

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XV

20 KWIECIEŃ 1931

ZESZYT 8

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Miareczkowa metoda oznaczania ołowiu

Une méthode de titrage pour déterminer le plomb

Dr Erwin BENESCH i Dr Edward ERDHEIM

Z laboratorium fabryki „Pulverfabrik Skodawerke-Wetzler A. G.” Moosbierbaum, Austria.

(Nadeszło 22 grudnia 1930).

Używane zwykle metody analityczne do oznaczenia ołowiu są dla prędkiej pracy, jakiej wymaga ruch fabryczny, dość niewygodne, ponieważ zastosowanie ich zabiera wiele czasu i zużywa wiele kosztownego materiału.

Mamy tu na myśli oznaczanie ołowiu jako chlorku lub siarczynu. Metoda oznaczania ołowiu w postaci chlorku jest niewygodna, ponieważ roztwór, zawierający ołów jako chlorek, pozostawić się musi przynajmniej przez 12 godzin do zupełnego wytrącenia $PbCl_2$ ¹⁾; pozbawienie do roztworu zawierającego ołów musi się dodać dla przyspieszenia i uzupełnienia wytrącenia przynajmniej piętnaście razy tyle absolutnego alkoholu, ile wynosi objętość roztworu wodnego, w którym ołów się znajduje. Ilość więc alkoholu staje się bardzo znaczna, jeżeli weźmiemy pod uwagę, że niejednokrotnie objętość roztworu, zawierającego ołów, wynosi co najmniej 100 cm^3 , a to z tego powodu, że właśnie tyle musi się użyć do rozpuszczenia soli innych metali, zawartych prócz soli ołowiu w mieszaninie. (Mamy tu na myśli sytuację powstającą przy analizie materiałów, zawierających stosunkowo małą ilość ołowiu, obok innych metali). Wkońcu zauważyć należy, że metoda wytrącania ołowiu w postaci chlorku nie daje rezultatów zupełnie dokładnych, o czym i przy naszych pracach niejednokrotnie mogliśmy się przekonać.

Metoda wytrącenia ołowiu, w postaci siarczynu przez odparowanie roztworu, zawierającego ołów, w obecności kwasu siarkowego aż do

suchości, względnie aż do pozostania jedynie kwasu siarkowego, posiada też wiele ujemnych stron, z których najnieprzyjemniejszą jest długi czas potrzebny do odparowania roztworu, często bardzo znacznej objętości. Poza to i tu należy dodać do roztworu, zawierającego już wszystkie metale jako siarczyny, równą objętość alkoholu (co nieraz wynosi 100 do 150 cm^3 w wypadkach wyżej wspomnianych), a nadto pozostawić dla zupełnego strącenia i osadzenia się $PbSO_4$ przez kilka godzin¹⁾, co jest ponowną stratą czasu.

Ponieważ w naszym laboratorium często musimy wykonywać szybkie analizy materiałów, zawierających małą stosunkowo ilość ołowiu, którą należy oznaczyć dokładnie, staraliśmy się znaleźć nową szybką metodę, która by pozwalała wykonać analizę w jak najkrótszym czasie. Metodę tę opisujemy poniżej.

Metoda ta, nie uchybiając dokładności, pozwala na oznaczenie ołowiu w czasie stosunkowo krótkim, a daje się prawie wszędzie użyć, naturalnie przy zastosowaniu pewnych modyfikacyj. Polega ona na wytrąceniu ołowiu z obojętnego roztworu roztworem węglanu sodowego o znanym mianie, odsączeniu wytrąconego węglanu ołowiu i miareczkowaniu pozostałego w przesączu węglanu sodowego. Z różnicy między znaną ilością węglanu sodowego, którą się dodaje do roztworu, zawierającego ołów, a ilością znalezioną w przesączu, daje się ilość ołowiu łatwo obliczyć.

Warunkiem zastosowania tej metody jest nieobecność niektórych związków, głównie ma-

1) F. P. Traedwell: Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie tom II, wydanie 7 z r. 1917, strona 208.

1) Wspomniana książka Traedwella, strona 144 i 145.

my tu na myśli sole, metali, t. zw. ciężkich, które także z węglanem sodowym reagują, choć i w tym wypadku, jeżeli zachodzi możliwość łatwego oznaczenia tych innych metali, metodę powyższą można zastosować i przez łatwe, a do każdego wypadku dające się dostosować obliczenia, znaleźć ilość ołowiu.

Do wykonania powyżej naszkicowanej metody potrzebny jest, jak już wspomnieliśmy, roztwór węglanu sodowego, o znanem mianie. Roztwór przez nas stosowany jest 0,4-normalny, a miano jego obliczamy na roztwór normalny. 50 cm³ takiego roztworu starczy na wytrącenie, a temsamem oznaczenie aż do 2 g ołowiu.

Dokładny opis metody.

Ołów zawarty jest w roztworze. Roztwór wlewa się do kolbki mierniczej o pojemności 250 lub 500 cm³ i neutralizuje jak najdokładniej przy użyciu metyloranżu, jako indykatora. Po zagotowaniu dodaje się 100 cm³ wyżej opisanego 0,4n roztworu węglanu sodowego, zagotowuje powtórnie, a po ochłodzeniu napelnia kolbkę do marki dystylowaną wodą. Po dokładnem przemieszaniu zawartości kolbki, sączy się przez suchy sączek faldowany, przyczem odlewa się pierwszych kilka centymetrów sześciennych przesączu. Po przesączeniu wybiera się pipetą 100 cm³ przesączu i miareczkuje w tychże 0,5—normalnym roztworem kwasu solnego lub siarkowego, którego miano również jest obliczone na roztwór normalny, pozostałą w przesączu ilość węglanu sodowego, przyczem pamiętać należy, że rezultat mnożyć należy przez 2,5 lub 5, zależnie od tego, czy użyliśmy kolbki o pojemności 250 lub 500 cm³.

Obliczenie najlepiej uwidoczniemy na przykładzie:

Użyto do wytrącenia 100 cm ³ 0,4 n	
Na ₂ CO ₃ log fn 6066 dla roztworu norm.	40,42 cm ³
Do miareczkowania 100 cm ³ przesączu	
zużyto 12,4 cm ³ × 2,5 0,5 n HCl	
log fn 7117, jest roztw. norm.	<u>15,96 cm³</u>
Zużyte przez ołów	24,46 cm ³
log 24,46	1,3885
log. obl. na Na ₂ CO ₃	0,7243 — 2
log. obl. na Pb	<u>0,2911</u>

Razem 0,4039, czyli, że roztwór zawiera 2,5340 g Pb.

Oznaczenie przez wytrącenie ołowiu w postaci siarczanu dało 2,5100 g Pb. Według metody oznaczenia jako siarczanu, zawierał materiał przez nas badany 4,76%, według naszej metody 4,82% Pb.

Inne analizy kontrolne:

Roztwór zawierał Pb	Znaleziono Pb
1,0000 g	1,0050 g
2,0000 „	1,9950 „
3,0000 „	3,0190 „

Zauważyć należy, że osiągnięta dokładność przy analizach, wzrasta z biegłością, której nabywa się łatwo przez kilkakrotne powtarzanie analizy.

Metodę powyższą stosujemy przy analizie materiałów, zawierających w małej stosunkowo ilości węgiel, SiO₂, Sn, Pb i Fe, w głównej mierze zaś Zn.

Pozwalamy sobie opisać przebieg całej analizy takiego materiału, sądząc, że metody przez nas stosowane, a mające głównie na oku skrócenie czasu analizy, dadzą kilka ciekawych szczegółów:

10—20 g jaknajdrobniej roztartego materiału oblewa się w zlewce o objętości 800 cm³ około 100 cm³ dystylowanej wody i dodaje powoli prawie tę samą ilość stężonego kwasu azotowego. Następuje dość gwałtowna reakcja, poczem stawia się przykrytą zlewkę na łaźnię. Po 20 do 25 min odkrywa się zlewkę i odparowuje cały prawie plyn. Odparowanie przerywa się w chwili, gdy zawartość zlewki posiada konsystencję syropu. Zlewkę zdejmuje się teraz z łaźni, a dodawszy po ochłodzeniu kilka cm³ kwasu azotowego i około 250—300 cm³ dystylowanej wody, zagotowuje się. Po pięciu minutach gotowania wszystkie sole są rozpuszczone, a nierozpuszczony pozostaje tylko węgiel, SiO₂ i cyna jako tlenek (SnO₂). Po osadzeniu się osadu sączy się przez sączek firmy Schleicher & Schülle o czarnej opasce, który poprzednio został osuszony przy 110° i dokładnie zważony. Na sączku znajduje się: węgiel, SiO₂ i SnO₂ (Osad I), w przesączu Pb, Fe i Zn (Przesącz I).

Osad I, znajdujący się na sączku, suszy się wraz z tymże przy 110° i waży po ochłodzeniu, otrzymując w ten sposób sumę nierozpuszczalnych w kwasie substancyj. Następnie spala się wszystko w platynowym tyglu o znanej wadze i waży ponownie po ochłodzeniu. Różnica między poprzednią wagą wszystkich nierozpuszczonych w kwasie substancyj, a wagą znajdujących się obecnie w tyglu SiO₂ i SnO₂ daje wagę węgla. Znajdujący się w tyglu SiO₂ i SnO₂ zwilża się kilkoma kroplami dystylowanej wody, dodaje około 5 cm³ stężonego

kwasy fluorowodorowego i odparowuje na łaźni, w końcu ogrzewając palnikiem. Po ochłodzeniu tygla waży się ponownie i otrzymuje wagę znajdującego się w tyglu SnO_2 , z której można obliczyć ilość zawartej w materiale cyny. Różnica zaś wagi zawartości tygla przed i po odparowaniu z kwasem fluorowodorowym daje nam wagę SiO_2 .

Oznaczenie zawartych w przesączu I: *Pb*, *Fe* i *Zn* skutecznie można przez wytrącenie ołowiu, jako siarczanu, i następnie kolejne oznaczenie pozostałych metali, lub przez zastosowanie metody, którą posługujemy się w naszym laboratorium.

Strącamy mianowicie ółów siarkowodorem jako siarczek, który odsączamy (osad II), pozostawiając teraz w przesączu *Fe* i *Zn* (przesącz II).

Osad II rozpuszczamy w lekko rozcieńczonym kwasie azotowym, a zawarty w roztworze ółów oznaczamy wyżej opisaną metodą miareczkową.

Przesącz II, zawierający żelazo i cynk wlewamy do kolby miarowej o pojemności 1 l i napelniamy dystylowaną wodą do marki. Po dokładnym przemieszaniu zawartości kolby odmierzymy dwukrotnie pipetą po 50 cm^3 .

W pierwszych 50 cm^3 oznacza się żelazo przez strącenie amonjakiem, po uprzednim utlenieniu kilkoma kroplami kwasu azotowego i zagotowaniu. Zauważyć tu należy, że musi się dodać tyle amonjaku, by strącony początkowo wodorotlenek cynku, zupełnie się rozpuścił. Odsączony wodorotlenek żelaza myje się starannie gorącą wodą dystylowaną, do której dodaje się kilka centymetrów sześciennych amonjaku, spala na Fe_2O_3 i waży. W ten sposób daje się ustalić zawartość żelaza.

W drugich 50 cm^3 utlenia się żelazo przez dodanie kilku kropel kwasu azotowego i krótkie zagotowanie i dodaje następnie 30 cm^3 roztworu cytrynianu amonowego, otrzymanego przez rozpuszczenie 100 g kwasu cytrynowego w 350 cm^3 25%-go amonjaku i dopełnienie wodą do objętości 1 l. Roztwór, reagujący obecnie alkalicznie, neutralizuje się rozcieńczonym kwasem solnym i dodaje tyle kwasu, by roztwór zabarwiony kilkoma kroplami metyloranżu przybrał kolor pomarańczowo-czerwony. Teraz roztwór zagotowuje się i dodaje do prawie wrzącego roztworu około 5 g fosforanu amonowego, który wytrąca cynk, jako fosforan amonowo-cynkowy. Po osadzeniu się tegoż

na dnie zlewki sączy się przez sączek firmy Schleicher & Schülle o białej opasce i myje dokładnie gorącą wodą dystylowaną, zawierającą nieco amonjaku. Teraz spala się na $Zn_2P_2O_7$ i po ochłodzeniu waży. W ten sposób otrzymuje się ilość zawartego w materiale cynku¹⁾. Analiza jest tem samem ukończona.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wird eine massanalytische Methode zur Bestimmung von Blei angegeben, die darauf beruht, dass das in einer neutralen Lösung vorhandene Blei durch eine gestellte Natriumcarbonatlösung ausgefällt wird; das Bleikarbonat wird abfiltriert und im Filtrat das unverbrauchte Natriumkarbonat durch Titration mit Salzsäure bestimmt. Aus der Differenz der bekannten zugegebenen Menge des Natriumkarbonats und der Menge des Natriumkarbonats im Filtrat nach der Fällung lässt sich die Menge des Bleies leicht errechnen.

Die genaue Arbeitsvorschrift lautet dahin, dass die Lösung, welche Blei enthält in einen 250 cm^3 fassenden Messkolben übergeführt und zunächst mit Lauge bei Verwendung von Methylorange als Indikator genauest neutralisiert wird. Man kocht nun auf und fügt zu der siedenden Lösung 100 cm^3 einer $0,4\text{ n}$ Natriumcarbonatlösung, deren Faktor auf normal berechnet ist. Man lässt nochmals siedend und füllt den Messkolben nach dem Abkühlen bis zur Marke. Nun wird durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und die ersten Anteile des Filtrats verworfen. 100 cm^3 des Filtrats werden mit einer $n/2$ Salzsäure, deren Faktor ebenfalls auf normal berechnet ist titriert. Aus der Titration lässt sich nun leicht die Anzahl der cm^3 der Natriumcarbonatlösung, welche zur Fällung des Bleies verbraucht wurden, feststellen. Die Anzahl der cm^3 wird auf n -Lösung gerechnet. Die Berechnung des Bleigehaltes lässt sich am besten an einem Beispiel zeigen:

Zur Bleifällung verwendete	100 cm^3	$0,4\text{ n}$
Na_2CO_3 log Fn 6066 sind, berechnet		
auf normal:		$40,42\text{ cm}^3$
Zum Titrieren von 100 cm^3 Filtrat verwendet	$12,4\text{ cm}^3$	$0,5\text{ HCl}$ log Fn 7117 $\times 2,5$
sind berechnet auf normal		$15,96\text{ cm}^3$
Verbraucht durch Blei		$24,46\text{ cm}^3$
log. 24,46	1,3885	
log. für Na_2CO_3	0,7243	— 2
log. für <i>Pb</i> -Berechnung	0,2911	
Summe	0,4039	d. h. $2,5340\text{ g Pb}$.

Diese Methode wird bei der Bestimmung von Blei in Materialien, die einen geringen Prozentsatz von *C*, *SiO_2*, *Sn*, *Pb* und *Fe*, als Hauptanteil aber *Zn* enthalten, benützt.

Eine genaue Arbeitsweise bei der Analyse solcher Materialien wurde ebenfalls angegeben.

¹⁾ Tą metodę i dowód, że cynk daje się oznaczyć w wyżej podany sposób, w obecności żelaza, zawdzięcza p. Dr. Inż. L. Brestakowi, pracującemu również w naszym laboratorium.

„Krzemianowanie wapniaków dla celów drogowych“^{*)}

Le silicatage des calcaires pour la construction des routes

Ludwik WASILEWSKI i Kazimierz CZARNECKI

Dział Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego
(Komunikat 37)

Prowadzone przez nas od dłuższego czasu prace nad wyjaśnieniem procesów krzemianowania wapniaków, nad sposobami krzemianowania, oraz nad zmianą własności wapniaków pod wpływem krzemianowania, doprowadziły do pewnych praktycznych wniosków, które pozwalają nam na stworzenie sobie syntetycznego obrazu w zakresie zastosowania omawianych procesów i dla potrzeb drogownictwa.

W ostatniej publikacji¹⁾ w tym zakresie, przedstawiono zmiany, którym ulegają prasowane brykiety z węgla wapniowego napojone 16%-owym roztworem szkła wodnego o różnym składzie. Omówiono również sposób otrzymywania materiału do doświadczeń i metody badania zmian wytrzymałości.

Obecnie w dalszym ciągu poddano badaniu kilka seryj brykietów o nasiąkliwości 10,4 % do 22,3%, w celu stwierdzenia wpływu stężenia roztworu szkła wodnego na własności mechaniczne, oraz ustalenia, w jaki sposób wpływa dodatek do chemicznie czystego węgla wapniowego takich domieszek, jak piasek i glina, które stanowią najpospolitsze zanieczyszczenia naturalnych wapieni.

Warunki otrzymania brykietów z węgla wapniowego, jak i jego mieszanin z piaskiem i gliną zachowano ściśle takie same, jak i poprzednio, zarówno co do wymiarów matrycy o powierzchni 10 cm², jak i sposobu prasowania. To samo dotyczy wszelkich innych warunków; a więc napajano w rurach żelaznych, wewnątrz parafinowanych przez 24 godz i suszono do stałej wagi w ciągu 14 dni w temperaturze pokojowej.

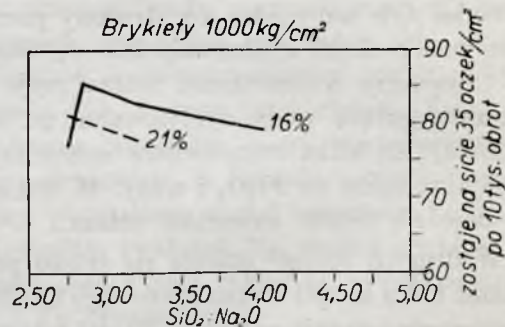
Oznaczenie wytrzymałości na zgniatanie przeprowadzono conajmniej na trzech próbkach, w razie zaś znaczniejszych różnic, na większej ilości i brano średnią z wykluczeniem wyników

*) Z cyklu prac nad zagadnieniami chemii drogowej wykonywanych w Dziale I P. N. Chemicznego Instytutu Badawczego na zlecenie Departamentu IV Drogowego Ministerstwa Robót publicznych.

¹⁾ Przemysł Chem. 14, 132, (1930) komunikat 18, Wiadom. Stowarz. Członk. Polsk. Kongr. Drog. 4, z. 43, s. 36 (1930).

zbyt odbiegających, gdyż przyczyny tych odskoków zawsze były widoczne po zgnieceniu próbki. Np. wykrywano czasem rysy, powstające podczas nasycania, lub stwierdzano uwarstwienia, wynikające z nierównomiernego prasowania brykietów. Oznaczenie wytrzymałości na ścieralność wykonywano podwójnie, wyniki różniły się zwykle o kilka procent.

Wpływ stężenia roztworu szkła wodnego na wynik krzemianowania. Użyto trzy rodzaje roztworów o stężeniu 21%, a mianowicie o stosunku $SiO_2:Na_2O = 2,62; 3,20; 4,00$. Wytrzymałość na ścieralność brykietów otrzymanych pod ciśnieniem 1000 3000, 4000, 5000 i 6000 kg/cm²¹⁾, i napojonych tymi roztworami uwidoczniła się na wykresach 1—5. Przedstawiają one ścieralność w zależności od stosunku $SiO_2:Na_2O$. Nie podano tu ścieralności dla stosunku $SiO_2:Na_2O = 4,00$, z tego powodu, że roztwór ten w czasie napajania brykietów zhydrolizował z wydzielaniem dużej ilości krzemionki. Dla porównania za-



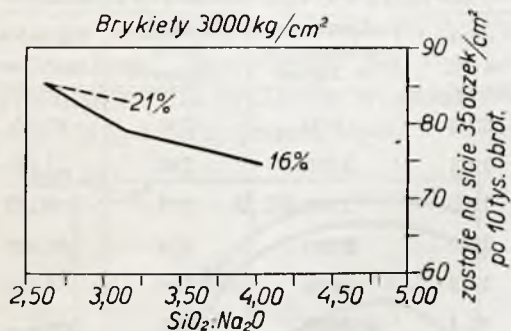
Rysunek 1.

wierają one odpowiednie dane dla roztworów 16%-owych. Jak widać potwierdzają się wyniki poprzednie, a mianowicie brak ściśle określonej zależności zmian własności mechanicznych od stosunku $SiO_2:Na_2O$. Zależność ścieralności od stosunku krzemionki do tlenku sodowego jest nieregularna i odchylenia są tego

¹⁾ Zależność nasiąkliwości materiału od ciśnienia, pod którym był otrzymany, podaje wykres 6 cytowanego komunikatu 18.

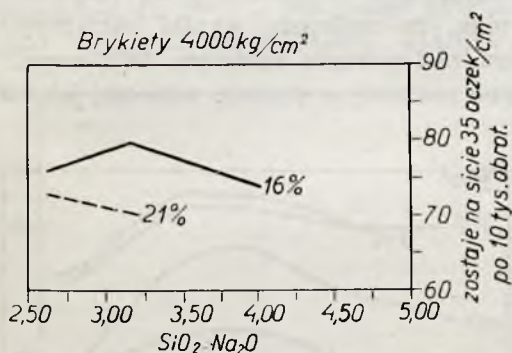
rodzaju, że można przyjąć, iż leżą w granicach błędu metodyki oznaczeń.

kietów napojonych tymi roztworami przedstawiają tablice II i III.



Rysunek 2.

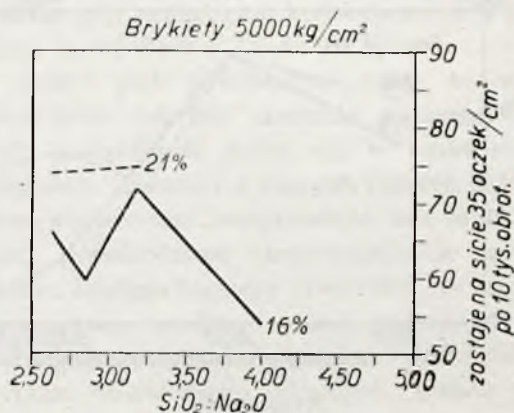
Wykresy 6 i 7, przedstawiające ścieralność w zależności od ciśnienia, pod którym otrzymano brykiety, pozwalają stwierdzić, że maksimum wytrzymałości, bez względu na stosunek $SiO_2:Na_2O$ i stężenie, wykazują brykiety o nasiąkliwości około 14% t. j. otrzymane pod ciśnieniem 3000 kg/cm^2 . Również ze wszystkich tych wykresów jest widoczne, że wytrzymałość na ścieralność brykietów napojonych roztworem 21%-wym jest dla wapiaków o pewnej nasiąkliwości wyższa.



Rysunek 3.

Wyniki badania wytrzymałości na zgniatanie brykietów napojonych 21%-wym roztworem zawiera tablica I. I tu brak ściśle zdefiniowanej zależności od składu chemicznego szkła wodnego, jednakże w większości wypadków, można stwierdzić, że przy stosunku 3,2 uzyskuje się najlepszą wytrzymałość, natomiast przy 2,6 nieco gorszą, a najgorszą przy stosunku 4.

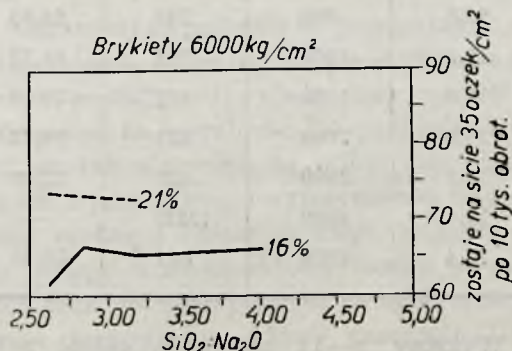
Do dalszych doświadczeń użyto już tylko jednego rodzaju szkła wodnego o stosunku krzemionki do tlenku sodowego równym 3,18, z którego przygotowano roztwory 10% i 5%. Wyniki badania własności mechanicznych bry-



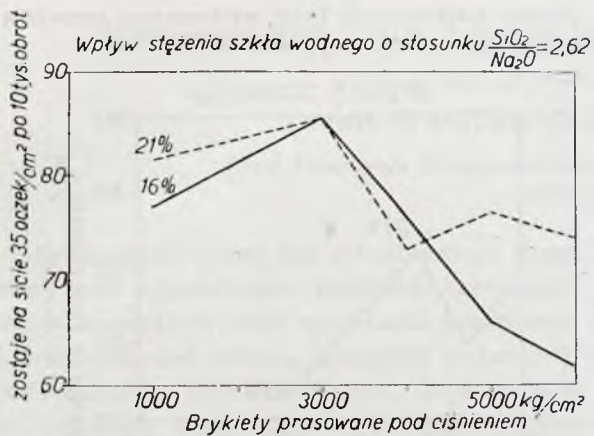
Rysunek 4.

TABLICA I.
Stężenie 21%.

B r y k i e t y		$\frac{SiO_2}{Na_2O}$	Wytrzymałość na zgniatanie w kg/cm^2 .
Nasiąkliwość w %	Ciśnienie prasowania kg/cm^2		
19,2	1000	2,62	357
19,2	1000	3,20	317
19,2	1000	4,00	235,5
14,2	3000	2,62	675
14,2	3000	3,20	—
14,2	3000	4,00	384
12,4	4000	2,62	454
12,4	4000	3,20	486
12,4	4000	4,00	328
11,5	5000	2,62	590
11,5	5000	3,20	592
11,5	5000	4,00	379
10,4	6000	2,62	501
10,4	6000	3,20	540
10,4	6000	4,00	418

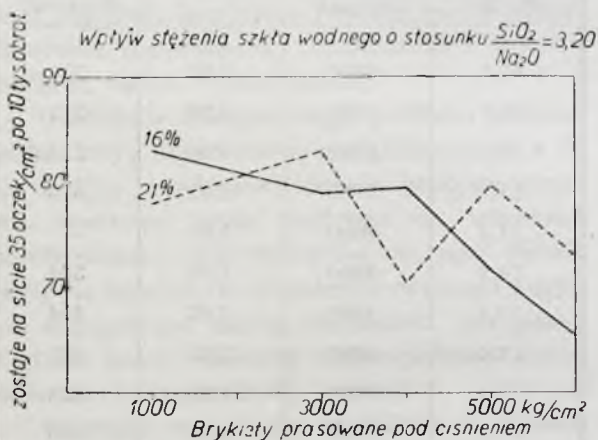


Rysunek 5.



Rysunek 6.

Porównanie odpowiednich liczb wykazuje, że im większe jest rozcieńczenie roztworów, tym gorsze własności mechaniczne mają brykiety nimi napojone (p. niżej wykresy 8—11).



Rysunek 7.

T A B L I C A II.
Stężenie 10%.

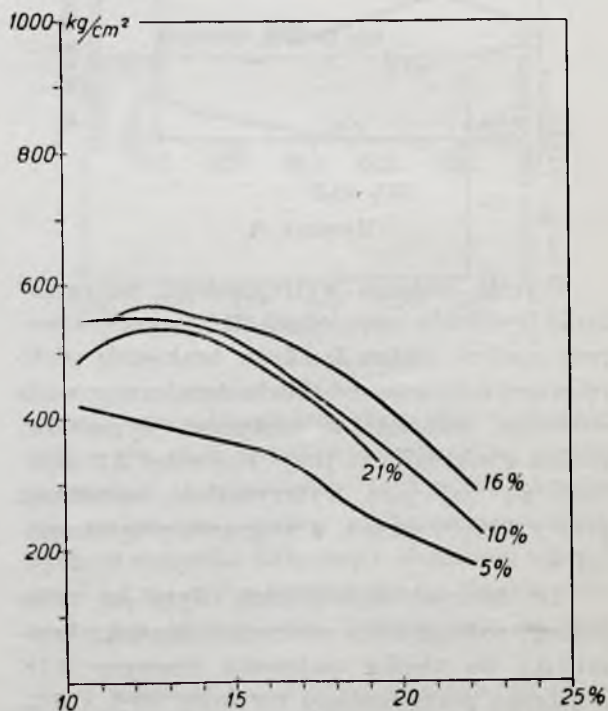
Brykiety		Wytrzymałość	
Nasiąkl. w %	Ciśnienie prasowania w kg/cm^2	Na zgniatanie kg/cm^2	Na ścieralność w %
22,3	500	248	64,63
19,2	1000	372	68,33
17,5	1500	402	70,00
16,0	2000	437	78,42
14,2	3000	520	72,68
12,4	4000	(392)	—
10,4	6000	547	53,35

Wykresy 8—11 zawierają całość zebranego materiału. Powstały one w ten sposób,

T A B L I C A III.
Stężenie 5%.

Brykiety		Wytrzymałość	
Nasiąkl. w %	Ciśnienie prasowania w kg/cm^2	Na zgniatanie kg/cm^2	Na ścieralność w %
22,3	500	200	49,24
19,2	1000	266	53,55
17,5	1500	309	64,83
16,0	2000	328	60,42
14,2	3000	380	66,94
12,4	4000	392	—
10,4	6000	419	51,98

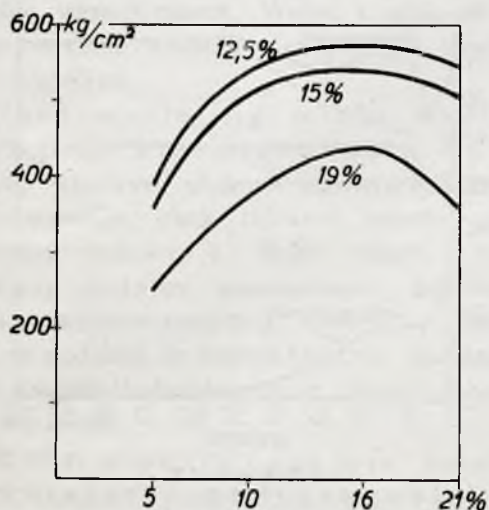
że podane powyżej dane eksperymentalne potraktowano statystycznie t. j. dla brykietów o tej samej nasiąkliwości, napajanych roztworami o tem samym stężeniu wzięto średnie z liczb otrzymanych dla szkła wodnego o różnym stosunku $SiO_2:Na_2O$. Dotyczy to danych dla roztworów 16 i 21%-wego, gdyż do badania wpływu pozostałych stężeń użyto szkła tylko jednego rodzaju. Z wykresu na rysunku 8, przedstawiającego wytrzymałość na zgniatanie w zależności od nasiąkliwości wynika, że najlepsze wyniki otrzymuje się przez zastosowanie roztworu 16%-wego. Zarówno roztwory o stężeniu niższem, jak i wyż-



Rysunek 8.

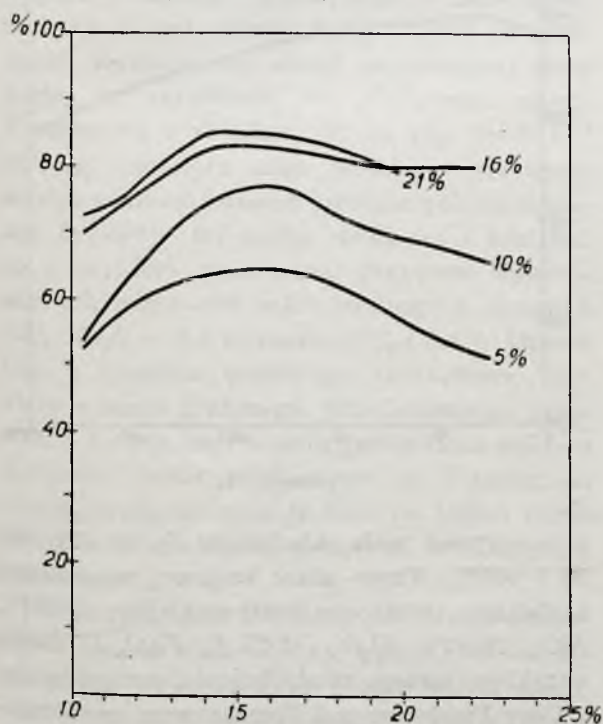
szem w mniejszym stopniu polepszają tę własność mechaniczną wapniaka.

Wykres 9, przedstawiający wytrzymałość na zgniatanie w zależności od stężenia roztworu szkła wodnego, stosowanego do napajania, uwidocznia to dla brykietów o nasiąkliwości 12,5%, 15% i 19% jeszcze lepiej.



Rysunek 9.

Wziąwszy pod uwagę, że wytrzymałość na zgniatanie brykietów nienapojonych wynosi odpowiednio dla 19% — 200 kg/cm^2 , 15% — 300 kg/cm^2 , 12,5% — 380 kg/cm^2 ¹⁾, widzimy, że

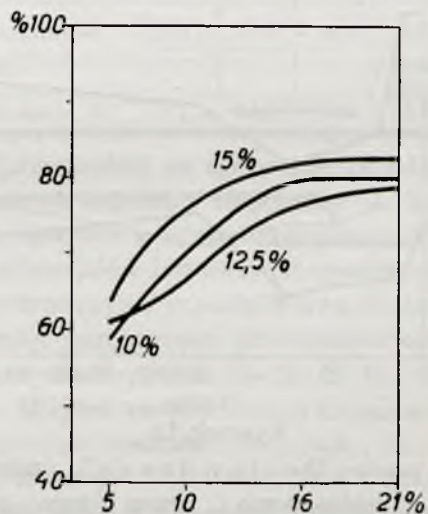


Rysunek 10.

¹⁾ Przemysł Chem. 14, 139, (1930). Komunikat 18. rysunek 17.

przez stosowanie roztworów 16%-wych podwyższamy tę wytrzymałość o 200 kg/cm^2 , podczas gdy roztwory o koncentracji 5% podnoszą ją zaledwie o 50 do 10 kg/cm^2 .

Znany jest powszechnie fakt, że woda rozmięcza bardzo znacznie wapnienie, których nasiąkliwość waha się w omawianych granicach. Zresztą i z naszych danych daje się to wywnioskować bezsprzecznie, tak że uważaliśmy potwierdzenie eksperymentalne za zbędne. Dlatego możemy stwierdzić, że rozcieńczanie szkła wodnego ponad podaną granicę przez dodawanie nadmiernej ilości wody jest dla wyniku ostatecznego szkodliwe. Wobec tego trudności, polegającej na lepieniu się na powierzchni do walca podczas wałowania, należy przeciwdziałać nie przez polewanie wodą, ale w inny sposób np. przez zastosowanie odpowiedniej skrobaczki.



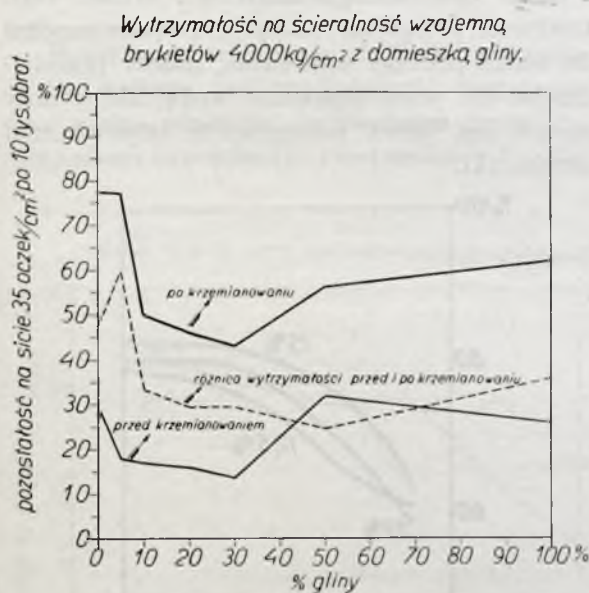
Rysunek 11.

Wykresy 10 i 11 przedstawiają zmiany wytrzymałości na ścieralność, t. j. pozostałość na sicie o 35 oczkach/ cm^2 po 10,000 obrotów, pierwszy w zależności od nasiąkliwości, drugi od stężenia roztworu stosowanego do napajania.

Obraz jest tu podobny do poprzedniego z tą tylko różnicą, że podwyższeniu stężenia w granicach 5—21% odpowiada stały wzrost wytrzymałości na ścieralność. Powyżej jednak 16% jest on tak niewielki, że wobec zmniejszenia o wiele wydatniejszego wytrzymałości na zgniatanie można i należy z niego zrezygnować. Do takiego wniosku skłania bardzo poważnie i ten fakt, że wytrzymałość na zgniatanie jest liczbą bezwzględną, której znaczeniu fizyka i technika słusznie nadają większą wagę i pierw-

szeństwo przed oznaczeniami względnymi, jakim jest oznaczenie porównawcze ścieralności wzajemnej. Również wzgląd na koszt szkła wodnego, którego w wypadku stężonych roztworów używanoby więcej, przemawia za przyjęciem 16-%owego roztworu.

Krzemianowanie poprawia nietylko własności mechaniczne takie, jak wytrzymałość na zgniatanie i ścieralność, lecz również podnosi twardość i nieprzepuszczalność, oraz zmniejsza nasiąkliwość wapieniaków. Badając twardość na płaskich powierzchniach brykietów po krzemianowaniu we wszystkich wypadkach stwierdzono jej wzrost. Zmiany nasiąkliwości stwier-



Rysunek 12.

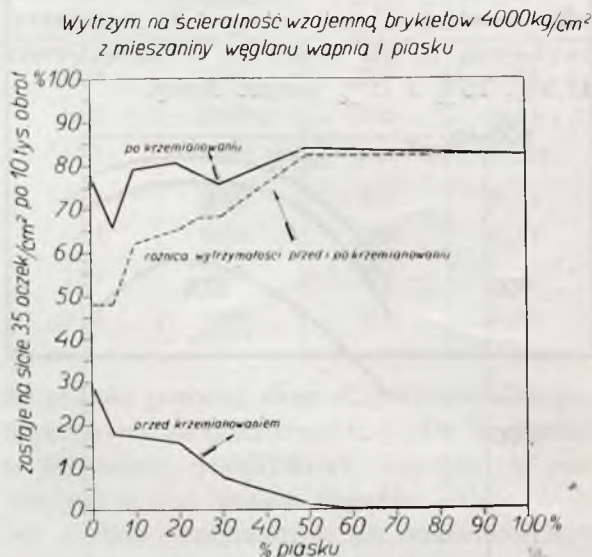
dzają prace Deslandre's¹⁾: mimo że metoda zastosowana przez tego autora nie wyznacza nasiąkliwości właściwej, a jedynie wielkość do niej proporcjonalną, jednak wystarczy to do oceny tej właściwości w wapieniach przed i po krzemianowaniu w sposób zupełnie pewny.

Próby stwierdzenia wpływu na wynik krzemianowania takich własności fizycznych szkła wodnego jak lepkość, konsystencja, współczynnik załamania, nie dały żadnych rezultatów.

Materiał w postaci prasowanych brykietów, którym posługiwaliśmy się w naszej pracy, jest strukturą swą i własnościami zbliżony do miękkich bezpostaciowych wapieni naturalnych, i dlatego sądzimy, że takie wapienie pod wpływem szkła wodnego będą się zachowywać w sposób identyczny z naszymi brykietami.

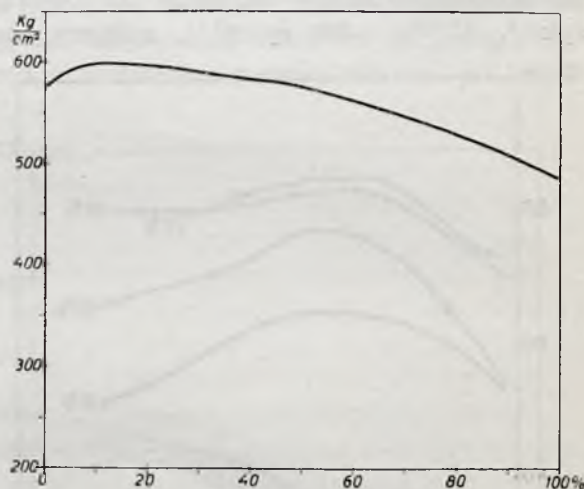
¹⁾ P. Deslandre, Genie Civil, 91, 508 (1927).

Wpływ zanieczyszczeń gliną i piaskiem na wynik krzemianowania. Σ Celem oznaczenia wpływu gliny



Rysunek 13.

i piasku na wynik krzemianowania, wykonano brykiety pod ciśnieniem 4000kg/cm^2 z mieszaniny węgla wapnia-glina i węgla wapnia-piasek



Rysunek 14.

o zawartości tych składników 5, 10, 20, 30, 50 i 100%. Użyto gliny krajowej wysuszonej i odsianej (4000 otw./cm^2) o składzie 68,96% SiO_2 , 26,82% Al_2O_3 i 1,25% Fe_2O_3 i piasku o takim samym rozdrobnieniu, pochodzącego z Góry Piaskowej pod Tomaszowem, zawierającego zaledwie 0,3% Fe_2O_3 . Mieszaninę wapieniaka z gliną prasowano bez wody, natomiast do mieszanin z piaskiem dodawano na każdy

brykiet (o ciężarze 35 g) 1cm³ wody. Wykres 12, przedstawiający wytrzymałość na ścieralność w zależności od procentowej zawartości gliny wskazuje, że domieszka gliny w wapieniach jest szkodliwa.

Wykresy 13 i 14 przedstawiają w tym samym układzie zmiany wytrzymałości mieszanin węglan wapnia-piasek. Widać z nich, że zanieczyszczenie wapieni piaskiem nie powinno być szkodliwe.

Zachowanie się mialu wapiennego przy krzemianowaniu. Jak wiadomo, właściwe ułożenie nawierzchni drogowej wymaga, obok tłucznia, użycia odpowiedniej jakości i ilości mialu. Nasze brykiety nie tylko własnościami fizycznymi, ale i geometrycznymi t. j. wielkością i kształtem są podobne do bryłek tłucznia. Należałoby tedy jeszcze dla całości obrazu zbadać zachowanie się mialu.

Rolę plastycznej mieszaniny powstającej podczas walcowania z mialu i szkła wodnego, zbadać w sposób następujący. Wybrano dwa rodzaje wapienia o nasiąkliwości 5,1% i twardości D—E, według skali E. P. C.¹⁾, oraz o nasiąkliwości 25% i twardości C—D. Miał z tych wapieni odsiany przez sito o 225 otworach na 1 cm², mimo dużej różnicy nasiąkliwości, wymagał tej samej najmniejszej ilości wody do zarobienia na plastyczne ciasto. Z masy tej o składzie 100 cz. obj. mialu i 57 cz. obj. roztworu szkła wodnego otrzymano w odpowiednich formach drewnianych bez ciśnienia brykiety tej samej wielkości i kształtu, co i brykiety prasowane, przy czym stężenie użytych roztworów szkła wodnego o stosunku $SiO_2 : Na_2O = 3,2$ wynosiło 16% i 3,4%. Oprócz tego z wapienia miększego, sporządzono brykiety z mialu grubszego, przechodzącego przez sito o 81 otw/cm², w celu porównania wpływu wielkości ziarna. Brykiety te po 5 dniach od chwili przygotowania badano po 1000 i 10000 obrotów w bębniach, służących do oznaczenia ścieralności.

Z danych tych widoczny jest przede wszystkim wysoce niekorzystny wpływ rozcieńczenia szkła wodnego zbyt wielką ilością wody. Widać również, że stosowanie rozcieńczonych

roztworów zacierać może różnice między dobrym, a złym materiałem, które ujawniają się przy traktowaniu go roztworem 16%-wym. Dalej należy stwierdzić, że szkło wodne z niektórymi wapieniami, w tym wypadku z twardszym, może tworzyć rodzaj cementu, gdyż otrzymuje się na ścieralność wartości rzędu, odpowiadającego wytrzymałości samego materiału kamiennego wapieni.

Otrzymano następujące wyniki:

TABLICA IV.

Rodzaj wapienia.	Odsiane przez sito	Szkło wodne 16%		Szkło wod. 3,4%	
		po 1000 obr.	po 10 000 obr.	po 1000 obr.	po 10 000 obr.
Nasiąkliwość 5,1%	225 oczek /cm ²	92,1	25,2	2,9	0,0
Twardość D-E					
Nasiąkliwość 25%	225 ..	32,6	0,0	3,0	0,0
Twardość C-D	81 ..	18,9	0,0	po 300 obr. 0,0	0,0

Wytrzymałość na zgniatanie, podobnie sporządzanych cegiełek, sześcianów o krawędzi 4 cm, nie tylko z mialu wapiennego, ale i innych materiałów jak kwarcyt, granit, marmur, węgiel drzewny i t. p. podał F e r e t¹⁾. Otrzymał on liczby następujące, po miesiącu od chwili przygotowania próbek:

Wapień twardy	—	17,5 kg/cm ²
„ miękki	—	9,5 „
Kwarcyt	—	50,0 „

Autor podaje, że skład granulometryczny był dla wszystkich materiałów ten sam. Nie podaje jednak, niestety, jaki. Również nie jest wiadomem, czy ilość szkła wodnego i jego stężenie było we wszystkich przypadkach to samo.

Fakt, że przy tak dużej różnicy nasiąkliwości ilość cieczy, niezbędna do zarobienia mialu na masę plastyczną, jest ta sama, pozwala wytłumaczyć, dlaczego dotychczas technika drogowa, podaje tę samą normę szkła wodnego bez względu na nasiąkliwość. Dowodzi to, że cały proces układania nawierzchni, krzemianowych w dotychczasowym wykonaniu, polega na powierzchniowym zwilżaniu wapieni i mialu szkłem wodnym, przeważa więc działanie zlepiające.

¹⁾ E. P. C. — skala twardości, stosowana przez Ecole des Ponts et Chaussées.

¹⁾ R. F e r e t, Le Génie Civil, 90. 415 (1927)

Pórowanie liczb F e r e t a dla marmuru, wapienia twardego i miękiego wskazuje, że marmur zlepi się najlepiej. Dobór jakości mialu jest więc kwestją ważną.

W dotychczasowym stanie rzeczy stosowania zbyt wielkiej ilości mialu należy unikać, gdyż zużywa on bardzo dużo szkła wodnego i tworzy masę o niskiej wytrzymałości. Kwestja ta jednak jest mało zbadaną, nie wiadomo bowiem, jaka jest maksymalna wytrzymałość takiej masy z mialu.

W n i o s k i o g ó l n e: Reasumując wyniki, zarówno poprzednio ogłoszonych, jak i obecnie wykonanych prac naszych nad krzemianowaniem wapniaków, możemy stwierdzić, że cały szereg cech i zjawisk, objętych temi badaniami, da się ująć w formę zupełnie konkretnych wskazówek, lub też definicyj, pozwalających na wyciągnięcie tych lub innych praktycznych wniosków.

Badania nasze odnosiły się głównie do materiału kamiennego o nasiąkliwości 10% do 30% i w tym też zakresie udało się nam uzyskać wskazania, które w streszczeniu przedstawiałyby się następująco:

1. Na skutek krzemianowania, wytrzymałość wapniaków na zgniatanie i ścieralność znacznie się podnosi. W korzystnych warunkach wytrzymałość na zgniatanie zwiększa się o 200 kg/cm^2 .

2. Poprawie również ulegają i inne własności jak ścieralność, twardość i nieprzepuszczalność wody.

3. Największą poprawę wytrzymałości wykazują wapniaki o nasiąkliwości 13 do 17% w wypadku całkowitego nasycenia szkłem wodnym.

4. Szkło wodne, używane do krzemianowania, powinno wykazać koncentrację 16% suchej substancji i dalsze rozcieńczenie go poniżej tej normy, może doprowadzić do zupełnie złych wyników.

5. Ze względów technicznych niema potrzeby używania szkła wodnego o stosunku $SiO_2:Na_2O$ o wiele wyższym, aniżeli 3.

6. Ze względów ekonomicznych może być korzystnym stosowanie szkła o wyższym stosunku, a to dlatego, że soda jest produktem droższym, piasek natomiast używany do wyrobu szkła wodnego o wiele tańszym.

7. Szkła jednak o stosunku wyższym, aniżeli 3, wykazują zwykle skłonność do bardzo

szybkiej hydrolizy tak, że krzemionka wydziela się na powierzchniach wapniaków nie przenikając od ich wnętrza, wskutek czego oczywiście proces krzemionowania przebiega nieracjonalnie¹⁾.

8. Przy szkłe wodnym o wysokim stosunku należy przeprowadzić specjalne badania na szybkość hydrolizy i dopiero w tym wypadku, gdy ta cecha okaże się odpowiednią, można szkło stosować do budowy nawierzchni.

9. Ilość szkła wodnego, jaką należy wylewać na daną ilość tłucznia, nie powinna być zawsze jednakową. Mianowicie zależnym jest ten stosunek od nasiąkliwości tłucznia i tak np. dla 1 m^3 tłucznia wapiennego o nasiąkliwości 10%-wej i 0,3 m^3 mialu należy użyć 62,5 kg szkła wodnego o 35°Bé w odpowiednim rozcieńczeniu. Wapniaki o innej nasiąkliwości wymagają innej ilości szkła wodnego.

10. Stosunek ilości mialu do ilości tłucznia wapiennego, podczas krzemianowania, powinien być tak dobierany, ażeby na około 0,3 m^3 mialu przypadło około 1 m^3 tłucznia. Ta ilość wystarczy i ze względów mechanicznych jako wypełnienie i nie pochłonie zbyt wielkiej ilości szkła²⁾.

11. Wytrzymałość mechaniczna masy, powstałej z mialu wapiennego i szkła wodnego, jest w każdym wypadku znacznie niższa. Należy tedy możliwie unikać tworzenia się mialu wapiennego w czasie przygotowywania nawierzchni.

12. Procentowa nasiąkliwość wapniaków, z których powstaje mial, wpływa wybitnie na wytrzymałość mechaniczną masy powstałej z mialu wapiennego i szkła wodnego. Im mniejsza nasiąkliwość, tem większy wzrost wytrzymałości mechanicznej.

13. Niektóre zanieczyszczenia, występujące w wapniaku mogą wywierać wybitnie ujemny wpływ na wyniki krzemianowania, i tak np. stwierdzono, że glina w dużym stopniu szkodzi procesowi krzemianowania. Ponad 5% gliny nie powinno być przy wapniakach używanych do krzemianowania. Dlatego też nie powinno się używać wapniaków ilastych względnie gliniastych.

14. Stwierdzono natomiast, że piasek nie wpływa w stopniu takim, jak glina na wapniak,

¹⁾ Przemysł Chem. 15, (1931) Komunikat 36.

²⁾ L. B e d i e r, „Les chaussées silicatées”. Génie Civil 94, 179, (1929).

przeciwnie obecność piasku w wapieniach nie jest szkodliwa.

15. Stwierdzono, że istnieje możliwość produkowania szkła wodnego, zawierającego niewielkie ilości wody (do 25%) a tem samem, nadającego się lepiej do transportu. Szkło takie mogłoby być na miejscu, w terenie, rozpuszczane w wodzie i używane do krzemianowania.

16. Do celów produkcji szkła zgęszczonego opracowano specjalny autoklaw, w którymby takie szkło wodne można było otrzymać.

W literaturze, jedynie G e s c h w i n d¹⁾, zaleca stosowanie szkła wodnego o możliwie wysokim stosunku, ale opiera to na ogólnikowym rozważaniu własności roztworów, spowodowanych ich schnięciem. Nasze badania mechaniczne obalają jego twierdzenia i są zgodne z inną własnością, stosowanych do krzemianowania, rozeińczonych (do 16%) roztworów, mianowicie hydrolizą.

Zgodność obydwu pomiarów (mechanicznych i hydrolitycznych) jest mimo pewnych nieprawidłowości zupełnie dobra i to uprawnia całkowicie do podkreślenia naszego wniosku z dotychczasowych badań, że szkło wodne o wysokim stopniu ukrzemienia mniej się nadaje do stosowania w drogownictwie, o ile jego szybkość hydrolizy jest zbyt wysoka.

Przyczyny bezsprzecznego polepszania się własności mechanicznych nie zostały jeszcze z całkowitą pewnością wyjaśnione. Nie dadzą się one wyjaśnić ilością krzemionki wprowadzonej do wapieniaka, gdyż w takim razie należałoby oczekiwać potwierdzenia wyników otrzymanych przez G e s c h w i n d²⁾, który napajał sześciany o krawędzi 1 cm różnemi ilościami szkła wodnego i badając ich wytrzymałość na zgniatanie, znalazł prostą zależność między wytrzymałością, a procentową zawartością pochłoniętego szkła wodnego. Przeczą temu wyniki, przedstawione na wykresie 12, gdyż procent pochłoniętej suchej substancji jest prawie zupełnie ściśle proporcjonalny do stężenia roztworu, stosowanego do napojenia. Również kształty krzywych wytrzymałości na ścieralność według wykresu 19³⁾ i 14-go, z których wynika, że procentowy wzrost wytrzy-

małości poza 5% wprowadzonej krzemionki jest już nieznaczny, są w zupełnej sprzeczności z wnioskami G e s c h w i n d a. Przeciwnie należy stwierdzić, że nasze badania wykazują, iż nadmierna ilość wprowadzonego szkła wodnego nie wpływa korzystnie na wytrzymałość.

F e r e t¹⁾, na zasadzie zresztą zbyt szczupłego materiału doświadczalnego, większą wagę nadaje parowaniu wody i wytrącaniu się nierozpuszczalnej krzemionki, oraz wpływowi CO₂, niż djalizie, której znaczenie decydujące stara się udowodnić G e s c h w i n d.

Wszystkie roztwory szkła wodnego użyte do doświadczeń, z wyjątkiem jednego, przygotowywaliśmy we własnym zakresie i we własnej aparaturze. Przy sposobności stwierdziliśmy doświadczalnie, że istnieje możliwość osiągnięcia w autoklawie nieruchomym, zaopatrzonym w sita, szybkości rozpuszczania stopu, zbliżonej do szybkości zachodzących w autoklawach obrotowych, oraz stwierdziliśmy możliwości otrzymania szkła wodnego w stanie stałym, zawierającego 25% wody i rozpuszczającego się w zimnej wodzie.

Ten produkt, ze względu na koszt przewozu kalkulowałby się taniej. Mógłby on znaleźć zastosowanie jedynie w drogownictwie, gdyż gałęzie przemysłu chemicznego, zużywające go nie mają powodu do przekładania stałego szkła nad szkło w roztworze, a nawet wprost przeciwnie, roztwór jest dla nich dogodniejszy. Ze względów technicznych, opłacalność może być dobra jednak dopiero przy dużej produkcji, co jest związane z wymagającym dłuższego czasu procesem otwierania i załadowywania stopem aparatu.

W opracowaniu szeregu pomiarów podanych w niniejszej publikacji brał udział p. inż. Stanisław M a n t e l.

R É S U M É.

On a constaté que l'influence du procédé de silicatage de calcaires artificiels (obtenus par une compression de carbonate de calcium chimiquement pur) dont la porosité varie de 10% a 30%, consiste en ceci:

1. La résistance des calcaires à la compression et à l'usure par le frottement augmente considérablement. Dans des conditions favorables la résistance à la compression augmente de 200 kg/cm².

¹⁾ L. G e s c h w i n d, Génie Civil, 88, 519, (1926).

²⁾ L. G e s c h w i n d, Génie Civil, 88, 545, (1926).

³⁾ Komunikatu 18-go.

¹⁾ R. F e r e t, Génie Civil, 90, 415, (1927).

2. D'autres qualités comme la dureté et l'imperméabilité par rapport à l'eau éprouvent également une amélioration.

3. On obtient la plus grande amélioration de la résistance pour les calcaires dont la porosité est de 13 à 17% lorsqu'ils sont saturés complètement de verre soluble (silicate de sodium).

4. Le verre soluble employé pour le silicatage doit avoir une concentration de 16% de substance sèche; une dilution au delà de cette limite peut entraîner des résultats tout à fait fâcheux.

5. Pour des raisons techniques il n'est pas nécessaire d'employer un verre soluble qui correspondrait à un rapport de SiO_2 à Na_2O supérieur à 3.

6. Pour des raisons économiques il pourrait être avantageux d'employer un verre correspondant à un rapport supérieur à celui-ci, parce que la soude est un produit plus coûteux, alors que le sable employé pour la fabrication du verre soluble est beaucoup moins cher.

7. Cependant les verres correspondant à un rapport supérieur à 3 penchent généralement à une hydrolyse très rapide de manière que la silice se dégage sur les surfaces des calcaires, sans pénétrer à l'intérieur, ce qui fait qu'évidemment la silicatage ne se poursuit pas d'une manière rationnelle.

8. Lorsqu'il s'agit d'un verre soluble correspondant à un rapport élevé, il faut étudier spécialement la vitesse de l'hydrolyse, et ce n'est que lorsque le résultat est satisfaisant qu'on peut employer ce verre pour la construction d'un revêtement.

9. La quantité de verre soluble qu'il faut déverser sur une quantité donnée de cailloutis ne peut pas être toujours la même. Ce rapport dépend du degré de porosité du cailloutis; ainsi pour 1 m³ de cailloutis calcaire dont l'imprégnabilité est de 10% et pour 0,3 m³ de pierraille menue il faut employer 62,5 kg de verre soluble de 35° Bé convenablement

dilué. Des calcaires dont la porosité est différente demandent d'autres quantités de verre soluble.

10. Il faut choisir pour le silicatage un tel rapport de pierraille menue au cailloutis calcaire qu'on ait environ 0,3 m³ de pierraille sur environ 1 m³ de cailloutis. Cette quantité suffit au point de vue mécanique comme remplissage et n'absorbe pas une trop grande quantité de verre.

11. La résistance mécanique d'une masse formée par la pierraille menue calcaire et le verre soluble est toujours considérablement inférieure. C'est pourquoi il est nécessaire d'éviter autant que possible, la formation de la menue pierraille calcaire quand on prépare un revêtement.

12. Le pourcentage d'imprégnabilité des calcaires qui forment la pierraille a une influence considérable sur la résistance mécanique de la masse formée par la pierraille menue calcaire et le verre soluble. La résistance mécanique est d'autant plus grande que l'imprégnabilité est moindre.

13. Certaines impuretés qu'on trouve dans les calcaires peuvent avoir une influence décidément mauvaise sur les résultats de la silicatage; ainsi on a constaté que l'argile nuit beaucoup à la silicatage. Il ne faut pas qu'il y ait plus de 5% d'argile dans les calcaires employés pour la silicatage. C'est pourquoi il ne faut pas employer des calcaires limoneux ni argileux.

14. Par contre on a constaté que le sable n'influe pas autant que l'argile sur le calcaire; la présence du sable dans les calcaires n'est pas nuisible.

15. On a établi qu'il est possible de fabriquer du verre soluble contenant peu d'eau (jusqu'à 25%) qui par conséquent se prête mieux à être transporté. On pourrait dissoudre un tel verre dans l'eau sur place, dans l'endroit voulu et l'employer pour le silicatage.

16. Pour fabriquer du verre condensé on a élaboré un autoclave spécial dans lequel un tel verre soluble pourrait être obtenu.

Dział sprawozdawczy.

Documentation.

1. Maszynoznawstwo chemiczne.

Installation et aménagement.

Nowe przepony stosowane w technologii chemicznej. — PINCASS. — *Chem. Ztg.* 53, 437, (1929).

Stosowane przez długi czas przepony azbestowe mają wiele wad (główną trudność stanowi umocowanie przepony na ramie).

Próby zastosowania przepon metalowych zostały uwieńczone powodzeniem, np. bardzo rozpowszechniła się niklowa przepona P e c h k r a n z a¹⁾

Dalszy postęp stanowi stalowa przepona Ba-

m a g¹⁾, obecnie już przez tę firmę nie stosowana. Obok metalowych mamy przede wszystkim przepony wykonane z cementu, używanego od dawna²⁾ do sporządzania porowatych przegrod. Płyty wykonane z cementu z dodatkiem np. $NaCl$ (dla otrzymania materiału porowatego), muszą mieć co najmniej 2 mm, zatem np. do elektrolizy wody niezbyt się nadają. By uniknąć oddziaływania zawartej w cemencie siatki żelaznej, jako elektrody pośredniej, utlenia się siatkę na powierzchni działaniem pary wodnej.

Przepony z regenerowanej celulozy³⁾ muszą

¹⁾ Pat. niem. 440330.

²⁾ Pat. niem. 381811.

³⁾ Pat. niem. 421120.

¹⁾ Pat. szwajc. 100170.

być sporządzane w sposób szczególny, by uniknąć zniekształcenia się płyty, jak to ma miejsce, gdy sporządzamy przeponę np. bezpośrednio z wiskozy.

Jeden ze sposobów przygotowania płyt polega na użyciu masy, składającej się z ksantogenu celulozy, zmieszanego z trocinami drzewnymi. Następnie ksantogenian rozkładamy działaniem rozcieńczonych kwasów mineralnych lub roztworów soli; jeśli użyliśmy nitrocelulozy, rozkład uskuteczniamy, działając roztworem siareczków metali alkalicznych.

Nowa przepona Billitera¹⁾ jest zrobiona z nici szklanych lub kwarcowych.

Tego rodzaju przepona mogłaby znaleźć zastosowanie przy elektrolizie chlorków sodu, względnie potasu, natomiast umocowanie jej w ramie przy elektrolizie wody następuje duże trudności.

Większe widoki powodzenia ma przegroda porowata obmyślona przez Wildermana²⁾. Przepona, wykonana z ebonitu, nadaje się do ogniw, do elektrolizy, jak również do filtrowania. Jako surowca do sporządzania przepony używa się masy: 55% gumy, 10% grafitu, oraz 35% siarki, wulkanizowanej w 70° i zmielonej. Zależnie od celu, do jakiego przepona ma być użyta, stosuje się odpowiednie środki wypełniające, poczem powtórna wulkanizacja nadaje przeponie znaczną trwałość.

Otrzymujemy, stosownie do użytego ciśnienia, masę o objętości porów 30 — 70%. Forma, oraz grubość płyty mogą być dowolne, np. można wyrabiać przepony o grubości 1/2 mm, nadające się znakomicie do elektrolizy wody. Dalszą zaletą przepon Wildermana jest odporność na działanie kwasów i ługów, oraz niższy koszt sporządzania ich w porównaniu ze wspomnianymi na początku przeponami metalowymi.

Do elektrolizy chlorków alkalicznych mogą być stosowane przepony ebonitowe o grubości 4 mm. Dzięki wielkiej porowatości, opór takiej przepony jest nieznaczny, mając zaś możliwość zbliżenia elektrod, osiąga się znaczną oszczędność energii elektrycznej.

Płyty Wildermana, zastosowane w prasach sączących, wykazują wiele cech dodatnich charakteryzuje je trwałość, oraz wytrzymałość. Można tu stosować ciśnienia do 10 atm, przytem wyzyskuje się dobrze całą powierzchnię do sączenia. *Br.*

11. Tłuszcze, woski, pokosty, lakiery i farby olejne

Graisses, cires, vernis, laques, couleurs à l'huile.

Produkty polimeryzacji.—E. J. DU PONT DE NEMOURS & Co.—*Pat. am. 1 755 099.*

Produkty kondensacji ketono-formaldehydowej ogrzewa się w obecności amin do 100°, do-

dając ewentualnie także estru celulozowego np. nitrocelulozy, mocznika i t. p. Np. ogrzewa się mieszaninę pyroksyliny (1 g), alkoholu (500 g) produktu kondensacji acetono-formaldehydowej (340 g) i mocznika (17 g) albo ogrzewa się masę składającą się z pyroksyliny (0,5 g) produktu kondensacji acetono-formaldehydowej (534 g), kamfory (170 g), mocznika (17 g), alkoholu (500 g) i gwanidyny (16,8 g). Otrzymane produkty nadają się do fabrykacji lakierów i mas plastycznych.

K. D.

Otrzymywanie produktów kondensacji fenolu i acetyleny.—BAKELITE CORP. NEW-YORK.—*Pat. am. 1 742 519.*

Fenol i acetylen poddaje się kondensacji w obecności $HgSO_4$ i zgęszcz. H_2SO_4 . Np. w mieszaninę fenolu, wody, zgęszcz. H_2SO_4 i $HgSO_4$ wprowadza się acetylen. Po ukończeniu reakcji oddziela się przez dekantację wodę i oddystylowuje się niezmienny fenol. Pozostałość, żywicę typu „nowolaku”, można hartować w zwykły sposób, przez ogrzanie.

K. D.

Otrzymywanie żywicy kumaronowej.—F. HOFMANN i W. STEGEMAN.—*Pat. niem. 492 345.*

Oleje kumaronowe, otrzymane z frakcji olejów lekkich smoły pogazowej, poddaje się w wyższej temperaturze działaniu kwasu fluorowodorowego lub halogenków metali albo metaloidów, działaniu dalej BF_3 lub związków podwójnych z BF_3 . Można również wykonać działanie żywiczujące w wyższej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem. — Np. mieszaninę oleju kumaronowego (100 g) i HF (4 g) wytrząsa się w ciągu 4 godz. Otrzymuje się żywicę z wydajnością 60 g.

K. D.

Otrzymywanie produktów kondensacji fenolo-formaldehydowej.—G. W. STRYKER.—*Pat. am. 1 737 031.*

Miesza się fenol, aldehyd mrówkowy i NH_3 . Mieszaninę ogrzewa się w otwartym naczyniu do 48 — 56°, mieszając, w ciągu 4 — 5 dni, następnie podnosi się temperaturę w ciągu 3 — 4 godz do 80 — 95°. Otrzymałą żywicę hartuje się. Produkt nadaje się jako środek zastępujący kauczuk w praktyce dentystycznej.

K. D.

Lakiery i masy filmowe.—I. G. FARBEN-INDUSTRIE A. G.—*Pat. franc. 669 278.*

Octan celulozy, rozpuszczalny w acetonie, rozpuszcza się w mieszaninie octanu metyloglikolu i octanu metylu, poczem roztwór miesza się z produktem kondensacji kwasu bursztynowego i gliceryny, rozpuszczonym w octanie metylu. Dla zahartowania w celu uzyskania masy filmowej można mieszaninę jeszcze ogrzać do 125 — 220°.

K. D.

¹⁾ Pat. niem. 442965.

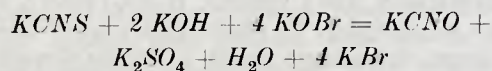
²⁾ Pat. niem. 423079, pat. ang. 246242.

12. Garbarstwo, skóra, klej, garbniki.

Tannerie, peaux, colle, substances tannantes.

Sposób szybkiego oznaczania chromu w użytkowanych kąpielach chromowych garbarskich. — K. KLAUFER i L. WEIDENFELD, — *Collegium*, 715, 589.

Metody oznaczania chromu w starych brzeczkach chromowych polegają na przemianie soli *Cr* w chromiany, przyczem do utleniania służą czynniki takie jak woda utleniona lub brom, których nadmiar usuwa się następnie działaniem czynników redukujących. Stosując brom do tego celu, można nadmiar jego usunąć działaniem rodanku potasowego, przyczem zachodzi reakcja, wyrażona równaniem:



Sposób analizy, oparty na tej zasadzie, polega na następującym postępowaniu: Próbkę kąpeli chromowej, odważoną po przesączeniu w ilości, odpowiadającej zawartości około 0,02 — 0,03 g *Cr*,

zadaje się *NaOH* w nadmiarze (około 10 cm³ *NaOH* 20%-wego) i 25 — 30 cm³ nasyconej wody bromowej, poczem ogrzewa się do wrzenia przez 5 min aż do wystąpienia trwałego zabarwienia żółtego. Następnie dodaje się 10 cm³ roztworu 2%-wego *KCNS*, ogrzewa się do wrzenia w ciągu 1 — 2 min, zadaje po oziębieniu jodkiem potasu, zakwasza zapomocą *H₂SO₄* i oznacza się ilość wydzielonego jodu zapomocą metody miareczkowej, posługując się roztworem mianowanym *Na₂S₂O₃*.

Inna metoda polega na zastosowaniu wody utlenionej, której nadmiar usuwa się (przed oznaczeniem zawartości *Cr*) zapomocą wodzianu niklawego. W tym celu zadaje się próbkę kąpeli chromowej (w ilości, odpowiadającej zawartości około 0,02 — 0,04 g *Cr*) po zalkalizowaniu 30 cm³ *H₂O₂* 3%-wej, ogrzewa się aż do wystąpienia zabarwienia żółtego, poczem dodaje się 5 cm³ roztworu 5%-wego azotanu niklawego. Po ogrzaniu do wrzenia w ciągu 3 min i oziębieniu oznacza się w sposób zwykły (metodą jodometryczną) ilość *Cr*, zawartego w wytworzonej soli kwasu chromowego.

K. D.

Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

Wystawa lekkich konstrukcyj metalowych, odbędzie się w dniach od 9 do 25 maja b. r. w Warszawie (ul. Bagatela 3). Obejmie ona zarówno eksponaty ze stopów glinu i magnezu jak i z dziedziny nowoczesnych możliwości konstrukcyjnych ze stali wysokowartościowej. Udział w Wystawie zgłosili następujące zakłady i instytucje:

Państw. Zakłady Inż., Zakł. Mechan. Ursus, Waleownie Metali Sp. Akc. Dziezice, Bureau International d'études d'Aluminium, Zrzeszenie Polskich Przemysłowców Lotniczych, Polskie Zakłady Skody Sp. Akc., „Babbitt”, Chemiczny Instytut Badawczy.

Wystawa zgromadzi nie tylko eksponaty wytwórczości krajowej, lecz także cały szereg zagranicznych (angielskie, francuskie, niemieckie i szwajcarskie). Wśród eksponatów znajdować się będą między innymi różne typy silników lotniczych, części kute i odlewane z *Al* i *Mg*, narzędzia do obróbki lekkich stopów, części silników samochodowych, odlewy (w formie surowej) części silników lotniczych i samochodowych oraz rozmaitych przyrządów, części płatowców (węzły nitowane z glinu i z rur stalowych), przyrządy pokładowe, większe przedmioty z *Al* jak ślizgawice, łódź, dźwigar ze skrzydła wielkiego płatowca i t. p., wyroby waleowane z glinu wykresy mikrofotografie i t. p. Wystawa obejmie także szereg ciekawych modeli z produkcji glinu z gliny krajowej, schematy produkcji glinu z boksytu oraz próbki surowców i produktów pośrednich przy fabrykacji glinu. W godzinach większej frekwencji wyświetlane będą przezroczka z fachowymi objaśnieniami.

Równocześnie z otwarciem Wystawy odbędzie się w dniach 9—11 maja V-ty Zjazd Inż. Mechaników, na którym m. i. wygłoszone zostaną referaty z dziedziny produkcji i zastosowania metali lekkich i ich stopów.

Polskie Stowarzyszenie Chemików Kolorystów.

W dniu 30 marca r. b. odbyło się w Łodzi pierwsze zgromadzenie ogólne nowozawianego „Polskiego Stowarzyszenia Chemików Kolorystów”. Zebraniu przewodniczył p. Artur Szeunert w towarzystwie pp. Filipkowskiego i Karola Raczkowskiego, pióro dzierżył p. Manitius. Było obecnych około 40 kolegów, wśród których wielu starszych kolorystów, spotykających się ze sobą poraz pierwszy od owych czasów burzliwych, które i dla braci kolorystycznej nie minęły bez przejść nierz i dramatycznych. To też wśród zebranych dawał się odczuć nastrój koleżeńskiej serdeczności, która się spotęgowała jeszcze, kiedy przewodniczący wezwał obecnych do ucieczenia pamięci zmarłych: nestora polskich kolorystów Bolesława Masłowskiego, doktora Chojackiego, Grabowskiego, Bendetsona, Margulie-sa, Stephana, Kielbasińskiego, Bukowieckiego, Knabego, Iwanowskiego, Kempiańskiego, Dyliona, Podczaskiego, Kopeia, Koiszewskiego.

Kol. Raczkowski przedstawił przyczyny, jakie spowodowały grono kolorystów do założenia Polskiego Stowarzyszenia. W r. 1907 powstało w czeskim Dvůz Kralówé towarzystwo kolorystów, które

na zjeździe w Dreźnie w 1909 roku postanowiło nadać sobie charakter związku międzynarodowego, przyjmując nazwę „Internationaler Verein der Chemiker-Koloristen”. Związek ten z czasem rozwinął się bardzo, grupując w szeregach swoich Niemców, Węgrów i Włochów, a także pewną ilość Francuzów, Anglików, Polaków. Powstała sekcja polska z kilkunastu członków Polaków, z ramienia tej sekcji Polak zasiadał w Zarządzie Związku. Po wojnie wystąpili ze Związku Włosi, tworząc własne stowarzyszenie. Na zjeździe w Medjolanie w r. 1930 wystąpiły samodzielnie trzy związki: włoski, francuski i „Internationaler Verein”. Na tym zjeździe powstała myśl skoordynowania prac tych i innych związków poszczególnych przez utworzenie międzynarodowej federacji, składającej się z przedstawicieli tych związków. Od tego czasu odbyły się dwa zjazdy federacji, które opracowały statuty, których zatwierdzenie ostateczne dokona się na zjeździe ogólnym całej federacji w maju r. b. w Paryżu.

Sytuacja ukształtowała się tedy w ten sposób, że wobec powstania międzynarodowej federacji, związek „Internationaler Verein” przestał być naprawdę międzynarodowym, zwłaszcza, że grupuje w swoich szeregach prawie wyłącznie Niemców z Cesarstwa, oraz b. Austro-Węgier. W tych warunkach stało się rzeczą niemożliwą, by Polacy na tem forum międzynarodowym byli reprezentowani w ramach związku niemieckiego. Założenie stowarzyszenia polskich kolorystów, oraz przystąpienie tegoż do federacji, ułatwi sprawę w sposób odpowiadający naszej godności, oraz chlubnej tradycji polskiej kolorystyki, która w niedawnej przeszłości zajmowała poczesne miejsce w kolorystyce europejskiej.

W dalszym ciągu swego przemówienia kol. Raczkowski podkreślił konieczność wyjścia z ciasnych ram ścisłe fachowych, oraz wezwania do współpracy wszystkich chemików, mających do czynienia z barwnikami i z włóknami. Przyczyni się do niezawodnie do spotęgowania wewnętrznego życia stowarzyszenia, czego przykład mamy w związkach zagranicznych. Wszystkie one grupują obok kolorystów w ścisłym znaczeniu — także chemików, pracujących w barwnikach i włóknach. Zgodnie z tym faktem nazwa międzynarodowej federacji brzmi: Federation Internationale des Associations des Chimistes du Textile et de la Couleur”.

W dalszym ciągu obrad kol. Manitius odczytał zatwierdzony przez władze statut stowarzyszenia, poczem przewodniczący dyr. Szeunert zakomunikował listę deklaracji o przystąpieniu. Nowe stowarzyszenie liczy dziś już 68 członków istnieje zaś uzasadniona nadzieja, że liczba ta niebawem wzrośnie. Jest to bardzo doniosła strona sprawy, od której zależy zarówno nateżenie życia wewnętrznego, jak i godność zewnętrznej reprezentacji. Wiazki analogiczne na Zachodzie zyskały dziś wielkie znaczenie, ich zjazdami interesują się bardzo organizacje przemysłu, oraz odpowiednie organa rządów.

Przewodniczący poddał następnie pod głosowanie wniosek o przystąpienie do międzynarodowej federacji, który to wniosek został przyjęty jednogłośnie.

Po przerwie, zarządzanej dla porozumienia się w sprawie mających nastąpić wyborów do zarządu i komisji rewizyjnej, dyr. Filipkowski zawiadomił zebranych, że podczas przerwy odbyła się narada członków sekcji Internationaler Verein der Chemiker-Koloristen”, na której postanowiono sekcję rozwiązać, pozostawiając każdemu członkowi do woli dalsze należenie do „Internationaler Verein”, lub też wystąpienie z niego. O tem postanowieniu Zarząd nowo-zawiązanego Stowarzyszenia zawiadomi „Internationaler Verein”, zaznaczając jednocześnie, że wraz z rozwiązaniem sekcji ustaje reprezentacja polskich kolorystów przez „Internationaler Verein”.

W odbytem głosowaniu kartkami wybrano wielką większością głosów na pięciu członków zarządu i dwóch zastępców panów: Szeunerta, Filipkowskiego, Markowskiego, Raczkowskiego, Manitiusa, Horoszewicza i Przybrowskiego. Do komisji rewizyjnej wybrano przez aklamację pp. Burszego, Golcoblą i Lotha.

W dalszej dyskusji, w której zabierali głos pp. Plużański, Ruszkowski, Filipkowski, Raczkowski i inni, wypowiedziano szereg uwag i życzeń, które przekazano Zarządowi do uwzględnienia.

Na odbytem po zebraniu posiedzeniu Zarządu, tenże ukonstytuował się w sposób następujący: prezes — dyrektor Szeunert, wiceprezesi — dyr. Markowski i dyr. Filipkowski, skarbnik — dyr. Przybrowski, sekretarz — p. Manitius. Kol. Raczkowskiemu pozostawiono pośrednictwo w utrzymywaniu stosunków z Federacją, oraz stanowisko delegata Stowarzyszenia do Zarządu Federacji, po dokonaniem przyjęcia Stowarzyszenia do międzynarodowej Federacji.

Po zakończonych obradach uczestnicy udali się na wspólną wieczerzę, która odbyła się w serdecznym i miłym nastroju.

Zarząd Stowarzyszenia zamierza mianować w czasie najbliższym członków korespondentów w różnych ośrodkach przemysłowych, którzyby mieli za zadanie nawiązanie i utrzymywanie stosunków zamieszkałych tam chemików ze stowarzyszeniem. Adres Polskiego Stowarzyszenia Chemików Kolorystów: Łódź, Lokal Stowarzyszenia Techników, Piotrkowska 102.

K. r.

„Małe zebrania” Sekcji Chemicznej I. N. O.
 Niezależnie od zebrań plenarnych Sekcja odbywa t. zw. „Małe zebrania”, w których oprócz prezydium biorą udział osoby żywiej interesujące się sprawą, naukowej organizacji w przemyśle chemicznym, prze-ważnie delegaci różnych organizacji i zakładów chemicznych jak oto: Polskiego Towarzystwa Chemicznego (dr. A. Hirsowski i inż. M. Holtorp), Związku Przemysłu Chemicznego Rzeczypospolitej Polskiej (inż. M. Bornstein), Związku Inżynierów Chemików (inż. M. Maćczyński), Wojskowego Instytutu Przeciwigazowego (p. J. Szymański), Chemicznego Instytutu Badawczego (inż. J. Pfahuser i inż. Kłosiński), Redakcji Wiadomości Farmaceutycznych (p. Cz. Finck-Finowicki),

Sp. Akc. „Strem”, Sp. Akc. „Ludwik Spiess i Syn”, Sp. Akc. „Kijewski, Scholtze i S-ka”, Sp. Akc. „Zakłady Chemiczne Grodzisk” i t. d., Dyrekcję Instytutu Naukowej Organizacji reprezentuje p. Wacław Milewski.

Celem tych zebrań, odbywających się w odstępach dwutygodniowych, jest wzajemna wymiana myśli i doświadczeń, opracowywanie programu działalności Sekcji, przede wszystkim jednak ustalanie tematów na zebrania plenarne. Co się tyczy ostatniego punktu, to ustalono system pracy, polegający na tem, że dane tematy przed wysunięciem ich na plenum są opracowywane już to komisyjnie, już też indywidualnie i uprzednio przedyskutowywane na zebraniach ścislejszych. Jako najbardziej aktualne wybrano tematy następujące, opracowania, których podjęły się niżej wymienione osoby: 1) *Normalizacja aparatury chemicznej* — pp. dr. A. Hirszowski, inż. Kłosiński, inż. M. Bornstein. 2) *Gospodarka cieplna w przemyśle chemicznym* — pp. inż. M. Bornstein, inż. M. Mączynski i inż. A. Zylber. 3) *Metody obliczania kosztów własnych w przemyśle chemicznym* — pp.: inż. M. Holtorp i inż. J. Milewski. 4) *Zagadnienie kierownictwa w przedsiębiorstwach z punktu widzenia psychologii stosowanej* — pp.: inż. J. Wierusz-Kowalski

i J. Wolmer. 5) *Tayloryzacja laboratorjum chemicznego* — pp.: inż. J. Pfauhauser i inż. M. Mączynski. 6) *O teoriach i systemach plac w przemyśle* — p. inż. M. Bornstein.

Na zebraniach wygłoszono dotąd dwa referaty: 1) inż. M. Mączynski „O tayloryzacji laboratorjum chemicznego w jednym z większych zakładów na Górnym Śląsku”. 2) inż. M. Bornstein „O systemie plac w zakładach Forda”.

Oprócz tego omawiane były na zebraniach kwestje następujące:

1. Sprawa ankiety o naukowej organizacji w przemyśle chemicznym. Sprawa ta ma być prowadzona równoległe z będącą w toku ogólną akcją I. N. O., mającą na celu zebranie materiałów dotyczących się postępu prac na polu zastosowań naukowej organizacji w naszym życiu gospodarczym i w administracji.

2. Utworzona została komisja, w skład której wchodzi członkowie Prezydium Sekcji i Wicedyrektor Instytutu p. Wacław Milewski. Zadaniem Komisji jest opracowanie cyklu wykładów o naukowej organizacji w przemyśle chemicznym.

W końcu godzi się jeszcze zaznaczyć, że Sekcja Chemiczna została członkiem (Membre affilié) Międzynarodowego Instytutu Naukowej Organizacji w Genewie.

Książki i czasopisma nadesłane do redakcji

Livres et journaux envoyés à la rédaction

Inż. Jerzy Pfauhauser i Mag. Farmacji Zygmunt Philipp. *Chemikalja techniczne w przemyśle i handlu.* Warszawa 1931. Nakł. Mag. Farm. Heroda, str. 249, 8°.

W artykule pod tytułem „Sprawa zakupu i oceny surowców i materiałów pomocniczych w przemyśle chemicznym z punktu widzenia naukowej gospodarki” *Przemysł Chemiczny* 13. 465 (1929) zwróciłem uwagę, iż przy zakupie różnych materiałów pomocniczych liczyć się należy z tem zjawiskiem, że mimo pozornego podobieństwa różnią się one między sobą jakością i to w granicach znaczących i że sprawa ta jest specjalnie ważną dla przemysłu chemicznego, gdzie lwią część kosztów poza surowcem stanowią materiały pomocnicze i że racjonalna organizacja zakupu może dodatnio wpłynąć na obniżenie kosztów własnych. Dodaliśmy też, że w literaturze naszej jest absolutny brak prac, poświęconych racjonalnemu towaroznawstwu chemicznemu. Znając ciężkie warunki naszego piśmiennictwa fachowego, nie mieliśmy nadziei, iż życzenie nasze tak prędko się urzeczywistni i zjawi się praca, poświęcona tak palącej kwestji, jaką jest towaroznawstwo chemiczne. Autorom podręcznika należy się gorące uznanie i wdzięczność za opracowanie powyższej pracy, której brakowało w naszej literaturze fachowej, tembardziej, że podręcznik ten odznacza się swą treścią, praktycznością oraz dostępnością wykładu, tak, że sfery zainteresowane otrzymają dostateczne dane, dotyczące kilkuset artykułów chemicznych, wyrabianych bądź stosowanych przez polski przemysł chemiczny.

Tak przemysłowiec, stosujący liczne chemikalja, jak i handlujący niemi, musi się dokładnie i szybko zorientować, tak co do marek handlowych, obowiązujących norm czystości, obcych nazw i synonimów, źródeł wytwórczości krajowych, sposobu opakowania, możliwościach zastosowania tego artykułu w różnych branżach i t. d. i t. d.

Książka wyróżnia się racjonalnym układem powyższych danych i przyznać trzeba, iż z podobnym układem nie spotykaliśmy się w literaturze obecnej.

Nowością jest również osobne zestawienie artykułów farbiarskich pod nazwą „Farby mineralne”, z obowiązującymi dotychczasowymi przepisami i umowami o obrocie w byłych trzech dzielnicach Polski. Właśnie w tej dziedzinie brak nam było krótkiego, a kompletnego zestawienia istniejących w handlu farb mineralnych, ich własności i składu, sposobu rozpoznawania farb trujących i t. d. Z drugiej strony sprzedawcy i nabywcy, nie znając obowiązujących przepisów, różnych dla byłych dzielnic, narażali się niejednokrotnie na nieprzyjemności ze strony odnośnych władz (Urzędy Zdrowia Publicznego) i t. d.

Nie wątpimy, iż podręcznik ten odda usługi tak naszym przemysłowcom, jak i sprzedawcom. Życzyłoby przeto należało, aby podręcznik ten rozszedł się jaknajprędzej, co zmusiłoby autorów do ponownego wydania w bardziej rozszerzonym zakresie.

Należy się też słowo uznania dla wydawcy za piękną formę, jaką nadał książce.

Podręcznik ten jest z kolei piątym tomem biblioteki farmaceutycznej Mag. Farmacji Fr. Heroda.

Michał Bornstein.