

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO
I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ROCZNIK 22

ORAZ

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU
CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

ROCZNIK 13

Pamiętaj o pomocy zimowej!

TREŚĆ:

Int. FRANCISZEK HAENDEL. Fabrykacja siarczanu miedzi	25
H. CAŁUS i R. SMOLUCHOWSKI. Wpływ temperatury na przebieg efektów cieplnych przy zjawisku samoulepszenia	32
Prof. Dr TADEUSZ URBAŃSKI. Zagadnienie paliwa ciekłego na tle II-go Światowego Kongresu Naftowego w Paryżu (14—19 czerwca 1937 r.)	37
Uniwersalny piecyk laboratoryjny	44
W sprawie nomenklatury glin — aluminium	45
Wiadomości bieżące	46

SOMMAIRE:

Ing. FRANCISZEK HAENDEL. Sur la fabrication du sulfate de cuivre	25
H. CAŁUS et R. SMOLUCHOWSKI. Influence de la température sur les effets thermique associés aux phénomènes de vieillissement	32
Prof. Dr TADEUSZ URBAŃSKI. Les combustibles liquides. II. Congrès International du Pétrole à Paris 14—19 juin 1937	37
Un four universel de laboratoire	44
Une question de terminologie chimique polonaise	45
Nouvelles du jour	46

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

(INDUSTRIE CHIMIQUE)

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU
BADAWCZEGO W WARSZAWIE I POL-
SKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

L'ORGANE DE L'INSTITUT DES RECHER-
CHES CHIMIQUES A VARSOVIE ET
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE POLOGNE

Adres Redakcji: „Przemysł Chemiczny” Warszawa 32, ul. Łączności 8. Tel. 12-63-93. Konto czekowe P.K.O. 149581

WARUNKI PRENUMERATY „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO” WRAZ Z „WIADOMOŚCIAMI PRZEM. CHEM.”
W KRAJU I ZAGRANICĄ:

ABONNEMENTS

ROZCZNIÉ 36 zł . . . UN AN
PÓLROCZNIÉ . . . 20 zł . . . 6 MOIS
KWARTALNIÉ . . . 10 zł . . . 3 MOIS

Zmiana adresu w ciągu roku 50 gr.

Sprawy administracyjne wydawnictwa załatwia Administracja „Przemysłu Chemicznego”, do której należy w tych sprawach zwracać się listownie pod adresem: Warszawa 32 ul. Łączności 8. Członkowie P. T. Ch. zechcą zwracać się do sekretariatu P. T. Ch., który załatwia przesyłkę „Przemysłu Chemicznego” członkom Towarzystwa.

Duże przedsiębiorstwo krajowe poszukuje na stałe PIROTECHNIKA z kilkuletnią praktyką, gruntownie obznajmionego z produkcją wyrobów pirotechnicznych, jak raket, wszelkich sygnałów świetlnych oraz artykułów pirotechnicznych do celów widowiskowych.

Zgłoszenia kierować do Biura Ogłoszeń „PAR”, Katowice, Dyrekcyjna 10 pod „Pirotechnik”

Jest do odstąpienia patent, względnie licencja z patentu polskiego Deutsche Hydrierwerke Aktiengesellschaft

Nr 17665 na „Sposób wytwarzania butanolu i acetonu przez fermentację”.

Oferty: Warszawska Agencja Reklamy, Warszawa, ul. Sienkiewicza 2 pod „Patent”

Jest do odstąpienia licencja z patentu polskiego N. V. De Bataafsche Maatschappij

Nr 18177 na „Sposób polimeryzacji nienasyconych węglowodorów”.

Oferty: Warszawska Agencja Reklamy, Warszawa, ul. Sienkiewicza 2 pod „Patent”

Jest do odstąpienia patent, względnie licencja z patentu polskiego Baker & Company Incorporated

Nr 18137 na „Sposób osadzania za pomocą elektrolizy metali grupy platynowej lub ich stopów”.

Oferty: Warszawska Agencja Reklamy, Warszawa, ul. Sienkiewicza 2 pod „Patent”

Jest do odstąpienia patent, względnie licencja z patentu polskiego Aktieselskapet — Norsk Aluminium Company

Nr 6595 na „Sposób otrzymywania tlenku glinowego”.

Oferty: Warszawska Agencja Reklamy, Warszawa, ul. Sienkiewicza 2 pod „Patent”

CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY

DZIAŁ ANALITYCZNY

WARSZAWA - ŻOLIBORZ, UL. ŁĄCZNOŚCI 8

P. K. O. 13.491

TELEFON 12-63-96

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
Warszawa
Pl. Jedności Robotniczej 1

7-81.

ISTNIEJĄCY OD 10 LAT DZIAŁ ANALITYCZNY CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO PRZYJMUJE I WYKONUJE ANALIZY CHEMICZNE RÓŻNEGO TYPU, JAK ANALIZY ZWYKŁE, ROZJEMCZE, EKSPERTYZY I T. P.

W SWYCH PRACOWNIACH DZIAŁ ANALITYCZNY CH. I. B. SPECJALNĄ UWAGĘ POŚWIĘCIŁ ODDZIAŁOWI ANALIZY METALI CZYSTYCH I WSZELKICH STOPÓW, ODDZIAŁOWI ANALIZY PALIWA STAŁEGO I CIEKŁEGO, PRZETWORÓW ROPY NAFTOWEJ, ANALIZY WÓD, ORAZ OZNACZANIA PRZEWODNICTWA CIEPLNEGO MATERIAŁÓW IZOLACYJNYCH.

OPRÓCZ KLASYCZNYCH METOD ANALIZY CHEMICZNEJ, DZIAŁ ANALITYCZNY CH. I. B. STOSUJE RÓWNIEŻ NAJNOWSZE METODY FIZYKO-CHEMICZNE, KTÓRE W POŁĄCZENIU Z METODAMI KLASYCZNYMI, DAJĄ GWARANCJĘ PRECYZJI WYKONYWANYCH CZYNNOŚCI, WYSOKIEJ DOKŁADNOŚCI WYNIKÓW, ORAZ WSZECHSTRONNEGO NAŚWIETLANIA ROZWIĄZYWANYCH ZAGADNIENI.

DZIAŁ ANALITYCZNY CH. I. B. POSIADA KOMPLETNIIE WYPOSAŻONĄ W NAJNOWSZE APARATY I WSZELKIE URZĄDZENIA POMOCNICZE PRACOWNIĘ SPEKTROGRAFICZNĄ, CO POZWALA NA SWOBODNE I CZĘSTE STOSOWANIE ANALIZY SPEKTRALNEJ W ROZWIĄZYWANIU ZAGADNIENI SPECJALNYCH, W ANALIZACH METALI, RUD, KRUSZCÓW, W KONTROLI ODCZYNNIKÓW I T. P.

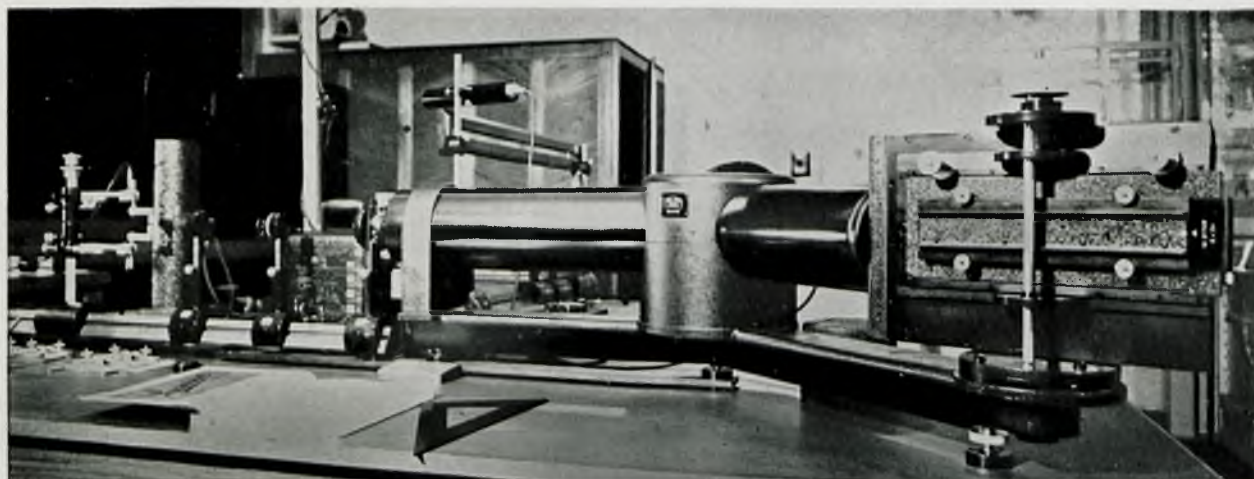
MIKROCHEMICZNE OZNACZENIA NA DRODZE ELEKTROCHEMICZNEJ W WARTUNKACH SPECJALNYCH PRZEPROWADZA DZIAŁ ZA POMOCĄ POLAROGRAFU; OZNACZENIA FOTOMETRYCZNE — ZA POMOCĄ POLAFOTU ZEISSA.



GMACH GŁÓWNY INSTYTUTU

DZIAŁ ANALITYCZNY CH. I. B. ROZPORZĄDZA RÓWNIEŻ NAJNOWSZĄ APARATURĄ Z DZIEDZINY ELEKTROANALIZY ORAZ POTENCJOMETRII. BIBLIOTEKA DZIAŁU JEST ZAOPATRZONA W STALE ODNAWIANĄ I UZUPEŁNIANĄ OBSZERNĄ LITERATURĘ PODRĘCZNIKOWĄ I ORYGINALNĄ, ORAZ W BOGATY ZBIÓR ZAGRANICZNYCH I POLSKICH NORM ANALITYCZNYCH.

GRONO RUTYNOWANYCH FACHOWCÓW - ANALITYKÓW I SPECJALISTÓW Z POSZCZEGÓLNYCH DZIEDZIN, BOGATE WYPOSAŻENIE DZIAŁU W APARATURĘ I URZĄDZENIA POMOCNICZE, ORAZ CHARAKTER INSTYTUCJI, W KTÓREJ ŁONIE POWSTAŁ I ROZWIJA SIĘ DZIAŁ ANALITYCZNY, — DAJĄ NIEWĄTPLIWĄ GWARANCJĘ BEZSTRONNOŚCI, STOSOWANIA WŁAŚCIWYCH METOD, STARANNOŚCI I DOKŁADNOŚCI W WYKONYWANIU POWIERZONYCH PRAC.



FRAGMENT URZĄDZENIA SPEKTROGRAFICZNEGO

Fabrykacja siarczanu miedzi

Sur la fabrication du sulfate de cuivre

Inż. FRANCISZEK HAENDEL

Warszawa

Nadeszło 4 listopada 1937

Siarczan miedzi techniczny, rolniczy i teletechniczny produkowany jest w Polsce przez siedem fabryk¹⁾. Pokrywają one nietylko całe zapotrzebowanie krajowe, ale eksportują również znaczne ilości zwłaszcza do krajów bałkańskich²⁾.

Siarczan miedzi chemicznie czysty, używany jako odczynnik laboratoryjny wyrobiany jest przez inne firmy.

Siarczanu miedzi, który zawiera 97÷99% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ używa się:

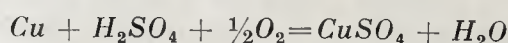
1) do zwalczania szkodników roślinnych, 2) do produkcji farb mineralnych, 3) do galwanotechniki, 4) do impregnacji drewna, 5) do dezynfekcji wody, 6) w przemyśle fermentacyjnym, 7) w farbiarstwie i 8) jako katalizator przy otrzymywaniu gwajakolu, hydrochinonu itp. Siarczan miedzi teletechniczny używany jest do fabrykacji ogniw elektrycznych. Produkt ten zawiera 98÷100% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i żelaza nie więcej niż 0,04%.

Siarczan miedzi otrzymuje się według następujących sposobów:

1) Najczęściej otrzymuje go się z metalowych odpadków miedzi tą drogą³⁾:

Odpadki topi się i wlewa stop do wody; otrzymuje się przy tym granulki (wewnątrz puste), które mają dużą powierzchnię reakcyjną. Granulki te roztwarzają się w spe-

cialnych wieżach, w których od góry spływa kwas siarkowy 30° Bé, od dołu zaś przechodzi para dla utrzymania temperatury około 90° oraz powietrze potrzebne do reakcji:

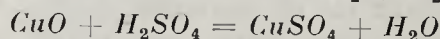
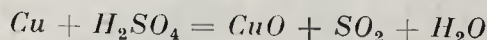


Zamiast granulek można użyć gąbki miedzianej, którą otrzymuje się przez wprowadzenie pary wodnej do stopionej miedzi.

Autor na aparaturze półtechnicznej użył z powodzeniem zwyczajnych wiórów miedzianych, zamiast granulek, których otrzymywanie jest dość kłopotliwe. Ponieważ jednak wióry rysowały ołowiane ściany aparatu, przeto ściany te wykonano z ołowiu, lekko utwardzonego.

Szlaki odpadkowe z hut miedzi, zawierające 10÷40% Cu , mogą być w tych wieżach roztwarzane po uprzednim granulowaniu. Jest ono w tym wypadku niezbędne, gdyż krzemiany miedzi zawarte w szlacie są w kwasie siarkowym trudno rozpuszczalne.

2) Roztwarzania odpadków miedzi w kwasie siarkowym 40÷60° Bé na ciepło, bez przepuszczania powietrza, dziś już się nie stosuje, ze względu na nieekonomiczność tego procesu. Połowa użytego kwasu uchodzi jako SO_2 :



3) O ile powyższy proces prowadzić wobec kwasu azotowego i powietrza równocześnie, wówczas nie traci się połowy kwasu siarkowego. Kwas azotowy jest tu „katalizatorem” reakcji, jak przy procesie komo-

¹⁾ Wytwórczość Chemiczna w Polsce. Warszawa, 1937 str. 84—87.

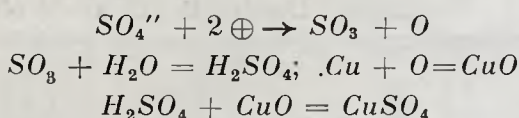
²⁾ Bułgaria importuje rocznie 5 000 ton do swoich winnic; w kraju tym mimo, że znajduje się tam surowiec miedziowy, do dziś nie ma żadnej fabryki siarczanu miedzi.

³⁾ H. Suchanek, Chem. Ztg. 1065 (1921). F. Ullmann, Enzyklopedie d. techn. Chem. 1931. t. VII. 104 i 238.

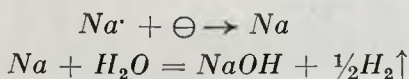
rowym otrzymywania kwasu siarkowego.

4) Na drodze elektrolitycznej wytwarza się siarczan miedzi przez elektrolizę roztworu Na_2SO_4 , przy czym anoda jest miedziana.

Reakcja na anodzie:



Reakcje na katodzie:



Katoda jest otoczona diafragmą, wobec czego wydzielający się wodór nie redukuje Cu^+ . Do roztworu wprowadza się CO_2 , które wraz z $NaOH$ tworzy zasadowy węglan miedzi. Węglan ten rozpuszcza się następnie w kwasie siarkowym.

5) Odpadki stapia się z siarką przy dostępie powietrza w temperaturze możliwie niskiej, aby wytworzony $CuSO_4$ nie uległ rozkładowi.

6) Szlakę z hut miedzi lub naturalne krzemiany względnie odpadki stapia się z $NaCl$. Otrzymany przy tym $CuCl_2$ albo Cu_2OCl_2 ługuje się rozcieńczonym kwasem siarkowym.

7) Rudy niskoprocentowe, które nie wytrzymują kosztów dalekich transportów, muszą być na miejscu przerabiane.

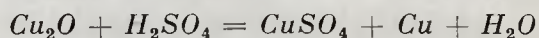
W Chile znajduje się chalkantyt, zawierający $CuSO_4$ oraz brochantyt zawierający $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$. Przeróbka ich ogranicza się do zmielenia z grubsza i do ługowania na zimno wodą albo rozcieńczonym kwasem siarkowym. Rudy te zawierają miedzi do 3%.

Malachit, zawierający $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ oraz azuryt zawierający $Cu(OH)_2 \cdot 2CuCO_3$ znajdują się w Niemczech, Francji, Anglii, na Uralu, w Ameryce, Australii, w Kongo Belgijskim oraz, w stosunkowo czystym stanie, na Węgrzech i na Syberii. Przeróbka czystych rud jest bardzo łatwa. Używa się ich jednak nie do siarczanu miedzi, ale po zmieleniu, jako farbę, pod nazwą zieleni górskiej. Niżej procentowe rudy po rozpuszczeniu w kwasie siarkowym zawierają w roztworze duże ilości $MgSO_4$, który jest tylko nieco łatwiej rozpuszczalny w wodzie niż $CuSO_4$, dlatego rozdzielania przez krysta-

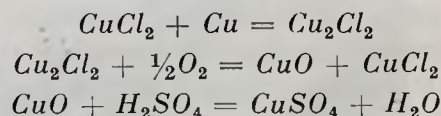
lizację przeprowadzić nie można. Z roztworów tych należy żelazem wyłaczyć miedź i następnie, jednym ze sposobów rozpuszczając ją w kwasie siarkowym. Inny sposób polega na ługowaniu rudy amoniakiem⁴⁾.

Inne rudy, a przede wszystkim błyszcz miedziany (Cu_2S), znajdujący się w dużych ilościach w Ameryce Północnej oraz w Miedziance obok Kielc⁵⁾, i kupryt (Cu_2O), znajdujący się w Niemczech, Anglii, w Chile, Boliwii, Stanach Zjednoczonych Ameryki i w Australii, rozтворя się w kwasie siarkowym po uprzednim wyprażeniu w temperaturze około 500°. Wytworzony CuO jest w kwasie siarkowym łatwo rozpuszczalny.

8) Proces, według którego kilka fabryk w Polsce pracuje, polega na tym, że odpadki z walcowni miedzi—t. zw. „zendrę” (Kupferasche, Kupferhammerschlag)—składające się w przeważnej ilości z CuO , rozтворя się w gorącym, rozcieńczonym kwasie siarkowym. Metaliczne odpadki miedzi można również zamienić na tlenek przez prażenie ich w temperaturach poniżej 1025° w piecach płomiennych, przy czym płomień musi być utleniający. Powyżej 1025° tworzy się Cu_2O , którego miedź, przy rozpuszczaniu w kwasie siarkowym, tylko w połowie się rozpuści:



Istnieje wreszcie cały szereg patentowanych sposobów otrzymywania siarczanu miedzi. Z najnowszych należy wymienić: pat. niem. 555309 z r. 1930/32, który odpadki stopów, zawierających miedź, po rozdrobieniu, każe prażyć w temperaturze powyżej 600°; otrzymany przez utleniające prażenie CuO jest w kwasie siarkowym łatwo rozpuszczalny. Pat. niem. 536650 i 633419 z lat 1932/1936 opierają się na reakcjach:



Roztwór $CuCl_2$, który cyrkuluje, jest „katalizatorem” reakcji. Według patentów angielskich 444367 i 445501 z r. 1934/1937,

⁴⁾ A. Schott, Metall u. Erz. 19. 85, 112 i 140. ref. chem. Zentr. 1922, IV. 585.

⁵⁾ Ruda w Miedziance zawiera przeciętnie 8,2% Cu; z powodu nierentowności nie jest eksploatowana, jak również żadna ze znajdujących się w Polsce (ubogich) rud miedzi.

przeprowadza się roztwarzanie odpadków miedzi wobec H_2SO_4 , HCl , jonów NH^4 . i powietrza, względnie wobec SO_2 , NH^4 . i powietrza.

Poniżej przedstawię możliwie dokładnie na podstawie własnych doświadczeń fabrycznych, proces fabrykacji siarczanu miedzi z zendry, przy produkcji dziennej około 1 tony.

Dobra zendra zawiera około 80% miedzi pod postacią CuO , Cu_2O i Cu . Skład przybliżony: 60% CuO , 20% Cu , 10% Cu_2O , 10% zanieczyszczeń i wilgoci. W zanieczyszczeniach tych znajdujemy przede wszystkim Fe oraz małe ilości Pb , Sn , Ni , As , Sb , Bi , S oraz organiczne zanieczyszczenia.

Poszczególne stadia procesu są następujące:

- 1) Mielenie i wypalanie zendry.
- 2) Gotowanie zendry w rozcieńczonym kwasie siarkowym lub z zakwaszonymi ługami pokryształicznymi.
- 3) Klarowanie (lub filtrowanie).
- 4) Krystalizacja.
- 5) Przesiewanie, mycie i suszenie kryształów.
- 6) Zagęszczanie ługów.
- 7) Rekrystalizacja miału i „dna”.
- 8) Przeróbka żelazistych ługów.
- 9) Przeróbka pozostałości.

1) Zendra przychodzi do fabryk w workach à 70–150 kg. Zendrę tę miele się np. w młynach kulowych, a następnie wypala się ją w atmosferze utleniającej w zwykłym ręcznym piecu mufowym lub płomiennym. Przy tym organiczne zanieczyszczenia ulegają spalaniu, a Cu i Cu_2O , zawarte w zendrze przeważnie utleniają się do CuO . Utlenienie to jest tym lepsze, im lepiej zmielono zendrę przed wypalaniem. W piecu materiał przewraca się ręcznie za pomocą długich i wąskich łopat tak długo, aż zupełnie szernieje. Wskazuje to, że przynajmniej na powierzchni każdej cząstki utlenienie jest kompletne. CuO jest czarny, Cu_2O i Cu mają barwę czerwonawą.

Ponieważ mielenie i wypalanie prowadzi się na materiale, w którym i tak znajduje się wiele CuO , a pozostałości z roztwarzania należy i tak wypalić dla utlenienia, przeto niektóre fabryki opuszczają powyższe wstępne

operacje; zato jednak mają do wypalania więcej pozostałości.

2) Roztworzenie w kwasie siarkowym przeprowadza się przy produkcji dziennej 1 tony siarczanu następująco:

Do drewnianej, wywołowanej kadzi, o pojemności $5m^3$, zaopatrzonej w dobre mieszadło i w doprowadzenie pary ostrej, wlewa się $2,3 m^3$ wody, oraz 1150 kg kwasu siarkowego 60° Bé. Płyn ten zagrzewa się do ok. 90° i mieszając i gotując wysypuje się w ciągu ½ godziny ok. 650 kg zendry o zawartości 78% Cu . Następnie wysypuje się stopniowo w ciągu 2 godzin jeszcze około 200 kg zendry. W ciągu tego czasu pobiera się w odstępach półgodzinnych próbki i kontroluje gęstość w stopniach Bé oraz kwasowość, wyrażoną w $cm^3 nNaOH$ przy miareczkowaniu 1 cm^3 płynu. Proces ten jest ukończony, gdy płyn wykaże 40–41° Bé, mierzonych oczywiście na gorąco (co odpowiada koncentracji około $650 gCuSO_4 \cdot 5H_2O/l$) oraz kwasowość max. 0,3. Gdyby zawartość wolnego kwasu spadła poniżej 0,3, a gęstość płynu nie osiągnęła jeszcze 40–41° Bé, wówczas należy przed dodaniem dalszej porcji zendry, dolać obliczoną ilość kwasu (ostrożnie).

Obecność większej ilości wolnego kwasu ma przy krystalizacji ujemny wpływ na barwę i wielkość kryształów. Również wyższa koncentracja siarczanu miedzi powoduje powstawanie małych kryształów, niepożądanych w handlu. Dlatego też należy trzymać się ściśle podanych wyżej warunków.

W tym procesie mamy do czynienia z reakcją między fazą płynną a fazą stałą, którą tworzy substancja dość ciężka, przeważnie o małej powierzchni reagującej, że względu na złe rozdrobnienie. Konieczne jest zatem dobre mieszanie. Niektóre fabryki stosują przy tym procesie mieszadła tajfunowe, których skrzydełka i łamacze prądu wykonane są z miedzi. Szybkość obrotowa tych mieszadeł wynosi np. 70 obrotów na minutę.

Niektóre fabryki przy tym procesie roztwarzania wprowadzają (przez inżektor) wraz z parą ostrą duże ilości powietrza. Powietrze to ma służyć do utlenienia zawartych w zendrze Cu_2O i Cu na CuO , które w kwasie

rozpuści się zupełnie. Na podstawie szeregu fabrycznych badań, przeprowadzonych przez autora, zostało stwierdzone, że mimo wprowadzania powietrza przez 5 godzin, utlenienie zachodziło w minimalnym stopniu, zupełnie się nie kalkuluje w stosunku do zużytej pary i energii. Wprowadzanie powietrza miałooby znaczenie tylko wtedy, gdyby cała Cu z zendry przeszła do roztworu, a rozpuszczony $FeSO_4$ utlenił się do $Fe_2(SO_4)_3$, który w roztworze prawie obojętnym ulega hydrolizie, wytwarzając nierozpuszczalny $Fe_2(SO_4)_2O^6$.

3) Po ukończonym procesie roztwarzania odpuszcza się płyn do klarownika nie przerywając mieszania, aby nierozpuszczona pozostałość, opadając na dno, nie zatkała otworu odpustowego. Klarowniki są to drewniane kadzie, wyołowione, o pojemności około $4 m^3$, zaopatrzone najlepiej w „fartuch” tj. przegrodę z blachy ołowianej, otaczającą miejsce spływu ługów, a sięgającą kilkanaście cm powyżej dna. Przy zastosowaniu fartucha płyn prędzej się wyklaruje. Aby szybciej przystąpić do odciągania ługu z klarownika, stosuje się odciąganie górne, przy czym rurę wyciągową zanurza się coraz głębiej. Stosuje się też odciąganie dolne, przy czym od odpustu, umieszczonego nieco powyżej dna, prowadzi w górę ruchoma rura w kształcie litery L, którą przy odpuszczaniu skręca się coraz niżej.

Pompy dla ługów siarczanowych, zawierających nierozpuszczone pozostałości, są najlepsze typu centryfugalnego, wykonane z ołowiu utwardzonego. Wszelkie rurociągi dla ługów siarczanowych są ołowiane.

Z jednego klarownika ług przechodzi do drugiego, gdzie się dalej wyklarowuje. Ostateczne jednak wyklarowanie następuje dopiero w krystalizatorach, gdzie resztki szlamu osadzają się na dnie i dlatego kryształy narosłe na dnie, czyli t. zw. „dno” musi być przekrystalizowane. To jest właśnie słaba strona oczyszczania przez klarowanie.

Przy zastosowaniu natomiast filtrowania przez drewnianą prasę filtracyjną lub przez ssawnicę unikamy wyżej przytoczonej wady oraz skracamy czas produkcji.

Szlam z klarowników wybiera się łopatomi miedzianymi, lub drewnianymi natych-

miast po odciągnięciu płynu, aby nie wykrystalizował ług zawarty w szlamie, i rzuca na drewniany „podest”, umieszczony nad klarownikiem, aby obciekł.

4) Krystalizację przeprowadza się w wyołowionych skrzyniach drewnianych po $4 m^3$, kształtu sześciennego. W rozpuszczalniku klarownikach i krystalizatorach wykładzina ołowiana dna jest prawie dwa razy grubsza niż po bokach, np. $5 mm$ dla dna i $3 mm$ dla boków. Za każdym razem przed napełnianiem krystalizatora przegląda się dokładnie ściany i dno ołowiane. Jest to konieczne ponieważ blacha ołowiana rozszerza się od gorących ługów i przy ochłodzeniu tworzy fałdy, a nawet pęka. Dlatego dość często są w użyciu krystalizatory i klarowniki muryrowane, wycementowane, lub też drewniane, pokryte wewnątrz grubą warstwą asfaltu.

Po napełnieniu krystalizatora ługami, zawieszają się w odstępach $20 \div 30 cm$ „świece” t. j. miedziane pręty lub lepiej wstążki ołowiane, $2,5 cm$ szerokie i $0,5 cm$ grube, sięgające około $20 cm$ powyżej dna. Następnie przykrywa się krystalizatory np. workami, które pod koniec krystalizacji zdejmują się. Osiąga się w ten sposób z grubsza wyprostowanie krzywej ochładzania Newtona⁷⁾.

Dla otrzymania dużych, ładnych kryształów, niezanieczyszczonych wewnątrz ługiem, najracjonalniej byłoby stosować krystalizację w ruchu przy powolnym przepływie przez długą rynnę. W każdym dowolnym miejscu tej rynny temperatura i jej spadek będą stale te same, wobec czego ubytek rozpuszczalności $\frac{dR}{dt}$ będzie dla danego miejsca zawsze ten sam.

O ile stosowano filtrowanie ługów, wówczas dla otrzymania „dna” w postaci ładnych kryształów, należy na powierzchnię gorących ługów nalać ostrożnie ok. $2 cm$ warstwę gorącej wody. Warstwa ta chroni powierzchnię ługu przed szybkim oziębianiem, powodującym tworzenie się na powierzchni płynu kryształów, które spadając na dno, przeszkadzają wzrostowi na nim ładnych kryształów.

Po siedmiu dniach temperatura w krystalizatorze spada do około 25° . Ług ma obecnie około $26^\circ Bé$ i zawiera jeszcze ok.

⁶⁾ patrz dalej o przeróbce żelazistych ługów.

⁷⁾ Z. Stanisławski. *Studia nad krystalizacją*. Przegląd chem. 1. 48 (1937).

300 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ /l. Z każdego m^3 ługu wykrystalizowało powyżej 300 kg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Ponieważ w podanym przykładzie fabrykacyjnym objętość ługów przed ochłodzeniem wynosi ok. $3,5 m^3$, zatem z jednego krystalizatora otrzymuje się ponad 1200 kg siarczanu. Agde i Barkholt⁸⁾ w swoim pat. niem. 431581 oraz Goldberg⁹⁾ polecają dodawanie kwasu siarkowego do ługów przed krystalizacją. Wydajność krystalizacji zwiększa się wówczas prawie dwukrotnie, ale z powodu silnej kwasowości płynu otrzymuje się kryształy małe o brzydkiej barwie. Ług pokrystaliczny zawiera już tylko 8% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, kwasu zaś 23%. Ługu tego używa się bez dodatkowego zakwaszania do roztwarzania nowej ilości zendry.

Objętość ługów po krystalizacji jest o przeszło 10% mniejsza niż przed krystalizacją, przede wszystkim dlatego, że każda tona $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ pochłonięła 360 l wody.

5) Z krystalizatora wyjmuje się „świece” odrazu, „boki” i „dno” po ostrożnym odbiciu miedzianym drążkiem. Przy oczyszczaniu ługów przez klarowanie powierzchni „boków” od strony ścian krystalizatora są zanieczyszczone, dlatego oczyszcza się je ręcznie przez zeszkrobwanie. Następnie przesiewa się przez sito o oczkach 10 mm; miał idzie do rekrytalizacji¹⁰⁾. Pozostałość na sicie przemywa się na wirówce zimną wodą. Siatka wirówki wykonana jest z miedzi lub bronzu fosforowego. Po wysuszeniu w zwykłej temperaturze, pakuje się produkt do drewnianych beczek po 100 kg netto. Magazyn musi się znajdować w chłodnym miejscu.

6) Wprawdzie, jak zaznaczono, po krystalizacji ilość ługu zmniejsza się, to jednak od dodanego kwasu i od gotowania parą ostrą z nową ilością zendry, ilość ługu w krystalizatorze w rezultacie wzrasta. Zachodzi więc konieczność zagęszczania ługu. Przeprowadza się to w zwyczajnej wyparce, którą jest wyolowiona kadź z olowianą węzownicą parową lub znacznie lepiej w urządzeniu, gdzie siarczan spływa przez tarasy

w przeciwnym kierunku do gazów spalinowych, które opływają tarasy od góry i od dołu.

7) „Dno” przefiltrowane szlamem oraz miał z przesiania kryształów, przekrytalizowuje się z gorących ługów pokrystalicznych. Po rozpuszczeniu takiej ilości siarczanu, aby otrzymać 40% BÉ, płyn klaruje się i dekantuje do krystalizatora.

Ten sam proces rekrytalizacji używając jednak czystych kryształów siarczanu i jako rozpuszczalnika wody, lub najczystszych ługów pokrystalicznych, stosuje się przy otrzymaniu siarczanu miedzi teletechnicznego.

8) Ługi cyrkulują tak długo, aż zawartość żelaza wzrośnie do 60 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ /l. Przy dalszym wzroście krystalizuje już „podwójny witriol”¹¹⁾, który składa się z mieszanych kryształów $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i $FeSO_4 \cdot 5H_2O$ o zawartości do 5% $FeSO_4 \cdot 5H_2O$ —lub też $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ i $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, o zawartości $CuSO_4 \cdot 7H_2O$, dochodzącej do 53%. Wyczerpujące badania nad warunkami krystalizacji czystego $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i „witriolu Adlera” przeprowadzali Agde i Barkholt¹²⁾.

Niektóre fabryki, nie umiejące racjonalnie ługów tych przerabiać, wylewają je, narażając się na poważne straty, wynoszące około 15 kg Cu na każde 100 kg zendry, czyli 20% Cu, zawartego w zendrze. Tak poważne ilości miedzi należy w imię racjonalnej gospodarki regenerować. Istnieją zasadniczo cztery metody przerabiania tych ługów:

- a) wytrącenie miedzi przez żelazo czyli t. zw. „cementacja”,
- b) utlenienie Fe^{II} do Fe^{III} i następna hydroliza do nierozpuszczalnego $Fe(SO_4)_2O$,
- c) usunięcie $FeSO_4$ z roztworu przy 180°,
- d) elektroliza ługu.

a) Proces cementacyjny przeprowadza się w kadzi wyolowionej, zaopatrzonej w dobre mieszadło i węzownicę parową. W hutach miedzi proces ten przeprowadza się w rotacyjnych aparatach w kształcie gruszki¹³⁾. Do gorących, prawie zneutralizowanych wap-

⁸⁾ G. Agde i H. Barkholt, Z. angew. Chem. 40. 374 (1927).

⁹⁾ M. Goldberg, Zurn. chem. promisz. ref. Chem. Zentr. 1936. II. 523.

¹⁰⁾ Pat. niem. 543 107 chroni sporządzanie brykietów z tego miału. Brykiety takie mają być lepsze niż duże kryształy.

¹¹⁾ Istnieje cały szereg innych nazw, jak „witriol Adlera”, „witriol cypryjski” itd.

¹²⁾ G. Agde i H. Barkholt, Z. angew. Chem. 39. 851 (1926).

¹³⁾ pat. niem. 435 323.

nem ługów, dodaje się na każde 100 części *Cu* ponad 100 części żelaza (teoretycznie 88 części). Mieszanie i ogrzewanie prowadzi się przez dłuższy czas. Dobre mieszanie powoduje odpadanie osadzającej się na żelazie miedzi, wobec czego naga powierzchnia żelaza może dalej reagować.

Im użyte żelazo ma większą powierzchnię aktywną, tym proces cementacyjny szybciej przebiega; dlatego najlepsze jest żelazo gąbczaste. Przy użyciu opilek i wiórów żelaznych z warsztatów mechanicznych, autor odolejał je w pierw przez wypalenie, a następnie zanurzał je w ciągu krótkiego czasu do rozcieńzonego kwasu siarkowego. Czasem do cementacji używa się żelaza w dużych kawałach (np. w sztabach); należy je wówczas od czasu do czasu z ługu wyjąć i przez opukanie odbić osadzoną miedź. Szare żeliwo jest lepsze niż białe; najgorsze zaś jest żelazo kute.

Kadzie do cementacji winny być smukłe i przykryte, aby możliwie uniknąć dostępu powietrza, które działając utleniająco $FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$ zwiększa zużycie żelaza: $Fe_2(SO_4)_3 + Fe = 3 FeSO_4$.

Wydzieloną cementową miedź płucze się na miedzianych sitach: miedź przechodzi przez sito, kawałki zaś żelaza zostają na nim. O ile żelaza zostało tylko niewiele, to zamiast płukania autor rozpuszczał je w rozcieńczonym kwasie siarkowym (miedź w rozcieńczonym kwasie siarkowym nie rozpuszcza się)¹⁴).

Regeneracja miedzi procesem cementacyjnym jest długa i niewygodna, dlatego przez fabryki siarczanu miedzi rzadko i niechętnie stosowana.

b) Usunięcie żelaza z roztworu, w postaci zasadowego siarczanu żelazowego, przeprowadza się następująco: przez ługi, zneutralizowane za pomocą wapna lub *CuO* do *pH* około 5, przepuszcza się (przez inżektor) wraz z parą duże ilości powietrza, które utlenia związki Fe^{II} na Fe^{III} , ulegające w tych warunkach hydrolizie. Wytworzony $Fe_2(SO_4)_2O$ wypada z roztworu. ($FeSO_4$ i $CuSO_4$ aż do *pH*=7 pozostają w roztworze).

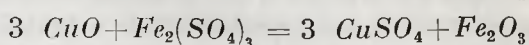
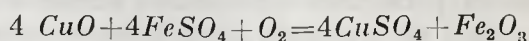
Proces powyższy w praktyce jest nadzwyczaj trudny do przeprowadzenia:

1) wymaga olbrzymich ilości powietrza,
2) musi być przeprowadzony w dwu fazach po 50 godzin,

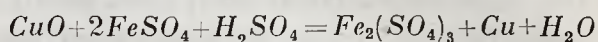
3) nawet po 100 godzinach tylko 95% żelaza zostaje usunięte z roztworu,

4) otrzymany osad źle się filtruje.

Modyfikacją tego sposobu jest gotowanie i przepuszczanie powietrza wobec *CuO*, które ulega rozpuszczeniu, podczas gdy żelazo się wytrąca:



W praktyce mamy do czynienia z inną szkodliwą reakcją, wytrącającą również miedź.



Pat. niem. 488 601 z r. 1927/30 zamiast powietrza, poleca używanie $NaNO_3$ ¹⁵),

Pat. niem. 529 903 z r. 1929/31 chce uzyskać dobre rezultaty przy utlenianiu powietrzem przy *pH*=3,4 i przy intensywnym mieszaniu.

Liczne trudności przy przeróbce żelazistych ługów skłoniły autora do opracowania nowego sposobu¹⁶). Nieskomplikowany ten sposób daje doskonałe wyniki w praktyce. Polega on na tym, że ługi po silnym zagęszczeniu poddaje się krystalizacji na „witriol Adlera“ który praży się przy dostępie powietrza w około 500°. Powyżej 482°¹⁷) żelazo zostaje całkowicie utlenione. Produkt prażenia gotuje się przez pewien czas z wodą, z dodatkiem obliczonej ilości H_2SO_4 , który rozpuszcza *CuO*, wytworzony w niewielkiej ilości w czasie prażenia. Podczas prażenia przeważna ilość żelaza przechodzi w nierozpuszczalne zasadowe siarczany lub w Fe_2O_3 ; mała natomiast część istnieje dalej w postaci rozpuszczalnej w wodzie. Przy gotowaniu jednak część ta ulega hydrolizie, wytwarzając nierozpuszczalny zasadowy siarczan. Wykonanie na przykładzie przedstawia się następująco: ług zawierający 27% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i 10% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ zagęszcza się do ok. 60°Bé. Po ochłodzeniu odciega się ług i ewentualnie zagęszcza się go dalej. Otrzy-

¹⁵) Znane są również sposoby używające do utlenienia Cl_2 , HNO_3 i innych środków utleniających.

¹⁶) Zgłoszono do ochrony patentowej.

¹⁷) Gmelin-Kraut: *Handbuch der anorganischen Chemie*. 1930. tom Eisen B. 413.

¹⁴) Cementową miedź przerabia się dalej, jak pozostałości (patrz punkt 9).

mane kryształy „witriolu Adlera” praży się w piecu muflowym, lub płomiennym w warunkach utleniających. Dobre mieszanie w czasie trwania procesu jest nieodzowne. Gdy pobrana próbka wykaże brak Fe^{II} , wówczas prażenie jest ukończone.

Dla oznaczenia ile miedzi istnieje w produkcji prażenia pod postacią CuO , pobraną próbkę wygotowuje się z wodą, a następnie w pozostałości nierozpuszczonej oznacza się Cu .

Produkt prażenia gotuje się z wodą, do której dodano ściśle obliczoną ilość kwasu siarkowego tak długo, aż cała miedź przejdzie do roztworu, a obecne w roztworze Fe^{III} ulegnie hydrolizie. Ilość wody dobiera się tak, aby dostać roztwór o mocy $40^{\circ} B\acute{e}$. ługów w temperaturze 180° pod ciśnieniem $10 atm^{18)}$ opierając się na małej rozpuszczalności $FeSO_4$ w tej temperaturze. Wykonanie jest trudne i wymaga kosztownych, specjalnych aparatów.

d) Elektrolitycznie można z ługów wyciągnąć miedź, opierając się na korzystnym położeniu Cu w szeregu napięciowym w stosunku do zanieczyszczeń takich, jak Fe , Ni , Pb . Natomiast od As , Bi i Sb nie można miedzi w ten sposób uwolnić.

9) Przy rozpuszczaniu zendry otrzymuje się pozostałości w mniejszych lub większych ilościach, zależnie od tego, czy zendrę poddano wstępnemu prażeniu, czy też nie. Pozostałości te zawierają miedź metaliczną; przerabia się je razem z miedzią, otrzymaną ewentualnie w procesie cementacyjnym. Po wysuszeniu miele się, np. w młynie kulkowym, i wypala podobnie, jak opisano przy wypalaniu zendry¹⁹⁾.

Analiza. Należy wspomnieć, że dla kontroli produkcji istnieje mało znana dobra

¹⁸⁾ Pat. niem. 143 107.

i bardzo szybka metoda kolorymetrycznego. oznaczania miedzi w amoniakalnych roztworach, po uprzednim przesączeniu.

Odbiorcy siarczanu miedzi technicznego i rolniczego badają produkt w roztworze wodnym nadmiarem amoniaku. Dopuszczalne jest tylko małe zmętnienie od Fe i Al .

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kupferwitriolfabrikation

1) Es wird über Verwendung und alle Fabrikationsverfahren von Kupferwitriol mit Berücksichtigung der neuesten Patente ein kurzer Ueberblick gegeben.

2) Das Kupferascheverfahren wird an Hand längerer Erfahrung des Verfassers in der Kupferwitriolfabrikation in allen Einzelheiten beschrieben.

3) Es werden alle (auch die zuletzt patentierten) Verfahren zur Ausnützung der eisenhaltigen Kupferwitriollaugen besprochen. Der Verfasser beschreibt ein neues, zum Patent angemeldetes, Verfahren, das wegen seiner Einfachheit in der Praxis gute Resultate ergibt. Das Verfahren beruht darauf, dass man diese Laugen einengt, die erhaltenen Eisen-Kupfersulfatkrystalle (oder -Rückstände) im Ofen bei ca. 500° mit Luft oxydiert und mit Wasser, dem man die berechnete Menge H_2SO_4 zugegeben hat, auslaugt und kocht. Schwefelsäure löst das eventuell in der Hitze entstandene CuO und während des Kochen werden die löslichen Eisen-III-sulfate hydrolysiert. Alles Kupfer befindet sich jetzt, als Sulfat in den Laugen und das ganze Eisen befindet sich im unlöslichen Rückstand.

ŹRÓDŁA

prócz podanych w uwagach.

Gmelin: *Handbuch d. anorganischen Chemie* 1909. t. V. Kupfersulfat.

Gmelin-Kraut: *Handbuch d. anorganischen Chemie* 1929—1931 Fe(B), str. 458, 465 i 834.

R. Abbe i F. Auerbach, *Handbuch d. anorganischen Chemie* 1908, t. II. Kupfersulfat.

J. W. Mellor, A. *Compr. treatise on Inorg. Ch.m.* 1923 t. III.

¹⁹⁾ Jedną z fabryk krajowych pozostałości te bądź to zupełnie wadliwie przerabiała, bądź to sprzedawała jako odpadki. Dopiero autor zastosował w tej fabryce racjonalną przeróbkę przez ich wypalanie. Opisano w liście zapieczętowanym, złożonym w dn. 10.XII 36 w Związku Przemysłu Chemicznego.

Fatalne skutki pyłów przemysłowych. Wśród chorób zawodowych pylica wysuwa się w ostatnich latach na pierwszy plan. Powodem tego jest wyśledzenie jej w coraz innych gałęziach pracy jak również to, że wiąże się ona z gruźlicą i rakiem, chorobami, którym medycyna współczesna poświęca wiele uwagi.

Najwięcej schorzeń jest tam, gdzie pył zawiera najwięcej dwutlenku krzemu, przy czym wszystkie prawie obserwowane przypadki wykazują wcześniej czy później rozwój

gruźlicy płuc, rzadziej—głównie w kopalniach—raka oskrzeli. Z ciekawych wyników badań w tym zakresie zanotujemy, że starsi ludzie łatwiej ulegają pylicy, niż młodzi, że występowanie jej w dużej mierze zależne jest od charakteru krwi i że większa jest ilość zapadnięć przy pracy w zamkniętych pomieszczeniach, niż na otwartym powietrzu.

W dziedzinie zapobiegania pylicy dużą rolę odgrywa stosowanie filtrów na nos i masek ochronnych przeciw dymom.

Wpływ temperatury na przebieg efektów cieplnych przy zjawisku samoulepszenia

Influence de la température sur les effets thermiques associés aux phénomènes de vieillissement

H. CAŁUS i R. SMOLUCHOWSKI

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Metalurgiczny

Komunikat 94

Nadeszło 20 grudnia 1937

I. W s t ę p.

Fakt, że temperatura ma zasadniczy wpływ na szybkość i wynik procesu samoulepszenia, jest dobrze znany¹⁾. O ile drobne zmiany temperatury, w której proces samoulepszenia się odbywa, nie mają wpływu na końcowe własności materiału, o tyle duże różnice (rzędu kilkudziesięciu stopni) powodują bardzo daleko idące zmiany własności mechanicznych i fizycznych metalu w końcowej fazie procesu samoulepszenia. Te duże wahania temperatury mogą, zależnie od obszaru zmienności, objawiać się tylko w odmiennej twardości otrzymanego metalu, pozostawiając charakter krystaliczny ten sam, lub też powodować różnice w samym procesie samoulepszenia, prowadząc do przekształceń w siatce krystalicznej. Jak wiadomo dla temperatury powyżej 175° otrzymujemy przy samoulepszeniu duraluminu wyraźne wydzielanie się kryształów $CuAl_2$, natomiast poniżej tej temperatury, a zwłaszcza przy samoulepszeniu w temperaturze pokojowej, wyraźnych wydzielenie się nie obserwuje. Opierając się na poglądach Gayler²⁾ można te fakty ująć w ten sposób, że w pewnym niższym zakresie temperatur (temperatury pokojowe) samoulepszenie metalu polega właściwie tylko na dyfuzji, a w wyższym zakresie temperatur główną rolę gra wydzielanie. Oba te procesy są według Gayler w dużym stopniu niezależne. Większe nawet zmiany temperatur zawarte jednak w jednym zakresie, nie prowadzą do zasadniczo różnych siatek krystalicznych, zmieniając jedynie nieco twardość końcową.

Zagadnieniem interesującym nas w obecnej pracy jest wpływ temperatury na pierwszy z wymienionych procesów, t. j. na samoulepszenie w temperaturze zbliżonej do

pokojoyej, polegające na dyfuzji i na procesach uporządkowywania się atomów w siatce krystalicznej.

Ponieważ twardość nie jest czułym wskaźnikiem zmian zachodzących w strukturze krystalicznej metali, trzeba dla analizy kinetyki procesów samoulepszenia prowadzić badania innych wielkości. W poprzedniej pracy³⁾ wykazano, jak czułą i wartościową metodą analizy zjawisk samoulepszenia jest pomiar przemian cieplnych, towarzyszących temu zjawisku. Metodą tą mierzymy wielkość będącą w bardzo bliskim związku z przegrupowaniami atomów, zachodzących w siatce krystalicznej stopu, osiągając przez to odpowiedni wgląd w przebieg procesu. W zastosowaniu do badań nad wpływem temperatury na kinetykę procesu samoulepszenia w pobliżu temperatury pokojowej ma ta metoda tym większe znaczenie, że procesy w tym obszarze temperatur są specjalnie trudno uchwytnie innymi metodami.

Stosując tę samą aparaturę, która była używana w poprzedniej pracy, można prowadzić pomiar teoretycznie trzema sposobami: 1) utrzymując termostat w stałej temperaturze i mierząc zmiany temperatury bloku względem termostatu (metoda A, wymagająca używania wielkości K); 2) utrzymując termostat w tej samej temperaturze co blok i mierząc przyrost temperatury termostatu, a więc i bloku; 3) utrzymując blok w stałej temperaturze przez odpowiednie zmiany temperatury termostatu.

Dla naszego zagadnienia, badania wpływu temperatury na kinetykę samoulepszenia, niewątpliwie teoretycznie najlepszą jest metoda trzecia, w której blok posiada stałą temperaturę przez cały czas trwania procesu. Niestety, ze względów doświadczalnych, w które tu wchodzić nie będziemy, metody tej jeszcze nie dało się zastosować. Następną

z kolei, pod względem zbliżenia się do ideału procesu izotermicznego, jest metoda pierwsza, w której blok, będąc początkowo nieco chłodniejszym od termostatu, w miarę ogrzewania się przekracza jego temperaturę i następnie, po osiągnięciu maksimum asymptotycznie do niej powraca. Wahania temperatury bloku w przypadku duraluminu są rzędu jednego stopnia, zasadniczo jednak zależą od wymiaru bloku i stosunków geometrycznych (stała K) w danym kalorymetrze.

Skutkiem tego dla procesów, na szybkość których temperatura wywiera duży wpływ, również i przebieg zjawiska nie jest w tej metodzie od aparatury niezależny.

W metodzie drugiej temperatura bloku zmienia się co prawda w trakcie trwania pomiaru o kilka nawet stopni, jednak posiada ta metoda tę ważną zaletę, że żadne właściwości aparatury zasadniczego wpływu na wynik pomiaru nie mają. Przyrost temperatury od chwili początkowej jest wyłącznie zależny od samego przebiegu procesu samoulepszenia. Poza tym jest to metoda, spośród trzech wymienionych, doświadczalnie najwygodniejsza w użyciu i nie wymaga wprowadzania żadnych stałych, od aparatury zależnych.

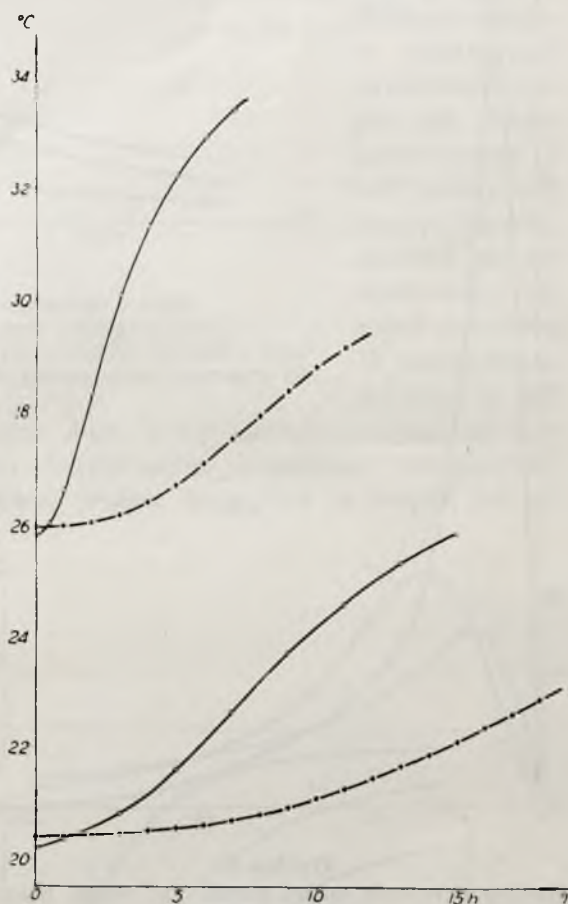
W zastosowaniu do omawianych zagadnień metoda trzecia dałaby nam ciepło całkowite, w czasie procesu wydzielone, i obraz kinetyki prawdziwie izotermicznie przebiegającego samoulepszenia. Metoda druga daje ciepło całkowite i kinetykę przemian, zachodzących wprawdzie nie izotermicznie, ale za to w warunkach tylko od samego procesu zależnych. Wreszcie metoda pierwsza daje ciepło całkowite i względny obraz czasowy przebiegu procesu w przypadku, gdy stała K jest dla wszystkich pomiarów ta sama. W pracy niniejszej stosowano metodę pierwszą i drugą, przy czym większość pomiarów wykonano metodą drugą, ze względu na jej wyżej omówione zalety.

Wszystkie te rozważania są istotne dla tych procesów termicznych, których szybkość rozwoju jest tak silnie od temperatury zależna, jak w zjawisku samoulepszenia. Dla innych przemian, w których temperatura nie gra tak ważnej roli, a do tego wzrost temperatury bloku jest mały, wszyst-

kie wymienione metody są teoretycznie jednakowo poprawne.

II. Wyniki.

W celu zbadania wpływu temperatury na kinetykę procesu samoulepszenia duraluminu wykonano pomiary emisji ciepła zarówno metodą adiabatyczną, jak i metodą, opartą na analizie krzywych ogrzewania się badanego bloku (metoda A). Przeprowadzono dwie serie pomiarów dla jednej i tej samej próby. Pierwsza seria dotyczyła bloku hartowanego z 510° , druga—bloku hartowanego z 450° . Pomiary zaczynano w temperaturze 20° i w 26° . Na rycinie 1 podane są



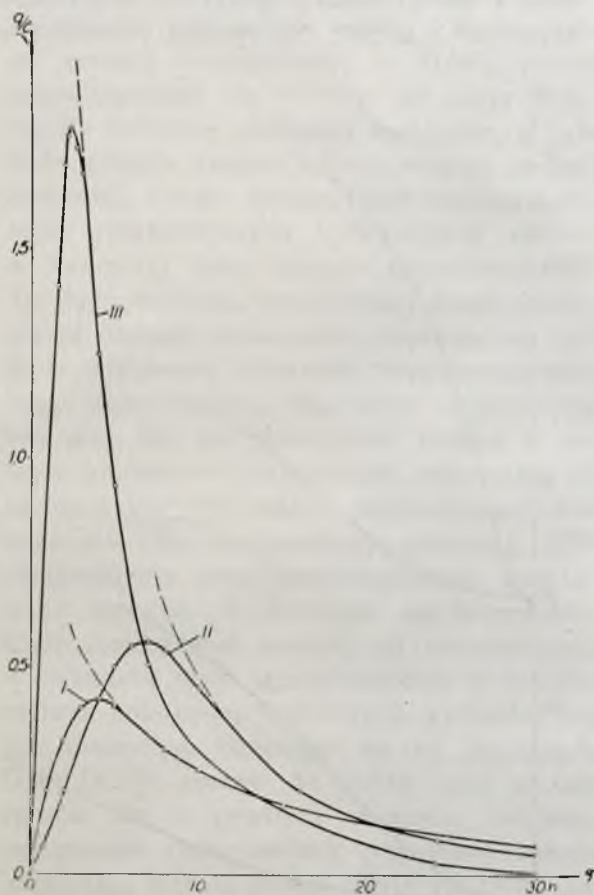
Rycina 1

Krzywe przebiegu temperatur przy zastosowaniu metody adiabatycznej. Dla bloku hartowanego z 510° (krzywe ciągłe) i z 450° (krzywe przerywane).

wykresy przebiegu temperatury przy zastosowaniu metody adiabatycznej dla bloku hartowanego z 510° (krzywe ciągłe), którego samoulepszenie zaczynało się w temperaturach: 20° (krzywa dolna) i w 26° (krzywa górna).

Ponieważ przy pomiarze adiabatycznym nie ma wymiany ciepłej z otoczeniem, więc temperatura bloku, będącego źródłem ciepła, stale rośnie. Na podstawie ryciny 1 stwierdzamy bardzo dużą różnicę w szybkości wzrostu temperatury w obu przypadkach. Blok w temperaturze wyższej emituje ciepło o wiele szybciej.

Jeśli teraz przy pomocy wzoru (2) względnie (1) z pracy poprzedniej³⁾ wyliczymy natężenie emisji ciepła q/c w danej chwili otrzymamy wówczas wykresy podane na rycinie 2.



Rycina 2

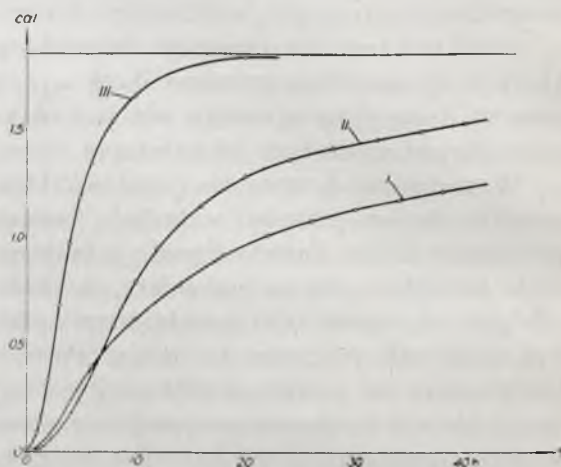
Przebieg natężenia emisji ciepła dla bloku hartowanego z 510°.

- I — krzywa otrzymana metodą „A”. Początkowa temperatura pomiaru 22°.
- II — krzywa otrzymana metodą adiabatyczną. Początkowa temperatura pomiaru 20,2°.
- III — krzywa otrzymana metodą adiabatyczną. Początkowa temperatura pomiaru 26°.

Jak widzimy, szybkość emisji ciepła w wyższej temperaturze jest początkowo o wiele większa, osiąga swe maksimum wcześniej, ale też spadek jej jest o wiele szbszy, niż dla

procesu zapoczątkowanego w temperaturze niższej.

Analogicznie jak w wyżej wymienionej pracy, wyznaczając dla poszczególnych krzywych stałe a i b do wzoru (3), które są podane w załączonej tabelicy 1, możemy na podstawie wzoru (4) oraz częściowo na drodze graficznej obliczyć przebieg ilości wyemitowanego ciepła dla każdego przypadku. Otrzymujemy wówczas odpowiednie krzywe przedstawione na rys. 3.

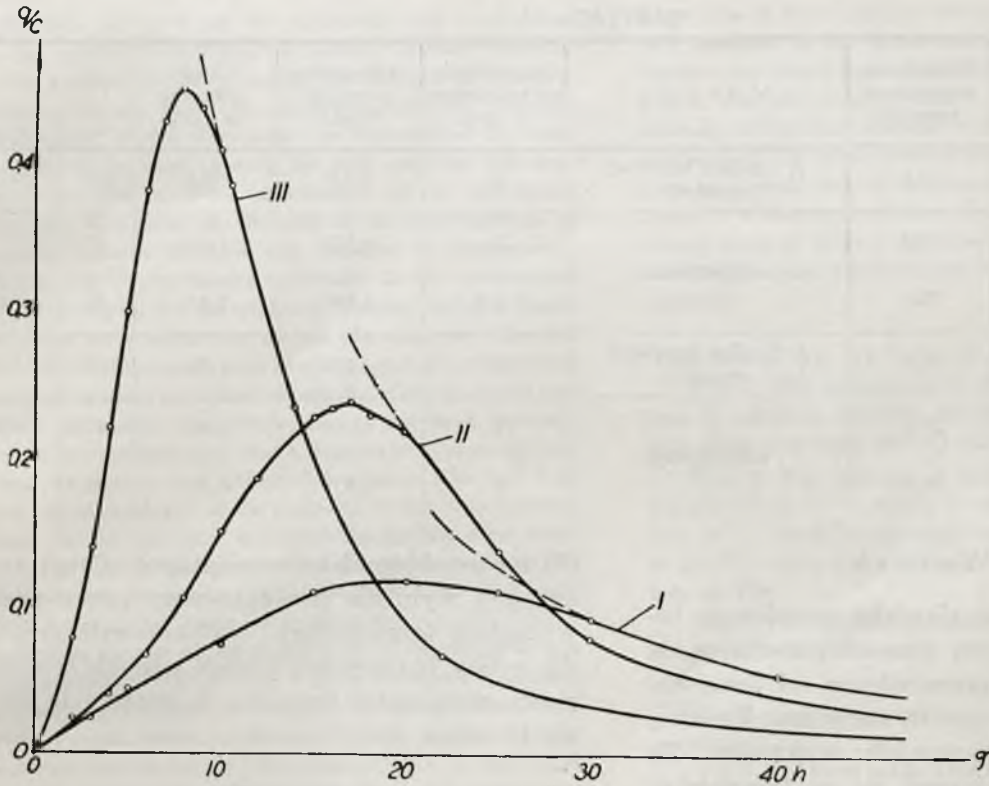


Rycina 3

Ilość ciepła wyemitowanego jako funkcja czasu dla bloku hartowanego z 510°.

Przejawia się w nich ten sam wpływ temperatury, przy czym krzywe te zmierzają asymptotycznie do tej samej całkowitej ilości ciepła, którą obliczamy również ze wzoru (4) i która wynosi około 1,70 cal względnie 1,85 cal na gram. Należy tu uważać, że pomiar metodą adiabatyczną w wyższej temperaturze (26°) odznaczał się tak wielką szybkością emisji ciepła, a zatem i wzrostem temperatury bloku (do 1,8° na godzinę), że odchylenia temperatury termostatu od temperatury bloku przekraczały zasadniczą normę wynoszącą około $\pm 0,002^\circ$, z tego względu na całkowite ciepło przyjmujemy $1,70 \pm 0,05$ cal/g.

Jak już wyżej wspomniano podobne pomiary wykonano dla tegoż samego bloku duraluminiowego, zahartowanego z 450°. Odpowiedni przebieg temperatury bloku przy stosowaniu metody adiabatycznej podaje rycina 1 (krzywe przerywane). Krzywa dolna dotyczy pomiaru, który zapoczątkowano w temperaturze 20°; krzywa górna — pomia-



Rycina 4

Przebieg natężenia emisji ciepła dla bloku hartowanego z 450°.

I—krzywa otrzymana metodą „A”. Początkowa temperatura pomiaru 20,5°,
 II—krzywa otrzymana metodą adiabatyczną. Początkowa temperatura pomiaru 20,4°.
 III—krzywa otrzymana metodą adiabatyczną. Początkowa temperatura pomiaru 26°.

ru zapoczątkowanego w 26°. Przebieg natężenia emisji ciepła wyliczony ze wzoru (2) dla metody adiabatycznej, względnie (1) dla metody A, z krzywych, mających przebieg analogiczny do krzywych na rycinie 1 pracy poprzedniej, podaje rycina 4.

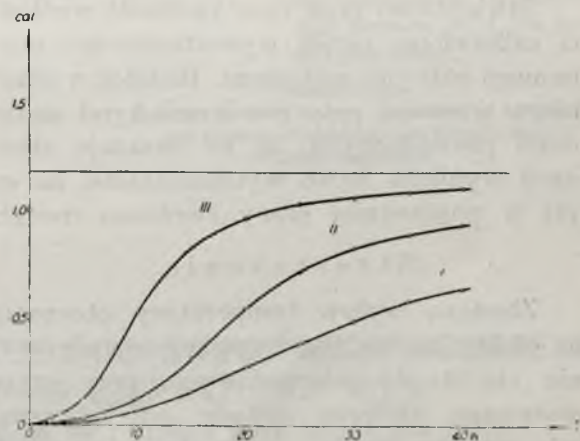
Na rysunku zaznaczono również krzywe zaniku zjawiska odpowiadające wzorowi (3) dla stałych a i b , których wartości podane są w tabelcy. Podobnie jak poprzednio obliczono na drodze graficznej i przy pomocy wzoru (4) przebieg wyemitowanego ciepła, które przedstawiono na rycinie 5.

Krzywe te odpowiadają krzywym z rycin 4. Widzimy, że otrzymane wykresy potwierdzają fakty zaobserwowane w poprzednich pomiarach. W wyższej temperaturze otoczenia ciepło wyładowuje się gwałtowniej, maksimum natężenia emisji ciepła zostaje osiągnięte wcześniej i jest większe, natomiast spadek jest szybszy. Na ogólną ilość wydzielonego ciepła znaleziono przy pomocy metody adiabatycznej wartość równą w obu wypadkach $1,20 \pm 0,05 \text{ cal/g}$. Na-

tomiast ciepło wyliczone przy pomocy metody A wynosi $1,16 \pm 0,05 \text{ cal/g}$. Wartości te odpowiadają sobie w zupełności.

W załączonej tabelcy zestawiono szereg ciekawszych wielkości, otrzymanych z powyższych pomiarów. Większe różnice w wartościach na całkowite ciepło dla bloku hartowanego z 510° należy tłumaczyć zmniejszeniem się dokładności samych pomiarów. W szczególności dotyczy to po-

miaru 3-go, który charakteryzował się bardzo energicznym wzrostem temperatury bloku, wobec czego, jak to zresztą już po-



Rycina 5

Ilość ciepła wyemitowanego jako funkcja czasu dla bloku hartowanego z 450°.

przednio podkreślono, trudno było o uzyskanie równomiernego przebiegu adiabatycznego.

TABLICA 1.

Lp.	Temperatura hartow.	Początkowa temperatura pomiaru	M e t o d a	Czas osiągnięcia maksimum w godz.	Maksymalny przyrost %/godz.	Ciepło całkowite w cal/g	S t a ł e	
							a	b
1	510	22,0	A (analiza krzywych ogrzew.)	4	0,425	1,63	100	10
2	510	20,2	adiabaty czna	7	0,570	1,70	38,8	-2
3	510	26,0		2,5	1,800	1,85	16	-0,6
4	450	20,5	A (analiza krzywych ogrzew.)	20	0,116	1,16	119	5,5
5	450	20,4	adiabaty czna	17	0,240	1,20	47,4	-5,5
6	450	26,0		8	0,457	1,20	26,2	-2

III. W n i o s k i:

Stwierdzono, że zjawiska termiczne, towarzyszące procesom samoulepszenia są bardzo dużym stopniu zależne od temperatury, w której procesy te zachodzą. Zmiany, widoczne z przytoczonych wykresów dla bloku samoulepszonego się w temperaturach różniących się zaledwie o 6°, są bardzo poważne. Cały proces jest wybitnie przyspieszony przez podniesienie temperatury i wyczerpuje się o wiele szybciej, co wskazuje na słuszność poglądów, według których zasadniczym procesem grającym tutaj rolę jest dyfuzja. Charakterystyczne są zwłaszcza ryciny 2 i 4.

Stwierdzono poza tym zgodność wielkości całkowitego ciepła wyemitowanego, mierzonego różnymi metodami. Różnice w przebiegu procesów przy pomiarach tymi metodami prowadzonych, są na zasadzie obecnych wyników łatwo wytłumaczalne, na co już w poprzedniej pracy zwrócono uwagę.

S t r e s z c z e n i e.

Zbadano wpływ temperatury otoczenia na efekty cieplne, towarzyszące samoulepszeniu się stopów aluminiowych, przy czym stosowano zarówno metodę adiabaty czną, jak metodę opartą na analizie krzywych ogrzewania się bloku. Przeprowadzono dwie serie pomiarów. Pierwsza—dla bloku hartowanego z 510°, druga—dla tego samego bloku, ale hartowanego z 450°. Pomiarzy zaczęto mniej więcej od temperatury 20° i od 26°. Stwierdzono duży wpływ stosunkowo niewielkiej różnicy temperatury (ok.

6°) na przebieg efektów cieplnych. Cały proces jest wybitnie przyspieszony przez podwyższenie temperatury. Na całkowite ciepło dla próby hartowanej z tych samych temperatur otrzymano wartości w granicach błędu te same.

L I T E R A T U R A.

1. M. L. V. Gayler, G. D. Preston — J. Inst. Metals, **41**, 191 (1929).
K. L. Meissner — Metallwirtschaft, **9**, 661 (1930).
M. L. V. Gayler, G. D. Preston — J. Inst. Metals, **48**, 197 (1932).
J. Hengstenberg, G. Wassermann — Z. Metallkunde, **23**, 114 (1931).
E. Schmid, G. Wassermann — Metallwirtschaft, **9**, 421 (1930).
W. Stenzel, J. Weerts — Metallwirtschaft **12**, 353, 369 (1933).
2. M. L. V. Gayler — J. Inst. Metals, **60** (1937).
3. J. Czochrański, R. Smoluchowski, H. Całus — Przemysł Chem. **21**, 253 i Wiadomości Inst. Metal. **4**, 45 (1937).

S U M M A R Y.

Influence of Temperature on the Thermal Effects Associated with the Ageing Processes.

The investigations of the thermal effects accompanying the age-hardening have been extended to investigation of the influence of the temperature at which the ageing takes place upon the heat emission. The range of temperatures was chosen so as to remain in the region where the effects observed are due, as it is supposed, to diffusion of atoms in the crystal lattice, rather than to actual precipitation. There are three possible methods of measurement with the apparatus used (which was essentially the same as in the former investigation³). The best method for our purpose would be based on keeping the block at constant temperature by adjusting suitably the temperature of the thermostat. However, this method which would give an

isothermic process is not yet sufficiently well worked out to be applied in this case. In another method (formerly called method A) one observes the changes of the temperature of the block in comparison with the constant temperature of the thermostat. In this method the temperature of the block depends not only upon the heat emission but also upon the construction of the calorimeter (constant K). Thus, the intensity of the heat emission in a given moment which is very sensitive to temperature, in this case is considerably influenced by the construction of the apparatus. For the total heat, however, which is finally obtained these influences do not play any role. The last and the most frequently used adiabatic method is the method based on keeping equal the temperature of the block and that of the thermostat. The temperature of the block, however, in this case changes also, but it depends only upon the heat effect, evolved in the investigated process. The total heat and the dependence of the intensity of the heat emission upon the time are here determined by the heat effect itself.

The heat emission was investigated by the both last methods for duralumin blocks quenched from 450°C and 510°C, the ageing beginning at about 20°C, or 26°C. Fig. 1 represents the rise of the temperature of the blocks in case of the adiabatic method. Fig. 2 gives the diagram of intensity of the heat emission as calculated by means of formula (2) and (1) of our former publication for both methods of measurement for blocks quenched from 510°C. In this figure a very pronounced influence of the small temperature difference of about 6° upon the intensity of the emission can be noticed. After having obtained in the usual way the approximating curves corresponding to the formula (3) one can draw the diagram of the heat emitted as a function of time. This is shown in the figure 3, the total heat being about 1.85 cal per gram.

Similar measurements have been carried out for blocks quenched from 450°, the corresponding curves being given in fig. 1 (dotted lines), 4 and 5. For the total heat one obtains the value 1.20 ± 0.05 cal per gram. The fact that the total heat measured by different methods and for ageing at different temperatures depends only upon the temperature of the quenching, the differences for the various methods lying within the limits of the experimental error should be emphasised. In the table the different numerical values obtained in our measurements are given. Slightly too

large value (1.85) in the case 3 is due to unusually intensive heat emission of the block which made the discrepancies between the temperatures of the block and of the thermostat greater than the usual $\pm 0.002^\circ$. As it may be observed the intensity of the heat emission is greatly influenced by the temperature, the whole process being markedly accelerated even by a small raise of temperature. Then decline of the emission is also much quicker. The general aspect of these effects seems to support the conception according to which the diffusion plays the main role in the ageing at room temperature.

Explanation of the figures and table.

Fig. 1. The temperature of the block as a function of time in adiabatic method; block quenched from 510°C (full lines) and from 450° C (dotted lines).

Fig. 2. The intensity of heat emission of the block quenched from 510°C, Curve I—method A, initial temperature 22°C. Curve II—adiabatic method, initial temperature 20.2°C. Curve III—adiabatic method, initial temperature 26.0°C.

Fig. 3. Heat emitted as a function of time for the block quenched from 510°C.

Fig. 4. The same as figure 2, but for quenching from 450°C and initial temperatures: 20.5°C; 20.4°C and 26.0°C. respectively.

Fig. 5. The same as fig. 3 but for quenching from 450°C.

Table: Second column—temperature of quenching.

Third	„	—initial temperature.
Forth	„	—method of measurement.
Fifth	„	—time (τ_m) corresponding to the maximum of the intensity of the heat emission.
Sixth	„	—maximal increase of temperature per hour.
Seventh	„	—total heat in calories per gram.
Eighth	„	—two constants of the empirical formula (3) of the former publication.

Warszawa 1937.

Chemical Research Institute, Department of Metallurgy and Institute of Metallurgy and Metallography, Warsaw Polytechnic.

Prof. Dr Tadeusz Urbański.

ZAGADNIENIE PALIWA CIEKŁEGO NA TLE II-GO ŚWIATOWEGO KONGRESU NAFTOWEGO W PARYŻU (14—19 CZERWCA 1937 R.)¹⁾

Les combustibles liquides. II. Congrès International du Pétrole à Paris 14—19 juin 1937.

Nadeszło 24 Stycznia 1938

W końcu czerwca 1937 r. odbył się w Paryżu II. Światowy Kongres Naftowy, w którym miałem możność wziąć udział w związku z referowaniem swej pracy *O nitrowaniu*

węglowodorów parafinowych dwutlenkiem azotu, wykonanej wspólnie z inż. Słoniem.

Zjazd był wyjątkowo liczny: brało w nim udział blisko 1500 uczestników, którzy zgłosili ok. 400 referatów²⁾.

¹⁾ Odczyt wygłoszony na posiedzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Towarzystwa Wojskowo-Technicznego dnia 16 grudnia 1937.

²⁾ Sprawozdanie ogólne z Kongresu podał Prof. Dr S. Piłat: *Przegląd chem.* 1.313 (1937).

Polska była reprezentowana bardzo okazale. Na czele delegacji stał prof. Dr P i l a t jako jej przewodniczący. Delegacja polska była wyróżniona przez powołanie prof. P i l a t a na jednego z 12 wiceprzewodniczących Kongresu. Nie potrzebuję dodawać że do objęcia godności wiceprzewodniczących powołano wyłącznie najwybitniejszych naftarzy.

Na Kongresie szeroko były reprezentowane działy, omawiające zagadnienia paliwa ciekłego, a więc prace w dziedzinie spalania się i wybuchów mieszanek gazowych, również zagadnienia chemiczno-technologiczne otrzymywania paliwa ciekłego.

Obydwie te dziedziny: technologiczna—przyrządzania paliwa i fizyko-chemiczna—zastosowania, tworzą pewną całość olbrzymiego już obecnie zagadnienia: paliwa ciekłego, tym bardziej ważnego, że na nim opiera się cała wszechwładna dziś motoryzacja.

Oczywiście tak wielkie zagadnienie nie mogło być całkowicie wyczerpane w referatach jednego Kongresu. Nie mniej referaty te tworzyły pewną całość, którą będę usiłował tu przedstawić.

Statystyka.

Wielką liczbę referatów poświęcono stronie ekonomicznej zagadnienia i statystyce. Zagadnienia te były rozpatrywane przede wszystkim pod kątem widzenia obawy wyczerpywania się światowych złóż naftowych i obliczeń ilości ropy, jaka będzie potrzebna w niedalekiej przyszłości.

Bardzo ciekawą statystykę, opracowaną przez Ligę Narodów przytoczył F. R y u s s e n. W sprawozdaniach Ligi Narodów w r. 1931 ropa naftowa była umieszczona razem z paliwem. Poświęcono jej zaledwie kilkanaście wierszy. W r. 1933 ropie naftowej poświęcono specjalny rozdział który szczególnie powiększył się w r. 1934 przy czym odnotowano zwiększenie zastosowania statków motorowych, a w r. 1935 wprowadzenie w życie produkcji węglowodorów naftowych z węgla kamiennego. W r. 1936 odnotowano olbrzymi wzrost liczby pojazdów mechanicznych, szczególnie samochodów turystycznych (np. we Francji z 885 000 w r. 1929 liczba ta wzrosła do 1 713 000 w r. 1935).

Wydatne zwiększenie produkcji naftowej w czasie od 1920 do 1929 r. (o 100%) tłumaczy się częściowo odkryciem nowych kopalni i nowych sposobów przerobu (kraking zwiększył o 50% ilość wydobywanej benzyny).

Produkcja i zużycie światowe (w milionach beczek) materiałów pędnych, smarów i t. p. wynosi:

	produkcja	zużycie	nadwyżka produkcji
1931	1 432	1 417	15
1935	1 691	1 593	98
	(225 543 000 ton)		

O' R o u r k e (U. S. A.) zadaje sobie pytanie, czy zapasów ropy wystarczy na długo do pokrycia coraz wzrastającego zapotrzebowania na benzynę.

Według obliczeń American Petroleum Institute za 25 lat Stany Zjednoczone będą potrzebowały powyżej miliarda beczek ropy naftowej rocznie.

Oto dane statystyczne:

	silników	produkcja ropy
1900	8 000	63 000 000 beczek
1920	9 000 000	443 000 000 „
1925	20 000 000	763 000 000 „
1930	26 500 000	898 000 000 „

Według obliczeń:

1940	29 200 000	1 099 000 000 „
1950	33 900 000	1 110 000 000 „
1960	37 100 000	1 070 000 000 „

Stany Zjednoczone utrzymują w rezerwie w składach 545 000 000 beczek, czyli ilość potrzebną obecnie na 6 miesięcy.

Autor uważa, że zapotrzebowanie to można będzie pokryć przez zastosowanie najlepszych sposobów przerobu ropy (np. kraking i uwodornienie), przez wydobywanie gazoliny z gazu ziemnego oraz rozmaite udoskonalone metody wydobywania ropy.

Poszukiwania geologiczne.

Intensywne poszukiwania nowych źródeł ropy naftowej prowadzą nie tylko kraje, które już posiadają ropę naftową, jak Stany Zjednoczone, różne kraje Ameryki Południowej, Kanada, Indie Holenderskie, Polska i inne, lecz również kraje w których ropy jeszcze nie znaleziono.

Godne zanotowania są prace wykonywane w Niemczech. Według referatu prof. A. Bentza z Berlina, rząd niemiecki od r. 1934 popiera prace poszukiwawcze udzielając kredytu, który podlega zwrotowi, w razie możliwości eksploatacji szybu.

Przez trzy lata (1934—1937) wywiercono ogółem 200 szybów (ogólna głębokość 166 000 m). Znaleziono tą drogą 9 nowych terenów naftowych, a mianowicie: 5—w Hannoverze-Brunświku, 1—w Schlezwig-Holsztynie a 3—w dolinie Renu.

Podobnie rozszerza się wydobywanie ropy naftowej w Austrii.

Francja poszukuje ropy naftowej w okolicach Pirenejów oraz w Wogezach, w których istnieją źródła gazu ziemnego.

Poza tym francuzi prowadzą badania geologiczne w Kolonjach: Maroku, Tunisie (w Tunisie znaleziono w r. 1936 obfite źródło mokrego gazu ziemnego) i Afryce Podzwrotnikowej, w której ostatnio znaleziono złoża naftowe.

Poszukiwania ropy naftowej prowadzone są również w Anglii i Australii.

Nowoczesne metody otrzymywania benzyny z ropy.

Niezależnie od poszukiwań geologów, chemicy kierują swe wysiłki przede wszystkim ku racjonalizacji metod przerobu ropy naftowej. Rozpoczną tu od powołania się na dane, które przytoczył wybitny chemik rosyjski prof. I p a t i e w, pracujący obecnie w Stanach Zjednoczonych Am. Półn. w Universal Oil Products Co.

Stany Zjednoczone szeroko stosują metody krakingowe, których celem jest otrzymywanie benzyny z produktów ciężkich. Wprowadzenie w życie metod krakingowych było koniecznością, wobec olbrzymiego i wciąż wzrastającego zapotrzebowania na benzynę. W chwili obecnej 50% całej benzyny, wytwarzanej w Stanach Zjednoczonych wytwarza się właśnie metodą krakingową, przy czym jakość tej benzyny jest wysoka—własności przeciwstukowe są lepsze, niż zwykłej benzyny destylacyjnej.

Przy stosowaniu krakingu wytwarza się zarazem poważną ilość gazów, które zawierają znaczne ilości (przeciętnie 16%) olefin. Stany Zjednoczone produkują rocznie 300 000 000 000 stóp sześciennych gazu, zawierającego

50 000 000 000 stóp sześciennych olefin. Powstało zagrożenie wykorzystania gazu z krakingu, a nadewszystko olefin do przeróbki na benzynę.

Jak wiadomo olefiny podlegają łatwo reakcjom, szczególnie polimeryzacji. Stany Zjednoczone stosują tę właśnie metodę przerobu olefin. Otrzymują jednak drogą polimeryzacji termicznej mieszaninę: naftenów, węglowodorów aromatycznych i parafinowych i wysokocząsteczkowych olefin. Mieszanka ta ma skład zmienny.

Badania Ipatiewa polegają na opracowaniu kontaktowych metod przerobu olefin. Zastosowanie kontaktów, dobranych w sposób odpowiedni, umożliwia przerób olefin w dowolnie obranym kierunku.

Następujący opis Ipatiewa pozwoli zorientować się w przewadze metod kontaktowych.

Węglowodory mogą podlegać następującym reakcjom: izomeryzacja, cyklizacja, polimeryzacja, depolimeryzacja uwodornienie.

Reakcji tych można dokonywać sposobami albo termicznymi, albo też kontaktowymi. Zależnie od rodzaju kontaktu możemy kierować reakcję w dowolny sposób. Naprzykład:

a) Alkohol etylowy w 500° podlega pirolizie na H_2 , CO , aldehydy, CH_4 , itp.

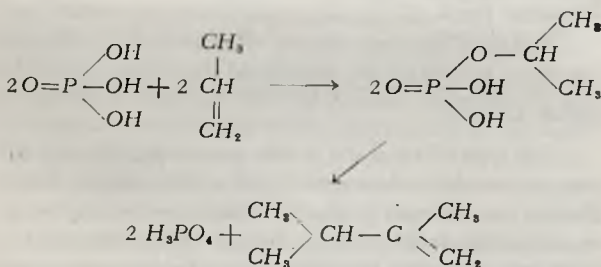
b) W obecności pewnych metali lub ich tlenków możemy dokonać selekcji tych reakcji, prowadząc ich bieg w dowolnym kierunku.

Tak więc pewne metale (Zn , Fe , $Cu+Zn$) dają aldehydy, tlenek glinu—etylen, glin—dwuolefiny.

Olefiny pochodzące z krakingu można spolimeryzować pod ciśnieniem w wysokiej temperaturze. Metodę tę stosuje się właśnie w Stanach Zjednoczonych. Daje ona produkt (benzynę) stanowiącą mieszaninę różnych substancji.

Obecność kwasu fosforowego jako katalizatora, w 200—230° przy 10—15 atm wywołuje natomiast powstawanie benzyny o bardzo wysokiej liczbie oktanowej (ok. 100). Składa się ona przeważnie z wysokocząsteczkowych olefin. Propen daje tu np. dwu-, trój- i cztero-propen.

Oto schemat reakcji według Ipatiewa:



Podobne reakcje można wykonywać łącząc albo dwie jednakowe cząsteczki węglowodorów, albo dwie rozmaite cząsteczki.

Tą drogą możnaby było przerobić olefiny z gazów krakingowych U. S. A. rocznie na 1 000 000 000 galonów wysokooktanowej benzyny, o liczbie oktanowej 81.

Ilość ta jest bardzo duża jeżeli weźmiemy pod uwagę, że całkowita produkcja benzyny z destylacji i krakingu wynosiła w r. 1936 w U. S. A. 20 000 000 000 galonów o liczbie oktanowej 65.

Pozostałe gazy niespolimeryzowane—przeważnie parafiny—można następnie poddać kontaktowemu odwodornieniu i otrzymać tą drogą olefiny, które dalej nadają się do nopolimeryzacji.

Katalityczne metody nie ograniczają się jednak do otrzymywania benzyny: polimeryzacja może posunąć się dalej i może prowadzić do olejów smarowych o dużej lepkości.

Paliwo syntetyczne.

Poszukiwania nowych źródeł ropy i zastosowanie udoskonalonych metod jej przerobu—metod wybitnie chemicznych—nie może oczywiście wyczerpać całkowicie zagrożenia przeciwdziałania brakom ropy. W latach ostatnich wyłoniło się wielkie zagrożenie wytwarzania paliwa syntetycznego z węgla kamiennego i brunatnego. Zagadnieniu temu, jako jednemu z najciekawszych problemów poświęcono jedno posiedzenie specjalne.

Posiedzenie zagań ogólnym referatem *O syntetycznych materiałach pędnych i olejach* Dr. M. Pier, Szef Oddziału Badawczego Wysokich Ciśnień I. G. Farbenindustrie w Ludwigshafen.

Metody katalitycznego uwodornienia pod ciśnieniem stosują w wielkiej skali Niemcy i Anglia do węgla brunatnego i kamiennego, Stany Zjednoczone zaś do olejów. W budowie są fabryki we Włoszech.

Metoda syntezy benzyny według Fischera i Tropicha stosowana jest w Niemczech; w budowie jest odpowiednia instalacja we Francji.

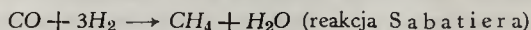
Z pośród węglowodorów naftowych są znane: benzyna, olej gazowy i nafta, oleje smarne, parafina, oleje do spalania. Zawartość wodoru jest rozmaita. Dla wartościowych produktów leży w granicach 14—18 g H na 100 g węglowodoru.

Zazwyczaj olej gazowy i oleje smarne są tym bardziej wartościowe im większa jest w nich zawartość wodoru. Wobec tego benzyna tym mniej wymaga rafinowania, im więcej zawiera wodoru. Jednak własności pędne są od zawartości wodoru zależne w ten sposób, że są tym lepsze im wyższa jest zawartość węglowodorów ubogich w wodor, więc np. aromatycznych, naftenów i olefin. W produktach parafinowych polepszenie tych własności zachodzi w miarę rozgałęzienia łańcuchów.

Paliwu ciekłemu stawiane są co raz większe wymagania. Gdy więc dawniej wymagano od benzyny samochodowej liczby oktanowej ok. 60, to obecnie wymaga się liczby wyższej. Podobne wymagania stawia się paliwu lotniczemu.

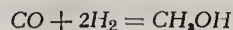
Oleje maszynowe, odpowiadające wysokim wymaganiom wydobywa się również z węglowodorów bogatych w wodor. Można je otrzymać bezpośrednio z węgla a szczególnie węgla brunatnego lub jego smoły, drogą katalitycznego uwodornienia.

Pierwsze prace technologiczne nad uwodornieniem CO na metan pod ciśnieniem:



wykonano już przed wojną.

Od r. 1923 wykonano na skalę techniczną syntezę metanolu w sposób podobny:



W tym samym czasie Franz Fischer opracował w Mühlheim metodę otrzymywania pod ciśnieniem syntetycznego oleju.

A) W 1925 r. Fischer i Tropisch opracowali metodę otrzymywania z gazu wodnego ciekłych węglowodorów pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności kontaktu.

Reakcja odbywa się w 200°. Gazy oczyszcza się od substancji zatrujących kontakt—przede wszystkim od

siarki. Substancję wyjściową, np. koks, utlenia się naprzód parą wodną na CO. Otrzymany gaz wodny zawiera CO i H₂ w stosunku 1 : 2. Reakcja tworzenia się węglowodoru zachodzi z wydzielaniem ciepła. Część ciepła reakcji zużywa się na wytworzenie pary wodnej.

Otrzymuje się produkty o charakterze parafinowo-olefinowym z przewagą łańcuchów prostych (normalnych), odznaczające się wysokim stopniem czystości. Ciekła część produktów składa się z benzyny. Olej gazowy syntetyczny zawiera parafinę.

Cechą metody Fischera—Tropscha jest to, że wychodząc z różnych surowców węglowych otrzymujemy jeden i ten sam produkt przejściowy—gaz wodny—z którego wytwarza się jeden i ten sam produkt ostateczny (przy zachowaniu jednakowych warunków pracy).

B) Opierając się na badaniach Bergiusa z r. 1913, w których wykazał on możliwość przyłączenia wodoru pod ciśnieniem przez węgiel, I. G. Farbenindustrie zaczęła z początkiem r. 1925 stosowanie tej metody przy użyciu kontaktu odpornego na zatrucie.

Katalityczne uwodornienie pod ciśnieniem pozwala na otrzymanie wszelkich produktów węglowodorowych przy małym zużyciu surowca: węgla kamiennego, brunatnego lub asfaltu.

Stosowanie nadmiaru wodoru zapobiega powstawaniu węglowodorów ubogich w wodór.

Celowe jest przejście węgla lub oleju ciężkiego w benzynę w dwóch etapach. W stadium I. przerabia się nieczyste surowce w ten sposób, że otrzymuje się olej średni z pomocą katalizatora ciekłego; olej średni w etapie II. przerabia się następnie ze stałym kontaktem w gotowy produkt (benzynę). To stadium II. wyróżnia się wielką wydajnością i wysokim działaniem rafinacyjnym, dzięki dużemu stężeniu kontaktu.

Silnie działający kontakt daje benzynę o dobrej liczbie oktanowej.

W chwili obecnej opracowuje się metodę stosowania stałego kontaktu w stadium I. reakcji.

Katalityczne uwodornienie pod ciśnieniem można również zastosować do udoskonalenia benzyny otrzymywanej np. przy metodach krawingowych. Tak więc ostatnio udało się przez krawing oleju gazowego w obecności kontaktu otrzymać benzynę o wysokiej liczbie oktanowej z lepszą niż przy zwykłych krawingowych metodach wydajnością.

Ten sam autor—Dr. M. Pier—podał referat *O kontakcie do uwodornienia ciśnieniowego*.

Masa kontaktowa w kawałkach jest znacznie skuteczniejsza niż silnie rozdrobiona (stosowana dawniej). Kontakt pracuje w temperaturze 400—500° i ciśnieniu 200 atm.

Oto kilka przykładów, w których podają własności paliwa ciekłego, otrzymywanego z różnych surowców i w rozmaitych warunkach.

Benzyna ze smoły koksowniczej.

	Przed uwodornieniem	Po I stadium uwodornienia	Po II stad. uwodornienia
Ciężar właściwy	1,045	0,980	0,855
Temp. wrzenia	200-325	195-325	185-295
Zawartość fenoli %	8	5	0,1
„ siarki %	0,5	0,2	0,05
Liczba anilinowa	-30	-15	40

Benzyna z węgla kamiennego

przy użyciu różnych kontaktów w rozmaitej temperaturze

	I kontakt silnie uwodarniający	II mieszanina kilku kontaktów	III
Ciężar właściwy	0,731	0,745	0,808
Skład: zawartość			
% parafin	50	37	11
% naftenów	45	52	39
% węglowodorów aromat.	4	10	48
% olefin	1	1	2
Liczba oktanowa	68	76	85

Widoczna jest tu możliwość prowadzenia reakcji przez odpowiedni dobór kontaktów, w dowolnym kierunku, a więc ku tworzeniu głównie węglowodorów parafinowych, czy naftenowych, czy też aromatycznych.

Wpływ ciśnienia na rodzaj otrzymywanego paliwa podaje następująca tablica:

Ciśnienie:	250 atm.		600 atm.
	ślabo uwodarniający	silnie uwodarniający	
Kontakt:			
Ciężar właściwy	0,888	0,856	0,829
Temp. wrzenia	190-305	196-300	196-215
Zawartość fenoli %	0,2	0,1	ślady
„ siarki %	0,03	0,02	0,01
Liczba anilinowa	25	47	65

Uwodornienie smoły pierwotnej z węgla brunatnego:

	Przed uwodornieniem	Po uwodornieniu
Ciężar właściwy	0,918	0,828
Temp. wrzenia:		
destyluje % do 200°	0	11,2
„ % „ 350°	51,2	63,1
pozostaje % ponad 350°	47,8	35,6
Zawartość fenoli %	7	0,2
Liczba anilinowa	8	56

Na temat uwodornienia znajdujemy też szereg referatów innych autorów.

Tak więc King i Cawley przedstawiają wyniki prac nad uwodornieniem smoły i olejów, wykonanych w angielskiej *Fuel Research Station*. Uwodornienie smoły odbywa się również w dwóch stadiach. Kontakt składa się z tlenku molibdenu (w postaci ziarnistej). Jest on bardziej czynny niż kontakt z Al₂O₃. Autor opisuje aparaturę półfabryczną do przeróbki 900—1800 kg smoły lub oleju na godzinę.

O uwodornieniu pozostałości z krawingu i otrzymywaniu tą drogą benzyny lotniczej referował J. C. Vlughter z Amsterdamu. Autor przedstawia wyniki uzyskane w Laboratorium firmy *Royal Dutch Shell* na aparaturze półfabrycznej. Uwodornienia pozostałości z ropy dokonywuje się pod ciśnieniem w dwu etapach. W pierwszym etapie otrzymuje się olej gazowy, a prócz tego niewielkie ilości gazu i pozostałości jako produkt uboczny. Uwodornienie odbywa się tu w fazie ciekłej w obecności kontaktu silnie rozproszanego, domieszanego w ilości ok. 0,02%. Ciśnienie wynosi 270 kg, temperatura 470—475°. W projekcie są doświadczenia nad kontaktem w większych kawałkach. Utworzony olej

gazowy podlega następnie uwodornieniu drogą przepuszczania go w fazie gazowej nad kontaktem (etap II). Tutaj reakcja przebiega w ok. 400° przy 200 kg ciśnienia.

Uzyskano następujące wyniki praktyczne: z pozostałości krakingowej ropy z Iraku otrzymano 80% wag. (100% obj.) benzyny o liczbie oktanowej 66—69, albo 75% wag. (104% obj.) benzyny lotniczej (l. okt. 70). Po dodaniu czteroetylku Pb l. okt. wynosiła 85. Autorzy podają schematy urządzeń do uwodorniania.

Podobny temat—mianowicie uwodornienie pierwotnej smoły węglowej omawiał Shingo Ando (Japonia). Uwodornienie tej smoły pod ciśnieniem w obecności kontaktu, zawierającego molibden wykonywano w autoklawie pojemności 5 l.

C. L. Brown i E. J. Gohr ze *Standard Oil Development Co* zgłosili dwa referaty.

W jednym z nich omawiają uwodornienie olefin, głównie dwuizobutenu, wykonywane od roku w fabryce w Baton Rouge. Stosując ciśnienie 200 kg otrzymują izo-oktan, stanowiący jedno z najlepszych paliw o słabej własności detonacyjnej.

W innym referacie autorzy opisują uwodornienie w względnie niskiej temperaturze, w obecności nowego kontaktu umożliwiającego uwodornienie selektywne i osiągnięcie przy domieszce czteroetylku ołowiu liczby oktanowej nadzwyczaj wysokiej—ok. 100. Poprzednia metoda polegała na uwodornieniu bez kontaktu, lecz w wysokiej temperaturze. Otrzymywano wtedy paliwo głównie aromatyczne lub hydroaromatyczne o liczbie oktanowej 81—87. Paliwo to dodaje się do benzyny naturalnej.

O uwodornieniu gazoliny w krakowaniu referowali Kosuke Udo i Haruki Fujimoto.

Interesujące referaty o uwodornieniu węglowodorów bez kontaktu zgłosił Andrée Leopold. Wydajność zależy od ciśnienia, temperatury i stosunku węglowodoru do wodoru.

Prof. Candea i Marschall przedstawili referat o doświadczeniach nad uwodornieniem ropy naftowej rumuńskiej. Doświadczenie autorzy wykonali w autoklawie, z MoS_3 jako substancją kontaktową. Jak się okazuje, przebieg uwodornienia zależy nie tylko od ciśnienia i temperatury, ale również od rodzaju węglowodoru, przeznaczonego do uwodornienia. Najlepsze warunki w obecności MoS_3 autorzy ustalili na 300—350° i 200—300 atm. W tych warunkach po jednej godzinie reakcji otrzymuje się benzynę (150°) z wydajnością 50%. Przy tym zawartość węglowodorów aromatycznych i naftenów wzrasta, zaś olefin zmniejsza się. Tą drogą niskowartościowe frakcje można przeprowadzić w wysokowartościową benzynę oraz gaz.

Paliwo „zastępcze”.

Dotychczas była mowa o metodach wytwarzania paliwa w krajach posiadających ropę naftową bądź też węgiel kamienny, albo brunatny. Jak radzą sobie kraje, które nie posiadają tych surowców, lub posiadają je w ilości niedostatecznej, albo nawet znikomej? Zagadnieniem tym zajmuje się na terenie międzynarodowym stały komitet: *Comité International Permanent du Carbone Carburant* (skrót. C. I. P. C. C.), powołany przez kraje pozbawione źródeł ropy naftowej. Przykładem takiego kraju mogą być Włochy.

Obszerny referat o paliwie zastępczym we Włoszech

przedstawił S. de Capitani di Vimercate. Zobrazował on na wstępie prace organizacyjne na terenie międzynarodowym. Znamienne są słowa, którymi autor rozpoczyna swój referat: „Stały Komitet Międzynarodowy Paliwa powstał na tle dążeń krajów pozbawionych źródeł naftowych do uniezależnienia się w zaopatrzeniu w paliwo, nawet w razie wojny. Doświadczenie zdobyte w czasie wielkiej wojny europejskiej wskazało na konieczność przygotowywania już w czasie pokoju takiej organizacji technicznej, która mogłaby w razie wojny zużytkować wszystkie krajowe źródła paliwa stałego, ciekłego i gazowego”. Ze szczerością rzadko spotykaną na terenie międzynarodowym mówi tu autor o przygotowaniach międzynarodowych, pod kątem widzenia wojennym. Stały Komitet o którym mowa, powstał na skutek uchwał I. Międzynarodowego Kongresu Paliwa, który odbył się w Brukseli w r. 1930. W Kongresie tym brali udział przedstawiciele 38 narodów. W czasie obrad uchwalono kontynuowanie prac przez stworzenie stałego Komitetu, który byłby łącznikiem prac, dokonanych w różnych krajach.

II. Kongres odbył się w Mediolanie w r. 1932 z udziałem 27 narodów, III.—w Rzymie we wrześniu 1937 r. Poza Kongresami odbywają się roczne posiedzenia Komitetu.

W pracach swych Komitet Paliwa utrzymuje ścisłą łączność ze stałym Komitetem Międzynarodowym Drewna. Komitet ten, z siedzibą w Wiedniu, zajmuje się racjonalizacją zużycia drewna pod różnymi postaciami. Wreszcie ostatnio Komitet Paliwa nawiązał łączność z różnymi Instytucjami Naftowymi.

Autor przytacza dalej prawo włoskie z 21. X. 1936, które daje definicję „paliwa narodowego”. Mogą to być:

- a) produkty pochodzące z łupków bitumicznych, lignitu, torfu itd. przez destylację lub uwodornienie, albo też z ropy naftowej, pochodzącej z koncesji włoskiej w Albanii, albo z krakingu lub uwodornienia olejów, pochodzących z roślin uprawianych we Włoszech i ich koloniach.
- b) węglowodory aromatyczne z węgla krajowego, lignitu lub torfu.
- c) węglowodory syntetyczne z surowców krajowych,
- d) mieszaniny powyższych substancyj,
- e) gazy palne naturalne lub sztuczne, z wyjątkiem gazu miejskiego i acetylenu,
- f) drewno i inne produkty roślinne, węgiel drzewny, półkoks z węgla brunatnego.

Zastosowanie tych rodzajów paliwa jest następujące:

Do silników Diesla stosuje się olej ciężki z wapieniaków bitumicznych Sycylii albo mieszaninę alkoholu etylowego z olejem rycynowym. Szeroko stosuje się również gaz generatorowy, otrzymywany z drewna lub węgla drzewnego.

Złoże wapieniaków bitumicznych w Sycylii są, praktycznie biorąc, niewyczerpalne—obliczają je na 500 miliardów ton. Przy zawartości 5% asfaltu będzie go 25 miliardów ton. Poza tym są złoża w Raguzie, Abruzzach i Lacjum.

Włochy budują dwie fabryki do uwodorniania w Livorno i Bari, obliczone na 120 000 t benzyny każda. Służą one do uwodornienia ropy i produktów krakingowych, jak również węgla kamiennego i brunatnego, celem otrzymania: benzyny, olejów ciężkich, parafiny i smarów.

Ostatecznie autor oblicza pokrycie całkowite zapotrzebowania rocznego 600 000 ton paliwa w sposób następujący:

- 1) 390 000 ton olejów mineralnych: (100 000 t z wapieniaków bitumicznych, 170 000 t z krajowego węgla brunatnego (przez destylację i uwodornienie), 120 000 t z ropy naftowej Albanii),
 - 2) 106 000 t alkoholu (etylowego i metylowego),
 - 3) 12 000 t benzyny z sztyków naftowych,
 - 4) 12 000 t benzyny zastępuje się gazami ziemnymi,
 - 5) 85 000 t benzyny zastępuje się paliwem stałym,
 - 6) 6 000 t benzenu,
- 611 000 t.

Program ten będzie wykonany w r. 1938. Obecnie (1937) 20% tej ilości sprowadza się z zagranicy.

Interesujący referat o zastosowaniu alkoholu metylowego, jako paliwa ciekłego zgłosił prof. Wilke z Mannheimu. Obecnie w Niemczech stosuje się metanol jako domieszkę w ilości 5% do mieszanek pędnych, np. mieszanek benzolowo-benzynowych. Zawartość metanolu w tych mieszanekach jest jednak niedostateczna aby uwypatnić walory metanolu, które są bardzo istotne. Występują te zalety dopiero w mieszanekach bogatszych w metanol lub przy czystym metanolu. Największą zaletą są własności przeciwstukowe. Liczba oktanowa wyższa niż u benzenu i alkoholu etylowego—równa jest 135. Również inne badania w silnikach wskazują na duże zalety metanolu. Referat nie podaje strony ekonomicznej zagadnienia.

Zastosowanie paliwa ciekłego (i gazowego) w silnikach.

Wyróżniały się tu trzy referaty: dwa z nich (referat Prettre'a i Laffitte'a) miały charakter czysto teoretyczny i przedstawiały najnowsze doświadczenia z dziedziny spalania się i detonacji mieszanek zgazowanych.

Trzeci referat—Boyda, Withrowa i Rassweilera ma charakter bardziej praktyczny.

Prettre (Sorbonna) omówił zjawisko utlenienia węglowodorów w silnikach spalinowych i znaczenie tego zjawiska do zrozumienia detonacji. Autor wykazuje ścisły związek między detonacją a reakcjami utlenienia. Autor bada obecnie ilościowo zagadnienie kinetyki utlenienia, znajdując nowe prawidłowości, dotychczas nieznanne, a więc: wpływ przyspieszający obecności gazu obojętnego (azotu, argonu) oraz wpływ ścianek naczynia. Czynniki te należy uwzględnić przy badaniu zjawiska detonacji.

Drugim referatem teoretycznym w dziedzinie wybuchu mieszanek gazowych był referat Laffitte'a (Nancy) który szczegółowo omawia wyniki swych badań nad granicami palności i zdolności detonowania mieszanek gazowych. Granice zapalności mieszanek gazowych były badane po raz pierwszy przez Le Chatelliera już w 1883 r. Genialny ten chemik stworzył wówczas podstawy współczesnej nauki o wybuchach mieszanek gazowych i warunkach powstawania w nich t. zw. „fali detonacji”. Ustalił on możliwość reakcji spalania się mieszanek wybuchowych gazowych w trojaki sposób. Może więc tu być:

- 1° Spalenie zwykłe, termiczne, czyli t. zw. deflagracja, przy której szybkość liniowa postępowania płomienia nie przekracza kilku m/sek.
- 2° Detonacja, spalanie wybuchowe, przy którym występuje obecność fali detonacji o szybkości liniowej stałej, rzędu 2000 m/sek.

3° Możliwy jest również przypadek pośredni: Eksplozja o zmiennej szybkości postępowania płomienia od kilku do kilkuset m/sek.

Granice deflagracji, t. j. granice składu mieszanek, poza którymi palenie się nie jest możliwe badał już Le Chatellier, dając wykres zapalności mieszanek metanu z powietrzem. Dalsze prace w tej dziedzinie wykonali autorzy angielscy, początkowo z Dixonem a następnie Bonem na czele (np. Wheeler, Campbell).

Równocześnie wielu autorów (Berthelot, Le Chatellier, Dixon) określało granice zdolności detonowania mieszanek gazowych, stwierdzając, że granice detonacyjności nie odpowiadają granicom palności mieszanek.

Ostatnio Paymann i Walls (1923) stwierdzili, że granice te w przypadku mieszanin metanu z tlenem odpowiadają zawartości:

11,1% CH_4 —1678 m/sek.
53,3% —2838 „

podczas gdy granice palności (deflagracji) są szersze: ok 6,0% i ok. 59%.

Laffitte zbadał zależność prędkości detonacji kilku mieszanek gazowych od ich składu. Stwierdził on istnienie krzywej, wyrażającej się stromym zarysem w pobliżu składu granicznego. W pobliżu tych granic istnieje zarazem wyraźna nieciągłość, polegająca na tym, że mała zmiana składu mieszanek może spowodować zupełną niezdolność do detonacji.

Występuje ona np. w przypadku mieszanin wodoru z tlenem.

Okazuje się, że mieszanina zawierająca 14,9% H_2 nie daje fali detonacji. Natomiast przy zawartości 15,0 H_2 detonacja ma szybkość 1450 m/sek. Górna granica przy której jeszcze może powstać fala detonacji odpowiada zawartości 89,9% H_2 . Szybkość detonacji wynosi tu ok. 3 600 m/sek. Następnie już niewielkie zwiększenie zawartości wodoru powoduje raptowny spadek tej szybkości, tak że przy 90,4% H_2 już nie powstaje fala detonacji.

Dla mieszanek wodoru z powietrzem Laffitte znajduje granice: 18,3% H_2 i 58,8% (szybkość 2100 m/sek).

Mieszanina tlenu węgla z tlenem według badań Laffitte'a detonuje w granicach 38% CO do blisko 90% CO.

Dolna granica obniża się znacznie pod wpływem domieszki wodoru: np. 2% H_2 —28,2%, 10% H_2 —22%, 30% H_2 —18,8%, 50% H_2 —17,2%.

Dla mieszaniny propanu z tlenem granice wynoszą:
3,1—37,0% C_3H_8 .

Dla mieszaniny izobutanu z tlenem:
2,8—31,4% C_4H_{10} .

Wreszcie dla mieszanin acetyleny z tlenem (I) i acetyleny z powietrzem (II): I—3,5%—93,0% C_2H_2 , II—4,0%—51,0 C_2H_2 .

Bieg krzywych zależności szybkości detonacji od składu mieszanek jest tu bardzo oryginalny: wykazuje obecność maximum i minimum. Np. w mieszanec acetyleny z tlenem max. mamy w pobliżu 50% C_2H_2 (ok. 2900 m/sek.,) min. w pobliżu 80%—ok. 2200 m/sek. W mieszaninie acetyleny z powietrzem—max. przy 15% C_2H_2 ok. 2000 m/sek, min. przy 30% C_2H_2 —ok. 1750 m/sek.

Ciekawe jest zachowanie się mieszanin eteru z tlenem, lub powietrzem. Dolna granica wynosi 2,6% lub 4,6%

eteru. Górna przekracza zawartość eteru w powietrzu, odpowiadającą nasyceniu w temperaturze pokojowej.

Laffitte badał również wpływ ciśnienia na granice detonacji. Dla mieszaniny z powietrzem znalazł następującą zmianę dolnej granicy: przy 1 atm—18,5% H_2 , przy 8,7 atm—14,8% H_2 , czyli rozszerzenie obszaru mieszanek detonujących.

Jest rzeczą bardzo ciekawą, że obecność czteroetylku ołowiu zupełnie nie wpływa ani na granice zdolności do detonacji ani na szybkość fali detonacji.

Wreszcie spostrzega Laffitte ukazywanie się drogi spiralnej przy detonacji mieszanek gazowych. Na możliwość ukazywania się drogi spiralnej w podobnych mieszanekach gazowych wskazywali już w 1927 i 1928 r. autorzy angielscy—Campbell, Woodhead i Finch, a jeszcze wcześniej, w r. 1926, i następnie w r. 1932 w przypadku detonacji stałych materiałów wybuchowych T. Urbanski. Zasadą Laffitte'a jest spostrzeżenie, że droga spiralna występuje w mieszanekach gazowych, mających skład zbliżony do składu granicznego.

Obszerne i gruntowne badania nad spalaniem w silniku gazolinowym opisali Boyd, Withrow i Rassweiler (*General Motors Co. U. S. A.*). Referat zawiera opis prac dokonanych przez autorów na przestrzeni kilku lat. W badaniach swych autorzy korzystali ze specjalnego silnika, zaopatrzonego w szereg urządzeń, które przeistaczają silnik w precyzyjny przyrząd fizyko-chemiczny. A więc silnik zaopatrzony jest:

- 1) w i n d y k a t o r do rejestracji przebiegu ciśnienia,
- 2) w z a w ó r do brania próbek z różnych miejsc komory wybuchowej w rozmaitych momentach,
- 3) w m a ł e o k i e n k a umieszczone w różnych miejscach komory, przez które można obserwować wybuch i rejestrować fotograficznie przebieg towarzyszących mu zjawisk świetlnych,
- 4) w k a m e r ę f o t o g r a f i c z n ą wysokiej częstotliwości (5000 obrazów na sekundę),
- 5) w s p e k t o g r a f do analizy widmowej płomienia.

Za pomocą tak uzbrojonego silnika autorzy wykonali szereg gruntownych i systematycznych badań, które rzucają światło na mechanizm wybuchu w silniku spalinowym. Oto najważniejsze ich spostrzeżenia:

W przypadku spalania nie detonacyjnego—„czoło” płomienia, w którym zachodzi właściwe spalanie, porusza się w kierunku od świece poprzez mieszanek gazową—z szybkością, która wzrasta niemal proporcjonalnie do szybkości obrotów silnika.

Przy spalaniu detonacyjnym reakcje chemiczne zapoczątkowują się w gazie jeszcze nie zapalonym, przed „czołem” poruszającego się płomienia. Za tymi reakcjami postępuje gwałtowne spalanie, któremu towarzyszy ukazanie się intensywnego płomienia. Gwałtowność spalania wyraża się ogromnym wzrostem szybkości i wielką szybkością wzrostu ciśnienia.

Substancje przeciwstukowe wpływają na hamowanie reakcji przed płomieniem.

Przebieg reakcji za czołem płomienia jest zależny w wysokim stopniu od temperatury gazów. Temperatura w różnych miejscach komory wybuchowej jest różna: np. gdy płomień dosięga ścian komory, temperatura pierwszej porcji gazów, które spaliły się wynosi ok. 2370°, czyli jest ok.

275° wyższa niż temperatura tej części gazów, które spaliły się nieco później.

Przy detonacji temperatura maksymalna jest wyższa i szybkość oziębienia w czasie rozprężania jest większa niż przy zwykłym spalaniu bez detonacji.

O wpływie różnych czynników takich jak—szybkość obrotów, zawartość substancji palnej w mieszance, stopień sprężenia i temperatura początkowa—na wydajność silnika referował G. Simon, według badań dokonanych w *Station d'essais w Bellevue*.

Badania te miały na celu wyjaśnienie możliwości osiągnięcia ekonomii przez uregulowanie zapalania jako funkcji obciążenia silnika. Badania te wskazują na możliwość osiągnięcia znacznej ekonomii przez użycie mieszanek dokładnie dozowanych.

Puisais z *Office National des Combustibles Liquides* przedstawił swe badania nad wpływem rodzaju paliwa, zawartości jego w mieszance i sprężenia na temperaturę głowicy cylindra. Badania wykazały nierównomierność składu mieszanki w różnych miejscach komory wybuchowej. Wskutek tego temperatura płomienia jest bardzo niejednakowa. Dodanie czteroetylku ołowiu nie obniża temperatury płomienia w stopniu wyraźnym.

Moynot z tej samej instytucji referował badania wpływu obecności wodoru i metanu w gazach wylotowych na prostoliniowość zależności zawartości O_2 lub CO w gazach od zawartości substancji palnej w mieszance.

Thaler (*Office Nationale des Combustibles Liquides*) przedstawił pracę wykonaną w *Station de Bellevue*. Autor oblicza na podstawie składu gazów wylotowych (CO_2 , O_2 , CO) ilość energii uchodzącej z gazami.

Własności fizyko-chemiczne paliwa ciekłego.

Ribagnac z *Office National des Combustibles Liquides* przedstawia własności charakterystyczne kilku cieczy: benzyny, alkoholu i benzenu oraz ich mieszanin, zbadane w Stacji Doświadczalnej w Bellevue. Oto najważniejsze wielkości wyznaczone przez autora: Ciepło parowania, temperatura krzepnięcia, kontrakcja, działanie korodujące, ciżar właściwy, zdolność detonowania, destylacja, zawartość żywic, spójczynnik załamania światła, zapalność, wartość cieplna, niezmienność w czasie, prężność pary, lepkość, lotność.

O własnościach paliwa lotniczego referowali: Hubner, Egloff i Murphy (*Universal Oil Products Co.*)

Amerykańskie warunki techniczne przewidują paliwo o następujących liczbach oktanowych: 100, 95, 93, 92, 87, 83, 80, 74, 73, 71, 65, 58.

Linie lotnicze używają paliwa o liczbie oktanowej=100, zawierającej czteroetylek Pb (poniżej 0,08%), oraz paliwa o liczbie 87 bez czteroetylku lub z bardzo małą jego ilością (poniżej 0,03%).

Korozja silników.

Zagadnienie to nabiera specjalnego znaczenia na tle stosowania zastępczych materiałów pędnych. Zgłoszono tu dwa referaty.

Boisselet i Fric dochodzą do wniosku, że korozja części silnika pochodzi z zanieczyszczeń barwnika i z substancji skażającej alkohol.

Juge-Boirard stwierdza, że w paliwie składającym się z alkoholu i benzyny czynnikiem korodującym jest alkohol, zawierający wodę, która dostaje się doń przypadkowo.

Z tematem tym łączy się praca, którą przedstawił Mailard—o niezupełnym spalaniu w silnikach wybuchowych. Autor wyprowadzał gazy spalinowe do chłodnicy, częściowo je skraplając, a częściowo zbierając jako gazy.

Skroplona część składa się z warstwy olejowej i wodnistej, znacznie większej ilościowo. Warstwa oleista składa się głównie z niezmienionej benzyny. Warstwa wodna zawiera ślady kwasu mrówkowego, kwas octowy, aldehydy. Paliwo zawierające alkohol („carburent national” składający się z benzyny ciężkiej z dodaniem 30% alkoholu) daje większą zawartość kwasów niż benzyna lekka.

Dwa referaty o paliwie do silników Diesla podał Broeze (*Royal Dutch Shell*). Według autora paliwo to należy ba-

dać bezpośrednio w silniku, określając takie własności jak zapalność, pozostawianie osadu. Badania pośrednie—w laboratorium mogą doprowadzić do grubych omyłek.

Silniki Diesla.

Na zakończenie podkreślę dążenie panujące w Niemczech do jak najszerszego zastosowania silników Diesla nie tylko w elektrowniach, na statkach i okrętach, lecz również w wielkich samochodach ciężarowych (mocy do 250 HP.) przeznaczonych do szybkich transportów na wielkie odległości. Poza tym półprzenośne silniki Diesla stosuje przemysł naftowy—przy wierceniach i pompowaniu ropy.

Przemysł niemiecki wyrabiający silniki Diesla dostarcza je do tego celu na eksport: do Austrii, Albanii, Iranu, Iraku, Pol. i Środkowej Ameryki, wypierając z powodzeniem instalacje parowe.

UNIWERSALNY PIECYK LABORATORYJNY

Un four universel de Laboratoire

Redakcja otrzymała następujące pismo:

W numerze 9 (1937) „Przemysłu Chemicznego” ukazała się publikacja dr Eugeniusza Sieliwanowa na stronie 265 p. t. *Uniwersalny piecyk laboratoryjny*. W artykule tym twierdzi autor, że skonstruował nowy typ pieca i zgłosił go do patentu „jako zupełnie nowy”.

Wobec tego stwierdzam, że w roku 1926 opisałem takie urządzenie w wydawnictwie Polskiej Akademii Umiejętności *Extrait du Bulletin de l'Academie Polonaise des Sciences et des Lettres*, 1926, str. 109 do 128. Znajdują się tam na stronie 115 (ryc. 2), następnie również na stronie 117 i 118 rysunki pieca odwróconego, zaopatrzonego w tygiel. Piec jest ruchomy i da się obracać dookoła osi pionowej i poziomej: budowany z materiału mniej lub więcej topliwego w zależności od tego, czy chodzi o wyższe, czy niższe temperatury (szkło trudno topliwe, kwarciec). Wobec tego pomysłu dr Eugeniusza Sieliwanowa nie mogę bynajmniej uważać za nowy.

Prof. U. J. dr Bogdan Kamiński.

Odpowiedź.

Nie wiem z jakich przyczyn prof. dr Bogdan Kamiński, robiąc mi tak poważny zarzut wyzyskania idei jego „urządzenia” w moim „Uniwersalnym piecyku laboratoryjnym”, nie przedstawia rzeczowych dowodów, w czym właściwie dopatruje się cech podobieństwa.

Uważam, że prof. dr Kamiński nie ma dostatecznej podstawy do wysnuwania wniosku, jakoby idea mego „Uniwersalnego piecyka” znajdowała się w przytoczonej publikacji w Wydawnictwach Polskiej Akademii Umiejętności i jakoby pomysł mój miał być bynajmniej nie nowy.

Ażeby ogół czytelników mógł osądzić, czy miałem słuszną w swym artykule, twierdząc, że „skonstruowałem nowy typ piecyka laboratoryjnego i zgłosiłem go do opatentowania jako zupełnie nowy”, podaję szczegółowy opis „urządzenia” prof. dr Bogdana Kamińskiego, bo sam On nie uznał za stosowne uczynić tego w swym liście.

Urządzenie prof. dra Kamińskiego, jak widzimy z rysunku i opisu we wspomnianej przez niego publikacji,

składa się z obróconej do góry dnem próbówki, w której znajduje się tygielek, oparty dnem o koniec termoelementu. Probówka jest szczelnie zamknięta u dołu korkiem i ma boczną rurkę do wprowadzenia odpowiedniego do reakcji gazu. Górną część próbówki, w której znajduje się tygielek, ogrzewa grzejnik elektryczny w postaci kołpaka, lub w postaci drugiego tygla, obróconego do góry dnem i zawierającego w sobie grzejnik elektryczny. „Urządzenie” to służyło autorowi wyłącznie tylko do przeprowadzenia reakcji pomiędzy substancją, zawartą w tyglu, a gazem wchodzącym przez rurkę boczną przytopioną do próbówki. W artykule tym niema wskazań, aby „urządzenie” to mogło służyć do jakichś innych celów chemii analitycznej, np. do spalania lub do oddestylowywania substancji lotnych.

Co się tyczy mego piecyka laboratoryjnego, to obrałem sobie za zadanie skonstruowania takiego przyrządu laboratoryjnego, który mógłby ułatwić i przyspieszyć prace chemika-analityka, wykonywane w tyglu.

Przewodnią myślą mego wynalazku było stworzenie takich mechanicznych warunków, aby bez dotykania jakimkolwiek instrumentem zzewnątrz można go było łatwo:

1) przesuwać względem źródła ciepła w celu regulowania stopnia ogrzewania, oraz w celu zmiany kierunku promieniowania energii cieplnej względem substancji zawartej w tyglu.

2) nadać tyglowi, w jego ukośnym położeniu, ruch obrotowy, aby w ten sposób sypką substancję w nim zawartą można było poruszać podczas jej żarzenia w celu ułatwienia dostępu tlenu powietrza.

Ten, nigdzie przeze mnie nie spotykany, pomysł urzeczywistniłem w tak nazwanym przezemnie „uniwersalnym piecyku laboratoryjnym”.

Jak wnosimy z opisu, oraz widzimy na rysunkach mego wynalazku, tygiel znajduje się nie w próbówce, lecz w otwartej z obu końców rurze, którą możemy wprowadzić w ruch obrotowy dookoła jej osi, a tygiel jest opatrzony urządzeniem do łatwego przesuwania go wzdłuż rury.

Grzejnik mego piecyka nie jest ruchomy, nie ma kształtu kołpaka, lecz szerokiego pierścienia, wzdłuż którego rurę możemy przesuwać.

W artykule moim dokładnie wyszczególniłem te dogodności w pracy chemika-analytika, które daje mój „Uniwersalny piecyk laboratoryjny”. Tu dodam tylko, że umieszczając grzejnik i tygiel pośrodku rury i zamknawszy oba końce rury korkami, przez które przechodzą rurki doprowadzające i odprowadzające wodór, w moim piecyku możemy wykonać to samo doświadczenie, jakie prof. dr Kamiński wykonał w swym „urządzeniu”, jednak nawet wtedy mój „Uniwer-

salny piecyk laboratoryjny” nie będzie podobny do „urządzenia” prof. dra Kamińskiego.

Ani w szczegółach konstrukcyjnych piecyka prof. dra Kamińskiego, ani w celach wyzyskania tego przyrządu do prac laboratoryjnych nie mogę dopatrzeć się cech istotnego podobieństwa z ideą mojego „Uniwersalnego piecyka laboratoryjnego”; podobna jest tylko sylwetka obu przyrządów.

Dr Eugeniusz Sielivanow.

W SPRAWIE NOMENKLATURY GLIN—ALUMINIUM

Une question de terminologie chimique polonaise

W numerze 9-tym (1937) Przemysłu Chemicznego zamieścił prof. Czochrański ze swej strony przyczynek do polemiki w sprawie nazw: glin—aluminium. Głos jego jest ważny i interesujący, gdyż oznacza on, że metalurgowie bynajmniej nie mają zamiaru popierać skrajnego stanowiska, zajętego w tak drażniącej formie przez p. doc. Wasilewskiego, lecz owszem wypowiadają się w sposób zgodny z tym, czego się domagał prof. Harabaszewski i solidaryzujący się z nim profesorowie Jabłczyński i Miłobędzki: prof. Czochrański oświadcza bowiem wyraźnie imieniem nietylko swoim, lecz jako „my metalurzy”, że „tworzywo metaliczne” będą nazywać „aluminium”, a chemicy mają używać nazwy jakiej zechcą, gdyż uchwała P. K. N. w niczym nie dotyczy słownictwa chemicznego, ustalonego przez Akademię Umiejętności (możnaby zresztą dodać, że w niczym nie dotyczy i nie obowiązuje chemików).

Jednakże trzeba dodać parę zastrzeżeń zarówno historycznych jak rzeczowych, z powodu, że czytelnik mógłby nabrać mylnego wyobrażenia zarówno co do dziejów samej nazwy glinu, jak i co do społeczeństwa polskiego.

Co do pierwszego więc, to w rzeczywistości nie jest tak, by dyskusja nad nazwą tego metalu „trwała aż do końca zeszłego stulecia, i dopiero w r. 1901 ostatecznie uchwalono używać nazwy „glin””. Rzecz była oddawna rozstrzygnięta, a jeżeli nazwa glinu została umieszczona w „Przykładach nazw najprostszycch związków”, dołączonych do sprawozdania z wyników obrad Akademii, to tak samo znajdują się tam nazwy wodoru, tlenu, siarki, fosforu, żelaza, złota... itd., a przecież nikt nie będzie mógł powiedzieć, że nazwa tlenu czy żelaza została ustalona dopiero w r. 1901.

Spolszczenia „aluminium” dokonał jeszcze Śniadecki, który w swych dwutomowych „Początkach Chemii”, podstawowych zarówno dla rozwoju tej nauki u nas, jak i jej słownictwa, używa nazwy „glinian”; za nim idzie jego uczeń i następca Fonberg w trytomowej chemii z r. 1827, ale współczesny mu Krzyżanowski w Chemii dla szkół wojewódzkich stosuje nazwę „glinek”. Ta się zupełnie nie przyjęła; przeciw „glinianowi” oświadczył się Walter w swym „Krótkim wykładzie nomenklatury chemicznej” (1842), który stał się zrebem dzisiejszego naszego słownictwa; motywował to końcówką, zarezerwowaną dla soli. Podobnie Zdzitowiecki w dziewięć lat później używa nazwy „aluminium” w „Wykładzie początkowym chemii”. Zdzitowiecki nie motywuje pozostawienia łacińskiej końcówki w kilkudziesięciu przypadkach, oraz nieprzyjęcia nazw polskich: glinu, wapnia i rtęci („aluminium, calcium i merkuriusz”), odsyłając w sprawie słownictwa do tak dobrze jak niedostępnej dziś swej rozprawy z r. 1830 w „Słowianinie” Kitajewskiego. Była to ostatnia próba wprowadzenia „aluminium” do słownictwa

chemicznego polskiego, bo już współczesny mu Józef Bełz w swym podręczniku używa nazwy „glin”. Ten wyraz zapanował odtąd niepodzielnie, tak, że Filipowicz i Tomaszewicz w książeczce „O chemicznej polskiej terminologii” (Wilno 1856) piszą na str. 28: „Nazwania krzem i glin tak są szczęśliwie przyjęte w naszym słownictwie i tak dobrze tłumaczą łacińskie Silicium i Aluminium, że śmieszna tylko byłoby chęć wyszczególniania się tworzyć niby lepsze lub trzymać się dawniejszych”.

Tak pisano lat temu z górą osiemdziesiąt, i niewątpliwie słusznie. Niema dla chemików żadnego powodu cofać się o sto kilkadziesiąt lat wstecz, i wskrzeszać nazwę dawną, do tego w formie prymitywnej, z końcówką łacińską. Dla tego też nie jest słuszne wyrażenie prof. Czochrańskiego, że byłoby daleko lepiej „gdybyśmy się w r. 1901 byli zdecydowali na *pozostawienie* nazwy „aluminium”; nie jest słuszne, bo wówczas ta nazwa oddawna nie istniała w słownictwie chemicznym, więc nie byłoby to pozostawienie, lecz wprowadzenie na nowo nazwy zarzuconej.

Dla chemików nazwa „glinu” i połączeń „glinowych” nie przedstawia prawie dwuznaczności wobec „gliny” i przedmiotów „glinianych”, gdyż tylko w jednym przypadku forma jest zgodna, tj. w siódmym: „w glinie” może rzeczywiście mieć dwojakie znaczenie. Ale to drobiazg w porównaniu z daleko dokuczliwymi bolączkami, które się cierpliwie znosi w słownictwie; dość przypomnieć o „węglu”, który oznacza raz pierwiastek, drugi raz kopalinę, tak dla przemysłu ważną. Tu rzeczywiście zachodzi dwuznaczność, bardzo uciążliwa dla zrozumienia, szczególnie w czasie nauki¹⁾, ale i potem trudno czasem dojść, o które znaczenie chodzi. A przecież przez tyle dziesiątków lat była używana dla pierwiastka nazwa, stosowana jeszcze przez Śniadeckiego, „węglik”, której się słownictwo dobrowolnie pozbyło, zapewne też ze względu „końcówkowych”.

W końcu muszę podnieść nieporozumienie, które prof. Czochrańskiemu podsunęło pod pióro wyrażenie, dające się interpretować niekorzystnie dla społeczeństwa polskiego: „wyraz „glin” ... mógł powstać tylko w społeczeństwie, któremu metal Al był obcy lub znany tylko z literatury”. Muszę sprostować tę kwalifikację. Gdy nazwa była polszczona, metal Al był obcy wszystkim społeczeństwom. Jeszcze przez trzydzieści lat dalszych nie umiano glinu izolować, a gdy to wreszcie nastąpiło, był on jeszcze przez z górą ćwierć wieku prostą ciekawostką naukową, bez znaczenia praktycznego, znaną nietylko społeczeństwu, lecz i światu naukowemu, prawie

¹⁾ Jakie są odmiany alotropowe węgla? zwykła odpowiedź: torf, węgiel brunatny, kamienny, koks, antracyt...

wylącznie z literatury. Ale i potem trzeba było czekać przeszło lat trzydzieści, by się nim naprawdę zajęła metalurgia (1797—1827—1854—1886). Wyrażenie więc specjalnie o społeczeństwie polskim, jako tym, w którym glin nie był znany lub tylko z literatury, nie jest słuszne: to stosuje się w owych czasach do wszystkich społeczeństw. Można było uniknąć niemitego zabarwienia, pisząc: „wyraz glin mógł powstać tylko w tych czasach, gdy metal Al był znany społeczeństwom tylko z literatury”.

Tadeusz Estreicher.

W odpowiedzi.

Mamy do wyboru między dwoma chrzestnymi, a mianowicie między wielkim H. Davy'm, twórcą elektrochemii i teorii tegoż imienia, a dla nauki polskiej zasłużonym Jędrzejem Śniadeckim. Swoboda przyznania się do jednego lub drugiego w niczym nie jest ograniczona. Ko pp powiedział o H. Davy'm, że śmierć jego zakończyła żywot jednego z najznakomitszych naukowców, którzy zdobili nasze stulecie. Uważam, że nazwy związane z imieniem wielkich wynalazców powinny być przede wszystkim przestrzegane.

Prawdopodobnie H. Davy jako pierwszy przeprowadził w roku 1807 izolację metalu Al, później Oerstedt i Wöhler w 1824 i 1827 r. W formie litej otrzymał Al dopiero Wöhler (1845 r.). Otrzymywanie Al w skali technicznej zapoczątkował St. Claire-Deville w 1854 r. stosując w miejsce K tańsze Na, przez co obniżyła się cena Al z ok. 4 200 zł. na ok. 410 zł. Na wystawie paryskiej w r. 1855 z inicjatywy Napoleona III wystawiono pierwsze wlewki „srebra z gliny”. Produkcja tego srebra przedstawia się jak następuje:

w 1863 r. =	2 t
„ 1888 „ =	39 „
„ 1891 „ =	333 „
„ 1900 „ =	7743 „
„ 1927 „ =	206100 „
obecnie ok.:	350000 „

„Argent d'argil” i niemieckie „Lehmsilber” poszły już dawno w zapomnienie, Davy zwyciężył. Prawie wszystkie państwa złożyły hołd Davy'emu.

Stosowana obecnie w Polsce nazwa glin ustaliła się dopiero w 1850 r. (J. Bełza). Czy którykolwiek z autorów tej czy też podobnej nazwy (ostatnio J. Bełza) miał Al w rękach lub widział je na własne oczy, należałoby na razie jeszcze dowieść. Bądź jak bądź już od roku 1845 było Al w zainteresowanych państwach produktem przystępnym. Dziś wynosi cena Al okrągło 1/200 część tego, co kosztował metal ten w połowie ubiegłego stulecia. W sprawie przyswojenia sobie tego metalu (porównaj przyczynek autora: *Pierwszy postulat samowystarczalności*. Przegląd Mech. nr. 21, 712 (1937)), wydaje mi się dyskusja na temat nadania mu jedynie zbawiennej nazwy mało istotną.

Przy uchwale P. K. N. brała udział większość metalurgów, przetwórców i konsumentów. Celowość jednej lub drugiej nazwy, pominiawszy już ten „nieszczęśny siódmy przypadek” (np. przyszłość nasza—w glinie”) i omyłkę w opisie patentowym, wzmiankowaną w pierwszej mej notatce (podobnych omyłek możnaby przytoczyć mnóstwo), nie jest zależna ani od uchwał P. K. N. ani też od uchwał Akademii Umiejętności. Najwłaściwszą nazwę dla tego „tworzywa metalicznego” wytyczy życie.

Prof. dr Jan Czochrański

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

X Zjazd Naftowy. W dniu 4. I. br. odbyło się posiedzenie Rady Zjazdów Naftowych na którym postanowiono zorganizować X Zjazd Naftowy we Lwowie w dniach 28, 29. V. b. r. pod hasłem: „Wzmożenie produkcji naftowej w Polsce”.

W tym celu w 4 sekcjach: ogólnej, geologicznej, kopalnianej i rafineryjnej, wygłoszone będą referaty główne, publikowane już wcześniej na łamach wydawnictwa „Przemysł Naftowy”. Wcześniejsza publikacja ma za zadanie zorganizowanie i ułatwienie dyskusji w czasie Zjazdu. Poza tym dopuszczane będą komunikaty na aktualne tematy z zakresu gospodarstwa i techniki w przemyśle naftowym. Referaty oraz i komunikaty powinny zawierać w swym zakończeniu sprecyzowane wnioski dla ułatwienia rezolucji Zjazdu.

Dzięki legatowi S. Kierownika Kurkowskiego Rada Zjazdów Naftowych będzie miała możliwość wypłacić dość poważne premje za dwa referaty zjazdowe uznane za najlepsze.

Wszystkie referaty z wnioskami muszą być przesłane do dnia 15. IV. b. r. do sekretariatu Rady Zjazdów Naftowych—Borysław, Stowarzyszenie Pol. Inżynierów P. N. ul. Kościuszki 75, telefon 1101, gdzie udziela się również wszelkich informacji w sprawach zjazdowych.

Posłannictwo publicystyki robotniczej. Na niedawno odbytej w Londynie konferencji redaktorów pism wydawanych przez większe zakłady przemysłowe, jak np. Loynsa,

Chemical Industry Ashington Coal, Lever Brothers itp. poddano wspólnej rekapitulacji poczynania publicystyczne poszczególnych wydawnictw. Na zasadzie długoletniej praktyki stwierdzili niektórzy kierownicy pism, że formą najodpowiedniejszą zadzierzgnięcia kontaktu z czytelnikami jest rozwiązanie poczucia przywiązania do warsztatu pracy, zamiłowania do zawodu i zacieśnienia więzów koleżeńskich—na drodze przystępnego traktowania tematów z życia codziennego. Praktyczne wskazówki z dziedziny organizacji pracy, bezpieczeństwa itp., żywo pisana kronika, odtwarzająca interesujące fakty i podkreślająca zasługi pewnych jednostek—wszystko to, przedstawione w formie możliwie najbardziej atrakcyjnej, większy skutek osiąga, niżli mentorskie nastawienie, jakiemu poddają się mniej wypraktykowani publicyści. Pismo Lyonsa, czy Levera — nie ma bynajmniej na celu konkurowanie z prasą dostępną dla wszystkich, która zresztą nie zdoła spełnić tego ważnego posłannictwa, jakie przyświeca specyficznym organom wielkoprzemysłowym.

Sprawa ta w naszych stosunkach zasługuje na uwagę i u nas ostatnimi czasy, pewne przedsiębiorstwa rozpoczęły wydawanie pism przeznaczonych dla pracowników, jak np. Dyrekcja Naczelna Lasów Państwowych lub Kamieniołomy w Janowej Dolinie.

9 milionów funtów na opiekę lekarską. 9 milionów funtów rocznie wydaje się obecnie w Anglii na opiekę lekar-

ską udzielaną rzeszom robotniczym—a jednak, jak oświadczył niedawno na posiedzeniu Związku Towarzystw Ubezpieczeniowych minister higieny, olbrzymia kwota ta nie rozwiązuje jeszcze istoty zagadnienia, o ile nie idzie w parze z pogłębianiem zasad profilaktyki. Należy zdać sobie sprawę, wyjaśnił minister, że chodzi tu nie tylko o straty bezpośrednio, wyrażające się, na przykład, cyfrą wydatków na leczenie, ale również o stratę, jaką ponosi gospodarstwo narodowe, wykreślając ze swego dorobku 29 milionów tygodni pracy—i to w chwili właśnie, gdy tak dalece zależy na jej intensywności. Mniejsza o to, że liczba wydanych recept podniosła się blisko o 50%, albowiem w pewnej mierze pokrycie tej kwoty zwraca się na odcinku przemysłu chemiczno-farmaceutycznego. Mniejsza o zwrot wydatków na utrzymanie lekarzy i personelu pielęgniarskiego. Strat na wydajności pracy nic nie zdoła skompensować—i to jest najważniejszym poglądem na tę wysoce aktualną sprawę, której zaradzić można jedynie na drodze coraz głębszego i szerszego uświadamiania zainteresowanych. Wcielanie w życie opartych na doświadczeniach zasad, których badania naukowe przysparzają coraz więcej, wzmoczenie dydaktyki i propagandy—oto zadania, które wysunąć należy na pierwszy plan wszelkich poczynań. Akcja ta powinna być przeprowadzona od chwili przestąpienia przez robotnika zakładu pracy—i nigdy nie ustawać, wobec coraz liczniejszych udoskonaleń technicznych, jakie wciąż przynosi wiedza, ostatnimi laty specjalnie skierowana na tory badania warunków pracy.

IV Polski Kongres Drogowy. W dn. 3—5 stycznia r. b. odbył się w Warszawie w gmachu Politechniki Kongres Drogowy, zorganizowany przez Stowarzyszenie Członków Polskich Kongresów Drogowych¹⁾ przy wybitnym poparciu Ministerstwa Komunikacji. W obradach wzięli udział liczni przedstawiciele władz państwowych, nauki, sfer gospodarczych i bardzo liczni pracownicy państwowej i samorządowej służby drogowej. Jako honorowego przewodniczącego zjazdu obrano P. Min. Komunikacji Ulricha; obradom plenarnym przewodniczył p. W.-Minister Piasecki. W obradach wzięło udział paręset członków.

Prace prowadzono równolegle w trzech sekcjach.

Obrady I. sekcji objęły zagadnienie finansowania gospodarki drogowej w Polsce. Na temat powyższy inż. M. Richter wygłosił referat: *Finanse drogowe*.

W II sekcji obradowano nad zagadnieniami techniczno-komunikacyjnymi i motoryzacyjnymi, wysłuchując referatów: Dyr. E. Nowakowicza: *Rzut oka na gospodarkę drogową w Polsce i zagranicą*,— prof. M. Nestorowicza: *Problem budowy dróg samochodowych (autostrad) w Polsce*,— inż. St. Dylewskiego: *Budowa szabrowek cementowych i nawierzchni betonowych w woj. śląskim*,—inż. Kiżniewicza: *Kostka kamienno-betonowa w zastosowaniu do jezdni drogowej*,—inż. Chodakowskiego: *Zaopatrzenie dróg polskich w smoły drogowe*,—inż. Limtucha: *Konstrukcje betonowe z asfaltów krajowych*,—inż. R. Hergeta: *Motoryzacja kraju*.

III sekcja objęła zagadnienia organizacyjne: Wygłosili referaty: inż. Zubielewicz, inż. Fr. Szczygieł, R. Niziński, inż. K. Likszy, inż. M. Geisler:

¹⁾ Zwane dalej krótko „Stowarzyszeniem”.

poszczególne referaty o organizacji służby drogowej,—inż. Lebdy: *Budować gospodarczo czy w drodze przedsiębiorstwa*.

Kongres uchwalił liczny szereg wniosków i tez, przy tym upoważniono Zarząd Stowarzyszenia do uzgodnienia wniosków i nadania im ostatecznej formy redakcyjnej. Postanowiono utworzyć Komisję Wykonawczą, w celu realizacji uchwał i kontynuowania prac Kongresu, oraz Komisję Finansową, w celu opracowania memoriału do władz o sposobie finansowania gospodarki drogowej. W skład Komisyj mają wejść: zarząd Stowarzyszenia, fachowcy, przedstawiciele: centralnych zrzeszeń samorządowych, sfer przemysłowych i rolniczych. Postanowiono wyłonić delegację do P. Marszałka Rydza-Śmigłego, P. Premiera i P. Ministra Skarbu w celu przedstawienia uchwał Kongresu. Obrady zakończyły się koleżeńską herbatką uczestników na Ratuszu Warszawskim.

Prace Kongresu skoncentrowały się przede wszystkim na problemach komunikacji drogowej, budowy dróg i motoryzacji kraju, oraz na zagadnieniach finansowych. Wszystkie te problemy interesują nie tylko fachowców, ale również sfery gospodarcze i wojskowe. Cały przemysł i handel zainteresowane są w dogodnym i tanim przewozie surowców i materiałów oraz zbycie gotowych towarów. Specjalnie we wzmoczeniu tempa rozbudowy dróg zainteresowane są przemysły, produkujące różnorodne materiały, maszyny i narzędzia drogowe, oraz firmy budowlane. Wydatki projektowane przez Kongres sięgają 400 milionów zł. rocznie (w tym ok. 350 mil. gotówką a ok. 50 mil. świadczeniami) i pociągnęłyby za sobą wzmoczone tempo produkcji szeregu gałęzi przemysłu oraz zatrudnienie licznych rzesz pracowników fachowych i robotników niewykwalifikowanych.

W dziedzinie komunikacji i budownictwa drogowego Kongres opracował szczegółowy program na okres 30-letni dla dróg państwowych, samorządowych i gminnych, obejmujący: 1) konieczność wzmoczenia konserwacji dróg, 2) podwojenie gęstości sieci dróg o nawierzchni twardej do 30 km na 100 km² obszaru, 3) zaopatrzenie ważniejszych arterii w ulepszone nawierzchnie, 4) polepszenie stanu dróg gruntowych, 5) budowę nowych mostów i przebudowę prowizorycznych mostów drewnianych na mosty stałe. Realizacja powyższego programu spowodowałaby wykonanie w okresie 20—30 najbliższych lat²⁾ 64 000 km nowych dróg, przebudowę nawierzchni na ulepszone na 41 000 km; budowę 163 000 m mostów. W dziedzinie ruchu samochodowego Kongres wypowiedział się: 1) za dostosowaniem głównych arterii komunikacyjnych do wymogów ruchu samochodowego; 2) za stopniową realizacją budowy specjalnych dróg samochodowych tylko na ważniejszych szlakach tranzytowych w ilości 4 000—6 000 km, z tym zastrzeżeniem, że powyższe inwestycje nie powinny zahamować budownictwa dróg zwykłych, przeznaczonych do ruchu mieszanego konnego i mechanicznego. Do wykonania projektowanego programu drogowego potrzebaby było wyprodukować olbrzymie ilości materiałów budowlanych a mianowicie:

²⁾ Referowali pp.: inż. A. Gajkiewicz, inż. J. Budzyński i inni: *Tezy program gospodarki drogowej Polski*.

	w t y s i ą c a c h t o n		
	w 1 roku	w 10 roku	w 20 roku
różne materiały kamienne	15 400	18 200	14 400
klinkier	53	63	88
cement	130	170	120
bitum (smoły drogowe, as- falty)	22	46	105
drewno	27	47	63
stal	18	21	15

Ogółem ok. 15 650 ok. 18 547 ok. 14 791

Zapotrzebowanie na materiały kamienne przeważa ze względu na wykonywanie podłoża, dolnej, a częściowo i górnej ścieralnej warstwy (drogi tłuczniowe). W pierwszym roku rozbudowy zużycie poszczególnych materiałów kamiennych kształtowałyby się następująco: kostki kamiennej 110 000 t, kamienia płytowego i okrągłego 4 100 000 t, krawężników kamiennych 217 000 t, tłucznia 10 200 000 t, grysu 240 000 t, mączki kamiennej 2 500 t, żwiru 456 000 t, łącznie 15 400 000 t. Dodatkowe wykonanie specjalnych dróg samochodowych wzmogłoby zapotrzebowanie roczne o: 210 000 t grysu, 744 000 t żwiru lub tłucznia, 60 000 t cementu.

Poza materiałami kamiennymi specjalnie akcentowano szerokie stosowanie cementu, który może być produkowany na całym obszarze kraju. Cement może być użyty do warstw dolnych i do nawierzchni betonowych, które, jak wykazała praktyka lat ostatnich, dobrze znoszą ruch mieszany. Fachowcy³⁾ podkreślili celowość stosowania do budowy dróg normalnego cementu portlandzkiego, który okazał się dogodniejszy od gatunku wysokowartościowego i cementów aluminiowych. Kongres pod adresem przemysłu wypowiedział życzenie przeprowadzenia specjalnych badań nad zjawiskiem skurczu cementów drogowych, co w latach ostatnich jest przedmiotem starannych badań w budownictwie drogowym niemieckim.

Kongres zaklasyfikował bitumy—smoły drogowe i asfalty, jako pełnowartościowe materiały drogowe i wypowiedział się za rozszerzeniem ich zastosowania do ulepszonych nawierzchni drogowych. Program rozbudowy przewiduje w ciągu 13 lat budowę 3 255 km dróg, w tym dwie trzecie dróg bitumicznych—reszta betonowe. Odpowiednia uchwała Kongresu została ugruntowana na opinii przedstawicieli Drogowego Instytutu Badawczego i Min. Komunikacji, którzy stwierdzili, że zarówno produkcja drogowych materiałów bitumicznych, jak i budowa odpowiednich nawierzchni jest w kraju w zupełności opanowana. Trudności pierwotne zostały przezwyciężone dzięki współdziałaniu Instytutu Drogowego, przemysłu naftowego i przerobu smoły oraz firm budowlanych. Polegały one na zbadaniu wzajemnego wpływu elementów konstrukcyjnych i dostosowaniu własności polskich smół drogowych i asfaltów, pochodzących z ropy, o charakterze przeważnie parafinowym⁴⁾, do własności grysowsz lachetnych, (służących jako materiał do otaczania) i mączki mineralnej, stosowanej do wypełniania.

W praktyce trzeba było ponadto uwzględnić wpływ maksymalnych i minimalnych temperatur rocznych oraz nawilgocenia podłoża. Kongres zaklasyfikował przemysł, produkujący materiały drogowe, a zwłaszcza cementowy

i bitumu—do typu przemysłów, służących do obrony kraju i wypowiedział się za rozmieszczeniem odpowiednich zakładów na terenie C. O. P.

W dziedzinie motoryzacji omówiono zagadnienie transportowe i komunikacyjne oraz rozwój produkcji wozów i przemysłów pomocniczych, zużywających duże ilości metali, kauczuku, skóry, szkła, farb, lakierów etc.

Kongres zaaprobował naogół dotychczasową politykę motoryzacyjną, która liczy się z realnymi możliwościami gospodarczymi kraju, dąży przez uruchomienie montowni, produkcji motorów i części składowych wozów do stopniowego uruchomienia w Polsce niezależnego przemysłu samochodowego. (Chwilowo istnieje samodzielna wytwórnia wozów w Państw. Zakładach Inżynierji). Specjalnie zaakcentowano konieczność wprowadzenia na rynek cięższych typów wozów ciężarowych o nośności powyżej 4 ton, zaopatrzonych w motory Diesla. Ustalono szereg przesłanek technicznych, gospodarczych i fiskalnych, które powinny ożywić motoryzację w Polsce: 1) polepszenie stanu dróg, 2) standaryzacja typów, obniżenie cen wozów i materiałów pędnych, 3) zmniejszenie kosztów garażowania w miastach, 4) rozszerzenie sieci stacji obsługi i warsztatów reperacyjnych, 5) zwiększenie ulg podatkowych dla właścicieli samochodów i garażów oraz dla przemysłów, produkujących materiały pędne, 6) usprawnienie ruchu kołowego na drogach publicznych.

W dziedzinie finansowania budowy dróg prac nie zakończono. Uchwalone wnioski zmierzają do spowodowania powiększenia świadczeń na rozbudowę przez Skarb Państwa i samorządy,—do należytego wykorzystania szarwarku i świadczeń w naturze od ludności,—do obniżenia i kredytowania stawek kolejowych na przewóz materiałów, maszyn i narzędzi, służących do budowy dróg. Zakończenie prac powierzono Komisji Finansowej.

Realizacja programu drogowego, choćby nawet w skali skromniejszej, niż projektowanej przez Kongres, dostosowanej do realnych możliwości finansowych kraju, powinna przynieść olbrzymie ożywienie w przemyśle i w zatrudnieniu pracowników. W celu pokrycia proponowanych wydatków wysunięto między innymi możliwość zwiększenia odpowiednich obciążeń na rzecz Skarbu Państwa i samorządów ze strony właścicieli przedsiębiorstw, nieruchomości, gruntów etc. oraz rewizji kolejowych stawek przewozowych, z ewentualnością obniżenia stawek na materiały drogowe, a podwyższenia na inne kategorie materiałów i wyrobów przemysłowych⁵⁾. Dalsze prace Komisji Wykonawczej i Komisji Finansowej zainteresują zapewne sfery gospodarcze, które zresztą mogą w nich wziąć udział przez przedstawicieli odpowiednich Zrzeszeń i Związków.

Prace Kongresu pozostawiły obszerne materiały fachowe i realny dorobek w dziedzinie zagadnień komunikacyjnych, zwłaszcza w postaci opracowania całokształtu programu drogowego na okres lat 30 w Polsce.

Za zorganizowanie Kongresu należy wyrazić pełne uznanie Ministerstwu Komunikacji i Władzom Stowarzyszenia.

Inż. Jan Krzyżkiewicz.

⁵⁾ Rezolucja skierowana do przedstawicieli przemysłu o dobrowolne deklarowanie podwyżki stawek kolejowych na niektóre wyroby przemysłowe.

³⁾ Inż. St. Dylewski.

⁴⁾ Około 70% produkcji asfaltów w Polsce.

PRZEGLĄD EKONOMICZNY

O R G A N
P O L S K I E G O
T O W A R Z Y S T W A
E K O N O M I C Z N E G O
W E L W O W I E

KWARTALNIK POŚWIĘCONY BADANIU PODSTAWOWYCH I AKTUALNYCH
PROBLEMÓW GOSPODARCZYCH I SPOŁECZNYCH, ZAŁOŻONY W ROKU 1928

Redaktor prof. Leopold Caro

zawierał w tomie XVIII i XIX m. in. rozprawy: prez. d-ra *Henryka Grubera*: Problemy nowej konjunktury gospodarczej; prez. *Jana Steckiego*: Reforma rolna a kapitalizacja; gł. insp. pracy *Mariana Klotta*: Ustawodawstwo społeczne a rzeczywistość; prof. *Leopolda Caro*: Pius XI o liberalizmie, bolszewizm i narodowym socjalizmie oraz prof. *Zdzisława Stahla*: Ewolucja przepisów skarbowych w polskim ustawodawstwie konstytucyjnym tudzież obszernie streszczenie obrad Sejmu i Senatu w sprawach gospodarczych i 20 kilka fachowych recenzji dzieł polskich i obcych.

Tom XX zawiera rozprawy: kustosza *Wł. Tad. Wisłockiego* o Tomaszu Masaryku i prof. *Ferd. Zweiga* o Adamie Krzyżanowskim — nadto dalszy ciąg streszczenia obrad Sejmu i Senatu w sprawach gospodarczych i recenzje wyszłe z pod pióra znakomitych znawców teorii ekonomicznych i życia gospodarczego.

Redakcja: Lwów, ul. Akademicka 21, II p.

Administracja: Lwów, ul. Mickiewicza 3, I p.

Prenumerata roczna wynosi w kraju wraz z przesyłką zł. 15.—, za granicą zł. 20.—. Dla urzędników państwowych, samorządowych, oraz słuchaczy wyższych uczelni, zamawiających prenumeratę bezpośrednio w Administracji „Przeglądu Ekonomicznego” prenumerata ulgowa zł. 12.—. Dla członków Polskiego Towarzystwa Ekonomicznego otrzymujących bezpłatnie „Przegląd Ekonomiczny”, oraz mających prawo do nabywania tomów „Biblioteki” Polskiego Towarzystwa Ekonomicznego po znacznie niższej cenie, wkładka miesięczna zł. 1.50, wkładka ulgowa zł. 1.—, wpisowe zł. 3. Prenumeratę wpłacać można na konto P. K. O. 154.383 lub przekazem pod adresem skarbnika Dyr. d-ra Karola Trawińskiego, Lwów, ul. Senatorska 11.

CENA TOMU W SPRZEDAŻY KSIĘGARSKIEJ ZŁ 4.—

OMASZOWSKA FABRYKA SZTUCZNEGO JEDWABIU

SPÓŁKA AKCYJNA

ZARZĄD W WARSZAWIE, WILCZA 9a
ODDZIAŁ W ŁODZI, PIERACKIEGO 5,
FABRYKA W TOMASZOWIE MAZ.

PRZĘDZA SZTUCZNEGO JEDWABIU
WISKOZOWEGO, SZTUCZNA SŁOMKA,
SZTUCZNE WŁOSIE.

PRZĘDZIWO WISKOZOWE „TEXTRA“
„LINTEX“ I „ARGONA“

PRZĘDZA ZE SZTUCZNYCH WŁÓKIEN
CIĘTYCH „ARTEX“

PRZEZROCZYSTY PAPIER WISKOZO-
WY „TOMOFAN“

SIARCZEK WĘGLA

SÓL GLAUBERSKA

WIELKA NAGRODA PAŃSTWOWA I WIELKI MEDAL ZŁOTY NA P.W.K w POZNANIU 1929 R.
WIELKA NAGRODA NA WYSTAWIE MIĘDZYKARODOWEJ W LEODJUM 1930 R.