

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XIV

20 MAJ 1930

ZESZYT 10

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Przeróbka superfosfatu na fosforan amonu

Méthode de préparer le phosphate d'ammonium en partant du superphosphate de commerce

Dr. Kazimierz MONIKOWSKI

(Nadeszło 16 stycznia 1930)

Zapotrzebowanie na stężone superfosfaty amonowe zwiększa się stale, zwłaszcza w Ameryce i w Niemczech. W Ameryce „Cyanamid Co” wyrabia fosforan amonu o zawartości 11% N_2 i 48% P_2O_5 , w Niemczech I. G. Farbenindustrie wyrabia fosforan amonu o składzie 21% N_2 i 53% P_2O_5 .

Cena tego produktu wynosi, loco fabryka, 45 marek niem. za 100 kg, co w przeliczeniu na azot i fosfor, wyniesie, podług prof. Zscheile 0,90 marki za 1 kg N_2 i 50 fen. za 1 kg P_2O_5 . W przeliczeniu na złote polskie kosztuje więc 1 kg P_2O_5 ; $0,5 \times 2,12 = 1,06$ zł. p.

Mając więc na uwadze powyższą kalkulację, postanowiliśmy zbadać, czy przy zastosowaniu najprostszycy środków technicznych, przeróbka superfosfatu na fosforan amonu jest możliwą i jak się przedstawia taka przeróbka pod względem ekonomicznym.

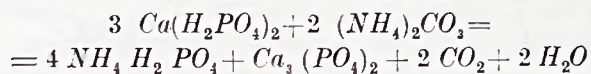
Zagadnienie to okazało się aktualne dla spraw przemysłu fermentacyjnego.

Jak wiadomo, kwas fosforowy tworzy z wapniem trzy rodzaje soli: fosforany trójwapniowy i dwuwapniowy, rozpuszczalne w kwasach nierozpuszczalne w wodzie i kwaśny fosforan jednowapniowy rozpuszczalny w wodzie, o ile nie zawiera ona siarczanu wapnia¹⁾.

Fosforan jednowapniowy zachowuje się oryginalnie względem wody. W 100 cz rozpuszcza się zupełnie, jeżeli jednak doda się mniej wody, to powstaje częściowo fosforan dwuwapniowy nierozpuszczalny, który wypada z roztworu; wystarcza jednak nieznaczna ilość

wolnego kwasu fosforowego, aby zapobiedz tworzeniu się nierozpuszczalnego fosforanu dwuwapniowego. Fosforan dwuwapniowy rozpuszcza się łatwo w kwasach nawet słabych, w cytrynianie amonu i roztworach soli.

Głównym składnikiem superfosfatu jest kwaśny fosforan jednowapniowy, który jednak pod wpływem węglanów, rozkłada się na fosforan trójwapniowy i kwaśny fosforan metalu alkalicznego. Sole kwasu węglowego przeważają w procesach fermentacyjnych i wymiana ich z kwaśnymi fosforanami wapnia jest tem silniej zaznaczona, im bardziej środowisko fermentacyjne zbliża się do obojętnego. Wobec tego, że stosowanie niskich kwasowości jest obecnie bardzo aktualne w przemyśle drożdżowym, więc i straty fosforu przy stosowaniu superfosfatu, są bardzo znaczne, ponieważ w myśl równania:



$\frac{1}{3}$ fosforu z kwaśnego fosforanu wapnia wypada pod postacią, nierozpuszczalnego, a więc nieprzyswajalnego, trójfosforanu wapnia.

Dr. Zscheile, kierownik Instytutu Fermentacyjnego w Berlinie, ocenia w tym samym stosunku wartość dla przyswajalnego fosforu z superfosfatu, gdy w odniesieniu do fosforanu amonu wartość tę wyraża liczbą 100. Dlatego też i w fabrykach przemysłu fermentacyjnego utarł się zwyczaj stosowania znacznie większych ilości superfosfatu, niż tego wymaga bilans fosforu dla zbioru drożdży. 1000 kg drożdży zawiera 6—8 kg P_2O_5 ,

¹⁾ Crolas et Moreau. Précis de Pharmacie chimique. 1920, str. 252

a stosuje się około 13 kg P_2O_5 z superfosfatu. Zresztą nadmiar ten nie powoduje jakichkolwiek złych następstw, gdyż, w przeciwieństwie do azotu nieorganicznego, nadmiar fosforu nie wpływa ujemnie, ani na jakość, ani na wydajność drożdży. Duży nadmiar superfosfatu wywołuje, podług Marquarda,¹⁾ ciemniejszy kolor drożdży. Jeszcze inny szczegół ma w tym wypadku duże znaczenie, a mianowicie zwrócono uwagę że stan buforowy zacieru fermentacyjnego utrzymuje się, w granicach optymalnych dla P_H , lepiej przy fosforanie amonowym, niż przy kwaśnym fosforanie wapnia z superfosfatu.

Głównym składnikiem superfosfatu, powodującym jego retrogradację jest wapń i wobec tego myślą przewodnią poniższych doświadczeń było jaknajdalej posunięte strącenie go z roztworów superfosfatu i otrzymanie roztworów kwasu fosforowego częściowo wolnego, częściowo związanego z grupą amonową przy możliwie najmniejszych stratach P_2O_5 .

Najtańszym odczynnikiem wytrącającym wapń jest niezawodnie jon siarkowy, a dla celów powyższych w pierwszym rzędzie kwas siarkowy i siarczan amonu.

W myśl powyższych założeń, porównano wyniki ługowania superfosfatu wodą niezakwaszoną i zakwaszoną kwasem siarkowym. W odniesieniu do wapnia stwierdzono, że przy wzrastających ilościach kwasu siarkowego ilość wapnia w ługach superfosfatowych zmniejsza się, tak na przykład superfosfat ługowany wodą niezakwaszoną, w stosunku 100 g superfosfatu na 1 l wody, dał ogólną wartość dla rozpuszczalnych soli wapniowych 3,386 g Ca; ten sam superfosfat przy ługowaniu wodą zakwaszoną 5,675 g H_2SO_4 , dał wartość dla wapnia w roztworze 2,66 g Ca, przy użyciu 6,242 g H_2SO_4 ilość wapnia wyniosła 2,62 g i przy 7,377 g H_2SO_4 —2,46 g Ca. Ługowanie wykonywano w jednakowych warunkach.

Ługowanie więc superfosfatu wodą zakwaszoną kwasem siarkowym jest racjonalne, nie tylko ze względu na konieczność zabezpieczenia się od strat fosforu, ale też jako sposób powodujący zmniejszenie ilości wapnia w roztworach superfosfatu.

Jeżeli zamiast kwasu siarkowego zastosować siarczan amonu, to wynik nie będzie

zadowalający: osad siarczanu wapnia tworzy się powolniej, jest bardziej objętościowy, ponadto fosforany dwu i trójwapniowy pozostaną w osadzie, co wywołuje niepożądaną stratę P_2O_5 .

Pragnąc porównać wyniki, otrzymane przy użyciu samego kwasu siarkowego, z takimiż przy użyciu kwasu siarkowego wraz z siarczanem amonu i ponadto przy zastosowaniu samego siarczanu amonu, przeprowadzono następujące doświadczenie:

zastosowano superfosfat o składzie:

wody	15,32 %
P_2O_5 rozpuszcz. w wodzie	16,658 %
P_2O_5 rozpuszcz. w cytryn. am.	0,742 %
P_2O_5 ogólnego	17,49 %
Ca	18,112 %
siarczanów wyraż. w H_2SO_4	38,7 %

Superfosfat ten, ługowany wodą w stosunku 1:10, zawierał 3,386 g Ca rozpuszczalnego ze 100 g superfosfatu.

Ługując powyższy superfosfat wodą zakwaszoną przez 8,2957 g H_2SO_4 (superfosfatu 100 g, wody do 1 l) otrzymano w roztworze:

P_2O_5	17,47 g
Ca	1,175 g
H_2SO_4	4,852 g

Postępując jak wyżej, ale stosując zamiast samego kwasu siarkowego 50% tegoż i zastępując resztę przez równoważną ilość siarczanu amonu, otrzymano w roztworze:

P_2O_5	17,47 g
Ca	1,115 g
H_2SO_4	3,865 g

Wreszcie przy użyciu siarczanu amonu w ilości równoważnej względem 8,2957 g H_2SO_4 , czyli 10,28 g, przyczem ługowano superfosfat do 500 cm, otrzymano w roztworze:

P_2O_5	16,53 g
Ca	0,7268 g
H_2SO_4	3,792 g

Z powyższego zestawienia widocznem jest, że ługowanie superfosfatu wodą zakwaszoną obniża straty fosforu, ponadto, w odniesieniu do wapnia, ługowanie mniejszymi ilościami wody jest bardziej wskazane, ze względu na mniejszą zawartość wapnia w ługach.

¹⁾ Marquard. Moderne Hefefabrikation 1922 str. 21.

Tablica poniższa daje zestawienie wyników:

Nr	Ilość superfosfatu	Ilość użytego H_2SO_4 w g	% stosunkowy do SO_4	Ilość użytego $(NH_4)_2SO_4$ w g	% stosunkowy do SO_4	Ilość P_2O_5 w roztworze w g	Brak P_2O_5 w %	Ilość H_2SO_4 w roztworze w g	Ilość Ca w roztworze w g
1	100	9,012	100	0	0	19,448	1,65	4,1699	0,6274
2	100	7,2096	80	2,4628	20	19,448	1,65	4,1645	0,6772
3	100	5,4072	60	5,9256	40	19,400	1,90	4,9671	0,7519
4	100	4,5061	50	6,1570	50	19,400	1,90	5,0700	0,7568
5	100	3,6048	40	7,3884	60	19,400	1,90	5,3900	0,7568
6	100	1,8024	20	9,8512	80	18,772	5,00	6,1740	0,7768
7	100	0	0	12,3140	100	18,668	5,10	6,6910	0,8266

Dla ustalenia najlepszych stosunków wzajemnych między siarczanem amonu i kwasem siarkowym wykonano następujące próby: w kolbach kalibrowanych rozproszano wodą superfosfat, zakwaszono kwasem siarkowym i dodawano siarczanu amonu, po zamieszaniu odstawiono do sklarowania i analizowano roztwór przesączony przez bibułę; stosunki między kwasem siarkowym i siarczanem amonu były tak ułożone, by w odniesieniu do wspólnej ilości jonu siarkowego, części przypadające na kwas i na siarczan odnosiły się od 0 do 100 procentów i odwrotnie. Ogólna ilość SO_4 wynosiła ilość równoważną względem rozpuszczalnego przy lugowaniu wodą, 1:5, wapnia.

Użyty superfosfat zawierał:

P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie.	18,347 g
P_2O_5 rozpuszczalnego w cytrynianie.	1,023 g
P_2O_5 ogólnego	19,775 g

Jak widać z powyższego przykładu, straty fosforu są większe przy mniejszych ilościach kwasu siarkowego, ponadto zwiększenie kwasowości obniża zawartość wapnia i kwasu siarkowego, wolnego i związanego, w roztworze.

W poszukiwaniu innych sposobów, zmierzających do zmniejszenia ilości wapnia w lugach superfosfatowych, zwrócono uwagę na szczawian wapnia. W tym celu przedewszystkiem zbadano rozpuszczalność szczawianu wapnia w roztworach kwasu fosforowego i dla porównania, rozpuszczalność siarczanu wapnia w roztworach tegoż kwasu.

Użyty do doświadczeń szczawian wapnia został otrzymany z chlorku wapnia chemicznie czystego, przez podwójną wymianę ze szczawianem amonu; osad przemyty i wysu-

szony miał skład: $Ca=28,07\%$, $C,H,O=61,48\%$ a więc wzór $CaC_2O_4 \cdot H_2O$.

Siarczan wapnia, otrzymany z chlorku wapnia chemicznie czystego przez podwójną wymianę z siarczanem sodu, przemyty i wysuszony miał skład $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Próby były wykonane w temperaturze 16° — 18° . Szczawian wapnia i siarczan wapnia, w ilościach po 1 g, rozrarte w moździerzyku porcelanowym z odpowiednim roztworem kwasu fosforowego, po przeniesieniu do kolbki kalibrowanej obj. 100 cm^3 i po dopełnieniu do kreski, pozostawiono na tydzień, sklócając raz dziennie; otrzymano następujące wyniki w mg Ca dla 100 cm^3 odpowiednich roztworów kwasu fosforowego:

Nr	% H_3PO_4	w 100 cm^3 nasyconego roztworu		Ca z $CaSO_4$
		Ca z $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ w mg	Ca z $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ w mg	
1	87,0	39,78	121,28	0,328
2	69,6	103,32	114,82	0,899
3	52,2	160,46	89,48	1,79
4	34,8	194,34	66,60	2,91
5	17,4	186,40	33,80	5,51
6	8,7	159,56	23,86	6,68
7	4,35	128,00	15,20	8,42
8	2,175	111,78	8,96	12,48
9	0,87	89,12	6,48	13,75

Zestawienie wyników rozpuszczalności uwydatnia zależność tej rozpuszczalności od stężenia kwasu, w roztworach słabych kwasu fosforowego szczawian wapnia jest nawet 13-krotnie mniej rozpuszczalny niż siarczan, od-

wrotnie rzecz się ma w roztworach stężonych: przy 65—70% roztworach kwasu fosforowego szczawian wapnia jest bardziej rozpuszczalny.

Z powyższego wynika, że w ługach superfosfatowych, zawierających małe stężenie H_3PO_4 , bardziej wydajne strącenie wapnia osiągnąć można przez wytrącenie go w postaci szczawianu.

Ługowanie superfosfatu wodą. Poprzednio już zwróciliśmy uwagę, że ługi wodne posuperfosfatowe zawierają mniej wapnia, gdy mniej wody użyto do ługowania; oczywiście, że ługowanie małymi ilościami wody winno być kilkakrotnie powtórzone ze względu na ewentualne straty P_2O_5 . Straty te są zależne od sposobu mieszania i od czasu trwania osadzania się związków nierozpuszczalnych, jednak postępując odpowiednio, straty te można doprowadzić do ilości bardzo małych.

Przykład: użyto superfosfat o składzie:

P_2O_5 rozpuszcz. w wodzie	15,8 %
P_2O_5 rozpuszcz. w cytrynianie	1,3 %
P_2O_5 ogólny	17,16 %
wapń	22,7 %
siarczanów wyraż. w H_2SO_4	43,0 %

Ługowanie tego superfosfatu wodą, w stosunku 1:5, daje wartość 3,595 g Ca rozpuszczalnego dla 100 g superfosfatu.

Ługowanie wykonano w sposób następujący: do 400 g superfosfatu dodano 2 l wody wodociągowej, zakwaszono 14,092 g H_2SO_4 , czyli 40% od ilości 35,23 g H_2SO_4 równoważnej względem 14,38 g Ca i po wymieszaniu dodano 28,9 g $(NH_4)_2SO_4$ — równoważnik 60% Ca.

Po 10-minutowym mieszaniu pozostawiono do osadzenia się.

Po upływie 2 godz zdekantowano płyn z ponad osadu i do pozostałości dodano po-

nownie 1,5 l wody i postępowano dalej jak poprzednio.

Trzeci raz ługowano jednym litrem wody. Wyniki poniżej:

Strata P_2O_5 wynosi 1,88% użytego P_2O_5 ogólnego, wytrąciło się około 75% wapnia rozpuszczalnego i wartość jego dla 100 g superfosfatu wynosi 0,9075 g; z użytego do strącenia kwasu siarkowego, 50% pozostało w osadzie jako siarczan wapnia. Wolnego kwasu siarkowego nie ma w osadzie, na co wskazuje bilans amonjaku, który przewyższa kwas siarkowy, i miareczkowanie z koszenillą i fenoloftaleiną.

W połączonych płynach zawartość H_3PO_4 wynosi 2,213%.

Z powyższych roztworów, połączonych razem, został wytrącony wapń kwasem szczawowym. Użyto 11,43 g $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, równoważną ilość względem 3,63 g Ca.

Po wypadnięciu osadu z roztworu i po przesączeniu, zawartość Ca wynosiła 0,336 g, czyli 2,33% ilości pierwotnej 14,32 g i dla 100 g superfosfatu 0,084 g.

Ta ilość wapnia w roztworze, w myśl założeń wyrażonych na początku, mogłaby, przy fermentacji, spowodować ewentualną stratę $0,0841 \times 42:120 = 0,099$ g P_2O_5 i procentowo w odniesieniu do 100 kg P_2O_5 , — 0,594%.

Powyższa strata, łącznie ze stratą przy ługowaniu, wyniesie $1,88 + 0,594 = 2,474$ kg P_2O_5 na 100 kg P_2O_5 superfosfatu.

Zestawienie dla P_2O_5 w roztworze jest następujące:

wolnego P_2O_5 jako H_3PO_4	83,646%
związanego P_2O_5 jako $NH_4H_2PO_4$	14,11 %
straty przy ługowaniu	1,88 %

Nasylenie takiego roztworu amonjakiem nie następuje trudnościami.

Ze względu na wysoką cenę kwasu szczawowego zbadano warunki regenerowania kwa-

	cm^3	P_2O_5 w g	P_2O_5 ogólnego w 400 g superfosfatu	Ca w g	% w odniesieniu do 14,38 g Ca	H_2SO_4 w g	% w odniesieniu do 35,23 g
1 ługowanie	1270	40,4	58,85	1,023	7,11	8,6	24,4
2 ługowanie	1730	21,7	31,61	1,773	12,34	5,72	16,2
3 ługowanie	1200	5,26	7,66	0,834	5,8	3,186	9,0
suma	4200	67,36	98,12	3,63	25,25	17,506	49,6

su szczawiowego ze szczawianu wapnia kwasem siarkowym. W tym celu zadawano szczawian wapnia określonymi ilościami kwasu siarkowego, i oznaczano ilości kwasu szczawiowego, jakie przeszły do roztworu. Próby wykonane zostały w sposób następujący:

6 g szczawianu wapnia wsypywano do moździerzyka porcelanowego i po roztarciu z oznaczoną ilością kwasu siarkowego, przenoszono do parowniczk, popłóczyły zlewano razem i wyparowywano zawartość na łaźni wodnej, w 70°, do małej pozostałości, przenoszono do kolbki kalibrowanej poj. 100 cm³ i dopełniano wodą. Ilość znajdującego się w roztworze kwasu szczawiowego i wapnia oznaczono manganometrycznie; otrzymano wyniki następujące:

Nr	użyto H ₂ SO ₄	w roztworze dla 100 cm ³	
		Ca w mg	C ₂ H ₂ O ₄ ·2·H ₂ O w mg
1	1,222	25,0	97,6
2	1,528	30,0	151,2
3	1,780	35,0	219,24
4	2,440	50,6	219,24
5	4,262	50,6	756,00
6	7,32	71,0	1967,00
7	13,12	71,56	2179,80
8	16,40	78,00	4076,10
9	19,68	191,64	4989,60

Zestawienie wyników wykazuje, że regeneracja kwasu szczawiowego ze szczawianu wapnia wymaga dużego nadmiaru kwasu siarkowego, specjalnych urządzeń do zagęszczania i oczyszczania produktu, co podraża koszt przeróbki superfosfatu i jest sprzeczne z założeniami wyrażonymi na wstępie.

Porównyując ewentualną stratę P₂O₅, wywołaną obecnością wapnia w ługach od superfosfatu, i wynoszącą, w ługach zakwaszonych, 0,9075 kg Ca dla 100 kg superfosfatu, otrzyma się stratę 142×0,9075:120=1,074kg P₂O₅. Przy cenie za 1 kg P₂O₅ superfosfatu 15,2:16=0,95 zł. strata ta wyniesie 1,074×0,95=1 zł, 2 gr.

Z powyższego widocznem jest, że ługowanie superfosfatu wodą w odpowiedni sposób prowadzone, może do pewnych granic zapobiec stratom fosforu, wywołanym obecnością wapnia i dostarczyć roztworów kwasu fosforowego, fosforanu amonu i siarczanu amonu.

Stosowanie takich roztworów w technice fermentacyjnej może być nawet lepiej uzyskane, niż użycie tylko fosforanu amonu, a to ze względu na dużą zawartość kwasu fosforowego wolnego.

Zaznaczyć tu też należy, że dążenie do zmniejszenia strat P₂O₅, przy zastosowaniu kwasu szczawiowego, staje się bezprzedmiotowe dlatego, że przy wysokiej cenie na kwas szczawowy, koszt zabiegu jest wyższy od ewentualnej korzyści.

Tak zalecane w ostatnich czasach stosowanie dla celów fermentacyjnych fosforanu amonu może być łatwo uskutecznione przez odpowiednie ługowanie superfosfatu i wprowadzenie grupy amonowej.

Przy obecnych cenach rynkowych 0,95 zł. za 1 kg P₂O₅ z superfosfatu, po uwzględnieniu strat na ługowanie, i nie wliczając kosztów kwasu siarkowego, cena 1 kg P₂O₅ przerobionego na fosforan amonu wyniesie będzie około 1,02—1,03 zł.

Oczywistem jest, że dalszą przeróbkę tak mało stężonych roztworów w celu otrzymania suchego fosforanu amonu, należy uważać za chybioną, tem nie mniej przemysły i fabrykacje, stosujące wodne roztwory fosforanów amonowych mogą z powodzeniem stosować wytyczne podane w pracy niniejszej.

R É S U M É

L'auteur a tâché d'obtenir des solutions de phosphate d'ammonium en partant de superphosphate de commerce.

On a démontré qu'en lessivant les superphosphates avec de l'eau acidulée au moyen d'acide sulphurique en présence de sulfate d'ammonium on obtient les solutions d'acide phosphorique très pauvres en calcium. Un lessivage convenablement accompli fournit des solutions d'acide phosphorique, libre et combiné, avec une petite perte de P₂O₅ du superphosphate. Ces solutions se prêtent très bien aux industries de la fermentation.

Oznaczanie aldehydów w spirytusach rektyfikowanych

Dosage des aldéhydes dans des alcools rectifiés

Inż. E. WOJCIECHOWSKA - STRUSZYŃSKA

Centralne Laboratorium Chemiczne Dyrekcji Państwowego Monopoli Spirytusowego

(Nadeszło 19 lutego 1930)

Ostatnimi czasy wzrosło zapotrzebowanie na najczystsze gatunki spirytusu rektyfikowanego. Są to spirytusy „pasteryzowane”, z aparatów rektyfikacyjnych systemu *Barbetta* i spirytusy dwukrotnie rektyfikowane. Wyrób ich wymaga stałej kontroli analitycznej. Tego rodzaju spirytusy należą do najczystszych produktów chemicznych, zawierających tak nieznaczne ślady zanieczyszczeń, że zarówno wykrycie ich, jak i oznaczenie ilościowe następuje z wielką trudnością, tembardziej, że większość tych domieszek, wpływających na smak i zapach rektyfikatu, przeważnie nie daje żadnych charakterystycznych reakcyj.

Zwykle badanie spirytusów jednorazowo rektyfikowanych, t. zw. rektyfikatów pierwszego gatunku polega na określaniu mocy, oraz zawartości tych składników pozostałych po oczyszczeniu okowity, do których oznaczenia posiadamy odpowiednie metody analityczne. Są to fuzle, aldehydy, estry i kwasy. Zanieczyszczenia te występują w ilościach bardzo nieznacznych, często nieprzekraczających tysięcznych części procentu, jak to widać z przeciętnego składu naszych rektyfikatów I-go gatunku. Zawierają one:

aldehydów	— od śladów	do 0,001%
fuzli	— od zera	do śladów.
kwasów (w przeliczeniu na kwas octowy)	— od 0,001%	do 0,002%
estrów (w przeliczeniu na octan etylowy)	— od 0,001%	do 0,010%

Pozatem do oceny jakości rektyfikatów stosuje się próbę z kwasem siarkowym, która polega na zagotowaniu równych objętości spirytusu i stężonego kwasu siarkowego, przyczem ciecz powinna pozostać całkowicie bezbarwna. Próbę tę wytrzymuje każdy dobrze rektyfikowany spirytus.

Powtórna rektyfikacja daje produkt o tyle czystszy, że obecności fuzli i aldehydów zapomocą zwykle stosowanych odczynników wykryć nie można. Rektyfikaty takie zawierają jednak

zawsze bardzo nieznaczne ilości kwasów i estrów, oraz znikome ilości aldehydów. Te ostatnie są trudne do usunięcia i powstają podczas rektyfikacji spirytusu.

Do charakterystyki jakości najczystszych rektyfikatów stosuje się zwykle reakcję z nadmanganianem potasowym, t. zw. próbę Langa. Polega ona na mierzeniu czasu, w ciągu którego następuje zmiana charakterystycznej barwy roztworu $KMnO_4$ dodanego do spirytusu. Różne domieszki spirytusu posiadają różną zdolność reagowania z $KMnO_4$, najszybciej reagują związki nienasycone. Wyniki prób zależą również i od innych czynników, jak np.: uprzedniego działania promieni słonecznych na spirytus, stężenia roztworu $KMnO_4$, temperatury i t. p. Próba ta nie jest więc oznaczeniem ilościowym, a ma charakter jedynie orientacyjny, co wymaga pewnej ostrożności we wnioskowaniu.

Mając na celu badanie najczystszych rektyfikatów, zwróciwszy uwagę na oznaczanie aldehydów, gdyż jest to domieszka, której nie udaje się całkowicie usunąć podczas rektyfikacji i dlatego zawartość aldehydów podobnie jak i próbę Langa można uważać za charakterystyczną cechę jakości tych produktów. W najczystszych rektyfikatach zawartość tę można doprowadzić do ilości mniejszych od 0,0001% obj. w przeliczeniu na alkohol bezwodny. Pomimo to spotykamy stale w literaturze i w praktyce codziennej określenie wielu rektyfikatów, jako niezawierających zupełnie aldehydów. Wynika to z tego, że czułość najczęściej stosowanych odczynników nie pozwala na wykrycie ilości mniejszych od 0,0001%, pozatem oznaczanie tak małych ilości następuje z wielką trudnością i bywa potrzebne przeważnie tylko do kontroli fabrykacji.

Z metod oznaczania aldehydów najbardziej rozpowszechnionymi są sposoby kolorymetryczne, oparte na reakcji z roztworami fuksyny, odbarwionymi zapomocą kwasu siarkowego. Powstaje przytem różowe zabarwienie, którego intensywność zależy od zawartości aldehydów. Odczynnik fuksynowy podany najpierw przez

Schiff'a¹⁾, zmodyfikowany został przez Gayon'a²⁾, Girard'a³⁾, Mohler'a⁴⁾, Villa Vecchię⁵⁾ i innych.

Z innych metod zasługuje przede wszystkim na uwagę sposób Windisch'a⁶⁾, polegający na reakcji z chlorowodorkiem metafenylenodwuaminy. Występuje skutek tej reakcji charakterystyczna fluorescencja, a przy większej zawartości aldehydów, powyżej 0,001%, żółto-brunatne zabarwienie o różnej intensywności.

Pozostałych metod, jako mniej pewnych lub czułych, w pracy niniejszej nie rozpatrywano.

Z praktyki analitycznej było rzeczą wiadomą, że gdy chodzi o wykrycie aldehydów za pomocą odczynników fuksynowych, to wyniki zależą od stosowanego odczynnika. Tam gdzie jedno z nich nie wykazuje obecności aldehydów, inne dają intensywną reakcję. Zauważono również, że czułość odczynnika zmienia się podczas przechowywania, pozatem wpływa na nią moc badanego roztworu alkoholu.

W pracy niniejszej chodziło o opracowanie zupełnie pewnej metody oznaczania najmniejszych ilości aldehydów, oraz o wyjaśnienie zależności czułości odczynników fuksynowych od ich składu, a także wpływu innych czynników.

Pierwszym zadaniem było przygotowanie alkoholu, co do którego można byłoby mieć pewność, że nie zawiera śladów aldehydów. Metody oczyszczania spirytusu podane w literaturze polegają bądź tylko na czynnościach fizycznych, bądź też w połączeniu z reakcjami chemicznymi.

Pierwsze z nich są oparte na wielokrotnej i starannej rektyfikacji lub na odpędzaniu aldehydu w strumieniu dwutlenku węgla. Drugie polegają na dystylacji spirytusu po uprzednim dodaniu odczynników reagujących z aldehydami. Wypróbowano następujące sposoby: Girard'a i Rocques'a⁷⁾ z chlorowodorkiem metafenylenodwuaminy, Girard'a i C u-

niasse'a¹⁾ z chlorowodorkiem metafenylenodwuaminy i fosforanem aniliny, Mohler'a²⁾ z fosforanem aniliny i Fred erich'a L. Dunlop'a³⁾ z azotanem srebrowym i wodorotlenkiem potasowym. Ponadto próbowano związać aldehydy przez dodawanie odczynników Gayon'a oraz Nessler'a. Dystylację alkoholu prowadzono również po usunięciu powietrza z kolby i chłodnicy zapomocą dwutlenku węgla i po dodaniu wyżej wspomnianych odczynników.

Wszystkie te próby wyników zadowalających nie dały; otrzymany alkohol wykazywał zawsze obecność aldehydów. Fakt ten świadczy, że alkohol, z którego aldehydy całkowicie usunięto, w czasie dystylacji utlenia się pod wpływem tlenu powietrza, obecnego zarówno w przyrządzie dystylacyjnym, jak też prawdopodobnie okłodowanego przez powierzchnię szkła. Wobec tego przeprowadzono dystylację w próżni po uprzednim dodaniu do spirytusu chlorowodorku metafenylenodwuaminy. Frakcjonowana dystylacja w próżni dała dobre wyniki: otrzymano alkohol, który nawet z najczulszymi odczynnikami reakcji aldehydowej nie wykazywał.

Do ilościowego oznaczania aldehydów za pomocą odczynników fuksynowych zastosowano metodę kolorymetryczną, polegającą na porównywaniu zabarwienia cieczy badanej z barwami skali wzorcowej o różnej zawartości aldehydu octowego.

Oznaczanie wykonywano w próbkach z korkami doszlifowanymi, posiadającymi podziałki na 10 i 14 cm^3 . Nalewano do nich po 10 cm^3 badanego roztworu spirytusowego, takąż ilość cm^3 typów wzorcowych o znanej zawartości aldehydu octowego, sporządzonych na alkoholu tejże mocy co i ciecz badana oraz po 4 cm^3 odczynnika. Intensywność powstającego zabarwienia obserwowano po upływie 20 *min*.

Jako materiału wyjściowego do przygotowania typów użyto aldehydoamonjaku octowego, oczyszczonego w następujący sposób: parę gramów aldehydoamonjaku rozpuszczono w możliwie małej ilości bezwodnego alkoholu i następnie z roztworu tego wytrącono go

¹⁾ Ann. 140, 131 (1866). Compt. rend. 64, 182, (1877).

²⁾ Compt. rend. 105, 1182 (1887). Compt. rend. 105, 1188 (1887).

³⁾ Manuel pratique de l'analyse des alcools (1899), 182.

⁴⁾ Maerker.—W. Krzyżanowski II str. 1338, (1907).

⁵⁾ Traité de chimie analytique (1921) II str. 313.

⁶⁾ Z. Spiritus ind. 9, 515. (1886).

⁷⁾ Bull. soc. chim. 85. (1883).

¹⁾ Manuel pratique de l'analyse des alcools, 1898, 178.

²⁾ Compt. rend. 112, 53, 815. (1891).

³⁾ Bulletin de l'Association des Chimistes 190, (1906—1907).

przez dodanie podwójnej ilości bezwodnego eteru. Wydzielony osad po odsączeniu przemywano niezwłocznie eterem i suszono w próżni.

0,138 g aldehydamonjaku, odpowiadające 0,1 g aldehydu octowego, rozpuszczono w 100 cm³ alkoholu dwukrotnie rektyfikowanego. W celu przyrządzenia wzorcowych typów odmierza się odpowiednie ilości tego stosunkowo stężonego roztworu i rozcieńcza alkoholem i wodą. Pożądanie naturalnie jest rozcieńczanie alkoholem nie zawierającym śladów aldehydu. Otrzymanie jednak większych ilości takiego alkoholu jest tak trudne i kłopotliwe, że bierzemy go tylko do sporządzania skali o zawartości aldehydów od 0,00002% do 0,0001%. Do przyrządzenia zaś roztworów wzorcowych o większym stężeniu może służyć najczystszy z posiadanych gatunków alkoholu dwukrotnie rektyfikowanego. Należy tylko oznaczyć w nim zawartość aldehydów, posilkując się powyższą skalą, zapomocą poniżej opisanej reakcji z metafenylenodwuaminą przy zastosowaniu lampy kwarcowej, lub jednego z najbardziej czułych odczynników fuksynowych. Zawartość aldehydów w tego rodzaju rektyfikatach wynosi zwykle mniej niż 0,0001%. Ilość ta jest tak małą w porównaniu z zawartością aldehydów zarówno

w roztworze wyjściowym—0,1%, jak też w typach od 0,001% i wyżej, że nie wpływa zupełnie na wyniki oznaczeń. Przyrządzając zaś roztwory wzorcowe zawierające od 0,0001% do 0,001% aldehydu, należy uwzględnić tę ilość, którą posiadany rektyfikat zawiera.

Typy aldehydowe powinny być przechowywane we fiolkach zamkniętych korkami doszlifowanymi i co trzy miesiące sprawdzane.

Wodne roztwory spirytusu, posiadające jednakową zawartość aldehydów, dają z różnymi odczynnikami fuksynowymi zabarwienia o różnej intensywności. Okoliczność ta nie posiada zwykle większego znaczenia przy ilościowym oznaczaniu, gdyż ten sam odczynnik daje jednakowe zabarwienie w roztworze spirytusu i typu wzorcowego, posiadających jednakowe stężenie aldehydu. Niektóre odczynniki, zwłaszcza świeżo przygotowane nie wykazują reakcji z ilościami mniejszymi od 0,001%, a więc nie zawsze mogą służyć do jakościowego wykrywania i oznaczania aldehydów.

Celem wyjaśnienia różnic w zachowaniu się poszczególnych odczynników, przyrządzono kilka bardziej znanych, których skład i własności uwidoczniiono na załączonej tablicy.

SKŁAD ODCZYNNIKA	Kwasowość	Zawartość fuksyny w %	Zawartość SO ₂ w %	Czułość odczynnika w % obj. aldehydu na alkohol abs.
Girard: 1 l wody; 100 cm ³ NaHSO ₃ o c. wł. 1,3; 150 cm ³ fuksyny (1 g w 1 l); 15 cm ³ kwasu siarkowego 1,84.	0,43 N	0,012	2,0	około 0,0005
Mohler: 1 l wody dyst; 100 cm ³ NaHSO ₃ o c. wł. 1,31 (roztwór NaHSO ₃ otrzymany z NaHCO ₃ przez nasycanie SO ₂); 150 cm ³ fuksyny (1 g w 1 l); 15 cm ³ H ₂ SO ₄ 1,84.	0,43 N	0,012	2,2	około 0,0005
Schiff: 1 g fuksyny w 800 cm ³ wody; 10 g NaHSO ₃ w 100 cm ³ wody; 15 g kwasu solnego 25%.	0,11 N	0,12	0,5	około 0,00005
Schiff - Gayon: 20 cm ³ NaHSO ₃ o 30° Bé (1,257); 1 g fuksyny w 1 l wody; 10 cm ³ kwasu solnego 1,19.	0,10 N	0,10	0,3	około 0,00005
Villa vecchia: 1 l wody destylowanej; 150 cm ³ 1% roztworu fuksyny; 100 cm ³ NaHSO ₃ o c. wł. 1,36; 15 cm ³ H ₂ SO ₄ 1,84.	0,43 N	0,12	2,4	około 0,00005
Schiff: 0,025% roztwór fuksyny odbarwionej zapomocą SO ₂	—	0,025	5 1	około 0,001

Jak widać z ostatniej kolumny, odczynniki te wykazują rozmaitą czułość reakcji z aldehydami. W kolumnie drugiej podano kwasowość, obliczoną z ilości dodanego H_2SO_4 lub HCl . W czwartej—zawartość bezwodnika siarkawego (SO_2) oznaczoną miareczkowaniem; zwykle bywa ona niższa od obliczonej, gdyż handlowy kwaśny siarczyn zawiera różne ilości $NaHSO_3$. Porównywane odczynniki, jak widać z zestawienia, różnią się między sobą jedynie składem ilościowym, przyczyny więc różnic czułości należało szukać w niejednakowym stężeniu kwasu siarkawego, oraz w różnych zawartościach kwasu i fuksyny.

Najważniejsze znaczenie posiada stężenie kwasu siarkawego. Ulega ono zmianom podczas przechowywania odczynnika wskutek ulatniania się i utlenienia SO_2 . Do zbadania wpływu wywieranego przez stężenie tego kwasu, nadawał się najbardziej odczynnik Schiffa, 0,025% roztwór fuksyny odbarwiony bezwodnikiem siarkawym, gdyż nie zawiera on innych składników.

Roztwór 0,025% fuksyny nasycano w różnym stopniu bezwodnikiem siarkawym i w przyrządzonych w ten sposób cieczach oznaczano jodometrycznie zawartość SO_2 , oraz czułość reakcji z aldehydem.

Załączona poniżej tablica podaje, jakie zabarwienie dawały poszczególne odczynniki z roztworami o zawartości aldehydu octowego od 0,00005% do 0,001% obj. na alkohol bezwodny.

Zawartość SO_2 gramów w 100 cm^3	Zabarwienie roztworu o zawartości aldehydu octowego w % obj.				
	0,00005	0,0001	0,00025	0,0005	0,001
0,51	s ł a b e		dość intensywne		
1,0	bez- barwne	słabe	dość intensywne		
1,3	bezbarwne		słabe	dość intensywne	
5,1	b e z b a r w n e				słabe

Otrzymane wyniki wykazały, że czułość reakcji jest w stosunku odwrotnym do ilości bezwodnika siarkawego: im mniejszy jest nadmiar SO_2 , tem czulszy jest odczynnik. Jednak odczynnik, niezawierający dostatecznego nadmiaru SO_2 , prędko staje się niezdatny do użytku, gdyż wskutek straty SO_2 zabarwia się sam na różowo.

Próba nasycania bezwodnikiem siarkawym odczynnika Gayon'a dała wyniki podobne, jak to wykazuje poniższa tablica.

Zawartość SO_2 gramów w 100 cm^3	Zabarwienie roztworu o zawartości aldehydu octowego w % obj.		
	0,00005	0,0001	0,0005
0,27	słabe	dość intensywne	
3,3	bezbarwne	słabe	dość intensywne
5,1	b e z b a r w n e		słabe

Zwiększenie zawartości kwaśnego siarczynu sodowego również zmniejsza czułość odczynnika.

Podobny wpływ wywiera wzrost stężenia kwasu.

Zawartość fuksyny w jednych odczynnikach, jak np. Villa vecchia, Gayon'a wynosi 1—1,2 g w 1 l, w innych, jak Girard'a, Mohler'a—0,1 g w 1 l. Odczynniki zawierające, przy tej samej kwasowości i mniej więcej przy jednakowym stężeniu kwasu siarkawego, różne ilości fuksyny, wykazują znaczną różnicę czułości reakcji. Aby się przekonać, w jakiej mierze czułość reakcji zależy od ilości fuksyny, przygotowano dwa roztwory fuksyny odbarwione zapomocą SO_2 : jeden o zawartości 0,025 g, drugi 0,12 g w 100 cm^3 , i o tej samej zawartości SO_2 (5%). Pierwszy z nich pozwala wykrywać obecność 0,0008% aldehydu octowego, podczas gdy drugi — 0,00005%.

Należy również zaznaczyć, że przy odczynnikach fuksynowych duży bardzo wpływ na przebieg reakcji wywiera środowisko, w którym ona przebiega. Zabarczenie występuje tem intensywniej, im większej mocy jest roztwór spirytusu. W mocnych alkoholach wyraźne zabarczenie można otrzymać nawet wtedy, gdy nie zawierają one śladów aldehydu. Odwrotnie w roztworach wodnych aldehydu najczulszy odczynnik wykazuje dopiero ślady przy zawartości aldehydu około 0,001% obj. Dlatego też skład poszczególnych odczynników jest przystosowany do roztworów o pewnej mocy (50° lub 30°). Zmiana mocy roztworu spirytusowego o 2° wpływa już widocznie na intensywność zabarczenia. Wymaga to więc przy oznaczeniach ilościowych zachowania jednakowego stężenia alkoholu w cieczach badanych i wzorcowych.

Oznaczanie aldehydów za pomocą chlorowodoru metafenylenodwuaminy. Chlorowodorek metafenylenodwuaminy, reagując z aldehydami obecnymi w spirytusie, daje w zależności od ich zawartości mniej lub więcej intensywne żółto-brunatne zabarwienie i charakterystyczną zieloną fluorescencję. Reakcja ta jest obecnie często stosowana, gdyż posiada tę zaletę, że w małym stopniu zależy od mocy alkoholu i nie wymaga rozcieńczania badanego spirytusu. Jednak do porównania należy stosować wzorce przyrządzone na spirytusie o mocy zbliżonej do próbki.

Ponieważ zjawiska fluorescencji występują bez porównania silniej w promieniach pozafioletkowych, powstała myśl wypróbowania tej metody przy zastosowaniu lampy kwarcowej. Pierwsze próby wykazały, że czułość reakcji wzrosła ogromnie. Roztwory, które po dodaniu odczynnika w zwykłym świetle nie wykazały żadnych zmian, w świetle lampy kwarcowej posiadają intensywnie zieloną, a w razie bardzo małych ilości aldehydu, niebieskawą luminescencję. Wobec tego w pewnych granicach można bardzo dokładnie porównywać intensywność powyższego zjawiska, a więc i oznaczać aldehydy sposobem podobnym do badań kolorymetrycznych. Zauważono przytem, że zabarwienie roztworu, powstające wskutek przebiegu reakcji, zależy od ogrzewania, dłuższego stania oraz od obecności domieszek w spirytusie np. większych ilości fuzli (powyżej 0,1%). Natomiast intensywność luminescencji obserwowanej w świetle lampy kwarcowej od barwy roztworu i obecności domieszek nie zależy, a jedynie od zakońzonego przebiegu reakcji, który wymaga pewnego czasu,

Do oznaczeń stosuje się bezbarwny 10% wodny roztwór chlorowodoru metafenylenodwuaminy. Bezpośrednio przyrządzony roztwór jest zawsze silnie zabarwiony. W celu odbarwienia należy go ogrzać do 40° z węglem zwierzęcym (ze krwi), poczem przechować nad tym węglem we flasce z ciemnego szkła. Roztwór pozostaje wtedy przez dłuższy czas bezbarwny; bezpośrednio przed użyciem odsącza się niezbędną ilość.

Oznaczanie aldehydów wykonywano w następujący sposób: 10 cm³ badanej cieczy odmierzano do próbki, dodawano 1 cm³ 10% bezbarwnego roztworu chlorowodoru metafenyleno-

dwuaminy i skłócano zawartość. Probówki powinny być z cienkiego szkła, nie fluoryzującego w świetle lampy kwarcowej. Jednocześnie dodawano odczynnik do wzorcowych roztworów o różnej zawartości aldehydów. Występujące zabarwienie cieczy porównywać można po 10 minutach. Zabarwienie to daje się zauważyć i porównywać tylko wtedy, gdy zawartość aldehydów jest większa od 0,001%. Takie jednak roztwory dają w świetle lampy kwarcowej tak intensywną luminescencję, że pomiary ilościowe są niemożliwe. Natomiast dobre wyniki otrzymujemy w razie mniejszych ilości aldehydów. Absolutnie czysty alkohol po dodaniu odczynnika posiada w świetle lampy kwarcowej odcień fioletkowy. W obecności około 0,00002% występuje już wyraźna domieszka niebieskiej barwy, która przechodzi stopniowo, w miarę wzrostu zawartości aldehydów do 0,00007% w wyraźnie żółtawo-zieloną luminescencję. Aczkolwiek zjawisko powyższe można zauważyć już po 30—60 min od chwili dodania odczynnika jednak należy je obserwować po upływie 4 godzin, gdyż dopiero wtedy osiąga najwyższą intensywność. Fluorescencja pozostaje dłuższy czas bez zmiany, tak że porównanie próbki badanej z wzorcowymi typami można wykonać na drugi dzień.

Ogrzewanie przyspiesza znacznie przebieg reakcji, jednak przy porównaniu należy badać i wzorcowe próbki ogrzewać w jednakowych warunkach (czas i temperatura). Gotowanie spirytusu jest niedogodne, ze względu na nierównomierne i gwałtowne wrzenie. Zastosowano więc ogrzewanie w łaźni wodnej o temperaturze 75°, przyczem 15 minut wystarcza do osiągnięcia końca reakcji.

Porównywać fluorescencję można albo w tych samych probówkach, albo po przelaniu cieczy do porcelanowych tygielków, ale wtedy należy zwracać uwagę na to, że spirytus ulatnia się dość prędko w ogrzanej przestrzeni w pobliżu lampy, obserwację więc należy wykonać szybko.

Przy próbach stosowano lampę kwarcową do analiz firmy Quarzlampen-Gesellschaft m. b. H. Hanau.

STRESZCZENIE.

Z pośród metod, stosowanych do oznaczania aldehydów w spirytusie, zbadano reakcje z roztworami fuksyny, odbarwionymi za pomocą

kwasu siarkawego i reakcję z chlorowodorkiem metafenylenodwuaminy, przyczem stwierdzono:

1) Alkohol niezawierający śladów aldehydu można otrzymać tylko zapomocą dystylacji w próżni po uprzednim związaniu obecnych aldehydów zapomocą odpowiedniego odczynnika, np. chlorowodorku metafenylenodwuaminy.

2) Różna czułość odczynników fuksynowych zależy przedewszystkiem od stężenia SO_2 . Przez odpowiednią zmianę stężenia SO_2 można osiągnąć dowolną czułość odczynnika. Im większa jest zawartość SO_2 , tem odczynnik, zawierający jednakowe ilości innych składników, jest mniej czuły. Zwiększenie stężenia fuksyny wpływa na zwiększenie czułości odczynnika. Nadmiar kwasu działa w kierunku odwrotnym.

3) Reakcja zależy od mocy alkoholu; zwiększenie mocy o parę stopni zwiększa intensywność otrzymanego zabarwienia. W mocnych alkoholach nawet w nieobecności aldehydów występuje różowe zabarwienie odczynnika.

4) Odczynniki fuksynowe są dogodnie i proste w użyciu, jednak zmieniają z biegiem czasu swą czułość wskutek straty SO_2 .

5) Do jakościowego wykrywania aldehydów w ilościach mniejszych od 0,0005% tak często stosowane odczynniki, jak Mohler'a oraz Girard'a nie nadają się; są one natomiast w zupełności odpowiednie do oznaczeń ilości większych od 0,001%. Odczynnik Villavechia posiada nadmierną czułość przy badaniu zwykłych rektyfikatów. Nawet przy wykrywaniu aldehydu w dwukrotnie rektyfikowanym spirytusie należy zachować ostrożność, a mianowicie prawidłowo rozcieńczać spirytus oraz porównywać z wzorcami o znanej zawartości aldehydu. Natomiast odczynnik powyższy jest dobry do oznaczania ilościowego dziesięcio- i stutysięcznych części procentu aldehydów.

6) Chlorowodorek metafenylenodwuaminy był stosowany dotychczas do oznaczania ilości aldehydów niemniejszych od 0,001%. Opracowano metodę analogiczną do kolorymetrycznej, polegającą na porównywaniu intensywności luminescencji w świetle lampy kwarcowej. W tych warunkach wzrosła ogromnie czułość reakcji, tak że można oznaczać ilościowo od 0,00002% do 0,001% aldehydu. Ogrzanie cieczy do 75° przyspiesza przebieg reakcji. Wyniki nie zależą od mocy alkoholu. Odczynnikten jest bardziej

odpowiedni niż fuksynowe do jakościowego wykrywania bardzo małych ilości aldehydów w najczystszych rektyfikatach.

R É S U M É.

1. On a établi que la sensibilité des réactifs pour l'étude des aldéhydes, préparés à la base de la fuchsine décolorée par l'anhydride sulfureux, est d'autant plus grande que la teneur du réactif en anhydride sulfureux est plus faible. Pour cette raison les réactifs, conservés pendant longtemps, en perdant peu à peu leur anhydride sulfureux deviennent plus actifs.

La sensibilité du réactif devient plus grande avec l'augmentation de la concentration de la fuchsine, ainsi qu'avec la diminution de la quantité d'acide ajouté.

L'intensité de la réaction s'accroît avec l'augmentation de la teneur en alcool; les alcools forts donnent cette réaction même en absence d'aldéhydes.

Pour l'étude des alcools très purs, deux fois rectifiés, le réactif le plus approprié est celui de Villavechia. Toutefois il présente l'inconvénient d'une sensibilité excessive et c'est pourquoi, en cherchant à mettre en évidence des traces d'aldéhydes, il faut comparer la coloration obtenue avec celle des alcools dont la teneur en aldéhydes est connue et à peu près la même.

2. La méthode proposée est analogue à une méthode colorimétrique. Elle donne des résultats plus sûrs que les méthodes décrites précédemment. Elle permet de doser les quantités d'aldéhydes de 0,00002 à 0,001%.

La méthode consiste à observer à la lumière d'une lampe de quartz la luminescence produite par la réaction de l'aldéhyde avec le chlorhydrate du métaphénylène-diamine. Une solution à 10% de ce réactif est décolorée par un faible chauffage avec du charbon animal (du sang) et doit être conservée sur ce charbon dans un flacon en verre foncé.

Dans une éprouvette, dont le verre ne fluorise pas à la lumière de la lampe de quartz on verse 10 cm³ du liquide étudié, dont le pourcentage d'alcool n'a pas d'importance, et on ajoute ensuite 1 cm³ de réactif.

On la observe substance à la lumière d'une lampe de quartz après 4 heures de repos, ou bien après 15 minutes de chauffage au bain-marie à la temp. de 75°. L'alcool ne contenant pas d'aldéhydes présente une teinte violette, 0,00002% d'aldéhydes provoquent une luminescence bleutée qui devient ensuite, avec l'augmentation de la quantité d'aldéhydes, vert-jaunâtre.

Comme terme de comparaison ou emploi une série préparée dans des conditions identiques à partir de l'alcool dont le pourcentage est à peu près le même et la teneur en aldéhyde acétique est connue.

Pour préparer cette échelle il faut se servir d'alcool ne contenant pas d'aldéhydes. On peut le préparer seulement par une distillation fractionnée dans le vide, après l'avoir additionné d'une substance réagissant avec les aldéhydes, p. ex. avec du chlorhydrate du métaphénylène-diamine.

Przemysł chemiczny we Włoszech

L'industrie chimique en Italie

Antoni LIKIERNIK

(Nadeszło 17 marca 1930)

Warunki włoskiego przemysłu chemicznego są zbliżone do stosunków, panujących w Niemczech i Anglii, gdyż tak samo, jak tam, jedno wielkie przedsiębiorstwo potęgą swoją nadaje ton zasadniczy i usuwa w cień inne, nawet poważne placówki. Przedsiębiorstwem tem jest grupa „Montecatini”, obejmująca prawie wszystkie gałęzie przemysłu chemicznego, z wyjątkiem wyrobu barwników, rozciągająca swoją działalność i na inne działy przemysłu, jak górnictwo, metalurgia i t. d. Grupa ta posiada też własne przedsiębiorstwa przewozowe, przedziałnie juty i inne zakłady pomocnicze. Głównym jednak terenem działalności tego koncernu jest wyrób nawozów sztucznych.

Przed wojną istniał we Włoszech niewielki przemysł chemiczny; wojna, a zwłaszcza okres powojenny, rozwinęły ogromnie ten przemysł. Tempo tego rozwoju zostało chwilowo zatomowane w roku 1927, z powodu kryzysu gospodarczego, wywołanego stabilizacją lirów ale już lata następne przyniosły znaczną poprawę, choć światowy kryzys rolnictwa i przemysłu włókienniczego odbija się i na włoskim przemyśle chemicznym.

W roku 1913 było we Włoszech 219 spółek akcyjnych przemysłu chemicznego o łącznym kapitale 278,69 milionów lirów (53,78 milionów dolarów), w roku 1926 — 622 spółek o kapitale 1968 milionów (75,91 milionów dolarów), a w roku 1927 — 730 spółek akcyjnych, reprezentujących 2221 milionów lirów (113,25 milionów dolarów). Prócz spółek akcyjnych istnieją jeszcze i prywatne przedsiębiorstwa. Wszystkie razem zatrudniały w roku 1927 w 5156 zakładach 97 319 robotników. Tak samo jak i w innych krajach, we Włoszech daje się zauważyć coraz większa koncentracja przedsiębiorstw i tylko w niektórych działach przemysłu mniejsze placówki utrzymują swoją samodzielność.

W roku 1927 w wóz przetworów chemicznych był o 3,93 miliony dolarów większy, niż w roku 1913, przyrost wywozu wyraża się w tym samym okresie sumą 0,6 milionów dolarów.

W liczbach powyższych (i następnych) nie uwzględniono sztucznego jedwabiu, dla którego odpowiednie cyfry zostaną podane w oddzielnym ustępie.

Udział różnych krajów we włoskim handlu zagranicznym przetworami chemicznymi, przedstawia się w następujący sposób:

W y w ó z: Anglja 21%, Francja 11%, Niemcy 7%, reszta Europy 17%, Stany Zjednoczone 8% (przewyżka na korzyść Włoch 17 milionów lirów), Argentyna, Japonja, Indje, Egipt.

P r z y w ó z: Niemcy 25%, Francja 24%, Anglja 6%, Szwajcarja 6%, reszta Europy 7%, Stany Zjednoczone 5%, Chile 9% (saletra), północna Afryka 9% (fosforyty).

Przywóz obejmuje przedewszystkiem: nawozy, techniczne chemikalja, przetwory suchej dystalacji drzewa (naval stores), przetwory smołowe, farby i lakiery, pewne gatunki barwników, garbniki, środki lecznicze. Najważniejszymi zaś wytworami wywozowymi są: siarka, niektóre techniczne chemikalja, olejki eteryczne, środki lecznicze, wyciągi garbarskie, pigmenty.

K w a s s i a r k o w y. Ten podstawowy wytwór przemysłu chemicznego rozpoczęto wyrabiać we Włoszech w roku 1805, a w roku 1845 zastosowano pierwsze komory ołowiane. W roku 1879 było 13 fabryk o łącznej wytwórczości 10 000 t, a w roku 1908 ilość fabryk wzrosła do 80, z wytwórczością 200 000 t. Początek wojny zastał Włochy z 110 fabrykami kwasu siarkowego, wytwarzającemi 300 000 t kwasu, przeliczonego na 66°Bé. Pod koniec wojny produkcja wzrosła do 400 000 t, w roku 1923 osiągnęła już 600 000, by w roku 1927 dojść do 800 000 t. Możliwość produkcyjna wynosi około miliona tonn kwasu, przeliczonego na 66° Bé.

Największym producentem kwasu siarkowego jest grupa Montecatini, która posiada też własne kopalnie piryków. Siarka, jako surowiec do wyrobu kwasu siarkowego, odgrywa obecnie już małą rolę, chociaż dawniej, a również i podczas wojny siarka sycylijska miała tu duże zastosowanie. Piryty zagraniczne nie mają większego znaczenia, gdyż włoska produkcja wyniosła w roku 1926 około 700 000 t. Pewną, niezbyt znaczną część produkcji kwasu siarkowego, otrzymuje się przez prażenie rud cynkowych, pochodzących z Sardynji.

Grupa Montecatini zainicjowała jedyną w swoim rodzaju gospodarke wypalkami pirykówymi. Wypalki te poddaje się mianowicie specjalnemu procesowi wymywania roztworem soli kuchennej, wypalania w odpowiednich piecach i brykietowania, odmiedzając je w ten sposób i usuwając resztki siarki w formie siarczanu sodu. Tak spreparowane wypalki

są znakomitym surowcem dla włoskich hut żelaznych, przez co ograniczono znacznie import rud zagranicznych. Przeróbka ta jest zcentralizowaną w fabryce w Porto Marghera pod Wenecją.

77% produkcji kwasu siarkowego zużywa przemysł superfosfatowy, poza tem ważnymi odbiorcami są fabryki, wyrabiające siarczan miedzi i siarczan amonu.

Superfosfaty. W roku 1913 produkcja wynosiła milion tonn, w roku 1925 osiągnęła maksimum półtora miliona przy zdolności produkcyjnej 2,2 miliona *t*. Na początku wojny możność produkcyjna wynosiła tylko 1,2 miliona *t*.

Siarczan miedzi. Wytwórczość włoska, ze względu na wielkie zastosowanie tej soli w winnicach jest bardzo znaczna. Wynosiła ona w roku 1914: 30 000 *t*, a w roku 1926 dosięgła prawie 100 000 *t*, przy zdolności produkcyjnej około 150 000 *t*.

Przeróbka soli kuchennej. Włoska produkcja soli kuchennej (monopol państwowy sprzedaży) wynosiła w roku 1926 542 156 *t*, a w roku 1927 685 970 *t*. Produkcja kwasu solnego 20—22° B \acute{e} wynosiła w roku 1926 45 800 *t* przy możności produkcyjnej 80 000 *t*. Część kwasu solnego otrzymuje się syntetycznie z chloru elektrolitycznego. Handel zagraniczny kwasem solnym jest bez znaczenia. Wytwórczość siarczanu sodu wynosiła 16 737 *t* w roku 1926, a soli glauberskiej 10 720 *t*, przy możności produkcyjnej 26 500, względnie 14 500 *t*. Nie uwzględnione są tu ilości, otrzymywane przez przeróbkę wypaloków pirytowych. Przywóz siarczanu sodu wyniósł 35 000 *t*. Mimo dość znacznej produkcji przywóz siarczku sodu wyniósł w roku 1927 jeszcze 2 338 *t*.

Wytwórczość sody nie istniała we Włoszech przed wojną, ale już w roku 1919 fabryka Solvay'a w Rossignano wyprodukowała 5 200 *t*, by w roku 1923 dojść do 63 000 *t*. Druga fabryka sody, istniejąca przed wojną na dawnym austriackim terytorjum w Montfalcone pod Tryjstem, odbudowana po zniszczeniu wojennym, przeszła w roku 1928 również w obręb interesów koncernu Solvay'owskiego. W roku 1926 produkcja obu tych fabryk przekroczyła 200 000 *t*, by w roku 1927 spaść do 185 800. Handel zagraniczny sodą jest bez znaczenia. $\frac{1}{3}$ produkcji sody używaną jest do wyrobu ługu sodowego.

Kwaśny węglan sodu wyrabiają w Sesto San Giovanni z sody i bezwodnika kwasu węglowego, otrzymywanego przy fermentacji alkoholowej. Początek wytwórczości datuje się od roku 1921, a możność produkcyjna wynosi 1 100 *t*. Przywóz wyniósł w roku 1927 1 983 *t*.

Wodorotlenek sodu wyrabiano we Włoszech już przed wojną na drodze elektrolitycznej, w roku 1913 wytworzono 6000 *t* ługu 60 $^{\circ}$, a w chwili zawieszenia broni w roku 1918 wytwórczość wynosiła 21 700 *t*, w roku 1923 40 000, a w 1927 55 200 *t*. Produkcja stałego wodorotlenku wzrosła z 4 000 *t* w roku 1913 do 70 300 *t* w roku 1927. Cyfry za rok 1927 obejmują tak ług, otrzymywany na drodze elektrolitycznej, jak też i z sody amonjakalnej.

Chlor, otrzymywany elektrolitycznie przeobraża się bądź to na chlorek wapna, względnie ługi bielące, bądź też na kwas solny, metodą syntetyczną, przyczem wykorzystuje się odpadowy wodór elektrolizy. Zaznaczyć należy, że wiele włoskich fabryk włókienniczych i papierniczych posiada elektrolityczne instalacje dla wytwarzania ługów bielących dla własnych potrzeb. Możliwość wytwórcza płynnego chloru wynosi 4000 *t*. Chlorku wapna wytworzono w roku 1926 13 700 *t*. Mimo tego, że jest nadmiar produkcji, wywóz spada i nie odgrywa większej roli. Istnieje więc we Włoszech nadprodukcja chloru, zjawisko, obserwowane i w innych krajach Europy.

Część chloru przerabianą jest na czterochlorek węgla, którego w roku 1927 wytworzono 720 *t*; wywóz wynosi 390 *t*, a przywóz 68 *t*, możność produkcyjna zaś około tysiąca *t*. Spożycie chloru do chlorowania acetyleny, wyrobu chlorków krzemu, tytanu i glinu jest nieznaczne.

Nowem zastosowaniem chloru jest fabrykacja celulozy ze słomy. Celulozy tej wyprodukowano 2870 *t* w roku 1927, przeważnie na eksport do Anglii dla wyrobu pewnych lepszych gatunków papieru.

Związki potasowe. Przywóz węgla-
nu potasu wyniósł w roku 1927 922 *t*. Ług potasowy wytwarza elektrolitycznie w niewielkich ilościach „Società Elettrochimica di Caffaro” w Brescia. Trzy fabryki chloranu potasu posiadają możność produkcyjną 2000 *t* rocznie, która jednak nie jest wyzyskana nawet w połowie.

Wielkiem zagadnieniem, któremu poświęcono wiele pracy i pieniędzy, jest wyzyskanie leucytów. Dotychczasowe próby, stosujące kwas solny, zawiodły. Obecnie projektowane jest założenie większej fabryki, przerabiającej leucyty przy pomocy kwasu azotowego, przyczem obok azotanu potasu ma się otrzymywać również i tlenek glinu, nadający się do wyrobu glinu.

Związki azotowe. Wyrób azotniaku rozpoczęto we Włoszech już w roku 1905 w Piano d'Orte. W roku 1914 ogólna włoska produkcja azotniaku wynosiła 15 500 *t*. Wytwórczość w latach 1920—23—26 wynosiła 26 900, 45 100 i 44 800 *t*. W roku 1927 nastą-

pilo dalsze, nieznaczne zmniejszenie się produkcji. Włoskie fabryki azotniaku są w stanie wytwarzać rocznie 75 000 t.

Przy sposobności zaznaczamy, że produkcja karbidu wzrosła z 46 200 t w roku 1914 do 62 300 t w 1926 roku, przy podwójnej zdolności produkcyjnej.

Próba fabrykacji kwasu azotowego sposobem lukowym (metodą Paulinga) zawiodła i skończyła się nieszczęśliwym wybuchem w fabryce Dra Rossi w Lognano.

Przemysł amonjaku syntetycznego datuje się od roku 1922. Możliwość produkcyjna 9 fabryk wynosi obecnie 41 500 t związanego azotu, z czego 35 500 t wytwarzanych jest sposobem Fausera i Casale'a, a reszta sposobem Claud'e'a. Największe znaczenie ma sposób Fausera, eksploatowany przez grupę Montecatini. Charakterystycznym jest, że sposób Casale'a zdobył sobie znacznie większe znaczenie we Francji, niż w kraju macierzystym. Wszystkie włoskie fabryki amonjaku używają do syntezy amonjaku wodoru elektrolitycznego ze względu na brak węgla i na bogactwo źródeł energii elektrycznej, opartych na wyzyskaniu sił wodnych.

Amonjak jest przerabiany na siarczan amonu i przez utlenianie na kwas azotowy, na azotany amonu i wapnia. Obecnie rozpoczęto też wyrób fosforanu dwuamonowego, przy czym kwas fosforowy otrzymuje się przez działanie kwasu siarkowego na fosforyty.

Wytwórczość azotanu amonu wynosiła w latach 1925—26—27: 900, 4 050 i 7 170 t, siarczanu amonu zaś w latach 1924—25—26—27: 13 720, 29 070, 61 000 i 91 940 t, z czego na siarczan z syntetycznego amonjaku przypada w odpowiednich latach: 4 160, 16 265, 43 965 i 77 185 t.

Produkcja kwasu azotowego (przerabianego przeważnie na azotany amonu i wapnia), przeliczonego na 100%-owy kwas wynosiła 22 160 t w roku 1927, z czego na kwas, wytwarzany przez utlenianie amonjaku przypada okragło 12 000 t. Przywóz kwasu azotowego wyniósł 8 100 t w roku 1927.

Inne przetwory nieorganiczne odgrywają mniejszą rolę. Przemysł włoski pokrywa przeważnie wewnętrzne zapotrzebowanie. „Società Boracifera di Larderello” wyrabia kwas borowy i boraks ze źródeł tokańskich; wytwórczość kwasu borowego wynosiła 1 990 t w roku 1926, a boraksu 1 600 t, wobec 750 t w roku 1921. To samo towarzystwo wytwarza nadboran sodowy drogą elektrolityczną. Jedna fabryka w okolicy Medjolanu wyrabia elektrolitycznie wodę utlenioną i sole pochodne, jak nadsiarczany. Z pośród środków przeciw szkodnikom rolnym, prócz siarki i siarczanu miedzi, dużem powodzeniem cieszą się we Włoszech arsenjany, których wy-

produkowano w roku 1926 następujące ilości: arsenjan wapnia 80 t i arsenjan ołowiu 130 t, przy czym możliwość produkcyjna jest znacznie większa.

Przemysł glinowy, który wytwarzał do niedawna tylko 2 000 t metalicznego glinu rocznie, powiększył znacznie swoją pojemność z końcem roku 1928, gdy uruchomiono nową fabrykę w Mori, pozostającą pod kontrolą grupy Montecatini. Fabryka ta może wytwarzać 6000 t rocznie. W ten sposób obecne włoskie zapotrzebowanie glinu może być pokryte z nadwyżką. Fabryka w Mori przerabia tlenek glinu, wytwarzany sposobem Haglunda.

Z pośród chemikalji organicznych na pierwszy plan wysuwają się kwasy winowy i cytrynowy. Produkcja kwasu cytrynowego podlega przymusowemu kartelowi, wytwórczość kwasu winowego zaś jest zsyndykalizowaną i chronioną opłatami wywozowymi na surowce. Produkcja cytrynianu wapnia wynosiła w roku 1927 5.055 t, z czego wywieziono 3 406 t. W roku 1927 wytworzono 1 695 t kwasu cytrynowego, w obec 2 920 t w roku 1925. Wywóz wyniósł 2 002 t w roku 1927.

Zdolność produkcyjna kwasu winowego wynosi około 9 000 t rocznie, a wytwórczość osiągnęła w latach 1919—20—21—22—23—24—25—26: 2 905, 3 560, 2 720, 2 265, 3 935, 5 700, 5 337 i 5 030 t, a więc mimo ochrony celnej przemysł ten w małym tylko stopniu wyzyskuje swą zdolność produkcyjną. W roku 1927 wywóz surowego winianu wyniósł 6 072 t, a drożdży winnych 2 681 t, kwasu winowego zaś 3 136 t. Oczyszczonego kamienia winnego (cremor tartari) wywieziono 1263 t w roku 1927, a wytworzono w roku 1926 2 130 t, przy czym możliwość produkcyjna jest dwa razy większa. Produkcja soli Seignette'a wyniosła w roku 1926 niespełna 30 t, a emetyku 230 t.

Kwas mlekowy, otrzymywany przez fermentację melasy i soku buraczanego jest wytwarzany w niezbyt wielkich ilościach. Możliwość produkcyjna wynosi 650 t, ale w roku 1926 wytworzono tylko 265 t. W roku 1927 przewyżka wywozu wyniosła 260 t. Ilości te rozumieją się jako kwas 30—50%-owy.

Wyrób kwasu mrówkowego sposobem syntetycznym rozpoczęto w roku 1924, możliwość produkcyjna wynosi 600 t, ale w roku 1926 wytworzono tylko 200 t. W roku 1927 przewyżka wywozu wyniosła 30 t. Aldehydu mrówkowego wytworzono w roku 1926 630 t przy podwójnej możliwości produkcyjnej. Handel zagraniczny bez znaczenia.

Przywóz alkoholu metylowego wyniósł 477 t w roku 1927, a produkcja 298 hl bezwodnego alkoholu. Przywóz octanu wapnia wyniósł 2 157 t w roku 1926. Zdolność produkcyjna

kwasu octowego wynosi 2 600 t, ale w roku 1927 wytworzono tylko 1 302 t. W tymże roku przewyżka wywozu wyniosła 100 t. Możliwość produkcyjna acetonu wynosi 600 t, ale wytwórczość osiągnęła w roku 1926 zaledwie 130 t, przy przywozie w roku 1927 aż 595 t. Cyfry te nie uwzględniają produkcji tych przetworów z acetylenu, którą rozpoczęto niedawno w związku z nowymi projektami wyrobu sztucznego jedwabiu sposobem octanowym.

Barwniki. Przewodzące stanowisko zajmuje w tej dziedzinie towarzystwo „A.C.N.A.” (Aziende Chimiche Nazionali Associate), powstałe przez połączenie się kilku fabryk barwników. Poza tem istnieją jeszcze mniejsze wytwórnie, niezależne od tego koncernu. Maksimum wytwórczości osiągnięto w roku 1926, w którym wyprodukowano ogółem 6 987 t barwników, z czego 4 847 t przypada na barwniki siarkowe, a 2 140 t na inne (głównie azowe). Ilości te wynoszą około 85% włoskiego zapotrzebowania. W ostatnich czasach rozpoczęto z powodzeniem wyrób barwników kadziowych. Przywóz barwników jest jeszcze dość znaczny, wynosi bowiem 1 460 t; chodzi tu o pewne typy, nie wyrabiane we Włoszech. Pewne gatunki barwników wyrobu włoskiego znajdują zbytek na rynkach zagranicznych.

Materiały wybuchowe. Ogólna produkcja materiałów wybuchowych wyniosła w roku 1928 9 950 t, z czego na prochy strzelnicze przypadło 7 190 t, na materiały kruszące górnicze 2 540, a na inne 220 t.

Przetwory farmaceutyczne. Przemysł osobiwek farmaceutycznych jest dość rozwinięty, a z przetworów syntetycznych na uwagę zasługuje wzrost wytwórczości pochodnych arsenobenzolu, która wyniosła w roku 1927 okragło 500 kg, przyczem przywóz spadł z 668 kg w 1925 roku na 71 kg w roku 1927. Przywóz środków syntetycznych zmniejszył się, wynosił bowiem w roku 1925 88 400 kg, podczas gdy w 1927 roku 72 118 kg, a wywóz wzrósł z 10 594 kg w roku 1924 do 18 065 kg w 1927.

Farby i lakiery. Biel ołowiana i cynkowa, których produkcja wyniosła w 1918 roku 400, względnie 485 t, są obecnie wytwarzane w znacznie większych ilościach, gdyż w roku 1926 wytwórczość wzrosła do 3 420, względnie 4 920 t. Produkcja „blanc fixe” w tych latach wyniosła 300, względnie 850 t. Wyrób litoponu rozpoczęto w roku 1923, a produkcja w roku 1926 wyniosła już 3 600 t, by w następnym roku dojść do 4 320 t. Miniji i glejty wytworzono w roku 1926 6 470 t.

W roku 1927 rozpoczęto wyrób bieli tytanowej, możliwość produkcyjna wynosi 10 t dziennie.

Niedawno rozpoczęto również i produkcję lakierów nitrocelulozowych.

Z pośród innych przemysłów, spokrewnionych z przemysłem chemicznym, wymienić należy bardzo rozwinięty we Włoszech przemysł olejarski i tłuszczowy oraz wyrób wyciągów garbarskich.

Produkcja siarki, która w swoim czasie posiadała stanowisko monopolowe, ucierpiała bardzo z powodu amerykańskiej konkurencji, a wytwórczość rtęci znalazła się w lepszym położeniu dopiero od stworzenia, wraz z hiszpańskimi producentami, międzynarodowego syndykatu w Lozannie, regulującego ceny i ilości wytwarzane.

Jednym z najpoważniejszych przemysłów włoskich jest przemysł sztucznych włókien, który w latach powojennych rozwinął się z istic amerykańską szybkością. Przewodzącymi fabrykami są: „Suia — Viscosa” i „Soie de Chatillon”, poza tem istnieje jeszcze cały szereg większych i mniejszych fabryk (razem 26). Wytwórczość włoska jest wprawdzie mniejszą od amerykańskiej, ale jako kraj, eksportujący sztuczne włókna, Włochy zajmują pierwsze miejsce. Poważnym ciosem dla tego przemysłu było wprowadzenie ceł na sztuczny jedwab w Anglii, która do tej pory była najpoważniejszym odbiorcą. Stratę tę powetowały jednak inne rynki zbytu. Obecnie głównymi odbiorcami są: Chiny, Indje, Niemcy i Stany Zjednoczone. W roku 1928 wywóz przekroczył 13 milionów kg. Wytwórczość wzrastała w latach 1919—22—24—25—26—27—28—29 w następujący sposób: 205 000, 720 000, 2 593 000, 10½ milionów, 13 850 000, 24 milionów, 26½ milionów i 32 milionów kg. Znamiennem jest podwojenie się produkcji od roku 1925 do 1927. Od roku 1919 produkcja wzrosła 160-cio krotnie. Dla porównania przytoczę, że w roku 1926 wytwórczość Stanów Zjednoczonych wyniosła 28 milionów kg. Mimo tego kolosalnego rozwoju, włoskie fabryki tylko częściowo wyzyskują swe urządzenia, gdyż większość fabryk ogromnie się rozbudowała, licząc na jeszcze szybsze tempo wzmożenia spożycia.

Dane powyższe odnoszą się do jedwabiu wiskozowego. W ostatnich czasach rozpoczęto wyrób jedwabiu octanowego w fabryce w Palanzy, gdzie dzienna produkcja wynosić ma 5000 kg. Zaznaczyć należy, że potrzebny do tej fabrykacji bezwodnik kwasu octowego jest wyrabiany z acetylenu.

Dział sprawozdawczy.

Documentation.

2. Technologia nieorganiczna.

Technologie des matières anorganiques.

O odlewach kokilowych. — HERMAN OBERMÜLLER. — *Z. Ver. deut. Ing.* **73**, 613-617 (1929).

Odlewanie kokilowe, w szczególności stopów aluminiowych przedstawia dla wielkich ilości odlewanych sztuk, wiele cech dodatnich i jest znacznie korzystniejsze niż odlewanie w formach piaskowych. Odlewy kokilowe pod względem wymiarów i własności są bardziej jednolite, gwarantują dokładność miary, od 0,1 do 0,3 mm. Powierzchnię mają gładką i błyszczącą, przez co dalsza obróbka staje się prawie zbędna. W jednej kokili z lanego żelaza można odlać 10 do 50 tysięcy sztuk, przyczem manipulacja jest szybka i prosta, tak że nie wymaga wykwalifikowanych sił roboczych. Dla otrzymania dobrych sztuk, specjalnie ważne jest wykonanie kokili, co do przekroju dopływu dla metalu, pochyłości ścian bocznych otworów dla uchodzącego powietrza i t. d. Kokile wykonuje się przeważnie z szarego żelaza lanego (ściślego i o specjalnie niskiej zawartości siarki i fosforu), dla niektórych celów ze stali. Trzony, które muszą wytrzymać większe wahania temperatur, są przeważnie ze stali, dla specjalnie ekspozowanych trzonów stosowana bywa stal chromowo-niklowa i chromowo-wanadowa. Wymiary kokili są zależne od stopnia kureczliwości odlewane stopu i od średniej rozszerzalności samej kokili przy wysokiej temperaturze.

Odlewanie kokilowe kalkuluje się jednak tylko dla prostszych form odlewniczych, oraz dla wielkich ilości odlewanych sztuk (ponad tysiąc). Zdaniem autora dalszy rozwój tej metody odlewania zależny jest głównie od ulepszeń w konstrukcji kokili i od wytwarzania nowych stopów, coraz lepiej dostosowanych do odlewania kokilowego.

W oryginale podany jest opis porównawczy rozmaitych metod odlewania: piaskowej, pod ciśnieniem (Spritzguss), wirowej (Schleuderguss) i kilku innych mniej ważnych, dwie tablice porównawcze własności stopów przy rozmaitych metodach odlewania, oraz opis konstrukcji kokili i samego procesu odlewania. *M. W.*

Studjum nad procesem prażenia blendy cynkowej. — FRANZ KLEIN. — *Metal u. Erz.* **26**, 217-225, (1929).

Autor podaje dokładny opis doświadczeń nad procesem prażenia blendy cynkowej, wykonanych w Instytucie metalurgicznym i elektrometalurgicznym politechniki w Akwizgranie pod kierownictwem prof. Röntgena. Doświadczenia te

podjęto celem ustalenia danych odnoszących się do procesu prażenia blendy.

Badania przeprowadzono, w specjalnie do tego celu skonstruowanej aparaturze, nad chemicznie otrzymanym siarczkiem cynkowym o składzie: 67%-Zn, 34,6%-S, 0,4%-Fe i 0,05%-Pb, oraz nad czystą blendą cynkową z Sonory o analogicznym składzie.

W ściśle określonych warunkach doświadczenia siarczek cynkowy ulegał działaniu prażenia w 345°, zaś blendą cynkową w 350°, przyczem dawało się stwierdzić powstawanie ZnO. Wielkość ziaren nie ma wpływu na rozpoczęcie się tego procesu. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta szybkość procesu prażenia, jednakże nie proporcjonalnie, gdyż w obrębie temperatur od 470—550° występuje nowy czynnik tak zwane zapalenie się blendy. Szybkość procesu wyprażenia jest większa dla bezpostaciowego siarczku cynkowego, niż dla krystalicznej blendy, przyczem większy wymiar ziaren wpływa hamująco na tę reakcję. Tworzenie się siarczanu cynkowego z siarczku następuje przy dopływie powietrza, tylko w reakcji pośredniej, z tlenku cynkowego. Stosownie do tego siarczan cynkowy ukazuje się przy tej samej temperaturze, w której powstaje tlenek cynkowy, to jest w około 350°. Ponieważ tak blendą cynkową, jak i tlenek cynkowy wywierają ujemny wpływ katalityczny na tworzenie się siarczanu cynkowego, przeto nie można uzyskać w tym procesie siarczanu w zadawalających ilościach. Rozkład siarczanu zaczyna się w temperaturze 450°, a więc w interwale zapalności blendy cynkowej. Całkowity rozkład następuje w około 700°, przyczem tworzy się, przynajmniej częściowo zasadowy siarczan cynku. Obecność siarczku cynkowego przyspiesza rozpad siarczanu.

W tekście prócz powyższego podane są porównawcze badania Sadaion'a, Hoffmanna', Austina' i innych, szereg tablic z wykresami, oraz dokładny rysunek użytej do doświadczeń aparatury. *M. W.*

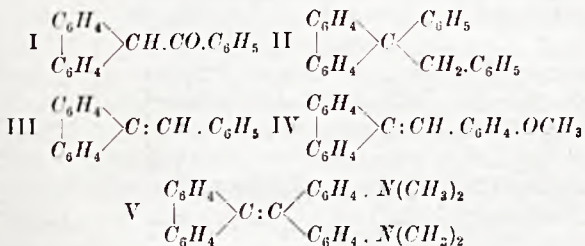
9. Technologia barwników i wielkiego przemysłu organicznego.

Technologie des matières colorantes et de la grande industrie organique.

O stereochemji aromatycznych systemów pierścieniowych — W. SCHLENK I ERNEST BERGMANN — *Ber.* **62**, 745 (1929).

Istnienie dwóch izomerycznych 9-benzoilofluorenów (I), dwóch 9-fenyl-9-benzylfluorenów (II), dwóch benzalfluorenów (III), dwóch p-anizalo-fluorenów (IV), dwóch (p,p'-czterome-

tylodwuamino-dwufenylo-metyleno) fluorenów (V) nie daje się objaśnić dotychczasowymi poglądami na izomerję. Należy natomiast dla objaśnienia powyższych zjawisk założyć, że powyższe systemy pierścieniowe nie są jednoplane, t. j. że pierścienie nie leżą w jednej płaszczyźnie, lecz tworzą w przestrzeni kąty.



Cz ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a. 9-Benzoylofluoreny (I):

Przy działaniu sodu na mieszaninę estru etylowego, kwasu benzoowego i fluorenu otrzymał A. Werner¹⁾ 9-benzoylofluoreny o t. t. 138°. Jeżeli będziemy działać na fluoreno-lit chlorkiem benzoylu, to tworzy się 9-benzoylofluoreny o t. t. 180°. Na fluoreno-lit, otrzymany z 10 g fluorenu²⁾ działano 9 g chlorku benzoylu, przyczem mieszanina silnie się zagrzewa. Po 12-tu godzinach dodajemy wody, warstwę benzenową suszymy i odparowujemy. Czerwonawa pozostałość wkrótce krzepnie. Wygotowujemy ją z metyloetylo-keetonem. Po oziębieniu wykrystalizowuje produkt uboczny. Po odparowaniu ługu pokrystalicznego otrzymujemy kryształy o t. t. 180° (z alkoholu propylowego). Produkt ten jest 9-benzoylofluorenem, co potwierdza analiza.

9-Fenylo-9-benzoylofluoreny (II):

a) Do roztworu Grignarda z 1,7 g Mg i 7,7 cm³ chlorku benzylu dodajemy 13,8 g 9-fenylo-9-chloro-fluorenu w roztworze benzenowym, gotujemy 2 godz i przerabiamy, jak zwykle. Szkliste pryzmaty o t. t. 138° (z alkoholu propylowego).

b) 9-fenylo-fluoreno-sód, otrzymany z 10 g eteru fenylo-fluoreno-metylowego³⁾ z chlorkiem benzylu, daje produkt o t. t. 125-126° (z alkoholu propylowego).

p-Anizalo-fluoreny. (IV):

Działaniem aldehydu anyżowego (Anisaldehyd) na fluoreny otrzymujemy dwa produkty izomeryczne o t. t. 138° i 145°. Mieszanina obydwóch daje depresję t. t. = 110-125°.

[(p'-Czterometylo - dwuamino - dwufenylo)-metyleno] - fluoreny (V):

13,4 g ketonu Michlera, 20 g fluorenu w 50 cm³ benzenu ogrzewać w ciągu 16 godz z 2,3 g drobno pokrajanego sodu. Po przekrystalizowaniu z alkoholu amyłowego otrzymujemy mieszaninę dwóch produktów izomerycznych, które można oddzielić zapomocą wrzącego dioksanu: część nierozpuszczalna po przekrystalizowaniu z alko-

holu amyłowego ma t. t. 237-238°, część rozpuszczalna w dioksanie po strąceniu alkoholem metylowym i przekrystalizowaniu z alkoholu amyłowego daje produkt o t. t. 238-240°. Mieszanina ma t. t. 214°.

Benzalo-fluoreny (III): Przez kondensację fluorenu z aldehydem benzoowym otrzymujemy dwa produkty izomeryczne o t. t. 76° i 153-154°. T. S.

Wyjaśnienie izomerji Schlenka — ERNEST BERGMANN I HERMAN MARK — *Ber. 62, 750 (1929)*.

Autorowie starają się wyjaśnić wyżej opisane zjawiska izomerji nowem założeniem, a mianowicie, że w pierścieniu benzenowym atomy węgla leżą w dwóch różnych płaszczyznach, przyczem pierścień przybiera kształt falisty. T. S.

O izomerji 9-fenylo-9-benzoylofluorenu — ROBERT E. SCHMIDT, BERTOLD STEIN I KURT BAMBERGER — *Ber. 62, 1890 (1929)*.

Przy powtórzeniu doświadczeń Schlenka i Bergmanna²⁾ autorom nie udało się otrzymać produktu o t. t. 125-126°. Tworzył się natomiast produkt o t. t. 136-136,5°, tak, że istnienie dwóch izomerycznych 9-fenylo-9-benzoylofluorenów należy uważać za sporne. T. S.

O oksy-p-orecynie (1.4—Dwumetylo—2.3.5—trójoksy-benzenie), — YASUHIKO ASAHINA I EI-ITI ISHIBASHI: — *Ber. 62, 1207 (1929)*.

Otrzymanie powyższego produktu udaje się łatwo podług ogólnej metody Thielego.

Trójoctan oksy-β-orecyny. 6 g ksylochinonu ogrzewać na kąpieli wodnej z 50 g bezwodnika octowego i 5 g kwasu siarkowego aż do zniknięcia żółtego zabarwienia chinonu. Wlać do wody, odessać osad krystaliczny i przekrystalizować z ksylolem; t. t. 108°, cienkie bezbarwne igły.

Oksy-β-orecyna. 4 g trójoctanu gotować z 70 g kwasu solnego i 70 g wody przez 20 minut. Rozcieńczyć wodą i wyklócić z eterem. Odparować eter, krystaliczną pozostałość przekrystalizować z benzenu: bezbarwne igły, t. t. 158°. Oksy-β-orecyna rozpuszcza się łatwo w wodzie w kolorze purpurowym. Roztwór alkoholowy zabarwia się z chlorkiem żelazowym na zlocisto żółto, przy dodaniu dwuwęglanu sodu na ciemnobrunatno. Podchloryn wapnia zabarwia przejściowo na purpurowo, potem na żółto. Przy roztarciu kryształów ze stałym KOH zabarwienie z początku zielone, później ciemnofioletowe. Analiza potwierdza wzór C₈H₁₀O₃. T. S.

O barwnikach do chromowania: Chromotrop 2 R. ERICH ROSENHAUER, WERNER WIRTH I RUDOLF KÖNIGER *Ber. 62, 2717 (1929)*.

Barwniki do chromowania są to niektóre barwniki, barwiące w kąpieli kwaśnej, których wyfarbowania na wełnie zyskują nadzwyczajnie na trwałości na światło, pranie, a zwłaszcza na spłisnianie

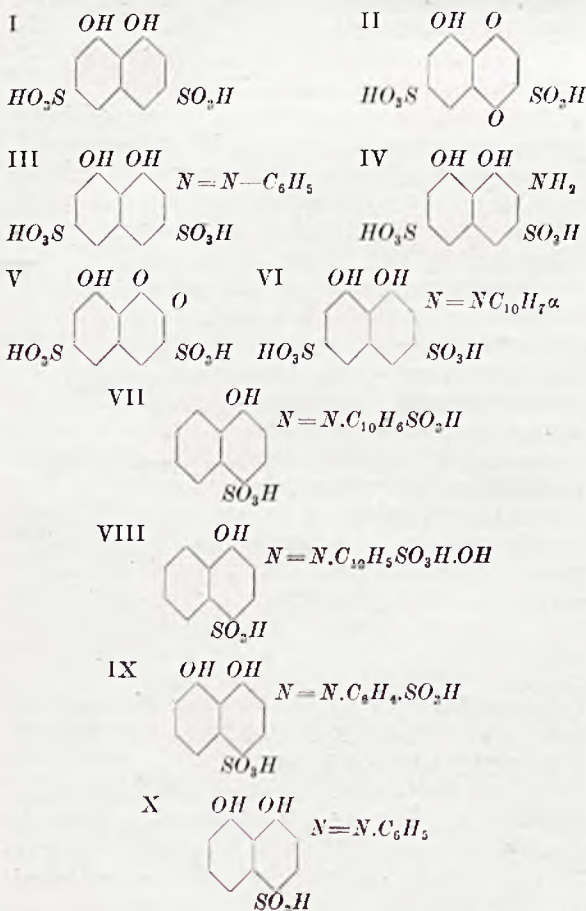
¹⁾ Ber. 30, 2968, (1906).

²⁾ Ann. 463, 102, (1928).

³⁾ Ann. 463, 203 (1928).

przez traktowanie związkami chromowemi (chromianami, rzadkiej solami chromu trójwartościowego); odgrywają one ważną rolę w farbiarstwie trwałem wełny. Przy tych wyfarbowaniach chromowanych mamy złożone sole barwnika, które nazywamy lakami chromowemi. Niektóre z tych laków chromowych zostały w nowszych czasach wyodrębnione w substancji, znajdując się w handlu pod nazwami barwników erganowych i erganowych, neolanowych, mercerolowych, trwałych palatynowych; dają one również bardzo trwałe wyfarbowania.

Jeżeli używamy do chromowania alunu chromowego, chlorku lub fluorku chromu, to jest jasnym, że mamy lak chromowy z barwnikiem niezmiennym. Co się zaś tyczy zabarwień, otrzymanych zapomocą chromianów (dwuchromianu potasu, chromianu amonu), to co do ich budowy nie posiadamy w literaturze dostatecznego wyjaśnienia. Tylko budowa laku brunatnego, otrzymanego na włóknie zapomocą dwuchromianu potasu z bezbarwnego kwasu chromotropowego (I) jest wyjaśniona. Tutaj tworzy się produkt utlenienia kwasu chromotropowego, kwas juglono-3.6-dwusulfonowy (II), t. j. kwas 8-oksy-1.4-naftochinono-3.6-sulfonowy, dający lak brunatny. Jest zrozumiałem, że na zasadzie tego przykładu, przypisywano chromianom działanie utleniające, zwłaszcza, jeżeli przy chromowaniu następowało silne pogłębienie zabarwienia.



Badaniu był poddany najprostszy chromotrop 2R (III). Chromowanie uskuteczniło tu wyłącznie dwuchromianem potasu. O budowie laku fioletowego nie ma w literaturze dostatecznego wyjaśnienia. Niektóre podręczniki nie o tem nie mówią, inne przypuszczają, że drobina barwnika uległa utlenieniu, mówi się o budowie chinonowej. Rzecz przedstawia się inaczej, mamy tu barwnik niezmienny w formie soli złożonej, bardzo trudno rozpuszczalnej w wodzie gorącej kolorem niebieskofioletowym. $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ daje anilinę i bezbarwny kwas 2-aminochromotropowy (IV), który z dymiącym HNO_3 przechodzi w pomarańczowy kwas 8-oksy-1.2-naftochinono-3.6-dwusulfonowy (V).

Anilina i kwas 2-aminochromotropowy są produktami redukcji chromotropu 2R, z czego wynika, że w laku chromowym znajduje się niezmiennona drobina chromotropu 2R (III).

Zamieniając dwuchromian alunem chromowym lub chlorkiem chromu, można otrzymać lak z wydajnością 90%.

Można również otrzymać z powrotem barwnik z laku z wydajnością 80% przez ogrzewanie ostatniego z kwasem octowym lodowym i octanem sodu. Dla utworzenia laku ważne są dwie grupy OH w położeniu peri. Czerwień Marsowa, posiadająca tylko jedną OH grupę (VII) nie daje laku z solami chromu trójwartościowego. Barwnik ten, znajdujący się w handlu także pod nazwą chromotropu FB daje z dwuchromianem lak niebieski, przy czem oczywiście następuje utlenienie i wstąpienie nowej grupy OH w orto do azogrupy (VIII). Taki barwnik znajduje się w handlu pod nazwą czerni niebieskawej eriochromowej B.

Położenie sulfogrup jest bez znaczenia przy tworzeniu się laku chromowego. Azofuksyna (IX) daje lak podobny.

Iość sulfogrup natomiast ma znaczenie. Barwnik (X), posiadający o jedną sulfogrupę mniej, niż azofuksyna, daje, co prawda, lak chromowy fioletowy, podlegający jednakże przy ogrzewaniu hydrolizie. Podobne wyniki, jak przy chromotropie 2R, otrzymujemy przy chromotropie z kwasu chromotropowego i dwuazowanej α -naftyloaminy (VI).

Część doświadczenia. Lak chromowy z chromotropu 2R i dwuchromianu potasu. Rozpuścić 4 g barwnika w 200 cm^3 wody, ogrzewać na kąpeli wodnej i dodać powoli 1,1 g dwuchromianu potasu, rozpuszczonego w 20 cm^3 wody czem otrzymujemy lak z wydajnością 40%. Lak i 2 cm^3 H_2SO_4 stęż. Na drugi dzień przesączyć, przyciąga charakterystyczne widmo paskowe, typowe dla soli złożonych.

Otrzymanie chromotropu 2R z laku. 5 g laku ogrzewać z 200 cm^3 kwasu octowego lodowego z dodatkiem octanu sodu. Po pewnym czasie krystalizuje z oziębionego roztworu chromotropu 2R.

O solach benzydyny—A. KRETOW—*Žurnal Russ. Chim. Obszcz. 60, 1427, (1928) i Bull. soc. chim. 45-6, 1358, (1929).*

Benzydyna tworzy z $HClO_3$, $HBrO_3$, HJO_3 sole krystaliczne; sól kwasu jodowego jest najmniej rozpuszczalna; budowa jej jest $(NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)$. $2HJO_3$, jest ona trwała na powietrzu i kwas HJO_3 może być w niej oznaczony miareczkowaniem lub wagowo. Dodanie benzydyny do roztworu alkoholowego $HClO_4$ powoduje powstanie osadu niebieskiego, który przechodzi następnie w osad szary. T. S.

Zastosowanie pirydyny, jako katalizatora, przy otrzymywaniu dwumetylo- α -naftyloaminy—F. G. GERMUTH—*J. Am. Chem. Soc. 51, 1555, (1929) i Bull. soc. chim. 45-6, 1242, (1929).*

Zastosowanie pirydyny, jako katalizatora, przy otrzymywaniu dwumetylo- α -naftyloaminy działaniem siarczynu metylu na α -naftyloaminę zwiększa wydajność z 51% do 66%. Stosuje się 4 cm^3 pirydyny na 1 g mol α -naftyloaminy. T. S.

O działaniu czterotlenku azotu na błonnik i ligninę—ALFRED SCHAARSCHMIDT—*Mell. Text. Ber. 10, 806, (1929).*

Czterotlenek azotu działa na błonnik utleniająco, przyczem powstaje dużo kwasu dwuoksy-masłowego. Lignina pod działaniem N_2O_4 daje CO_2 i kwas szczawiowy. T. S.

Drukarstwo w Indjach—B. SHROFF—*Indian Text. J. 39, 132, (1929) i Mell. Textil Ber. 10, 810, (1929)*

W okolicach miasta Ahmedabad znajdują się liczne drukarnie wyrobów bawełnianych. Drukowanie odbywa się ręcznie zapomocą form drewnianych. Stosuje się dużo barwników taninowych oraz druk ochronny. T. S.

Drukarstwo amerykańskie—LEININGER—*Z. ges. Text. Ind. 98 (1929). i Mell. Text. Ber. 10, 810, (1929).*

Bardzo rozpowszechnionem w Ameryce po wojnie jest drukarstwo ręczne za pomocą szablonów i natryskiwania. Drukuje się głównie tkaniny jedwabne i plusze. T. S.

Nowe trwałe druki za pomocą naftoli AS—ARTHUR NEUWIRTH—*Mell. Text. Ber. 11, 33, (1930).*

Nowa zasada aromatyczna niebieska wariaminowa B (Variaminblau B) znajduje się w handlu, jako 50%-owa sól wariaminowa, składająca się z połączenia dwuazowego powyższej zasady i zawiera sole magnezowe. Daje ona z naftolem AS odcienie niebieskie, przewyższające indygo co do trwałości na światło, tylko dosyć czule na chlor. Znajduje zastosowanie w druku bezpośrednim, ochronnym i wywabowym.

Przepis dla druku bezpośredniego na tkaninie naftolowanej (A S)

34 g soli wariaminowej
17 g kwasu octowego 50%-go
449 g wody
500 g zagęszczalnika obojętnego krochmalowo-tragantowego.

(Po druku suszyć, przepuścić przez gorący roztwór sody (2 g na litr), przemyć w wodzie gorącej, mydlić, prać i suszyć.

Druk ochronny: Zaprawa naftolowa: 15 g naftolu AS, 20 cm^3 oleju monopolowego, 15 cm^3 NaOH 34° B \acute{e} na litr.

Ochrony:	czerwona pomarańcz.	biała
Sól trw. czerwona TR	50 g	—
Sól trw. pomarańczowa GC	—	50 g
Zagęszczalnik obojętny krochm. tragant.	500 „	500 „
Woda	350 „	350 „
Roztw. siarcz. glinu 1:1	100 „	100 „
		200 „

Kąpiel do wywołania.

40 g soli wariaminowej B,
960 cm^3 wody.

Po wywołaniu zakwaszić 10 cm^3 HCl 20 B \acute{e} na litr przy 60°, przemyć dobrze, mydlić. T. S.

Barwniki setacylowe do druku—E. STALDER—*Mell. Textil Ber. 11, 47, (1930).*

Do druku na jedwabiu octanowym nadają się bardzo dobrze barwniki setacylowe, znajdujące się w handlu w odcieniach: żółtym, czerwonym, niebieskim jasnym i ciemnym, szarym i czarnym.

Przepis drukarski:

25 — 50 g barwnika
325 — 300 g wody
50 g kwasu octowego
600 g zagęszczania kwaśnego tragantowo-krochmalowego.

Po druku suszyć, parować 10-15 min, prać, mydlić przy 30-30°, prać i suszyć. T. S.

O katastrofalnym położeniu jedwabiu sztucznego w Niemczech.—*Mell. Text. Ber. 11, 85, (1930).*

Przemysł jedwabiu sztucznego przeżywa w Niemczech ostry kryzys, przyczem % udziału w produkcji światowej uległ po wojnie znacznemu spadkowi:

lata	prod. świat.	prod. Niemiec	%
	tonn	tonn	
1908	7.000	2.200	31.5
1913	11.000	3.500	32
1922	36.000	5.000	17
1928	155.000	19.000	12,4

Obecnie oplaca się produkować tylko w fabrykach wielkich z produkcją dzienną powyżej 6.000 kg. Kapitał zakładowy wynosi dla takiej fabryki 14.000.000 marek niemieckich z powodu bardzo drogiej maszyn. Wartość roczna produkcji wynosi $300 \times 6000 \text{ kg} = 1.800.000 \text{ kg}$ przy cenie przeciętnej 7,5 marek za kg = 13.500.000 marek niem., tak że kapitał może być tylko raz na rok obrócony, przyczem ceny sprzedażne nie pokrywają kosztów.

Jedwab wiskozowy 150 den¹⁾

	Cena sprze- dażna we wła- nym kraju za kg	Cena pro- dukcji za kg	Zarobek na kg	Strata na kg
Włochy	5.95	5.40	0.55	—
Czechosłowacja	6.30	5.90	0.40	—
Niemcy	6.70	6.95	—	0.25
Stany Zjedn.	9.70	8.30	1.40	—
Amer. półn.				
			T. S	

15. Diversa.

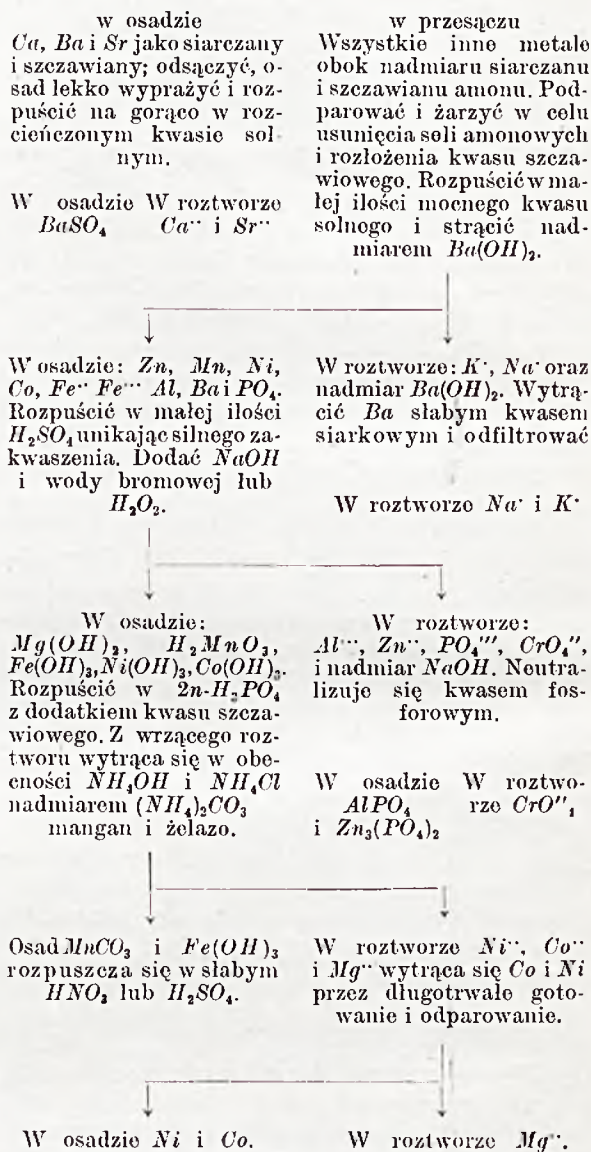
Zastosowanie szczawianu amonowego do jakościowej analizy pierwszych trzech grup w obecności kwasu fosforowego—M. O. CHAR' MANDARJAN—Z. *anal. Chemie* 79, 90 (1929).

Normalny przebieg analizy jakościowej pierwiastków pierwszych trzech grup w obecności kwasu fosforowego zasadniczo różni się od wypadku, kiedy kwasu fosforowego nie ma. Autor podaje metodę, która dla obydwu wypadków jest jednakową. Opiera się ona na odmiennych właściwościach szczawianów metali wszystkich trzech grup. Szczawiany K, Na, NH₄ i Mg są w wodzie rozpuszczalne, podczas gdy szczawian Ca w tych warunkach jest prawie nierozpuszczalny (5–6 mg w litrze wody). Wprawdzie rozpuszczalność ta zwiększa się w razie obecności soli magnezowych, wystarczy jednak nadmiar NH₄Cl lub szczawianu, ażeby wywołać zupełne wytrącenie Ca. Sole Sr i Ba wykazują stosunkowo większą rozpuszczalność w wodzie, szczególnie w obecności wolnego kwasu szczawioowego i NH₄Cl. Szczawiany metali 3-ej grupy są więcej lub mniej rozpuszczalne w wodzie, tworzą jednak ze szczawianami NH₄, K i Na kompleksowe sole, łatwo rozpuszczalne w wodzie, a także w amonjaku i węglanie amonowym, częściowo w roztworach innych soli amonowych.

¹⁾ den, albo Deniers; titr międzynarodowy, jedwabiu, ilość gramów w 9000 m przędzy.

Na tem opiera się zasadniczo schematycznie poniżej przytoczona metoda:

NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, PO₄³⁻ + (NH₄)₂SO₄ + (NH₄)₂C₂O₄



J. P.

Nowa metoda jakościowego oznaczenia katjonów bez użycia siarkowodoru—D. STROHAL.—*Archiv Hemijr Farmaciju*, 2, 77 (1928).

Roztwór zadaje się kwasem solnym (osad AgCl, Hg₂Cl₂ i PbCl₂), zaś przesącz utlenia kwasem azotowym i po dodaniu dostatecznej ilości chlorku amonowego neutralizuje amonjakiem aż do utworzenia się osadu (I) (Pb, Hg, Bi, Sn, Sb, Al, Fe, Cr). Osad ten zadaje się niewielką ilością rozcieńczonego kwasu siarkowego (Ia) i odfiltrowuje od części nierozpuszczalnych (Ib). Te ostatnie stanowią: PbSO₄, SbOOH, lub H₃SbO₄ i BiOHSO₄. Osad Ib zadaje się

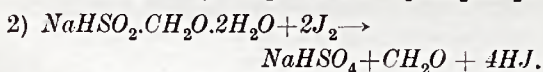
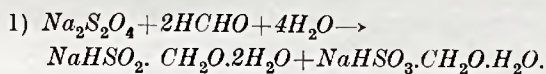
rozcieńczonym kwasem solnym, przyczem *Bi* i *Sb* przechodzą do roztworu i mogą być strącone chemicznie czystym *Zn*. Osad Ia podgrzewa się z amonjakiem i węglanem amonowym i odsącza. W przesączu (Ic) znajduje się rtęć jako $Hg(NH_3)SO_4$, którą wykrywa się przez zadanie $SnCl_2$ (opada Hg_2Cl_2). Osad od przesączu Ic (Id) wytrawia się nadmiarem *KOH*. W przesączu oddziela się *Sn* od *Al* żelazocyjankiem potasowym. Osad stapia się z mieszaniną KNO_3 i Na_2CO_3 i bada na *Cr*, *Fe* i *Bi* (*Cr* przechodzi do roztworu jako chromian; *Fe* i *Bi* wytrąca się w kwaśnym roztworze siarczkim amonowym).

Przesącz od osadu I odparowuje się, utlenia wodą utlenioną i powstały osad bada na *Mn* i *Co*. Przesącz bada się amonjakiem na *Hg* (osad $HgNH_2Cl$) i po podgrzaniu zadaje węglanem amonowym. Powstały osad zawiera *Ca*, *Ba* i *Sr*. Przesącz, po zadaniu siarczkim amonowym daje osady: *CdS*, *CuS*, *NiS*, *CoS*, i *ZnS*. W przesączu znajdują się już tylko: *Mg*, *As* i alkalia, przyczem arsen można wytrącić w kwaśnym roztworze siarczkim amonowym.

J. P.

O jodometrycznym oznaczeniu hydrosiarczynu, siarczynu i tiosiarczanu obok siebie — R. POLLAK. — *Z. anal. Chem.* 80, 1, (1930).

Autor podaje znacznie uproszczony przebieg roboty analitycznej, opierającej się na znanych już z lat poprzednich metodach¹⁾ polegających na reakcji pomiędzy hydrosiarczynem i formaldehydem:



¹⁾ Brotherton & Co. Ltd. Chem. Trade J. 72.224 (1923); ref. Chem. Zentr. 94.II.1204 (1923) R. W. Merriman Chem. & Ind. 42. 290. (1923) ref. Chem. Zentr. 94.IV.77. (1923). Ferruccio de Bacho, *Z. anal. Chem.* 61. 209. (1922).

W celu wykonania oznaczeń jonów hydrosiarczynowych, siarczynowych i tiosiarczynowych obok siebie, należy przeprowadzić trzy miareczkowania jodometryczne: a) oznaczenie jonów tiosiarczynowych, — b) oznaczenie sumy jonów hydrosiarczynowych i tiosiarczynowych, — c) oznaczenie sumy wszystkich jonów ($S_2O_4^{''} + S_2O_3^{''} + SO_3^{''}$).

Sposób wykonania: a) Oznaczenie jonów tiosiarczynowych: 0,2 g próby rozpuszcza się w nadmiarze $n/10$ roztworu jodu, do którego dodano 1 g octanu sodowego (w celu zapobieżenia częściowemu utlenianiu hydrosiarczynu). Nadmiar jodu usuwa się przy pomocy roztworu siarczynowego (50 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ w litrze) i dodaje jeszcze 30 cm^3 nadmiaru tegoż, poczem neutralizuje n *NaOH* w obecności fenolftaleiny i pozostawia przez 6 *min* w spokoju. Następnie dodaje się 5 cm^3 40% formaldehydu, 10 cm^3 20% kwasu octowego i miareczkuje $n/10$ *J*. Zużyty jod (B) odpowiada połowie zawartości jonów tiosiarczynowych. (A—2B) odpowiada zawartości jonów hydrosiarczynowych.

b) Oznaczenie sumy jonów hydrosiarczynowych i tiosiarczynowych: 1 g próby rozpuszcza się w 5 cm^3 wody i 10 cm^3 formaldehydu (formaldehyd powinien być wobec metyloranżu neutralnym — w przeciwnym razie należy go zneutralizować $n/10$ *NaOH*). Po 20 *min* przenosi się w całości do kolby na 500 cm^3 i dopełnia wodą do znaku. 50 cm^3 roztworu zadaje się dwiema kroplami fenolftaleiny i rozcieńcza do 200 cm^3 (jeśli ciecz reaguje alkalicznie, należy ją zneutralizować 20% kwasem octowym). Miareczkuje się roztworem jodu z przekroczeniem końcowego punktu, poczem odmiareczkuje tiosiarczanem. Zużyty jod (A) odpowiada sumie jonów hydrosiarczynowych i tiosiarczynowych.

c) Oznaczenie sumy wszystkich jonów ($S_2O_4^{''} + S_2O_3^{''} + SO_3^{''}$): Postępuje się jak przy a) z tem że nadmiar jodu odmiareczkuje się $n/10$ tiosiarczanem (zużyty jod=C). Zawartość jonu siarczynowego uzyskuje się z różnicy (C—A).

J. P.

Z Chemicznego Instytutu Badawczego

Comuniqué de l'Institut des Recherches Chimiques

Wydział Czynny Chemicznego Instytutu Badawczego podaje do wiadomości, że na mocy uchwały Walnego Zebrania Instytutu z dnia 9 maja 1930 składka członka wspierającego Chemicznego Instytutu Badawczego wynosi na rok 1930:

dla osób prawnych. . . zł. 1 000,— (zł. tysiąc)
dla osób fizycznych . . zł. 100,— (zł. sto).

W charakterze członków wspierających Chemiczny Instytut Badawczy na rok 1930 przystąpiły:

Zakłady „Solvay“ w Polsce ze składką zł. 1 000,

Tow. Zakł. Chem. „Strem“ Sp. Akc. ze składką zł. 1 000,

Tow. Lignoza Sp. Akc. ze składką zł. 1 000.

Seksja Chemiczna Instytutu Naukowej Organizacji

Protokół z VI-go posiedzenia w dniu 14 IV 1930

Section Chimique de l'Institut d'Organisation Scientifique. Procès verbal de la 6-e séance du 14 avril 1930

W zastępstwie nieobecnego przewodniczącego Sekcji, zebranie otworzył Wicedyrektor Instytutu p. W. Milewski o godz. 20 min. 30 przy udziale 20 osób, zapraszając na przewodniczącego zebrania p. dyr. M. Holtorpa. P. dyr. Holtorp przyjmując wybór odczytuje porządek dzienny, obejmujący następujące punkty: 1. Odczytanie protokołu z poprzedniego zebrania. 2. Sprawozdanie informacyjne. 3. Referat p. R. Frydrycha: „*Metody statystyki pracy w chemicznych laboratorjach*”. 4. Dyskusja. 5. Wolne wnioski.

Po zaakceptowaniu porządku dziennego, Sekretarz p. inż. J. Wierusz-Kowalski odczytuje protokół z poprzedniego zebrania Sekcji Chemicznej w dniu 18. II. b. r. Po przyjęciu protokołu, przystąpiono do 2-go punktu porządku dziennego, t. j. Sprawozdania informacyjnego z działalności Instytutu Naukowej Organizacji, które wygłosił sekretarz inż. J. Wierusz-Kowalski.

Następnie p. Roman Frydrych wygłosił referat p. t.: „*Metody statystyki pracy w laboratorjum chemicznem*”.

Metoda polega na zastosowaniu wskaźników do poszczególnych elementów pracy w laboratorjum chemicznem. Wskaźnikiem zwykłym nazywamy stosunek faktycznej ilości obserwacji o tej samej cesze, pomnożony przez 100. Wskaźniki zwykle można z kolei przeliczać na wskaźniki przeciętne (łącznie w jednej liczbie obserwacje dwu i więcej cech), przyczem pod wskaźnikiem przeciętnym rozumie się stosunek dwu różnych wskaźników zwykłych, pomnożony przez 100. Wzięcie pewnych norm (wzorców) za podstawy wskaźników pozwala na kontrolę nie tylko zmian zależnych od wpływów zewnętrznych, ale równocześnie i na kontrolę odchyień od normy (wzorca). Poza tem swoboda w ustaleniu podstaw wskaźników daje możliwość zaalenienia normy (wzorca) przez fikcyjne nawet założenie podstawy. Metodę tę stosowano w Centrali Badań Laboratoryjnych Instytutu Badań Materiałów Uzbrojenia, a sprawozdanie tejże Centrali za r. 1929 służyło za praktyczny przykład systemu oraz umotywowanie jego zalet.

Po skończonym referacie wywiązała się obszerna dyskusja, której streszczenie w najogólniejszych zarysach podajemy poniżej:

Dyskusja: P. inż. M. Bornstein kwestjonuje wogóle celowość tak drobiazgowej statystyki, o ile w pracy laboratoryjnej nie jest uwzględniona tayloryzacja urządzeń i metod pracy, pozwalająca na osiągnięcie maksimum wydajności (przykład: masowe analizy surowców). P. W. Milewski zwraca uwagę, że przy wprowadzaniu naukowej organizacji najważniejszą rzeczą jest ustalenie wzorca wszelkiej działalności i porównywanie z nim osiągniętych wyników. Na tym postulacie polega właśnie, między innymi, główna różnica pomiędzy t. zw. racjonalizacją pracy a naukową organizacją.

Jeden z obecnych porusza nadto ważność momen-

tu psychicznego, który wywiera wpływ niezależnie od wszelkich ulepszeń i naukowych kwalifikacji pracujących; między innymi zwraca uwagę, że pracownicy nie zawsze zdają sobie sprawę z granicy dokładności analiz, co często niepotrzebnie przedłuża pracę.

P. J. Milewski stawia pytanie zasadnicze, co właściwie rozumieć należy pod słowem „wzorec”, gdy idzie o pracę laboratoryjną. W odpowiedzi p. M. Bornstein wyjaśnia rzecz jna konkretnym przykładzie z laboratorjum fabrycznego przy udoskonalonej seryjnej metodzie oznaczania zawartości tluszcza na racjonalnie urządzonej baterji aparatów ekstrakcyjnych Soxhlet'a.

W luszzej ożywionej dyskusji brał udział szereg mówców, między innymi pp.: dyr. Ołocki, Holtorp, inż. Missala i inni. Wszyscy zadawali prelegentowi ciekawe pytania, wysuwając pewne wątpliwości oraz podkreślając, że oprócz sprawy psychiki pracowników, ciekawa byłoby wiedzieć, jakie były wydajności pracy przy określonych typach oznaczeń laboratoryjnych; ile wynosi i wynosić powinien koszt jednej analizy, co jest ważne bardzo w przemyśle, stanowiąc sprawdzian dobrej wydajności; ile czasu trwać powinno określone seryjne oznaczenie i t. d. Wreszcie p. W. Milewski powraca znów do sprawy wzorca, podkreślając, że wzorec nie zawsze może być zgóry ustalony raz na zawsze, lecz tylko w sposób tymczasowy, najidealniejszy w danych warunkach, ponadto porusza sprawę testów psychotechnicznych dla chemików, co dotąd nigdy jeszcze stosowane w laboratorjach chemicznych nie było, a co przyczyniłoby się mogło do racjonalnego podziału pracy i jej koncentracji.

P. Roman Frydrych w odpowiedzi na poruszone w dyskusji zagadnienia wyjaśnia, że jego wzorce były ustalone na zasadzie średnich arytmetycznych z kilku lat. Odchylenia od wskaźnika uwidoczniły się można było wprowadzić poprawki. Laboratorjum, w którym pracuje, jest instytucją wojskową, gdzie kwestja tności i wyzyskania czasu do maksimum nie odgrywa tak zasadniczej roli, jak w przemyśle, kosztem analizy nie zajmował się.

Na zakończenie dyskusji przemawiał jeszcze raz p. M. Bornstein oraz p. inż. J. Wierusz-Kowalski pierwszy, polemizując z prelegentem, twierdzi, że opieranie się wyłącznie na statystyce, nie jest wystarczające z punktu widzenia naukowej organizacji; drugi podkreśla momenty psychiczne w usposobieniu pracowników laboratoryjnych na zasadzie kilkuletnich spostrzeżeń w laboratorjach fabrycznych i zwraca uwagę na metodykę oraz umiejętność wykorzystania czasu i ruchów w pracowniach chemicznych.

Prof. K. Adamiecki, słysząc podczas dyskusji kilka razy wyraz „wzorec”, podkreśla, że cała idea naukowej organizacji polega właśnie na ustalonym zgóry wzorcu i sprawdzeniu, o ile wynik

rzeczywisty odbiegł od wzorca. Te same zasady, sądzi, można zastosować i w laboratorjach (np. ilość analiz w jednostkę czasu). Jak wzorzec ten ustalić? Rzecz wydaje się napozór trudna, jeśli chodzi o pracę laboratoryjną. Otóż trzeba postępować drogą metody naukowej, t. j. szczegółowo zanalizować wszystkie poszczególne czynności, jakie wpływają na wydajność pracy. Aczkolwiek wymagać to będzie wiele czasu i energii ludzkiej, to jednak w rezultacie pozwoli zaoszczędzić energję i czas innym ludziom, dzięki odkryciu prawa, które ułatwi im pracę. W praktyce

jednak trudno jest nieraz postępować tak, jak to, na przykład, zrobił Taylor dla szybko tnącej stali i dlatego należy obierać drogę łatwiejszą, a mianowicie, ustalić na zasadzie danych teoretycznych i praktycznych, dla poszczególnych typów pracy laboratoryjnej t. zw. „wzorzec” tymczasowy, a nieostateczny. Będzie to miało duże znaczenie psychiczne, bo niedociągnięcie do postawionego zgóry [wzorca wywoła pytanie dlaczego tak jest? Można się oprzeć również na stytyce, biorąc pod uwagę wyniki choćby w jednym wypadku optymalne.

Sprawozdanie z Walnego Zgromadzenia Stowarzyszenia dla Rozwoju Spawania i Cięcia Metali w Polsce

Compte rendu de l'Assemblée Générale de l'Association pour le développement du soudage et de la coupe de métaux en Pologne

Porządek dzienny zgromadzenia, które odbyło się w dniu 21 marca r. b. pod przewodnictwem Prezesa p. dr. A. Sznera, obejmował sprawozdanie z dotychczasowej działalności, udzielenie absolutorjum Zarządowi, wybór nowego Zarządu i Wolne wnioski.

Stowarzyszenie założone początkowo pod nazwą Związku Polskiego Przemysłu Acetylenowego i Tlenowego istnieje od września 1927 r. Członkami Stowarzyszenia są wytwórnie wytwarzające gazy do spawania i instalacje, jak również wytwórnie stosujące spawanie i cięcie metali, oraz ogół techników polskich, pracujących w tej dziedzinie. Stowarzyszenie należy do Międzynarodowego Związku Acetylenu i Spawania i bierze udział w pracach tego Związku. Głównym zadaniem Stowarzyszenia jest popieranie rozwoju przemysłu acetylenowego i spawania przez: a) rzeczoznawczy nadzór nad instalacjami i składami acetylenowymi, b) wypracowanie jednolitych przepisów dla montowania i używania wytwornic acetylenowych i składów karbidu, c) Badania i ocena typów wytwornic do acetylenu, wchodzących w skład urządzeń zakładów do spawania, ogrzewania i oświetlenia acetylenowego, d) badanie eksplozji i innych wypadków z instalacjami acetylenowymi. e) zakładanie i popieranie fachowych szkół i kursów spawania, f) wydawanie fachowego czasopisma i różnych prac z dziedziny techniki acetylenu i tlenu.

Cele które Stowarzyszenie zakreśliło sobie przy założeniu są wypełniane w miarę możności, a mianowicie: 1) Kontrola. Na Górnym Śląsku, gdzie obowiązuje dawne ustawodawstwo niemieckie badanie i kontrolę instalacji acetylenowych wykonywa Stowarzyszenie z ramienia władz przemysłowych. W innych dzielnicach tego rodzaju ekspertyzy Stowarzyszenie przeprowadza na żądanie wytwórni, delegując inżynierów specjalistów, którzy posiadają wieloletnią praktykę w tej dziedzinie.

2) Prawodawstwo. Mając na celu zgromadzenie potrzebnego materiału do opracowania polskich przepisów, Stowarzyszenie zebrało i przełożyło na język polski szereg przepisów obowiązujących w innych krajach i wydrukowało je w swoim organie „Spawanie i Cięcie Metali”. Dalej Stowarzyszenie współdziałało z Komisją Normalizacyjną

przy opracowaniu norm spawania przy budowie naprawie kotłów, jak również współpracuje obecnie z Ministerstwem Przemysłu i Handlu nad ustaleniem jednolitych przepisów dla całego Państwa.

3) Badanie wypadków. W razie ujawnienia nieszczęśliwych wypadków z instalacjami acetylenowymi Stowarzyszenie deleguje natychmiast swoich rzeczoznawców, którzy ustalają przyczyny wypadków. Badania te będą cennym materiałem przy układaniu przepisów bezpieczeństwa.

4) Szkolnictwo. W dziedzinie szkolenia spawaczy Stowarzyszenie rozwinęło jak najwyższą działalność. W ciągu dwuletniej swej pracy Stowarzyszenie dostarczyło przemysłowi blisko 1000 wykwalifikowanych spawaczy. Stałe kursy spawania istnieją w Warszawie, Katowicach, Lwowie, Łodzi i Poznaniu. Poza tem Stowarzyszenie urządza lotne kursy, które dotychczas miały miejsce we Lwowie, Bielsku, Krakowie i Starachowicach. Ogólna ilość odbytych kursów wynosi 32. Stowarzyszenie zorganizowało również wyższe kursy w celu kształcenia inżynierów techników spawalniczych. Ostatnio odbył się taki kurs w Katowicach na którym wykladał słynny specjalista szwajcarski prof. K e e l.

5) Wydawnictwa. Stowarzyszenie wydaje miesięcznik „Spawanie i Cięcie Metali”, prócz tego nakładem Stowarzyszenia wydano „Podręcznik Spawanie i Cięcie Metali przy pomocy płomienia acetylenowego i tlenowego”, pióra dr. Sznera, oraz wkrótce opuści prasę „Podręcznik Spawacza”, dla użytku rzemieślników spawaczy.

Również staraniem Stowarzyszenia w roku zeszłym zostało wydane dzieło inż. Tułacza p. t. „Spawanie i Cięcie Metali”

6) Współpraca z przemysłem. W celu współpracy z firmami stosującymi spawanie, Stowarzyszenie opracowało projekty, które były rozesłane poszczególnym firmom. W prospektach tych Stowarzyszenie wyraża swoją gotowość współpracy przez bezinteresowne udzielanie fachowych porad, dotyczących się instalacji, przepisów, należytej organizacji, kontroli, kalkulacji i t. p. Dyrektor Stowarzyszenia jest zaprzysiężony jako rzeczoznawca urzędów do spawania i prac spawalniczych.

7) Laboratorjum. Sprawa zakładania laboratorjów do badań połączeń spawnych jest jednym z najważniejszych celów Stowarzyszenia. Pierwszy krok w tym kierunku został już uczyniony, mianowicie pozyskano poparcie Państwowych Zakładów Technicznych w Katowicach, które razem ze Stowarzyszeniem ma takie laboratorjum ufundować. Laboratorjum to mieściłoby się narazie przy biurach Stowarzyszenia i przeszłoby w przyszłości do Polskich Zakładów Technicznych. W tym celu Województwo zgodziło się wyasygnować kwotę zł. 6.000 na urządzenia laboratoryjne, względnie pomoc szkolną dla spawania. Laboratorjum posiadałoby: 1) urządzenia do badania mikro i makro struktury z przyrządem do mikrofotografji, 2) urządzenia do badania szwu metodą elektromagnetyczną, 3) maszynę do badania wytrzymałości na rozciąganie i badanie trwałości. 4) aparat kinematograficzny projekcyjny.

8) Udział Stowarzyszenia w organizacjach Międzynarodowych. Stowarzyszenie należy do Międzynarodowej Komisji Acetylen i Spawania i wysłała swoich delegatów na posiedzenie, biorąc czynny udział w pracach komisji, śledząc pilnie postęp i rozwój spawania na terenie międzynarodowym.

W r. b. dr. Sznerr, prezes Stowarzyszenia

uczestniczył w IX Posiedzeniu Komisji w Wiedniu i został wybrany do Komisji Organizacyjnej X Kongresu Międzynarodowego.

Po przyjęciu sprawozdania do wiadomości i zatwierdzeniu sprawozdania bilansowego i budżetu na rok przyszły, przystąpiono do wyboru nowego Zarządu

Do Zarządu zostali wybrani pp. dr. A. Sznerr, dyr. firmy „Perun”, dyr. Postulka, dyr. Krasnodębski, dyr. Domański, dyr. Amman, dyr. Sankiewicz, dyr. Stattler.

Tegoż dnia wieczorem odbył się wieczór odczytowy i dyskusyjny na normalnem zebraniu Stow. Techników.

Słowo wstępne wypowiedział prof. Radziszewski, w którym zaznajomił pokrótce słuchaczy z celami i działalnością Stowarzyszenia, poczem wygłoszono referaty następujące: Prof. Stefan Bryła „Zastosowanie spawania w budownictwie i mostownictwie”, Dr. A. Sznerr „Nakładanie ołowiem blach żelaznych”, Inż. P. Tułacz „O nowoczesnych metodach badania spoin”, Dyr. Bernsztein „Energja w technice spawania”.

Po referatach odbyła się żywa dyskusja zakończona wyrażeniem Stowarzyszeniu przez prof. Radziszewskiego życzeń owocnej pracy i jak największego rozwoju.

Książki i czasopisma nadesłane do redakcji.

Livres et journaux envoyés à la rédaction

Władysław Łoskiewicz. *Cementowanie miedzi, srebra i złota berylem, krzemem i borem.* Rozprawa doktora Akad. Górni. w Krakowie. Odbitka Przeglądu Górniczo-Hutniczego Dąbrowa Górnicza 1929. 110 stron 8^o oraz osobno atlas 137 rycin i 3 tablice.

Rozprawa ta daje opracowanie zakreszonego tematu w myśl wywodów profesora T. Feszczek-Czopińskiego. Z ciekawych wyników należy zwrócić uwagę na stwierdzenie faktu znacznej rozpuszczalności wagowej srebra w berylu, oraz krzemem w srebrze w stanie stałym, tudzież żelaza w płynnem zlocie i jego stopach jak i łatwości dyfuzji wzajemnej złota i żelaza. Z borem ani miedź, ani srebro, ani czyste złoto się nie stapiają.

Techniczne możliwości wskazane przez pracę są według autora następujące: Cementowanie miedzi berylem przy temperaturach poniżej minimum krzywej likidusu daje twardą warstwę eutektoidu, która jest dość dobrze zawiązaną z podstawowym metalem. Uzyskuje się znaczną oszczędność w materiale i bardzo znaczne uszlachetnienie powierzchniowe. Cementowanie miedzi krzemem może być korzystnie stosowane przy temperaturach wyższych niż eute-

ktyczna o ile zamiast krzemu czystego używa się rozcieńczonego ciałami obojętnymi. Cementowanie poniżej solidusu wytwarza na powierzchni bardzo kruchą i łatwo odpryskującą warstwę. Tak uszlachetniona powierzchnia winna wykazać znaczną odporność na ścieranie.

Stopy złota z berylem nie odznaczają się szczególnymi cechami, ale stopy złota z krzemem z powodu swej niskiej temperatury topnienia mogą znaleźć szerokie zastosowanie w przemyśle jubilerskim i techniczno-dentystycznym. Otrzymywanie takich stopów zgłosił autor do patentu.

Stopy srebra z krzemem odznaczają się wzrostem odporności na wytrawianie.

„Chemja węglowodanów” podręcznik opracowywany przez panią Wandę Włastowską przeznaczony dla szeregu ogółu chemików, przyrodników, biologów, lekarzy, rolników i technologów jest na ukończeniu i druk jego rozpocznie się w najbliższym czasie. Będzie on miał za zadanie dać czytelnikowi całokształt wiedzy o węglowodanach z uwzględnieniem najnowszych jej postępów i zdobyczy.