych z węglowodorów ropy naftowej. Józef Metzis, Berman Spanier i Henryk Wischnowitz. 1927 r. P. P. 7588. b3
- Konserwacja olejów.** I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7589. c1
- Mydła i inn.** Sposób otrzymywania klarownych, przezroczystych i jasnych — ł oraz inn. preparatów, zawierających jako zasadniczy składnik olej hursztynowy i służących do celów leczniczych i kosmetycznych. Electrica Bernstein-Präparate Hans Hoffmüller v. Kornatzki. 1927 r. P. P. 7424. e4

- Kwas siarkowy.** Sposób użytkowania porafinacyjnego odpadkowego—ego. Stanisław Wyndowicz. 1927 r. P. P. 7721. b3
- Oleje węglowodorowe.** Sposób i urządzenie do przemiany ciężkich—ych na lekkie oleje węglowodorowe lub łatwo lotne materiały napędowe. Frederick Lamplough i Ratoctzn Extended Oilfields Limited. 1927 r. P. P. 7720. b5
- Zwilżanie, emulgowanie i rozpuszczanie.** Preparaty o wysokiej zdolności—ia. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7903. c2
- Przetwory.** Sposób otrzymywania—ów rozpuszczalnych w wodzie lub też roztworów koloidalnych, parafin i wosków w połączeniu z hydrofenolami i hydrowęglowodorami aromatycznymi. Julian Flatau. 1927 r. P. P. 7934. c2
- Węglowodory.** Przeróbka—ów sposobem ciągłym. Allgemeine Gesellschaft für chemische Industrie m. b. H. 1927 r. P. P. 7989. b1
- Bielenie.** Sposób—ia tłuszczów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 8094. a3
- Oleje.** Sposób otrzymywania—ów automobilowych i cylindrowych z mazi rop parafinowych. K. Bauer, H. Wischnowitz, B. Spanier i fir. Galic. Tow. Naft. „Galicja“ Sp. Akc. 1927 r. P. P. 8038. b1
- Destylacja.** Sposób—ji ciągłej ropy i in. płynów złożonych. W. Dydejczyk. 1927 r. P. P. 8077. b1
- Parafina.** Sposób otrzymywania—y z olejów lub z destylatów metodą ciągłego cząstkowego wymrażania. J. Hausmann. 1927 r. P. P. 8040. b2
- Rozkładanie węglowodorów.** Sposób i urządzenie do—na produkty o niższym punkcie wrzenia. Standard Development Comp. 1927 r. P. P. 8008. b5
- Rozkładanie węglowodorów.** Sposób i urządzenie do—na produkty o niższym punkcie wrzenia. Standard Development Comp. 1927 r. P. P. 8078. b5

Cukier i krochmal.

Kl. 89.

- Cukrzan.** Sposób wytwarzania—u trójwapniowego o wysokiej czystości. Carl Steffen jun. 1926 r. P. P. 6458. h2
- Skrzynka nożowa do krajania buraków.** Leopold Krackiewicz. 1927 r. P. P. 6783. b1
- Cukrzan.** Sposób wytwarzania—u trójwapniowego z zimnej melasy albo zanieczyszczonych soków cukrowych. Carl Steffen jun. 1926 r. P. P. 6649. h3
- Cukier mlekowy.** Sposób wytwarzania—go. Elektro-Osmose A. G. (Graf Schwerin Ges.). 1926 r. P. P. 6640. i2
- Bęben.** Przyrząd do wypróżniania obracającego się—a wirówki, zawieszzonego na wrzecionie pionowym. Ewert van der Molen. 1927 r. P. P. 6959. f4
- Odcukrzanie.** Sposób—ia melasy i soku cukrowego. Camille Deguide. 1927 r. P. P. 6910. h5
- Skrzynka nożowa dla stale wirujących krajalnic buraków i podob. materiałów.** Maschinen- u. Werkzeugfabrik A. G. vorm. Aug. Paschen. 1927 r. P. P. 7027. b1
- Aparat saturacyjny, działający w sposób ciągły.** Rudolf Ehrhardt. 1927 r. P. P. 7312. c16
- Segregowanie kukru.** Sposób—kryształu. Tadeusz Śliwiński. 1927 r. P. P. 7277. g2
- Rozczyny cukrowe.** Sposób podniesienia stopnia czystości nieczystych—ch i podobnych. Karel Komers i Karel Cukier. 1927 r. P. P. 7454. c11
- Wyparnica.** E. Pokorny. 1927 r. P. P. 7943. c3
- Maszyna do rozdrabniania korzeni buraczanych.** R. Schmidt a. spol. 1927 r. P. P. 8016. b3

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy“, Warszawa.

Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.