

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO
I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ROCZNIK 23

ORAZ

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU
CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

ROCZNIK 14

Pamiętaj o Pomocy Zimowej!

TREŚĆ:

STEFAN POZNAŃSKI. Mleczny jedwab wiskozowy	89
W. KRASZEWSKI S. HERMANOWICZ. Słoma i włókno konopi	93
T. DOMAŃSKI i B. GRZYCZYŃSKI. O garbnikach syntetycznych	95
M. SAGAŁŁO, J. BOBIŃSKA, H. SAGANOWSKI. Zachowanie się gumy w niskich temperaturach	98
Inż. S. PIPCZYŃSKI. Nowe zastosowania floktacji	110
JANINA JACEWICZÓWNA. Postępy w chemii analitycznej. Analiza fotometryczna II. Oznaczenia molibdenu	116
Dr J. MŁOSZEWSKA. Kauczuki syntetyczne	119
Ze Sprawozdań Polskiej Akademii Literatury	125
Wiadomości bieżące	126

SOMMAIRE:

STEFAN POZNAŃSKI. La rayonne viscosse „laitteuse”	89
W. KRASZEWSKI i S. HERMANOWICZ. Sur le chaume et la fibre de chanvre	93
T. DOMAŃSKI i B. GRZYCZYŃSKI. Sur les matières tannantes synthétiques	95
M. SAGAŁŁO, J. BOBIŃSKA, H. SAGANOWSKI. L'effet des températures basses sur les propriétés du caoutchouc	98
Ing. S. LIPCZYŃSKI. Les applications nouvelles du flottage	110
JANINA JACEWICZÓWNA. Les progrès de la chimie analytique. Analyse photométrique. Dosage du molybdène	116
Dr J. MŁOSZEWSKA. Sur les caoutchoucs de synthèse	119
Comptes-rendus de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres	125
Nouvelles du jour	126

D N I K O L O N I A L N E
TELEFON 250-13

KONTO P.K.O. 868

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

(INDUSTRIE CHIMIQUE)

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTU
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



Wysokokwasoodporne i wytrzymałe na gorąco
emaliowane naczynia i aparaty

ze specjalnego żeliwa o dużej mocy i ze spawanych blach S. M.

Każdej używanej wielkości i konstrukcji dla fabryk chemi-
cznych, farmaceutycznych, kosmetycznych, mydła, lakierów,
dla przemysłu tłuszczowego i spożywczego.

GEBLER-WERKE AKT.-GES. RADEBEUL-DRESDEN

Przedstawicielstwo: Inż. Michał Hertz, Warszawa, Wierzbowa 11.

KALENDARZ CHEMICZNY 1939/40

Do nabycia w Okręgu Warszawskim Z.I.Ch.R.P.

550 str. 65 rys. 2 nomogramy

Warszawa, Krucza 14 m 1 oraz w księgarniach

Cena 5.40

CHEMIK

zatrudniony w światowym przedsiębiorstwie chemicznym zagranicą **zmieni
posadę.**

Specjalność chemia: koloidalna, analityczna, radio, fotograficzna.

Poważni reflektanci proszeni o łask. zgłoszenia pod CHEMIK do „Przemysłu Chemicznego” pod Nr 16/39.

Mleczny jedwab wiskozowy¹⁾

La rayonne viscose „laiteuse“.

STEFAN POZNAŃSKI

Laboratorium Badawcze Tomaszowskiej Fabryki Szlucznego Jedwab u S. A.

Nadeszło 14 października 1938

Jak wiadomo, rozkładowi wiskozy w kąpieli koagulacyjnej towarzyszy wydzielanie się siarczku węgla, siarkowodoru, dwutlenku węgla i wolnej siarki. Substancje te powstają odrazu z zawartych w wiskozie domieszek już przy najniższych stężeniach jonu wodorowego, równoległe z koagulacją ksantogenu. W większości wypadków lotne substancje pochodzące z domieszek wydostają się na zewnątrz, nie pozostawiając śladu w skoagulowanym produkcie. Inaczej rzecz się ma z tym siarczkiem węgla, który stopniowo wywiązuje się z ksantogenu. Opisałem już²⁾ zjawisko pojawiania się pod błonką powierzchniową („skórką”) niteczek pęcherzyków powietrza, pozostałych po wyparowaniu kropelek siarczku węgla. Trzeba je przypisać, ze względu na wielką różnicę między szybkością rozkładu domieszek i ksantogenu, wyłącznie siarczku węgla z ksantogenu, gdyż tylko w tym wypadku już utworzona stwardniała, nieprzepuszczalna błonka celulozowa przeszkadza jego łatwemu przenikaniu. „Mleczny” wygląd jedwabiu, będący skutkiem pojawiania się tych pęcherzyków, może być spowodowany przekroczeniem jednego z wielu warunków, które wymagane są dla prawidłowego przedzenia, co zostało już wyjaśnione w cytowanej pracy. Przede wszystkim jednak wpływ decydujący ma tu dojrzałość wiskozy, lub inaczej—ilość związanego w ksantogenu siarczku węgla.

Wyjaśniając wpływ różnych czynników na t.zw. granicę mlecznych plam, tj. na tę wartość liczby Hottenrotha, przy której w pozostałych danych warunkach zaczyna się pojawiać zmatowienie jedwabiu, zaznaczyłem również, że ze wzrostem zawartości

siarczanu cynku w kąpieli koagulacyjnej zwiększa się tendencja do zmatowania, nie mogłem wówczas jednak podać objaśnienia tego zjawiska. Postaram się uczynić to obecnie na podstawie wyników, podanych w innej mojej publikacji³⁾, biorąc również pod uwagę wpływ wyciągania nici stosowanego podczas przedzenia. Przedtem jednak pragnę omówić niektóre prace z lat ostatnich, w których poruszona jest sprawa samoistnego zmatowania jedwabiu.

A. Szpitalny⁴⁾ nie zauważył powstawania mlecznych plam na jedwabiu z wiskozy o normalnej zawartości siarczku węgla pod wpływem znacznych nawet wahań zawartości kwasu siarkowego i siarczanu cynku w kąpieli koagulacyjnej. Zapewne było to spowodowane warunkami jego doświadczeń, które mogły być takie, że granica mlecznych plam nie została osiągnięta. Zdaniem autora, wydzielanie się siarkowodoru i siarczku węgla może być w równej mierze przyczyną powstawania pustych przestrzeni w niteczkach. Poza tym niteczki takie mają powierzchnię szorstką, na której zatrzymują się różne osady, co uważa on za prawdziwą przyczynę powstawania mlecznych plam, gdyż sama matowość z natury rzeczy musiałaby być równomierna. Autor stwierdza, że matowy jedwab otrzymuje się przy znacznym obniżeniu zawartości siarczanu sodu w kąpieli koagulacyjnej. Wreszcie polemizuje z moim poglądem, że opisane przez J. M. Prestona⁵⁾ pęknięcia między skórka a rdzeniem, spowodowane różnicą w budowie, nie tłumaczą opisanych przeze mnie pustych przestrzeni.

A. Meos⁶⁾ stwierdza również, że włók-

¹⁾ Praca referowana na X Międzynarodowym Kongresie Chemii w Rzymie.

²⁾ Przemysł chem. 19, 42 (1935).

³⁾ Przemysł chem. 22, 463 (1938).

⁴⁾ Iskusstwiennoje Wolokno Nr 8, 55, 1934.

⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. 50, 199T (1931); *Modern Textile Microscopy*, Londyn 1933, str. 82.

⁶⁾ Iskusstwiennoje Wolokno Nr 2, 112, (1935).

na, otrzymane z niedość dojrzałej wiskozy lub przy nadmiernym stężeniu kwasu siarkowego, mają nierówną powierzchnię, na której zatrzymują się osady i z której trudniej jest usunąć siarkę przy desulfuracji. To są, jego zdaniem, przyczyny powstawania plam.

Moim zdaniem, zjawisko mleczynek plam lub smug, albo też całkowicie mlecznego jedwabiu spowodowane jest pewnymi zakłóceniami produkcji, z których najbardziej typowym jest niedostateczna dojrzałość wiskozy. Jak w swoim czasie zaznaczyłem, plama czy smuga jest tylko zjawiskiem przejściowym do całkowitego zmatowienia, które następuje przy użyciu jeszcze mniej dojrzałej wiskozy. W rzeczywistości dojrzałość wiskozy w jej masce nie jest zupełnie jednakowa, więc przy niezbyt znacznym przekroczeniu granicy przechodzi przez dyszę na zmianę wiskoza dostatecznie i niedostatecznie dojrzała, tworząc odpowiednio błyszczące i zmatowane odcinki nici. Przy większej ilości odcinków matowych uwidoczniają się one w postaci plam czy smug. Tego rodzaju jedwab nie jest słabszy od jedwabiu o normalnym połysku, co dowodzi, że przebieg samej regeneracji celulozy jest normalny.

Nie da się to powiedzieć o produkcji wyprzedzonym z kąpeli o niskiej, mniejszej niż 17—18%, zawartości siarczanu sodu, lub też o za wysokiej, np. powyżej 12%, zawartości kwasu siarkowego. Taka nie jest również matowa, ale zarazem bardzo słaba. Na skutek zbyt energicznego działania kwasu, rozkład ksantogenu wyprzedził tu utworzenie się dostatecznie grubej skórki z ksantogenu cynku; wobec tego nastąpił gwałtowny rozkład wiskozy, uniemożliwiający przedostanie się dużych ilości siarczku węgla i siarkowodoru przez już zregenerowaną celulozę. W ten sposób powstaje gąbczasta struktura celulozy. Te same zjawiska gąbczastej budowy otrzymuje się również przy bardzo znacznym opóźnieniu rozkładu we wnętrzu nitki, np. przy przedzeniu wiskozy o wysoce nadmiernej zawartości siarczku węgla, które to próby opisałem w cytowanej pracy. Zrozumiałe jest, że nawet stosując wiskożę o normalnym składzie i o normalnej dojrzałości, trzeba zawartość kwasu siarkowego w kąpeli koagulacyjnej utrzymywać w wąskich granicach.

Możliwe jest, że jedwab zmatowany składa się z nitczek o nierównej powierzchni, zupełnie obiektywne jednak stwierdzenie tego jest trudne. Jeśli jest tak istotnie, to już sama nierówność powierzchni spowodowałaby większe rozpryszenie padającego światła, a zatem zmniejszenie połysku, nie-

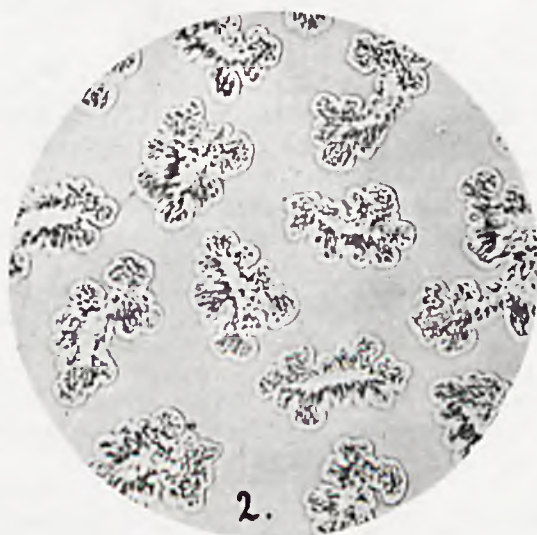
zależnie od tego, czy wywołuje to zatrzymywanie osadów i siarki. Tutaj ograniczę się do rozpatrzenia sprawy pęcherzyków powietrza.

Wreszcie, jeśli chodzi o wybitną różnicę struktury micelarnej skórki i rdzenia, która spowodowała wspomniane pęknięcia, to p. J. M. Preston był tak łaskaw wy-



Rycina 1.

jaśnić mi listownie, że pęknięcia stwierdzone zostały przez niego na jedwabiu innego zupełnie rodzaju, niż opisany przeze mnie. Zresztą wyciąganie nici przy przedzeniu, powodujące, jak wiadomo, zwiększenie stop-

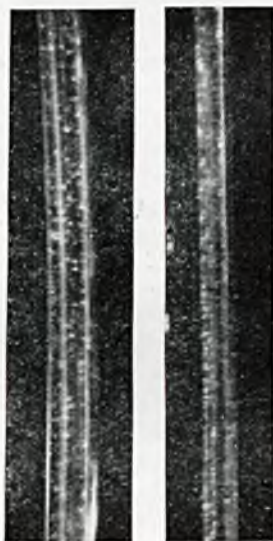


Rycina 2.

nia orientacji, przeciwdziała zarazem zmatowaniu jedwabiu. Większy stopień orientacji micel w skórce nie jest więc z pewnością przeszkodą dla przenikania przez nią kropelek siarczku węgla.

Niedawno A. Zart⁷⁾ również podał, że zmatowienie jedwabiu na skutek powstawania pustych przestrzeni w nitczkach ma za przyczynę niewłaściwy stosunek prędkości koagulacji i rozkładu ksantogenianu. Zwraca on uwagę, że dla wytworzenia połyskliwej nici konieczne jest powstanie skórki, zabezpieczającej wiskozę przed zbyt gwałtownym rozkładem. Wiskoza niedojrzała nie może jej wytworzyć, gdyż koaguluje zbyt wolno.

Wpływ zawartości $ZnSO_4$ w kąpeli koagulacyjnej na granicę mlecznych plam zbadano na przekrojach nitczek jedwabiu z wiskozy o nadmiernej zawartości CS_2 (50% na α -celulozę), wyprzędzonego w dwu kąpielach, różniących się tylko tym, że jedna zawierała 1% (rycyna 1), druga zaś 5% $ZnSO_4$ (rycyna 2). Nitczki o grubości 5,5 den widzimy tu w 650-krotnym powiększeniu. Druga z wymienionych prób odznaczała się większą matowością, co spowodowane jest utworzeniem się grubszej, niż przy 1%, warstwy pęcherzyków powietrza



Rycina 3. Rycina 5.

niekiedy wypełniających cały przekrój nitczki. Widzimy więc, że przepuszczalność skórki dla kropelek siarczku węgla jest tym mniejsza, im wyższy stopień podstawnienia cynkiem.

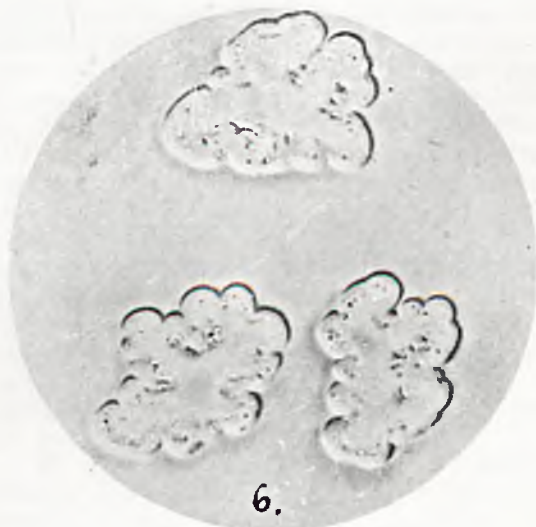
To samo stwierdza się dla jedwabiu z wiskozy o normalnym składzie, lecz niedojrzałej (l. Holt.=11), która dała w obu wymienionych kąpielach zmatowany jedwab (grubość nitczek 3 den), przy czym i tu przy 5% $ZnSO_4$ połysk był słabszy. Nitczki z obu prób uwidocznione są zarówno z boku (400-krotne powiększenie), jak i w przekroju poprzecznym (1400-krotne

powiększenie). Do 1% $ZnSO_4$ odnoszą się ryciny 3 i 4, do 5%—ryciny 5 i 6. (Na tych i następnych przekrojach, prócz pęcherzyków na peryferii nitczek, widoczne są pęknięcia w głębi, których nie bierze się tu pod uwagę).



Rycina 4.

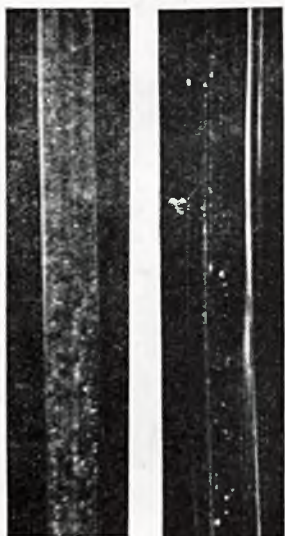
Wszystkie dawniejsze i obecnie omówione próby jedwabiu wyprzędzone zostały zupełnie bez naprężania czy wyciągania, które jest czynnikiem silnie przeciwdziałającym zmatowaniu. W poniżej omówionych próbach przeprowadzono nie między dyszą a szpulą przez dwie rolki, z których druga obracała się szybciej, niż pierwsza, przez co nie podlegała wyciąganiu w stanie plastycznym. Przy tych samych, co poprzednio, warunkach otrzymano z kąpeli zawierającej 1% $ZnSO_4$ jedwab (grubość nitczek 3 den) z normalnym połyskiem (ryciny 7 i 8), z kąpeli zaś zawierającej 5% $ZnSO_4$ —jed-



Rycina 6.

⁷⁾ Chem.-Ztg. 60, 213 (1936).

wab lekko zmatowany (ryciny 9 i 10). I tu widoczna jest mniejsza przepuszczalność skórki silniej podstawionej cynkiem, więk-



Rycina 7. Rycina 9.

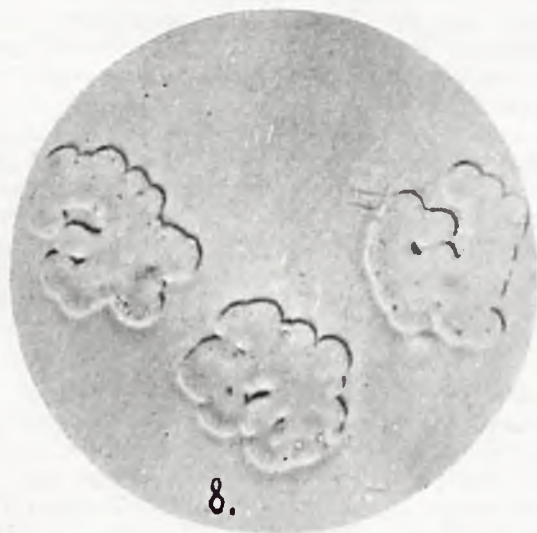
sza zaś w porównaniu z próbami poprzednimi. To ostatnie zjawisko można wytłumaczyć większą przepuszczalnością zregenerowanej celulozy o wyższym stopniu orientacji micel. Istotnie, chaotyczny układ pałeczkowatych elementów stanowi skomplikowaną sieć z długimi i krętymi drogami, gdy w układzie równoległym muszą istnieć liczne i proste drogi, czyli szpary między równoległymi paczkami złączonych micel. Być może jednak, wpływ decydujący ma nie większa przepuszczalność gotowej błonki, lecz większa odporność „zorientowanego” ksantogenu na kwas, powodująca przedłużenie okresu rozkładu, podczas którego prze-



Rycina 10.



Rycina 11.



Rycina 8.



Rycina 12.

nikanie siarczku węgla przez skórę jest łatwiejsze, niż po zregenerowaniu celulozy.

Wpływ dojrzałości, stwierdzony dawniej na wiskozach o zwiększonej zawartości CS_2 przy przedzeniu bez wyciągania, wykazują również niteczki jedwabiu z wiskozy o zwykłym składzie i przy przedzeniu z wyciąganiem. Przedstawione są przekroje niteczek o grubości 5,5 den (powiększenie 1000-krotne) z kąpieli zawierającej 1% $ZnSO_4$ przy liczbie Hottenrotha 8, dającej jedwab o normalnym połysku (rycina 11), i przy liczbie Hottenrotha 11 (rycina 12), dającej jedwab z mlecznymi plamami. Porównanie tych przekrojów z innymi, tu nie przedstawionymi, raz jeszcze potwierdza opisany już wpływ zawartości siarczku cynku w kąpieli na przepuszczalność skóry.

Streszczenie.

„Mleczny” wygląd jedwabiu wiskozowego spowodowany jest pęcherzykami powietrza, pozostającymi po wyparowaniu kropelek siarczku węgla utworzonego z rozkładu

ksantogenu pod skórą niteczek. Przepuszczalność skóry dla kropelek siarczku węgla jest tym mniejsza, im wyższy stopień podstawienia sodu cynkiem. Przepuszczalność jest większa, gdy micelle są zorientowane w kierunku osi niteczki.

Wyrażam serdeczne podziękowanie Dyrekcji Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu w osobach pp.: Prezesa inż. F. Wiślickiego i Dyrektora M. Hertza, za umożliwienie mi wykonania niniejszej pracy, oraz pp. inż. J. A. Hertzowi i inż. St. Wydrzyckiemu za wykonanie mikrofotografij.

SUMMARY.

„Milky” appearance of viscose rayon is caused by air bubbles, remaining under the skin of filaments after evaporation of the droplets of carbon disulfide formed in the course of xanthate decomposition. The permeability of the skin for carbon disulfide droplets is the smaller the higher the degree of substitution of sodium by zinc. The permeability is greater, when micelles are arranged in the direction of filament axis.

Słoma i włókno konopi

Sur le chaume et la fibre de chanvre

W. KRASZEWSKI i St. HERMANOWICZ

Zakład Chemii Technicznej Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie

Nadeszło 14 stycznia 1938

W roku 1935 wwieziono do Polski 67 000 ton bawełny i odpadków bawełnianych, wartości 114 mil. zł., a poza tym innych włókien roślinnych za 10 mil. zł. Zmniejszenie importu tych włókien i zastąpienie ich surowcami krajowymi wpłynęłoby dodatnio na poprawę naszego bilansu handlowego.

W Polsce mogą być brane pod uwagę tylko len i konopie. Dokładne poznanie składu chemicznego tych roślin, opracowanie tańszych i lepszych metod wyosobniania włókien, racjonalne wykorzystanie odpadków przy obróbce słomy lnianej i konopnej mogłyby wpłynąć na znaczne obniżenie ceny wyrobów lnianych i konopnych. Wreszcie dokładne poznanie składu chemicznego może doprowadzić do opracowania metody kotonizacji, która umożliwiła by otrzymywanie fibryli nie osłabionych, mogących w zupełności zastąpić włókna bawełny.

Sprawa kotonizacji jest bardzo aktualna. W Nowej Wilejce została uruchomiona stacja doświadczalna, w której są prowadzone próby kotonizacji lnu, a w ostat-

nim czasie została uruchomiona w Kopycznicach w Małopolsce oczyszczalnia konopi, która ma dostarczać surowca do dalszego przerobu. Oczyszczalnia ta może przerobić 20 tysięcy ton surowca dziennie. Celem otrzymania surowca czystego, standaryzowanego i jednocześnie tańszego do kotonizacji Zrzeszenie Producentów Przędzy Bawełnianej sprowadziło w 1938 r. nasiona konopi jugosłowiańskich i oddało plantatorom, którzy obsieli tymi nasionami 450 ha ziemi. Według obliczeń fachowców z przestrzeni tej można będzie otrzymać około 3 tysięcy ton odliścionej słomy konopnej, a z niej około 500 ton czystego włókna.

Światowa produkcja konopi wynosiła według P. Kōniga w 1913 r. 500 tysięcy ton, obecnie spadła do 200 tysięcy. W latach od 1931 do 1935 przestrzeń zajęta pod uprawę konopi w Polsce obejmowała 32 tysiące ha, z których uzyskano 12 tysięcy ton włókna.

W roku 1937 rozpoczęliśmy w Zakładzie Chemii Technicznej U. S. B. badanie słomy lnianej i konopnej, lyka, włókien itp. różnego pochodzenia, hodowanych w róż-

nych warunkach i obrabianych w różny sposób. Próby te były nam dostarczane przez Lniarską Centralną Stację doświadczalną w Wilnie. Poniżej podajemy metryki 4 prób słomy konopnej, 3 prób łyka i trzech włókna.

Nr 5. Słoma, osobniki męskie—płaskonie z Zakładu doświadczalnego Zagrobela, gleba — czarnoziem, podglebie — les, przedplon — pszenica ozima, nawożenie na ha obornika 500 q, 40 kg P_2O_5 , 60 kg K_2O , 60 kg azotniaku. Wysiew 100 kg na ha.

Nr 6. Słoma konopi — głowacze jugosłowiańskie z Zakładu doświadczalnego w Kutnie, plon z 1935 r. Gleba—szaro-próchnicza -bielicowa-mocna, przedplon pszenica ozima, nawożenie: obornik 250 q + poplon z łubinu, 50 kg azotu z azotniaku, 40 kg K_2O w supertomasynie i 70 kg K_2O w kaimnicie.

Nr 7. Słoma konopi jugosłowiańskich, plon z 1935 r. Zakład doświadczalny Zagrobela, gleba czarnoziem, podglebie les, przedplon pszenica ozima, nawożenie: obornik 500 q, 40 kg P_2O_5 , 60 kg K_2O i 60 kg N 100 kg na ha.

Nr 8. Konopie południowe, osobniki męskie, grube, ogród U. S. B. w Wilnie. Gleba bielica, przedplon pszenica, nawożenie: 100 kg N (saletrzak), 50 kg P_2O_5 z supertomasyną 29,55%-owej, sól potasowa 25,5%-owa 80 kg K_2O . Wysiew 75 kg na ha co 20 cm w rzędy.

Nr 10. Łyko konopi, dekortykowanych systemem Piotrowskiego plon z 1936 r. gleba bielica, przedplon pszenica, nawożenie: 100 kg N (saletrzak 15%) 50 kg P_2O_5 z supertomasyny 29,55%-owej sól potasowa 25,5-owa 80 kg K_2O . Wysiew 75 kg na ha, co 20 cm w rzędy. Dekortykowanie na mokro. Gat. I

Nr 11. Łyko konopi dekortykowanych plon z 1936 r. z ogrodu U. S. B. w Wilnie, gleba bielica, przedplon pszenica, nawożenie:

100 kg N (saletrzak 15%) 50 kg P_2O_5 z supertomasyny 29,55%-owej, 80 kg K_2O z soli potasowej 25,5-owej. Wysiew 75 kg na ha co 20 cm w rzędy. Dekortykowanie na mokro systemem Piotrowskiego. Gat. II

Nr. 12. Łyko konopi dekortykowanych jugosłowiańskich, plon z 1936 r. z ogrodu U. S. B. w Wilnie. Gatunek III Gleba bielica, przedplon pszenica. Nawożenie: 100 kg N (saletrzak 15%), 50 kg P_2O_5 z supertomasyny 29,55%-owej, 80 kg K_2O z soli potasowej 25,5%-owej. Wysiew 75 kg na ha, co 20 cm w rzędy. Dekortykowanie na mokro systemem Piotrowskiego.

Nr. 27. Konopie trzepakie, plon z 1935 r. materiał mieszany, słoma moczona w basenach z ciepłą wodą o temperaturze 26—28°, międłona na międlarce systemu Piotrowskiego, trzepakie ręcznie.

Nr. 28. Konopie czesane, plon z 1935 r., materiał mieszany, słoma moczona w basenach z ciepłą wodą o temperaturze 26—28°, międłona na międlarce systemu Piotrowskiego, trzepakie ręcznie.

Nr. 29. Wyczeski konopi, plon 1935 r., materiał mieszany, słoma moczona w basenach z ciepłą wodą o temperaturze 26—28°, międłona na międlarce systemu Piotrowskiego, trzepakie ręcznie.

Próby Nr. 27, 28 i 29 pochodzą z działu przeróbki Lniarskiej Centralnej Stacji Doświadczalnej w Wilnie.

Wszystkie próby były badane w sposób jednakowy: wilgoć oznaczyliśmy przez suszenie odważonych w naczynku wagowym prób w 110° do stałej wagi, w tych samych próbach oznaczyliśmy zawartość popiołu.

Wyciąg benzenowo-alkoholowy 1:2; wysuszoną próbę ługowano w przyrządzie Soxhleta. Pozostałość po ługowaniu wysuszono w temperaturze pokojowej i podzielono na dwie części, jedna służyła do oznaczania wyciągu wodnego, druga do—wyciągu ługowego.

Wyciąg wodny: odważoną próbę ługo-

ZESTAWIENIE WYNIKÓW

Słoma i łyko

	Nr 5	Nr 6	Nr 7	Nr 8	Nr 10	Nr 11	Nr 12
Wilgoć	7,91%	8,33%	6,99%	6,53%	10,31%	10,18%	10,98%
Popiół	3,46 „	3,70 „	3,20 „	3,46 „	5,83 „	6,60 „	6,57 „
Wyciąg benzenowo-alkoholowy	5,44 „	4,38 „	4,87 „	3,57 „	5,80 „	5,08 „	8,10 „
Wyciąg wodny	8,12 „	8,17 „	12,50 „	8,20 „	12,50 „	10,72 „	11,31 „
Wyciąg 1%-owym ługiem	26,46 „	27,10 „	23,14 „	23,20 „	22,86 „	22,66 „	21,80 „
Pentozany	18,33 „	18,52 „	18,81 „	19,65 „	7,64 „	9,53 „	9,65 „
Lignina	20,03 „	18,71 „	18,79 „	20,60 „	5,91 „	4,76 „	5,43 „
Celuloza czysta	41,54 „	37,38 „	37,52 „	41,66 „	55,22 „	50,67 „	50,95 „
Popioły w celulozie surowej	0,58%	0,59 „	0,67%	0,53 „	0,64%	0,89 „	0,86%
Pentozanów „ „	2,28 „	4,32 „	7,86 „	4,54 „	2,37 „	8,08 „	3,17 „

Konopie trzepane, czesane, wyczeski

	Nr 27	Nr 28	Nr 29
Wilgoć	6,56%	6,74%	6,63%
Popiół	1,48 „	1,50 „	1,74 „
Wyciąg benzen.-alkohol.	2,61 „	2,06 „	2,11 „
Wyciąg wodny	5,62 „	3,31 „	4,83 „
Wyciąg 1%-owym ługiem	19,97 „	22,60 „	19,00 „
Pentozany	4,32 „	4,60 „	4,32 „
Lignina	5,60 „	4,14 „	5,60 „
Celuloza czysta	71,53 „	77,51 „	75,31 „
Popiołu w celulozie	0,26 „	0,48 „	0,32 „
Pentozanów „	0,00 „	0,00 „	0,00 „

wano w ciągu 45 minut na łaźni wodnej w temp. 75—80° 200-oma cm³ wody.

Wyciąg ługowy: odważoną próbę ługowano 150-oma cm³ 1%-owego ługu w ciągu 45 minut w temperaturze pokojowej.

Wyniki przeliczono na produkt pierwotny.

Ligninę oznaczyliśmy sposobem Königa 72%-owym kwasem siarkowym, pentozany metodą Tollensa, a celulozę sposobem Cross - Bevana. Największą trudność przedstawiło rozdrobnienie prób do ozna-

czenia celulozy i często otrzymywane wyniki różniły się bardzo znacznie. W poniższym zestawieniu podaliśmy średnią z trzech oznaczeń.

Z e s t a w i e n i e .

Słoma, lylko i włókno są zwykle oceniane na podstawie cech zewnętrznych, taka ocena „na oko” może być często przyczyną sporów. Przystępując do badań chcieliśmy się przede wszystkim przekonać, czy analiza chemiczna może decydować o jakości, a tym samym i wartości pieniężnej konopi i lnu. Niestety ilość wykonanych badań jest jeszcze zbyt mała, aby można było z wyników wysnuwać odpowiednie wnioski.

Być może że przy masowym przerobieniu konopi, jak to zamierza Zrzeszenie Producentów Przędzy Bawełnianej, opłaci się wyosobnianie z odpadków wosku, którego ślady są następujące: t. top. 73—74°, Liczba jodowa 22,2—22,8. Liczba kwasowości 46—47, Zw. niezmydlających się 11%.

ZUSAMMENFASSUNG.

Verfasser geben eine Zusammenstellung von Ergebnissen ihrer Untersuchungen an Stroh, Bast und Fasern verschiedener Hanfarten, die in gewissen Gegenden Polens versuchsweise aus jugoslawischem Samen gezüchtet wurden.

O garbnikach syntetycznych¹⁾

Sur les matières tannantes synthétiques

T. DOMAŃSKI i B. GRZYCZYŃSKI

Nadeszło 27 stycznia 1939

Lignoza S. A. Katowice, Wytwórnia Krywałd, Laboratorium

Wzrastające użycie garbników syntetycznych, jakie obserwujemy zagranicą, uzasadnione jest dobrymi wynikami, co do których wypowiadają się często zagraniczne przemysły garbarskie i zakłady doświadczalne, oraz możliwością bardzo różnorodnego ich zastosowania²⁾.

Garbniki syntetyczne bowiem nie tylko mogą być używane samodzielnie do garbowania specjalnych gatunków skór i futer, ale również już w niedużym dodatku

do garbników naturalnych wywołują cenne efekty jak rozjaśnianie i zmiękczenie skóry, zwiększanie rozpuszczalności ekstraktów naturalnych i przyspieszanie procesu garbowania. Te ich zalety są powodem, że w niektórych krajach zagranicą istnieje nawet przymus używania ich w mieszkankach z ekstraktami naturalnymi.

Odróżnić jednak należy garbniki syntetyczne, które omawiamy, od ługów pocelulozowych również stosowanych w garbarstwie. Ługi te są oczywiście tańsze, zmniejszają jednak w dużym stopniu zdolność do składowania skór i ich wytrzymałość na zerwanie. Wady tej nie wykazują skóry traktowane garbnikami syntetycznymi. Zagadnienie to było ostatnio przedmiotem szczegółowych badań A. K ü n t z e l a i T s i T c h o u n e L i³⁾, którzy wyrażają pogląd, iż zjawisko to stoi prawdopodobnie

¹⁾ Praca referowana na IV Zjeździe Chemików Polskich w Wilnie 29/6—2/7. 1938.

²⁾ Np. A. Bloemen akcentuje doskonałe wyniki, osiągnięte przy garbowaniu samymi garbnikami syntetycznymi w stacji doświadczalnej dla przemysłu skór nego w Walwijk w Holandii. Der Gerber 56, Nr. 1319, 3, (1930).

G. A. Enna, Cuir techn. 26, 236 (1937), wyraża zdanie, że oprócz garbowania formalinowego i tłuszczowego nie ma procesu garbniczego, w którym nie można by stosować dziś garbników syntetycznych np. do bejcowania, przedgarbunku, właściwego garbowania, bielienia, z korzyścią dla tych procesów.

³⁾ Collegium 820, 385—402 (1938).

w związku z charakterem alifatycznym sulfokwasów w ługach, względnie aromatycznym sulfokwasów w garbnikach syntetycznych i bardzo różną skłonnością tych dwóch typów sulfokwasów do hydrolizy na wolny kwas i resztę organiczną.

Roli garbarskiej produktów syntetycznych w innych krajach nie odpowiada zużycie garbników syntetycznych przez polski przemysł garbarski, które wynosi rocznie tylko około 50 ton o wartości 120.000—150.000 zł. Tłumaczyć to należy przede wszystkim tym, że produkty te nie są jeszcze dostatecznie wprowadzone do naszego garbarstwa, a następnie też wysoką ich ceną, wynikającą w dużej mierze z wyłącznego sprowadzania garbników syntetycznych z zagranicy. Inny powód tego faktu tkwi może w mylnym pojmowaniu tych środków zwłaszcza przez poszczególne garbarnie, które będą skłonne uważać garbniki syntetyczne za namiastki i stąd zapewne oczekują cen niższych niż te, które płać za ekstrakty naturalne.

Takie pojmowanie byłoby oczywiście błędne, gdyż mimo nie zawsze uzasadnionej wysokiej ceny—około 3 zł za 1 kg. garbnika syntetycznego — w porównaniu z ceną np. ekstraktu dębowego — 80 gr. za 1 kg., należy odmiennie rozpatrywać kalkulację garbników syntetycznych. Produkty te bowiem już jako nieduże, bo zaledwie kilkuprocentowe dodatki do garbników naturalnych dają wyżej wymienione efekty nieosiągalne w zwykłym garbowaniu. Oczywiście więc jest, że cena tych garbników nie może być porównywana z ceną garbników naturalnych i że kalkulacja stosowania pomocniczych garbników syntetycznych winna opierać się wyłącznie na wynikach nimi otrzymanych z uwzględnieniem ilości niezbędnej do osiągnięcia zamierzonych efektów. Nawet samodzielne garbowanie tymi drogimi garbnikami opłaca się w całym szeregu wypadków, gdzie chodzi o osiągnięcie jak najlepszych wyników na obiektach cennych jak specjalnych skórach galanteryjnych, zwłaszcza egzotycznych, futrach itp.

Dla polskiego przemysłu garbarskiego sprawa garbników syntetycznych nabiera ostatnio szczególnego znaczenia w związku z zamierzonym wykorzystaniem naszych dużych możliwości produkcji garbników krajowych zwłaszcza świerkowego i dębowego. Garbnik dębowy jest jak wiadomo doskonałym, ale bardzo wolno garbującym środkiem i stąd trudno konkuruje z szybko garbującym ekstraktem *Quebracho*. Stosowanie garbników syntetycznych winno znacznie przyspieszyć, a tym samym potać garbowanie dębowe i w ślad za tym

ułatwić pokrycie znacznej części naszego zapotrzebowania garbników produktami krajowymi.

Względy te a zwłaszcza kwestia samowystarczalności kraju w tej dziedzinie skłoniły nas do wszczęcia prób syntezy tych środków. Dla wyjaśnienia dodajemy, że interesowały nas jedynie produkty kondensacji formalinowej związków aromatycznych, który to typ związków stanowi najpoważniejszą grupę garbników syntetycznych z klasycznymi *neradolami* na czele.

Kondensacja zachodzi stosunkowo łatwo pomiędzy formaliną a dużą ilością związków aromatycznych, posiadających grupy funkcyjne OH, COOH a przede wszystkim SO₃H, przy czym produkty te na ogół zawsze wykazują mniejsze lub większe efekty garbnicze. Dużą ilość związków takich opisuje już literatura począwszy od pionierów tych syntez *Stiasnego* i *Grassera*. Opisy te są jednak względnie dokładne na ogół tylko w tych wypadkach, w których produkt nie wykazał dużych zalet praktycznych, względnie kalkulował się bardzo drogo, natomiast brak opisu syntezy a zwłaszcza podania składników wyjściowych w wypadkach, w których produkt odpowiada praktycznie wymogom garbarskim. Stanowi to oczywiście naturalną ochronę interesów producenta.

Zachodzi zatem możliwość, że próby nasze obejmowały również syntezy, które były już przez innych przeprowadzone. Praktyczny cel tych prób usprawiedliwiałby zresztą wzorowanie się na produktach zagranicznych, które zdały już egzamin zastosowania. Analiza takich garbników nie wyjaśnia jednakże składników ich syntezy a pozwala tylko na ogólne upodobnienie niektórych własności.

Garbniki syntetyczne w odróżnieniu od naturalnych nie umożliwiają oceny wartości garbniczej jedynie na podstawie określania ciał garbujących metodą proszku skór nego, gdyż zachodzi często duża rozbieżność pomiędzy tym wynikiem analitycznym a rzeczywistą zdolnością garbowania. Te względy zmusiły nas do przeprowadzenia również laboratoryjnych prób garbowania skóry.

Próby garbowania obejmowały zarówno skóry cielęce, jak i wołowe, podszwowe. Samo garbowanie przeprowadzano w zlewkach sposobem kadziowym w temperaturze 12—15°, stosując 14 farb o stężeniu 1—3° Bé względnie 1—5° Bé a następnie kilkudniowe garbowanie w kąpielu o wyższej koncentracji, odpowiadającej tzw. ferzence. W ślad za tym następowały manipulacje wykańczające jak płukanie, natłuszczanie itp. Całość procesu zamykała się w okresie około

30-dniowym. Równocześnie próbowano również zmniejszyć ilość i czas kąpeli, co w dużej mierze powiodło się bez widocznego wpływu na jakość garbowanej skóry.

W próbach tych przeprowadzano garbowanie zarówno z samym garbnikiem syntetycznym jak też stosując kombinację jego z garbnikiem naturalnym (*Quebracho*) w rozmaitych wzajemnych stosunkach oraz wreszcie dla kontroli przeprowadzano zawsze identyczne próby z samym sulfitowanym ekstraktem *Quebracho*. Aczkolwiek garbowanie zachodziło dobrze zarówno z samym garbnikiem syntetycznym jak i też w wysokoprocentowej kombinacji jego z ekstraktem *Quebracho*, to jednak zauważono najlepsze efekty przy stosowaniu mieszaniny zawierającej do 25% garbnika syntetycznego i 75% ekstraktu *Quebracho*.

Wniosek ten jest oparty na razie tylko na próbach z kilkoma naszymi garbnikami syntetycznymi, to też nie jest wykluczone, że w wypadku rozszerzenia tych prób, udział garbnika syntetycznego w mieszaninie garbującej będzie mógł być zmieniony z korzyścią dla poszczególnych etapów procesu garbowania.

Kwasowość naszych roztworów garbnicznych była rozmaita w zależności od rodzaju garbnika syntetycznego i jego ilości w mieszaninie z ekstraktem naturalnym. Wzrost jej, który powoduje pożądane pęcznienie skóry, ale równocześnie niepożądane twardnienie jej, musiał być w szeregu wypadkach przez nas hamowany przez stopniowe zubożenie tęgim. Badania nasze nie upoważniają nas do wypowiedzenia jednoznacznego sądu w sprawie najkorzystniejszej liczbowej wartości pH naszych kombinowanych 25%-owych roztworów garbnicznych. Stwierdziliśmy jedynie w kilku wypadkach możliwość podwyższenia tej kwasowości do $pH=3$ z dobrym wynikiem garbniczym, przy czym jednak z powodzeniem stosowaliśmy początkową mniejszą kwasowość kąpeli np. począwszy od $pH=7$.

Osiągnięte wyniki garbowania były rozmaite a wśród nich uzyskano również rezultaty dobre, wyrażające się następującymi liczbami w odniesieniu do skór cielęcych (pitlingów):

Wilgoć	13,8%
Popiół	0,9%
Zawartość tłuszczu	8,2%
Substancje wymywalne	9,4%
Skóra właściwa	41,2%
Garbnik związany	26,5%
Wytrzymałość na zerwanie	2,8 kg/mm ²
Rozciągliwość	27% przy obciążeniu 1 kg
Liczba przefarbowania	64,3

Nieco gorsze wyniki, aczkolwiek również dobre, osiągnięto przy garbunku skóry podszwowej. Dla krótkości podajemy w tym

wypadku jedynie liczbę przegarbowania 72 oraz rendement—239.

W opisanych próbach garbowania ujawniło się przede wszystkim bardzo duże działanie rozjaśniające skórę oraz wyraźny wpływ na ilość związanego przez nią garbnika.

Badania laboratoryjne nie dają jednak pełnego obrazu wartości garbników, syntetycznych i dlatego właściwa ocena ich winna opierać się przede wszystkim na obserwacji technicznego procesu garbowania. Niemniej próby te posłużyły nam do eliminacji dwóch naszych produktów syntetycznych, które z kolei poddane zostaną badaniom w skali technicznej. Poniżej podajemy niektóre dane analityczne tych garbników syntetycznych:

	Lignogal AN ⁴⁾	Lignogal BN ⁴⁾
Stan skupienia	proszek	proszek
Barwa	kremowa	szarooliwkowa
Zawartość garbnika	51,5%	41,4%
„ ciał niegarbujących	41,4%	55,1%
„ „ nierozpuszczalnych	0,0	0,0
„ wody	7,1%	3,5%
pH 10%-go roztworu garbnika	1,8	3,0

Reakcje charakterystyczne przebiegają kolejno następująco:

	Lignogal AN	Lignogal BN
Zelatyna	osad	osad
FeCl ₃	nie daje reakcji	nie daje reakcji
Octan ołowiu	osad	osad
Woda bromowa	nie daje reakcji	nie daje reakcji
Reakcja Proctert-Hirsta	osad	osad
Cynchonina	osad	osad

Wreszcie przeprowadzono kilka prób garbowania w skali laboratoryjnej dla porównawczej oceny działania naszych produktów z niemieckimi *laniganami*, w wyniku których stwierdzono dużą na ogół zgodność w efektach garbniczych pomiędzy tymi dwoma garbnikami a *laniganem FCBI*.

Streszczenie.

Autorowie, podkreślając ważność zagadnienia garbników syntetycznych dla garbarstwa polskiego, podjęli próby ich syntezy i podają dane analityczne dwóch garbników syntetycznych (*Lignogal AN* i *BN*), oraz niektóre wyniki laboratoryjnych prób garbarskich w których stwierdzono możliwość korzystnego stosowania kombinacji garbniczej, składającej się z mieszaniny sulfitowanego ekstraktu *Quebracho* oraz *Lignogalu*, w której udział tego ostatniego sięgać może do 25%.

⁴⁾ Nazwy przyjęte przez nas.

ZUSAMMENFASSUNG.

Ueber synthetische Gerbstoffe.

Die Verfasser betonen die Wichtigkeit des Problems der synthetischen Gerbstoffe für die polnische Gerberindustrie, berichten über Versuche einer Synthese und bringen

analytische Daten von zwei synthetischen Gerbstoffen (*Lignagal AN* und *BN*); des weiteren berichten sie über laboratoriumsmässige Gerbeversuche und deren Resultate, aus denen die Möglichkeit einer erfolgreichen Anwendung einer Mischung von sulfitiertem Quebrachoe xtrakt und *Lignagal*, dessen Anteil bis 25% beträgt, hervorgeht.

Zachowanie się gumy w niskich temperaturach¹⁾

L'effet des températures basses sur les propriétés du caoutchouc

M. SĄGAJLLO, J. BOBIŃSKA, H. SAGANOWSKI

Nadeszło 28 lutego 1939

Sprawa zachowania się gumy w niskich temperaturach jest w ogóle zagadnieniem bardzo ciekawym, którego rozwiązanie pozwoli może rzucić trochę światła na budowę kauczuku; z punktu widzenia praktycznego bardzo ważne dla lotnictwa i automobilizmu, które używając rozmaitych części gumowych spotykają się często z faktem ich zamarzania, powodującego mniejsze lub większe katastrofy. Zagadnienie to jest szczególnie ważne dla państw północnych, narażonych na surowe zimy, a tym samym na pracę aparatów mechanicznych, szczególnie zaś samolotów i balonów, w niższej temperaturze niż państwa południowe.

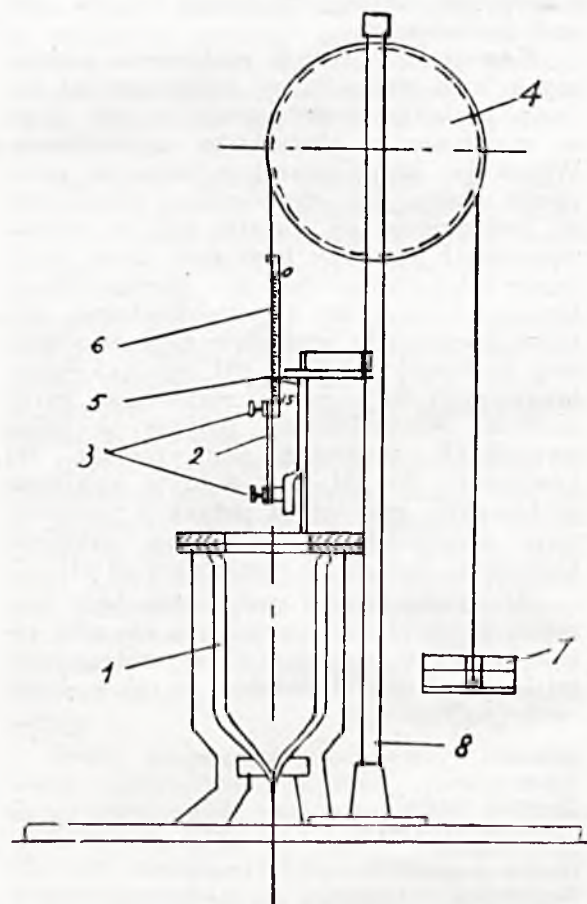
Kłopoty, jakie ma lotnictwo z zamarzającą gumą, zmusiły nas do zajęcia się tym zagadnieniem.

Zjawisko zamarzania kauczuku i gumy znane było oddawna, ale badań ilościowych nie prowadzono i do ostatnich lat nie wyjaśniono w jakiej temperaturze guma traci swe własności elastyczne, w jakim stopniu, jaki wpływ ma na to jej skład itp. Dopiero badania, które przeprowadzili Le Blanc i Kröger²⁾, Tener, Kingbury i Holt³⁾, Kröger⁴⁾, Katz⁵⁾, Gibbon, Gerke i Tingey⁶⁾ wreszcie Chwostowska i Margaritow⁷⁾ rzuciły spory snop światła na to zagadnienie, pozwalając na wyciągnięcie pewnych praktycznych wniosków. Do pełnego opanowania zjawiska jest jednak jeszcze dość daleko.

W pracy naszej oparliśmy się na badaniach Chwostowskiej i Margaritow

to wa, ponieważ były one prowadzone pod kątem praktycznych zastosowań.

Zaznaczyć jednak trzeba odrazu na wstępie, że wyniki naszej pracy traktujemy narazie tylko jako pewien przyczynek do rozwiązania zagadnienia zamrażalności gumy, gdyż praca ta nie obejmuje całego szeregu różnych czynników, które mogą mieć duży



Rycina 1.

¹⁾ Praca zgłoszona na Międzynarodową Konferencję Technologii Kauczuku w Londynie w maju 1938 r.

²⁾ Kolloid-Z. 37, 205 (1925).

³⁾ Bur. Standards Techn. Papers Nr 364, str. 367 (1928).

⁴⁾ Gummi Ztg. 43, 649 (1928).

⁵⁾ Gummi Ztg. 41, 23 (1926).

⁶⁾ Rubber Age N. Y. 32, 380 (1933).

⁷⁾ Zur. Rezinowoj Prom. Nr 8, str. 231 (1933).

wpływ na to zagadnienie. Oglaszamy ją jednak w dzisiejszym jej stanie dlatego, by sprawą tą jako bardzo ciekawą i ważną tak

z teoretycznego jak i praktycznego punktu widzenia zainteresować większą liczbę osób i ewentualnie przyczynić się do szeregu nowych badań w tej dziedzinie.

Przechodząc do właściwego tematu podamy najpierw opis aparatu i omówimy metody badań. Aparat stosowany przez nas do badań zamrażalności, który podany jest na rycinie 1, jest modyfikacją aparatu używanego przez badaczy sowieckich. Składa się on z naczynia Dewara (1) z mieszaniną oziębiającą (alkohol + CO₂ stały), tarczy ze żłobkiem (4), podtrzymywanej przez odpowiedni słup (8), uchwyty do zakładania badanych próbek (3), skali na przecie ebonitowym (6), struny skórzananej, przechodzącej przez wyżłobienie tarczy, a doczepionej z jednej strony do pręta ebonitowego, z drugiej zaś do podstawki, na której lokować można odpowiednie ciężary (7) w celu rozciągania próbki.

Do badań używano próbek gumowych w kształcie pierścieni o średnicy wewnętrznej 22 mm, szerokości 2 mm i grubości około 1,7 mm. Próbkę po założeniu na uchwyty rozciągano w powietrzu do odpowiedniej długości, którą mierzono na skali, następnie zaś przez podniesienie naczynia Dewara z mieszaniną oziębiającą umieszczano w środowisku o odpowiedniej temperaturze. Badania przeprowadzano w temperaturze od -10^o do -70^o. Wahania temperatury wynosiły przy poszczególnych pomiarach maksimum 1,5^o, najczęściej jednak wahania te były w granicach około 0,5^o. Czas zamrażania przyjęto 5 minut ponieważ, jak stwierdzono, nie było różnicy w wyniku ostatecznym przy zamrażaniu 5, 10, 15, 30 a nawet 45 minut. Zamrażalność próbki wyrażano pozostałym jej wydłużeniem w stosunku do długości pierwotnej, odczytywanym po upływie 1 minuty od chwili zdjęcia ciężaru rozciągającego, nie wyjmując jednak próbki z cieczy.

Odczytania, robione z dokładnością do $\pm 0,3$ mm, przeliczano procentowo w stosunku do połowy obwodu próbki tj. 34,5 mm, wskazówka była tak ustawiona, że po zupełnie luźnym założeniu próbki wskazywała zero na skali.

Przystępując do badań postanowiono powtórzyć najpierw niektóre doświadczenia Ch w o s t o w s k i e j i M a r g a r i t o w a, aby przez nagromadzenie materiału w tej nowej stosunkowo sprawie móc się przekonać o słuszności stawianych twierdzeń.

Przygotowano najpierw dwie mieszanki gumowe nr 1 i nr 2 o następującym składzie:

a) Dla wyjaśnienia jaki wpływ na zamrażanie gumy mieć będzie wydłużenie, w jakim będzie ona zamrażana, próbki obydwóch mieszanek I-ej zwulkanizowanej 40

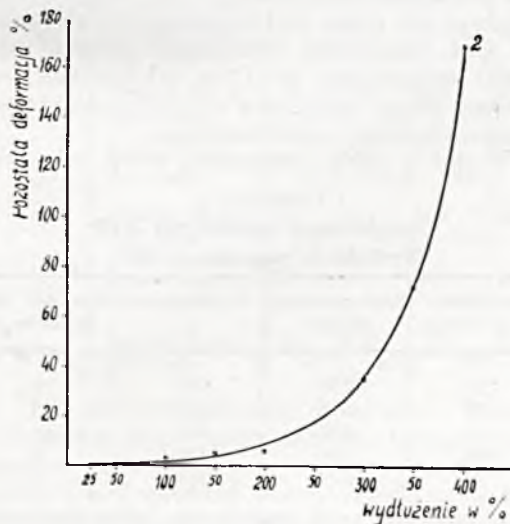
Mieszanka	nr 1	nr 2
Smoked Sheets	100,0	100,0
Siarka	4,0	2,5
Tlenek cynku pieczęć biała	5,0	5,0
Stearyna	0,5	0,5
Olej wazelinowy	—	5,0
Vulkacit Merkaptol	0,6	—
Vulkacit Thiuram	0,06	—
Vulkacit P. Extra N	—	1,0

min. w 133^o, II-ej 30 min. w 110^o badano w temp. -40^o przy wydłużeniu początkowym od 25 do 400%. Wyniki otrzymane, zestawione w tablicy 1, potwierdzają wnioski badaczy sowieckich, że zamrażalność gumy wzrasta ze wzrostem wydłużenia w jakim się ją zamraża i że wzrost ten występuje bardzo silnie od 200% wydłużenia. Krzywa na wykresie (rycina 2) dotyczy mieszanki nr 2, widać na niej wyraźnie ten silny wzrost zamrażalności powyżej 200% wydłużenia początkowego.

TABLICA 1
Temperatura zamrażania - 40^o

Wydłużenie początkowe %	Pozostała deformacja %	
	mieszanka	
	nr 1	nr 2
25	—	0
50	—	0,5
100	—	3
150	—	5
200	3	6
300	14	35
350	—	72
400	53	169

b) Dla określenia wpływu temperatury wulkanizacji na zamrażalność gumy użyto mieszanki nr 1, której płytki wulkanizowano



Rycina 2.

w temp. 125^o, 133^o i 143^o, po czym kółka z nich wycięte badano w temp. -40^o przy

wydłużeniu początkowym 200%. Wyniki otrzymane zestawione są w tablicy 2. Nie widać tutaj tego wyraźnego polepszenia się odporności na zamrażanie ze skróceniem czasu wulkanizacji, a więc nie potwierdził się wniosek badaczy sowieckich, że podwyższenie temperatury wulkanizacji, a tym samym skrócenie czasu wulkanizacji, zmniejsza zamrażalność.

TABLICA 2
Temperatura zamrażania - 40°. Wydłużenie początkowe 200%

Czas wulkanizacji w min.	Pozostała deformacja %		
	Temp. wulkan. 125°	Temp. wulkan. 133°	Temp. wulkan. 143°
5	—	—	63
10	—	—	19
15	41	—	—
20	—	6	8
30	14	5	6
35	7	—	8
40	—	3	7
50	—	5	8
60	—	6	8
70	—	9	9
80	—	—	11
100	—	—	17
120	—	—	19

c) Wpływ napelniaczy zbadano na czterech mieszankach, które w stosunku do mieszanki zasadniczej nr 1 miały po 10 części objętościowych I-sza sadzy *Thermax*, II-ga ZnO pieczęć biała, III-cia sadzy *Arrow* i IV-ta PbO.

Płytki każdej z tych mieszanek wulkanizowano w 143° w czasie od 10 do 100 minut, po czym kółka z nich badano na zamrażalność w temperaturze - 40° przy wydłużeniu początkowym 200%. W tablicy 3-ej znajdują się dane wytrzymałości i wydłużenia oraz pozostałej deformacji próbek mieszanki zasadniczej nr 1, w tablicy zaś 4-ej te same dane, dotyczące czterech mieszanek z odpowiednimi napelniaczami.

Widać z tych zestawień, że w mieszan-

TABLICA 3
Temperatura zamrażania - 40°
Wydłużenie początkowe 200%

Czas wulkanizacji w min.	Wytrzymałość kg/cm ²	Wydłużenie %	Pozostała deformacja %
20	276	663	6
30	248	671	5
40	262	692	3
60	254	693	6
70	220	680	9

kach napelnionych minimum zamrażalności przypada już na lekkie przewulkanizowanie. Przy większych wydłużeniach minimum to przesuwają się wyraźnie w obszar przewulkanizowania, co znowu nie zgadza się z wnios-

kiem badaczy sowieckich, którzy znaleźli, że największą odporność na zamrażanie wykazuje guma w optimum wulkanizacji.

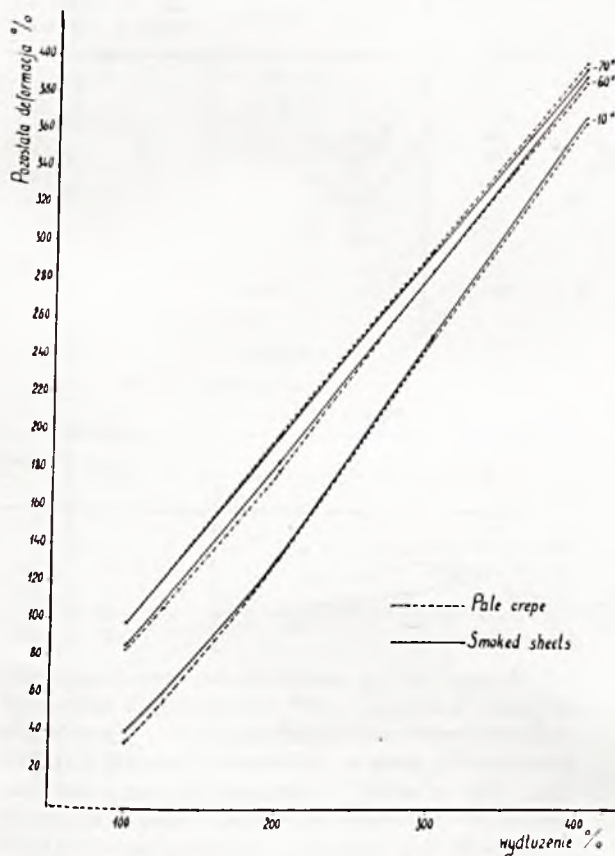
Zwracając uwagę na rozbieżności wyników pracy Ch w o s t o w s k i e j i M a r g a r i t o w a i naszej nie chcemy sądzić, że praca badaczy sowieckich była wykonana niestarannie, wszystko bowiem przemawia za tym, że wykonano ją bardzo systematycznie z dużym nakładem pracy i znajomości rzeczy, lecz zwrócić chcemy uwagę na to, jak trudno jest niekiedy w pracach nad gumą odtwarzać wyniki otrzymane przez jakiegoś badacza. Mieszanka gumowa ma charakter bardzo złożony, nawet najprostsza zawiera około pięciu składników, z których prawie żaden nie jest czystym związkem chemicznym. Składniki stosowane pod pewną nazwą mogą się różnić charakterem i ilością zanieczyszczeń, kształtem i wielkością cząstek,

TABLICA 4
Temperatura zamrażania - 40°
Wydłużenie początkowe 200%

Czas wulkanizacji w min. (143°)	Wytrzymałość kg/cm ²	Wydłużenie %	Pozostała deformacja %
<i>Sadza Thermax</i>			
10	—	—	—
20	267	655	12
30	261	650	11
40	240	627	9
50	228	627	9
60	207	616	10
80	219	616	12
100	210	612	13
<i>ZnO pieczęć biała</i>			
10	—	—	—
20	273	673	19
30	267	666	16
40	241	675	12
50	227	676	13
60	233	679	12
80	206	700	16
100	208	700	15
<i>Sadza Arrow</i>			
10	—	—	—
20	218	600	63
30	233	616	53
40	220	603	48
50	212	595	39
60	178	561	35
80	162	543	40
100	162	533	39
<i>PbO</i>			
10	228	700	121
20	217	613	76
30	215	600	79
40	195	569	64
50	214	593	76
60	—	—	—
80	184	544	58
100	183	590	70

charakterem powierzchni itp. własnościami fizycznymi, które wpływać będą w większym lub mniejszym stopniu na różnice otrzymanej z nich mieszanki. Sam kauczuk także jest bardzo różny w zależności od partii, z jaką mamy do czynienia.

Na wyjaśnieniu wpływu na zamrażalność tych trzech omówionych czynników: wydłużenia przy zamrażaniu (wydłużenie początkowe), temperatury wulkanizacji mieszanki i napelniaczy zakończono pierwszą część niniejszej pracy, tj. powtórzenie pewnych badań badaczy sowieckich. Następnie prze-

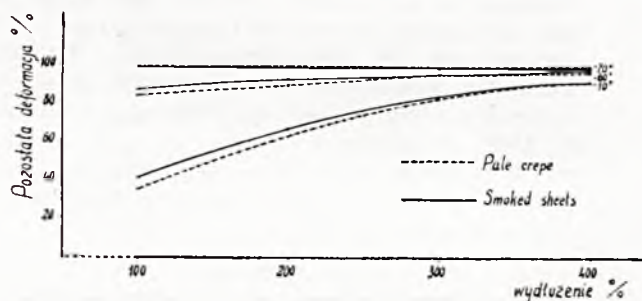


Rycina 3.

szliśmy już do badań według własnego programu, rozwiązując kolejno tematy, które były dla nas interesujące. Przede wszystkim postanowiono zbadać jak zamraża się sam kauczuk i czy uprzednie ogrzewanie go będzie miało wpływ na jego odporność na zamrażanie.

Kauczuk do badania przygotowywano w ten sposób, że płat z beli wkładano w ramach odpowiedniej grubości, do prasy nagrzanej do temperatury 100° i trzymano w niej 30 minut. Z otrzymanej w ten sposób płytki o względnie gładkiej powierzchni wycinano do badań kółka, które zamrażano następnie w temperaturze od -10° do -70° no przy wydłużeniach początkowych od

100% do 400%. Z zestawienia na tablicy 5 i wykresu na rycinie 3 widać, że kauczuk zamraża się bardzo znacznie tak *Smoked Sheets* jak i *Crepe'a*, przy czym zamrażalności w temp. -10°, -30° i -40° różnią się bardzo nieznacznie, znaczniejszą różnicę w stracie własności elastycznych otrzymuje się do piero w -60°. W temperaturze -70° utrata własności elastycznych jest już całkowita. Dla jaśniejszego obrazu wyniki przeliczono następnie w ten sposób, że %-ową pozostałą deformację obliczono w stosunku do wydłużenia początkowego w jakim próbkę zamrażano, a nie w stosunku do połowy obwodu próbki. Rezultaty zawarte w tablicy 6 i wykres na rycinie 4 dają jasny obraz zachowania się kauczuku w niskich temperaturach. W temperaturze -70° całkowita, 100%-owa utrata własności elastycznych przedstawia się przez prostą, prostopadłą do osi rzędnych w punkcie 100.



Rycina 4.

TABLICA 5

Temp. zamrażania °C		% -owa pozostała deformacja przy wydłużeniu początkowym			
		100%	200%	300%	400%
-10	Smoked Sheets	14	134	252	369
	Pale crepe	35	—	250	366
-30	Smoked Sheets	47	158	264	377
	Pale crepe	40	135	253	375
-40	Smoked Sheets	49	147	262	368
	Pale crepe	41	133	244	377
-50	Smoked Sheets	60	167	271	380
	Pale crepe	53	163	268	375
-60	Smoked Sheets	87	185	287	391
	Pale crepe	84	180	287	388
-70	Smoked Sheets	99	198	297	395
	Pale crepe	99	199	298	398

Dla stwierdzenia czy ogrzewanie kauczuku przed jego zamrażaniem będzie miało wpływ na rezultaty ostateczne zamrażania, płyty z beli *Smoked Sheets* układano w ramki odpowiedniej grubości i ogrzewano w prasie w temperaturze 100°, 120° i 140° przez 30, 60 i 120 minut, po czym, po 24 godzinach odpoczynku, próbki wycięte z otrzymanych w ten sposób płytek podda-

TABLICA 6

Temp. zamrażania °C		% - owa pozostała deformacja przy wydłużeniu początkowym			
		100%	200%	300%	400%
-10	<i>Smoked Sheets</i>	41	67	84	92
	<i>Pale crepe</i>	35	—	83	92
-30	<i>Smoked Sheets</i>	47	79	88	94
	<i>Pale crepe</i>	40	68	84	94
-40	<i>Smoked Sheets</i>	49	74	87	92
	<i>Pale crepe</i>	41	67	81	94
-50	<i>Smoked Sheets</i>	60	84	90	95
	<i>Pale crepe</i>	53	82	89	94
-60	<i>Smoked Sheets</i>	87	93	96	98
	<i>Pale crepe</i>	84	90	96	97
-70	<i>Smoked Sheets</i>	99	99	99	99
	<i>Pale crepe</i>	99	100	99	100

wano zamrażaniu w -40° przy wydłużeniu początkowym 200%. Z wyników przedstawionych w tablicy 7 widać, że ogrzewanie kauczuku nawet w temperaturze 140° nie wpływa na jego zamrażalność. Otrzymuje się wprawdzie pewne różnice między zamrażalnością próbki ogrzewanej 30 minut w 100° , a ogrzewanej 60 czy 120 minut w 140° , lecz różnice te są niewielkie i raczej przyjęć je należy jako leżące w granicach błędów doświadczenia.

TABLICA 7

Temperatura zamrażania -40° . Wydłużenie początkowe 200%	Czas ogrzewania w min.				
	30	60	120	140	140
Temp. ogrzewania °C	100	120	140	140	140
Pozostała deformacja %	147	149	147	139	126

2. Wprowadzenie do mieszanki kauczukowej rozmiękczaczy powoduje jak to wykazują badania różnych autorów zmniejszenie się tarcia wewnętrzznego, a przez to przy pewnych napelniaczach (sadze olejowej) zwiększenie się plastyczności. Nasuwało się więc pytanie, czy wprowadzenie do mieszanki rozmiękczaczy powodować będzie i w niskich temperaturach zmniejszenie tarcia wewnętrzznego, a tym samym zmniejszenie zamrażalności gumy. Aby odpowiedzieć na to pytanie przygotowano kilka mieszanek, biorąc do badań: smołę sosnową o temp. wrz. 330° — 360° , bitupol (asfalt z ropy naftowej), olej wazelinowy i olej parafinowy. Jako mieszanekę podstawową przyjęto mieszanekę nr 1, do której dodawano 5 części wagowych odpowiedniego rozmiękczacza na 100 części kauczuku. Pozostałą deformację oznaczano w temp. -40° i przy wydłużeniu początkowym 200%. Z wyników zestawionych w tablicy 8 widać, że

najgorzej zachowuje się przy zamrażaniu mieszanka z bitupolem, mieszanki z pozostałymi trzema rozmiękczaczy prawie nie różnią się między sobą. Przy większych natomiast wydłużeniach początkowych zachowanie poszczególnych rozmiękczaczy trochę się zmienia. Ilustruje to tablica 9.

TABLICA 8
Temperatura zamrażania -40°
Wydłużenie początkowe 200%

Czas wulkanizacji w min.	Pozostała deformacja %			
	5 cz. w./100 cz. Sm. Sh.			
	Smola sosnowa	Bitupol	Olej parafinowy	Olej wazelinowy
10	—	—	—	18
15	—	13	—	—
20	9	13	9	7
30	9	11	8	10
40	9	12	8	8
50	10	14	8	—
60	15	—	—	10
80	15	15	—	12
100	—	—	13	—
180	—	—	19	—

TABLICA 9
Temperatura zamrażania -40°
Pozostała deformacja %

Zamrażanie przy wydłużeniu	200%	300%	400%
Mieszanka zasadnicza	3	14	53
Smola sosnowa	9	16	44
Bitupol	11	29	77
Olej parafinowy	8	19	73
Olej wazelinowy	7	21	82

Mamy tutaj zestawione zamrażalności badane w temp. -40° mieszanek z czterema omawianymi rozmiękczaczy i mieszanki zasadniczej przy wydłużeniach początkowych 200, 300 i 400%. Widać, że przy wydłużeniu początkowym 400% smoła drzewna wykazuje najmniejszą zamrażalność. Jeżeli wyniki, otrzymane dla mieszanki ze smołą drzewną, porównamy z wynikami, otrzymanymi dla mieszanki zasadniczej, to zauważymy, że zmniejszenie zamrażalności przez dodatek smoły drzewnej jest bardzo niewielkie. Należałoby tutaj przeprowadzić badania dla rozmaitych gatunków kauczuku, aby sprawdzić, czy zawsze wystąpi ta właściwość smoły.

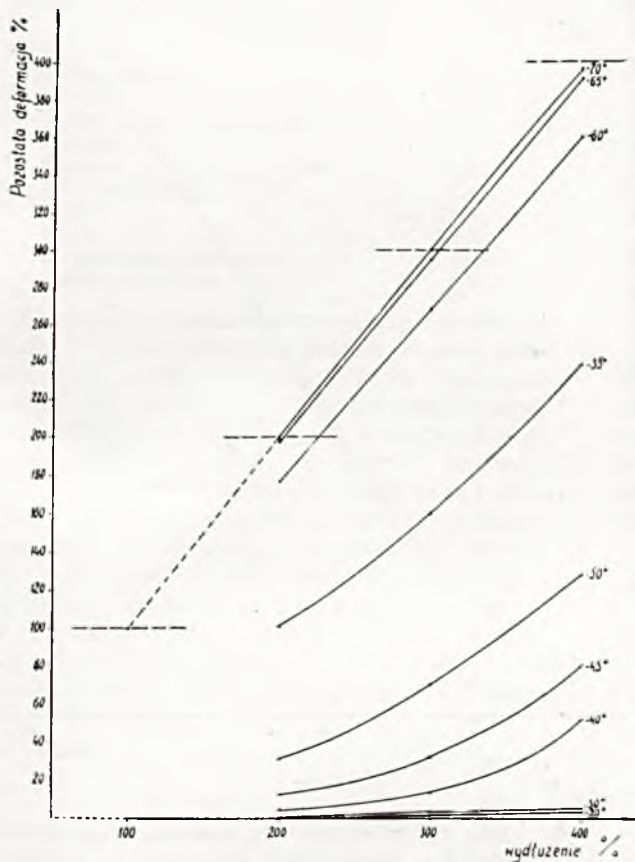
3. Dla badania wpływu różnych ilości rozmiękczacza na zamrażanie gumy do mieszanki zasadniczej nr 3 dodano 5, 10, 15 i 20 części wagowych oleju wazelinowego.

Mieszanka 3

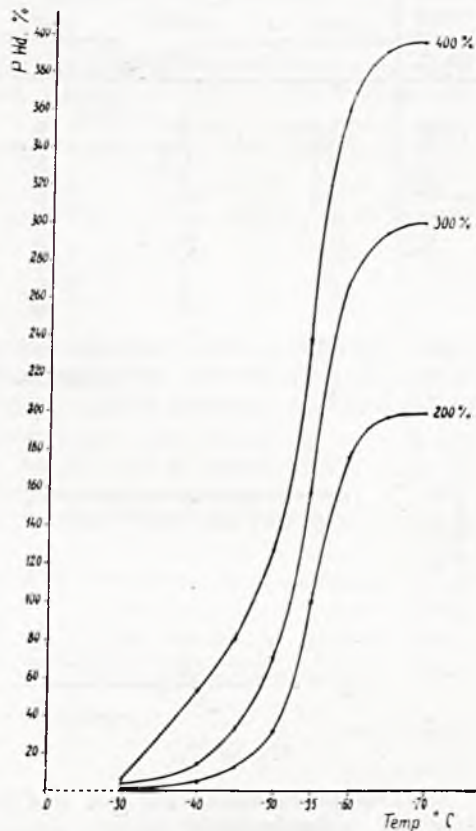
<i>Smoked Sheets</i>	100,0
Saika	2,5
Tienek cynku pieczęć biała	5,0
Stearyn	0,5
<i>Vulcanit P. Extra N</i>	1,0

Mieszanki wulkanizowano w temp. 133° w ciągu 8, 10, 13, 16, 20 i 30 minut, po czym oznaczano zamrażalność dla wszystkich tych stopni wulkanizacji. Tablica 10 zawiera najniższe otrzymane rezultaty. Widzimy z niej, że dodanie więcej niż 10 części

wykazują wyraźnie, że z obniżeniem temperatury zamrażalność wzrasta. Między -50° i -60° następuje gwałtowny wzrost zamrażalności następnie wzrost ten maleje i w temp. -70° mamy całkowitą utratę własności elastycznych gumy.



Rycina 5.



Rycina 6.

wagowych oleju powoduje wzrost zamrażalności. Dla wyciągnięcia wniosku ogólnego należałoby przeprowadzić jeszcze badania z różnymi ilościami różnych rozmięczaczy.

Dla jaśniejszego uwidocznienia tego faktu przeliczono dane z tablicy 11 w ten sposób, że oznaczono %-ową pozostałą deformację w stosunku do wydłużenia początkowego

TABLICA 10

Temp. zamrażania t = 40°	Zamrażanie przy wydłużeniu	mieszanka zasadnicza	Olej wazelinowy			
			5 cz.	10 cz.	15 cz.	20 cz.
Pozostała deformacja %	200%	6	6	6	8	9
	300%	19	15	16	23	21

4. Dla pełniejszego scharakteryzowania zjawiska zamrażania gumy oznaczono dla mieszanki czysto kauczukowej nr 1 wpływ temperatury zamrażania i wydłużenia początkowego. Rezultaty, zestawione w tablicy 11 oraz wykresy na rycinach 5 i 6

TABLICA 11

Temperatura zamrażania °C	Zamrażanie przy wydłużeniu		
	200%	300%	400%
	pozostała deformacja %		
-20	0,1	2	4
-30	1	4	6
-40	3	14	53
-45	13	33	81
-50	32	71	128
-55	101	160	239
-60	177	268	360
-65	198	295	391
-70	200	300	396

w jakim próbkę zamrażano, a nie w stosunku do połowy obwodu próbki. Rezultaty podane w tablicy 12 oraz wykresy na rycinach 7 i 8 wyraźniej może niż poprzednie

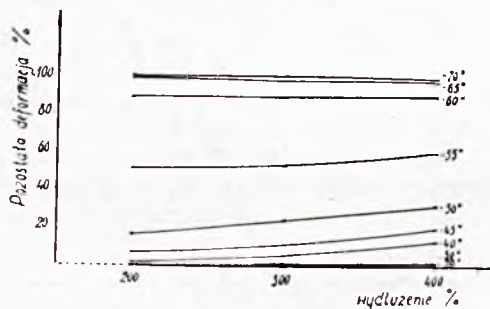
wykazują wpływ temperatury na zamrażalność.

Ten wielki wzrost zamrażalności między temp. -50° i -60° jest tutaj lepiej widoczny, w temp. zaś -70° całkowita, 100%-owa

TABLICA 12

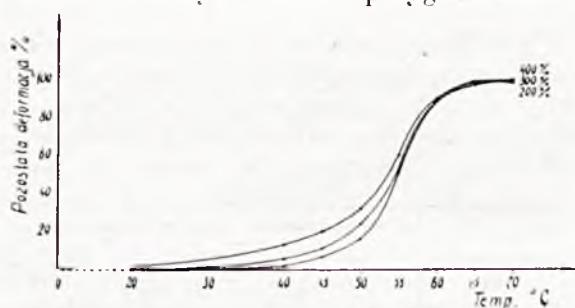
Temperatura zamrażania $^{\circ}\text{C}$	Zamrażanie przy wydłużeniu		
	200%	300%	400%
	pozostała deformacja %		
-20	0,05	0,7	1
-30	0,5	1,3	1,5
-40	1,5	4,7	13
-45	6,5	11	20
-50	16	24	32
-55	51	53	60
-60	89	89	90
-65	99		98
-70	100	100	99

utrata własności elastycznych przedstawia się jako prosta prostopadła do osi rzędnych w punkcie 100.



Rycina 7.

5. Dla przekonania się jak wpływać będzie na zamrażalność gumy dodatek do mieszanki antyutleniaacza przygotowano 2

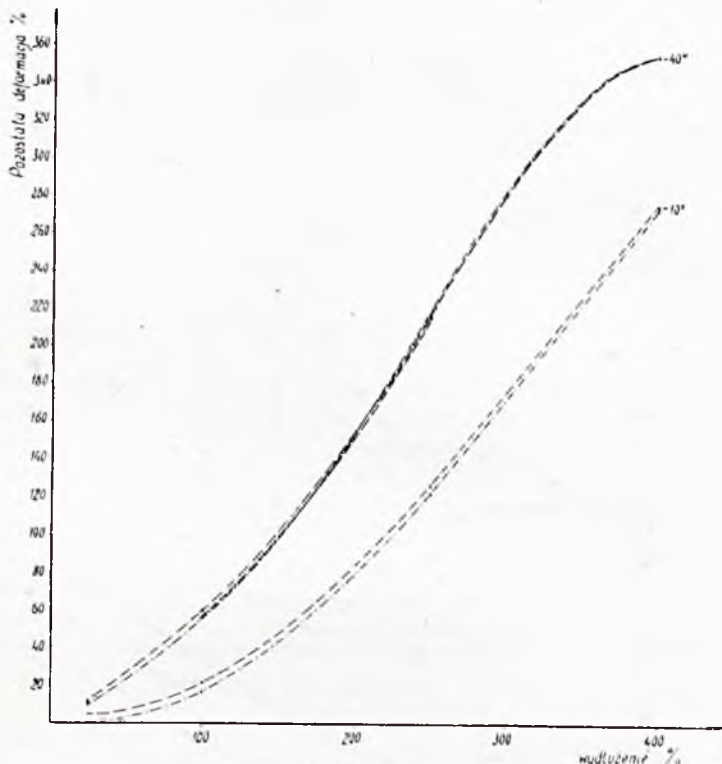


Rycina 8.

mieszanki nr 4 i nr 5, które zwulkanizowano w temp. 143° w czasie 10, 15, 20, 25 i 30 minut, po czym próbki z nich badano na zamrażalność w temp. -40° przy wydłużeniu początkowym 200%.

	Mieszanka nr 4	nr 5
Smoked Sheets	100,0	100,0
Siarka	2,5	2,5
Tlenek cynku pieczęć biała	5,0	5,0
Stearyna	2,0	2,0
Rezinol F ₂	1,0	1,0
Fenylo- β -naftyloamina	—	1,0

Z otrzymanych wyników zestawionych w tablicy 13 widać, że fenylo- β -naftyloamina w warunkach naszych badań nie zmienia stopnia zamrażalności wulkanizatu ani w kierunku zwiększenia jego odporności, ani też przeciwnym.



Rycina 9.

Dla całkowitego wyjaśnienia tej sprawy należałoby naturalnie badania te przeprowadzić w rozmaitych temperaturach, przy

TABLICA 13

Temperatura zamrażania -40°
Wydłużenie początkowe 200%

czas wulkanizacji w 143° min.	% -owa pozostała deformacja	
	Mieszanka 4	Mieszanka 5
10	33	36
15	16	13
20	11	11
25	9	10
30	9	9

rozmaitych wydłużeniach początkowych i dla rozmaitych antyutleniaaczy.

6. Badania, opisane wyżej, przeprowadzone zostały z próbkami grubości 1,7—2,0 mm ponieważ jednak wielokrotnie zachodzi konieczność zbadania zamrażalności jakiejś części gumowej, która posiada inną grubość np. większą, chodziło więc o stwierdzenie czy próbki wycięte z takich przedmiotów muszą być do tego doświadczenia szlifowane, czy też można je badać w gru-

bości ich normalnej. W celu rozstrzygnięcia tego zagadnienia przygotowano mieszankę nr 6, zwulkanizowano ją w płytkach grubości 1, 2 i 4 mm w temperaturze 133° w ciągu 25 min., po czym próbki, wycięte z tych płyt, badano na zamrażalność w temp. -10° i -40°.

Mieszanka nr 6

Smoked Sheets	100,0
Sarka	3,0
Tlenek cynku pieczęć biała	20,0
Stearyna	1,0
Faktysa	15,0
Olej parafinowy	2,0
Kreda	15,0
Kaolin	30,0
Pięciosiarczek antymonu	7,0
Vulkacit Merkaptu	0,8

Z tablicy 14 i wykresu na rycinie 9 widać, że różnice w zamrażalności próbek różnej grubości są tak małe, że można ich nie brać pod uwagę i gdy mamy do zbadania jakiś przedmiot gumowy grubości np. 3 mm czy 4 mm można próbek z niego wyciętych nie szlifować, lecz badać je w ich normalnej grubości. Widzimy z tego, że próbki gumowe zachowują się inaczej przy zamrażaniu niż przy badaniach wytrzymałościowych, gdzie zwiększenie grubości próbek zrywanych wpływa na otrzymanie niższego rezultatu.

7. Teraz przejdziemy do omówienia zachowania się w niskich temperaturach amor-

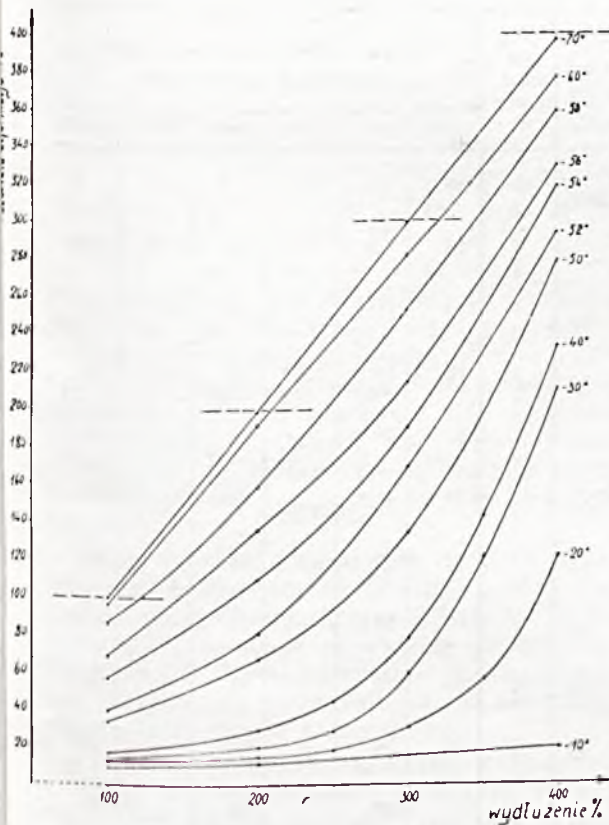
tyzatorów gumowych. Amortyzatory tak lotnicze, jak i balonowe pracują w czasie lotu w temperaturach niskich, przy czym balonowe przy wyciągnięciu maksymalnym do 280%—300%, samolotowe zaś przy wyciągnięciu około 20%. Amortyzatory lotnicze naciągają się dopiero w chwili lądowania

TABLICA 14

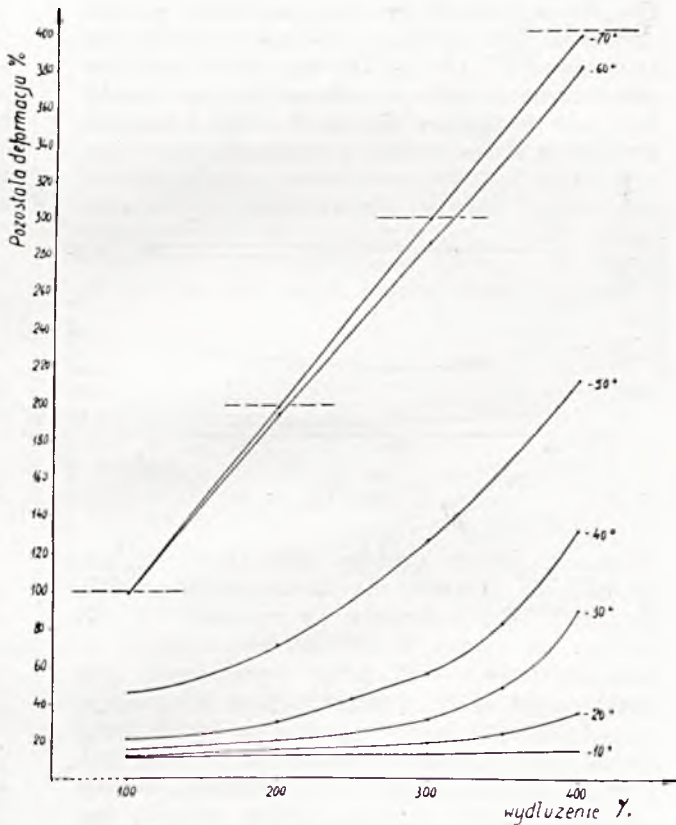
Temperatura zamrażania °C	Grubość badanych próbek mm	% -owa pozostała deformacja przy wydłużeniu początkow.			
		25%	100%	250%	400%
-10	1,1 — 1,3	4,8	22	126	274
	2,2 — 2,5	1,6	17	122	272
-40	1,1 — 1,3	12	60	216	353
	2,2 — 2,5	10	56	217	353
	4,1 — 4,4	—	57	215	—

aparatu, rozciągnięcie to dochodzić może tak jak i w balonach do 280—300%, lecz naturalnie będzie ono miało miejsce w wyższej temperaturze niż przy balonach, bowiem zachodzić będzie nie w czasie lotu, lecz już na ziemi.

Amortyzatory gumowe tak balonowe jak i samolotowe zbudowane są w taki sam sposób: składają się mianowicie z szeregu nitek gumowych o przekroju około 0,9 mm² każda, ściągniętych razem mocno za pomocą opłotu zewnętrznego. Cały amortyzator musi

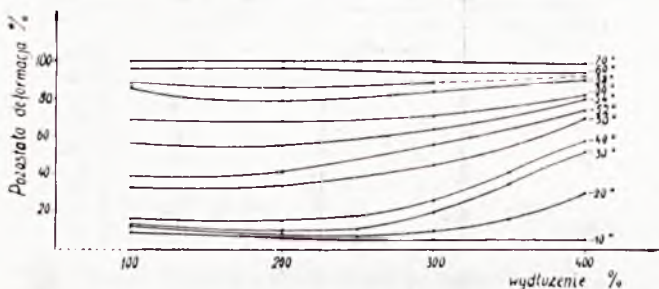


Rycina 10.



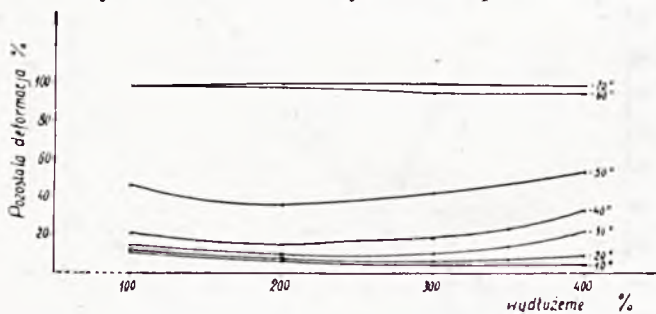
Rycina 11.

być odporny na niskie temperatury, to znaczy nie może w tych temperaturach sztywnieć, kruszyć się, czyli w ogóle tracić swych własności elastycznych. Ponieważ badanie na naszym aparacie amortyzatora w całości, jak również poszczególnych jego nitek gumowych jest stosunkowo kłopotliwe, dlatego pomiary te przeprowadzono na próbkach wycinanych z dostarczonych nam przez odpowiednie fabryki gotowych, zwulkanizo-



Rycina 12.

wanych płatów gumowych, z których miały być cięte nici na amortyzatory. Zamrażalność tych próbek określono w temperaturach od -10° do -70° przy wydłużeniach początkowych od 100% do 400%. Zestawienie liczbowe w tablicy 15 oraz wykresy na rycinach 10 i 11 wykazują wyraźnie, że guma amortyzatorowa czysto kauczukowa posiada do temp. -40° bardzo małą zamrażalność. Dla lepszej ilustracji tego zjawiska przedstawiona jest tablica 16 oraz wykresy na rycinach 12 i 13, do których dane liczbowe przeliczone zostały z doświadczeń w sposób inny niż do tablicy 15, mianowicie wyrażone zostały w stosunku do wydłużenia początko-



Rycina 13.

wego, w jakim próbkę zamrażano, a nie do połowy obwodu nie naciągniętej próbki. Z tablicy 16 i wykresów na rycinach 12 i 13 widać, że guma amortyzatorowa nawet w temperaturze -40° przy wydłużeniu początkowym 300% (maksimum rozciągnięcia amortyzatora) posiada pozostałe wydłużenie dochodzące zaledwie do 26%, a więc jest jeszcze bardzo daleka od całkowitej utraty własności elastycznych, którą osiąga dopiero w temperaturze -70° .

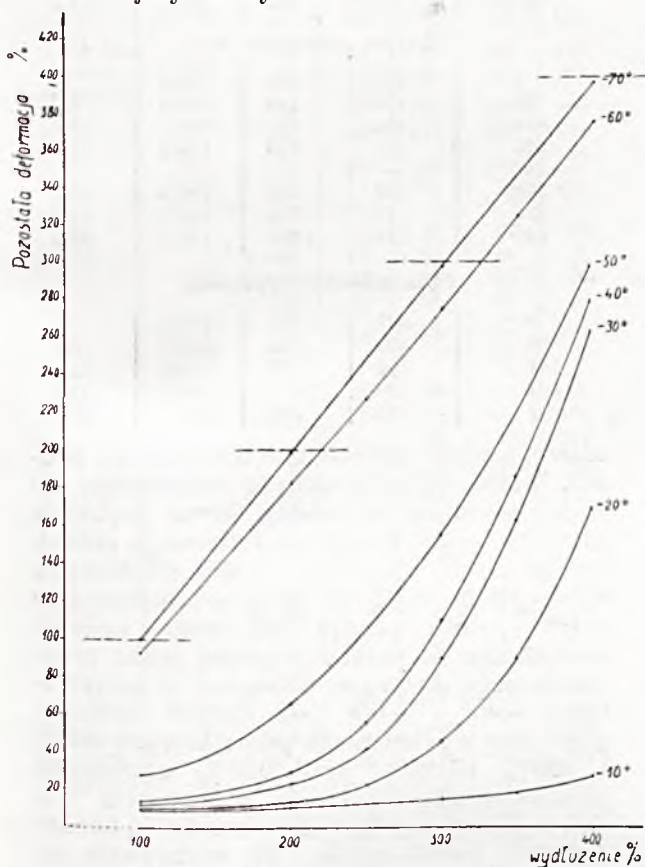
TABLICA 15

Temp. zamrażania °C	Płyta na amortyzator Nr	% -wa pozostała deformacja przy wydłużeniu początkowym					
		100%	200%	250%	300%	350%	400%
-10	1	9	11	—	15	—	19
	2	11	12	—	13	—	15
-20	1	12	15	18	30	56	121
	2	12	15	—	19	24	35
-30	1	13	20	28	59	121	209
	2	15	20	—	31	48	89
-40	1	16	29	44	78	142	232
	2	21	30	42	55	82	131
-50	1	33	67	—	134	—	278
	2	46	71	—	126	—	211
-52	1	39	81	—	169	—	293
	2	—	—	—	—	—	—
-54	1	57	110	—	190	—	318
	2	—	—	—	—	—	—
-56	1	69	136	—	213	—	329
	2	—	—	—	—	—	—
-58	1	86	159	—	252	—	359
	2	—	—	—	—	—	—
-60	1	96	192	—	281	—	377
	2	99	195	—	286	—	380
-70	1	100	199	—	299	—	397
	2	99	199	—	299	—	397

TABLICA 16

Temp. zamrażania °C	Płyta na amortyzator Nr	% -wa pozostała deformacja przy wydłużeniu początkowym					
		100%	200%	250%	300%	350%	400%
-10	1	9	6	—	5	—	5
	2	11	6	—	4	—	4
-20	1	12	8	7	10	16	30
	2	12	8	—	6	7	9
-30	1	13	10	11	20	35	52
	2	15	10	—	10	14	22
-40	1	16	15	18	26	41	58
	2	21	15	17	18	23	33
-50	1	33	34	—	45	—	70
	2	46	36	—	42	—	53
-52	1	39	41	—	56	—	73
	2	—	—	—	—	—	—
-54	1	57	55	—	63	—	80
	2	—	—	—	—	—	—
-56	1	69	68	—	71	—	82
	2	—	—	—	—	—	—
-58	1	86	79	—	84	—	90
	2	—	—	—	—	—	—
-60	1	96	96	—	94	—	94
	2	99	98	—	95	—	95
-70	1	100	100	—	100	—	99
	2	99	100	—	100	—	99

W temperaturze -10° próbki płyt amortyzatorowych posiadają pozostałą deformację bardzo małą, prawie niezależną od wydłużenia początkowego. W miarę obniżania temperatury do -40° zaznacza się dla początkowych wydłużeń 100% i 200% nieznaczny wzrost zamrażalności, dla wydłużeń 300% i wyższych wzrost ten jest już znaczniejszy. Duży skok zamrażalności tak



Rycina 14.

dla mniejszych jak i większych wydłużeń początkowych następuje między -50° i -60° , nieco mniejszy między -40° i -50° . Całkowita utrata własności elastycznych gum amortyzatorowych następuje dla wydłużeń początkowych niższych w temperaturze -70° , dla wydłużeń początkowych wyższych i w tej temperaturze nie jest ona zupełna.

Poza płytami z mieszanek czysto kauczukowych zbadane zostały również próbki mieszanki wypełnionej, która, jak widać z tablicy 17 i wykresu na rycinie 14 oraz tablicy 18 i wykresu na rycinie 15, daje większe wartości na zamrażalność niż mieszanki poprzednie, czysto kauczukowe.

Przy wyciągnięciach początkowych 100% i 200% w temperaturach badanych różnice te są nieznaczne, lecz przy większych wydłużeniach początkowych (300% i 400%)

w granicach temperatur -20° do -30° uwytłaniają się już znacznie. Bardzo duży skok zamrażalności otrzymuje się jak i dla

TABLICA 17

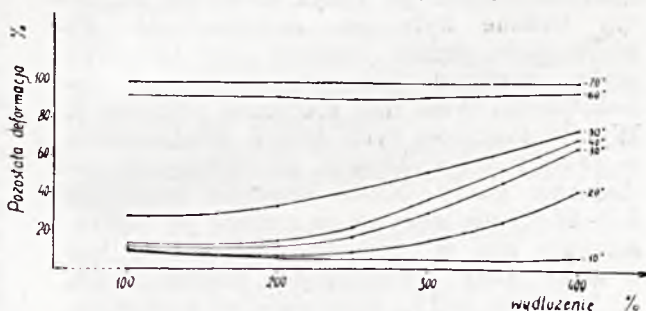
Temperatura zamrażania $^{\circ}\text{C}$	% -wa pozostała deformacja przy wydłużeniu początkowym					
	100%	200%	250%	300%	350%	400%
- 10	9	11	—	15	18	27
- 20	10	14	23	46	95	168
- 30	12	24	42	90	161	261
- 40	14	30	56	110	185	277
- 50	28	66	—	155	—	296
- 60	93	183	227	275	325	376
- 70	100	199	—	298	—	397

TABLICA 18

Temperatura zamrażania $^{\circ}\text{C}$	% -wa pozostała deformacja przy wydłużeniu początkowym					
	100%	200%	250%	300%	350%	400%
- 10	9	6	—	5	5	7
- 20	10	7	9	15	27	42
- 30	12	12	17	30	46	65
- 40	14	15	22	37	53	69
- 50	28	33	—	52	—	74
- 60	93	92	91	92	93	94
- 70	100	100	—	99	—	99

mieszanek poprzednich między temperaturami -50° i -60° . Zamrożenie całkowite następuje w temperaturze -70° . Wyniki badań tej mieszanki potwierdzają to, co wykazane było w pracy Chwośto wskiej i Margaritowa, że mieszanki wypełnione są mniej odporne na zamrażanie niż czysto kauczukowe.

Poza opisanym już badaniem gumy na amortyzatory, wykonano sześciodniowe doświadczenie zamrażania próbki płyty na amortyzator w temperaturze -20° przy wydłużeniu początkowym 100%. W ciągu 12 godzin dziennych każdej doby utrzymy-



Rycina 15.

wano w naczyniu Dewara temperaturę około -20° (maksimum $-18,5^{\circ}$, minimum $-21,5^{\circ}$), o godzinie 20 obniżano temperaturę do około -22° i pozostawiano naczynie Dewara przykryte z zewnątrz bez dosypywania doń CO_2 na następnych 12 go-

dzin. Temperatura o godzinie 8 rano wahała się około -10° . Postępowano w ten sposób przez sześć dób, po czym zdjęto ciężar, wyciągający próbkę i po upływie jednej minuty odczytano pozostałe wydłużenie, które wyniosło 24%. W porównaniu więc z próbą zamrażania 5-ciominutowego wynik ten jest dwukrotnie większy, tam bowiem otrzymano 12%. Próbę tę wykonano w tym celu, by przekonać się, czy amortyzator lotniczy, który wraz z samolotem umieszczony jest zimą w nieogrzewanym hangarze przez czas dłuższy, nie utraci w dużym stopniu swoich własności elastycznych. Okazuje się, że przy wydłużeniu 100% (wydłużenie amortyzatora podczas postoju samolotu jest mniejsze niż 100%) nawet 6 dni przebywania amortyzatora w temperaturze -20° nie jest groźne, a takie warunki w hangarze (temperatura -20° przez 6 dni) zaistnieć mogą w zupełnie wyjątkowych tylko okolicznościach i to jedynie w hangarach prowizorycznych nie stałych, gdyż w tych ostatnich temperatura jest zawsze powyżej 0° .

W celu stwierdzenia, w jaki sposób wpływać będzie na zamrażalność gum amortyzatorowych ich starzenie się, wykonano badania zamrażalności tych gum po próbach przyspieszonego starzenia ich w bombie tlenowej Emersona w temperaturze 60° i przy ciśnieniu tlenu 21,5 atm. W tabelicy 19 zawarte są dane wytrzymałościowe próbek z płyt 1 i 2 na amortyzatory oraz próbek mieszanki wypełnionej przed próbą przyspieszonego starzenia i po tych próbach. Próbki płyty na amortyzator nr 2 starzone były tylko 96 godzin, ponieważ na dalsze próby nie starczyło materiału. Próbki płyty nr 1 jak również płyty mieszanki wypełnionej starzone były w bombie tlenowej dotąd, dokąd nie straciły 30—40% iloczynu natężenia. Próbki po przyspieszonym starzeniu badane były na zamrażalność. Po 96-cio godz. próbie zbadano wszystkie trzy płyty, następnie już przeprowadzono doświadczenia tylko nad próbkami płyty nr 1. Wyniki ilościowe tych badań zamieszczone w tabelicy 20 wykazują, że nieznaczne zestarzenie gumy (strata iloczynu natężenia 8—14%) nie wpływa na zmianę jej zamrażalności ani w temperaturze -10° , ani w -60° przy wydłużeniach początkowych od 100% do 400%; otrzymuje się wprawdzie pewne różnice w wartościach pozostałej deformacji, lecz są one stosunkowo niewielkie, zawarte przeważnie w granicach błędu doświadczenia.

W temperaturze natomiast -40° przy wydłużeniu początkowym 400% wartości pozostałej deformacji próbek po 96-cio godzinnej próbie przyspieszonego starzenia są

TABLICA 19

Przyspieszone starzenie godzin	Wytrzymałość kg/cm ²	Wydłużenie %	Iloczyn natężenia	Strata iloczynu natężenia %
Płyta na amortyzator nr 2				
0	172	803	139,0	—
96	151	790	119,3	14,2
Płyta na amortyzator nr 1				
0	231	808	186,6	—
96	230	746	171,6	8,0
144	226	742	167,7	10,1
192	215	739	158,9	14,8
240	—	—	—	—
264	208	716	148,9	20,2
312	175	750	131,3	29,6
360	174	729	126,8	32,0
Płyta mieszanki wypełnionej				
0	227	791	179,6	—
96	206	766	157,8	12,1
144	164	729	119,6	33,4
192	150	722	108,3	39,7
240	136	712	96,8	46,1

niższe, aniżeli odpowiednie wartości dla próbek przed przyspieszonym starzeniem, co widać wyraźnie w tabelicy 20 na próbkach płyty nr 1 i 2. Pozostała deformacja próbek zestarzonych znacznie, o stracie iloczynu natężenia od 20% do 40% w temperaturze -10° i -60° prawie nie ulega zmianie w stosunku do pomiarów przed próbą przyspieszonego starzenia, natomiast w temperaturze -40° i -50° jest bardzo ciekawe, gdyż przy wydłużeniach początkowych 100% i 200% wzrasta, przy 300% wydłużenia początkowego utrzymuje się prawie bez zmiany, przy wydłużeniach zaś 400% bardzo znacznie nawet spada. To zachowanie się zestarzonych próbek jak również zjawiska, które zachodzą przy zamrażaniu próbek gumy w różnych temperaturach, wskazują na to, że mamy tu do czynienia ze zjawiskami zależnymi od wewnętrznej struktury cząstek kauczuku. Gdyby zachodziło tutaj, w miarę obniżania temperatury, coraz to większe tylko unieruchomienie tych cząstek mielibyśmy krzywe o jednorodnym charakterze. Jednak widzimy, że przy przejściu od temperatury -10° do -30° charakter krzywych się zmienia, jeszcze wyraźniej uwiadcza się ta zmiana w granicach temperatur -50° do -60° . Charakterystyczne jest również to, że w temperaturze -70° utrata własności elastycznych jest całkowita tylko przy wydłużeniach początkowych 100% i 200%, przy wydłużeniach zaś 300% i 400% własności elastyczne są w minimalnym stopniu zachowane, czyli zachodzi zjawisko odwrotne niż w temperaturach wyższych, gdzie przy większych początkowych wydłużeniach obserwowaliśmy większą zamrażalność.

TABLICA 20.

	Tempera- tura za- mrażania °C	Po przy- śpieszo- nym sta- wieniu w ciągu godzin	% - wa pozostała deformacja przy wydłużeniu początkow.			
			100%	200%	300%	400%
Płyta na amorty- zator nr 2	-10	0	11	12	13	15
		96	11	13	15	19
	-40	0	21	30	55	131
		96	24	37	61	122
	-50	0	46	71	126	211
		96	49	84	133	212
	-60	0	99	195	286	380
		96	98	193	286	382
	-70	0	99	199	299	397
		96	—	199	—	398
Płyta mieszanki wypeł- nionej	-10	0	9	11	15	27
		96	10	12	16	26
		144	12	15	18	28
		240	12	15	18	24
	-40	0	14	30	110	277
		96	17	—	93	—
	-50	0	28	66	155	296
		144	45	75	147	267
		240	45	78	143	269
	-60	0	93	183	275	376
96		92	183	273	377	
144		95	183	280	386	
240		—	184	—	370	
Płyta na amorty- zator nr 1	-10	0	9	11	15	19
		96	9	11	13	15
		264	11	—	15	17
		312	14	—	19	19
	-40	0	16	29	78	232
		96	15	—	64	207
		264	21	—	66	159
		312	26	37	70	172
	-50	0	33	67	134	278
		264	43	77	134	246
312		48	82	133	239	
-60	0	96	192	281	377	
	96	95	186	273	369	
	264	96	190	280	375	
	312	97	189	278	379	

Nie podejmujemy się na razie wytłumaczenia tego zjawiska z punktu widzenia teoretycznego, ponieważ nie jesteśmy specjalistami w dziedzinie badań nad strukturą kauczuku. Nasuwa się tu tylko uwaga, że badania Le Blanca i Krögera nad własnościami kauczuku w niskich temperaturach i wnioski, które ci autorzy wysnuli ze swych prac, nie potwierdziły się u nas. Twierdzą oni bowiem, że kauczuk surowy nabiera w temperaturze -50° cech kauczuku zwulkanizowanego. Jeżeli jednak, jak to wynika z naszej pracy, traci on w tej temperaturze w znacznym stopniu, przy większych wydłużeniach prawie nawet całkowicie, swe własności elastyczne, nie można już mówić o jego analogii w stosunku do gumy.

Bylibyśmy bardzo radzi, gdyby wynikami naszych prac zainteresował się ktoś ze

specjalistów i gdyby przyczyniły się one w małym chociażby stopniu do rozszerzenia istniejących teoretycznych rozważań nad strukturą kauczuku.

Z pracy niniejszej wyciągnąć można następujące ogólne wnioski:

1. Kauczuk surowy zamraża się bardzo znacznie tak *Smoked Sheets* jak i *Crepe'a*, przy czym różnice zamrażalności w temperaturach -10° do -60° przy wydłużeniach początkowych 300% i 400% są stosunkowo niewielkie. Większą różnicę między zamrażalnością w temperaturach -10° i -60° otrzymuje się przy mniejszych wydłużeniach początkowych. Całkowita utrata własności elastycznych kauczuku następuje w temperaturze -70° .

2. Uprzednie ogrzewanie kauczuku nawet w temperaturze 140° nie wpływa na zmianę jego zamrażalności.

3. Zamrażalność gumy wzrasta ze wzrostem wydłużenia, przy czym wzrost ten występuje bardzo silnie począwszy od 200% wydłużenia.

4. Podwyższenie temperatury wulkanizacji mieszanki, a tym samym skrócenie czasu jej trwania wpływa bardzo nieznacznie na zmianę odporności na zamrażanie.

5. Z obniżeniem temperatury zamrażalność wzrasta.

6. Całkowita utrata własności elastycznych gumy następuje dla niższych wydłużeń początkowych w temperaturze -70° , dla wyższych zaś wydłużeń elastyczność jest jeszcze w tej temperaturze w minimalnym stopniu zachowana.

7. Gumy czysto kauczukowe posiadają dużo większą odporność na zamrażanie niż wypełnione.

8. W gumach wypełnionych minimum zamrażalności przypada na lekkie przewulkanizowanie. Przy większych wydłużeniach minimum to przesuwają się wyraźnie w obszar przewulkanizowania.

9. Rozmiękczacze, użyte do mieszanki, nie wpływają na ogół na zmniejszenie odporności na zamrażanie.

10. Użycie do mieszanki fenylo- β -naftyloaminy nie wpływa na zmianę jej zamrażalności.

11. Zestarzenie gumy, wyrażające się stratą iloczynu natężenia nawet do 40%, nie wpływa na zmniejszenie jej odporności na zamrażanie ani w temperaturze -10° , ani -60° przy wydłużeniach początkowych od 100% do 400%; w temperaturze natomiast -40° i -50° odporność na zamrażanie próbek zestarzonych (40% straty iloczynu natężenia) przy wydłużeniach początkowych 100% i 200% maleje, przy 300% wydłużenia utrzymuje się prawie bez zmiany w stosunku do próbek przed przyśpieszo-

nym starzeniem, przy wydłużeniach zaś 400% zwiększa się bardzo nawet znacznie.

12. Amortyzatory lotnicze i balonowe, wykonane z mieszanki czysto kauczukowej, posiadają w granicach ich wydłużeń użytkowych bardzo nieznaczne zamrażalności nawet w temperaturze -40° . Całkowita utrata własności elastycznych następuje w temperaturze -70° .

13. Hangarowanie samolotu zimą w hangarze prowizorycznym w temperaturze nawet -20° nie wpływa praktycznie na zmianę wartości użytkowej amortyzatora gumowego.

ABSTRACT

The susceptibility of rubber to freezing at low temperatures (-10 to -70°) has been examined by measuring the permanent set after stretching to constant elongation

at low temperatures. The effects of the elongation used, the period of cooling, and the thickness of the test — piece are examined. With both raw and vulcanized rubber the effect of freezing becomes greater as the temperature decreases, and at -70° there is complete or almost complete loss of elastic properties. Susceptibility to freezing increases with elongation of the sample, especially above 200%. Slightly over-vulcanised rubbers show the best resistance to freezing, however change of vulcanizing temperature has no effect. Rubbers containing fillers do not resist freezing as well as „pure” rubbers. Little effect is produced in general by softeners or 1y phenyl- β -naphthylamine. Ageing of vulcanised rubber may produce either a decrease or increase in resistance to freezing, according to the test conditions. There are also described tests of the rubbers used for aircraft shock-absorber and it is concluded that no serious loss of elastic properties will result if airplanes are kept in non-heated hangars even at -20°C .

Nowe zastosowania flotacji

Les applications nouvelles du flottage

Inż. S. LIPCZYŃSKI.

Nadeszło 24 października 1938.

Flotacja, wprowadzona od 30-tu lat przy eksploatacji rud cynku, ołowiu, miedzi i srebra, wywarła olbrzymi wpływ na przemysł metalurgiczny; wystarczy tylko wymienić umożliwienie wyzyskiwania rud ubogich, niejednokrotnie poniżej 1% metalu, i podwyższenie procentowości surowca hutniczego. W konsekwencji tych i wielu jeszcze innych korzyści, zwiększyły się dostępne zapasy rud, zmniejszyły koszty ich przerobu, a więc spadła cena otrzymywanych z nich metali i silniej rozpowszechniło się ich zastosowanie¹⁾.

Rozwój flotacji i stale wzrastające jej znaczenie stworzyły z niej nowy dział techniki objętej zainteresowaniami inżynierii chemicznej²⁾. Coraz to liczniejsze prace badawcze z zakresu zjawisk powierzchniowych i chemii koloïdów, nastawione na wyjaśnienie procesów flotacyjnych, przyniosły duże osiągnięcia, jak dotychczas jednak rozległość dziedziny nie pozwoliła na zupełne rozwiązanie tych zagadnień. Praktyka flotacyjna wyprzedza jeszcze na razie teorię; procesy flotacyjne, obejmujące koncentrację coraz to innych materiałów, opracowywane są w laboratoryjnych i półtechnicznych aparatach flotacyjnych; tą drogą przedostają się do techniki.

Nowe osiągnięcia flotacji rozszerzyły możliwości jej stosowania poza obręb surowców metalurgicznych i objęły znaczne ilości minerałów niemetalicznych oraz produktów i odpadków przemysłowych. Można się spotkać ze zdaniem, iż flotacja jest zbyt kosztowną metodą dla tych tak tanich materiałów. Istotnie flotacja minerałów niemetalicznych związana jest z dużym zużyciem odczynników, co ją w znacznym stopniu podraża. Jednakże w wielu wypadkach ulepszenia w szczegółach procesu usuwają te niedomaganie; jeżeli zaś spojrzymy na znaczenie tej techniki pod kątem widzenia, tak akcentowanych w wielu krajach dążeń do samowystarczalności gospodarczej, — gdzie włas-

ne, choćby ubogie surowce, stanowią wielką wartość, zwłaszcza, gdy mają związek z przemysłem obronnym, wówczas uzasadnione będzie duże zainteresowanie, z jakim przemysł śledzi postępy techniki flotacyjnej.

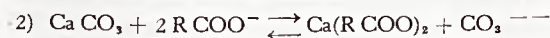
Uwagi takie spotyka się coraz częściej w poświęconej tym zagadnieniom zagranicznej literaturze fachowej; nie trzeba specjalnie podkreślać ich aktualności i znaczenia dla polskich stosunków surowcowych.

Zasada rozdzielania materiałów przez flotację polega na wykorzystaniu naturalnie lub sztucznie wytworzonych różnic w zwilżaniu się wodą, wywołanych przez napięcia powierzchniowe na granicach faz; jeden ze składników (przeważnie składnik cenny), posiadający własność niezwilżania się (hydrofobia), przylega do pęcherzyków wprowadzanego do instalacji powietrza i zbiera się w postaci piany mineralnej na wierzchu cieczy (odpowiednie środki pianotwórcze umożliwiają wytworzenie się tej piany); drugi składnik (zazwyczaj zanieczyszczenie), ze względu na naturalne lub nabyte własności zwilżania się wodą (hydrofilia), pozostaje na dnie komory flotacyjnej. Flotacja rud siarczkowych, rodzimych metali i pewnych metaloidów jest procesem łatwym ze względu na naturalną niezwilżalność ich powierzchni. Dla wydajnego procesu technicznego własności te są zwiększane przy pomocy odczynników, zwanych zbieraczami (kolektorami), które są adsorbowane na powierzchni flotowanych minerałów. Rudy tlenkowe oraz minerały nie posiadające charakteru rud, ze względu na hydrofiliję powierzchni, nie mogły być flotowane; dopiero zastosowanie jako zbieraczy heteropolarnych substancji, np. kwasów tłuszczowych o długim łańcuchu węglowodorowym, lub ich mydeł, pozwoliło na ich flotowanie. Mianowicie zachodzi tu w wielu wypadkach adsorpcja o charakterze chemicznej reakcji powierzchni minerału z wymienionymi związkami, dająca jako produkt warstwę odpowiedniego

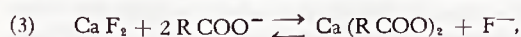
iderozpuszczalnego mydła które dzięki skierowaniu do wony grup węglowodorowych powoduje hydrofobię całego minerału. Np. przy flotacji fosforytów mamy reakcję następującą:



Podobne reakcje zachodzą i przy flotacji innych minerałów tej grupy, gdy zbieraczem jest kwas tłuszczowy, a mianowicie przy flotacji kalcytu.



lub fluorytu:



przy czym od szybkości tworzenia się warstw nierozpuszczalnych mydeł zależy zdolność materiału do flotacji. Z wymienionych tu słabiej flotuje się fosforyt; fluoryt i kalcyt mniej więcej w jednakowym stopniu.

W ciągu ostatnich lat²⁾ wykonano szereg interesujących doświadczeń z nowymi „kationowymi” odczynnikami flotacyjnymi. Nazwę ich wyprowadzono od tego, że powodująca niezwilżalność grupa węglowodorowa wchodzi w skład kationu, złączonego z prostym anionem, jak np. z chłorcem lub resztą kwasu siarkowego (np. bromek dwumetylo-cetylo-amonowy itp.). Zbieracze te nie powodują flotacji minerałów alkalicznych, wchodzą natomiast w reakcję ze związkami o charakterze kwaśnym; dzięki temu można flotować takie minerały, jak kwarc, kaolin i in.

Nie jest znany dokładny przebieg zjawisk poprzedzających i powodujących wymienione tu reakcje, uważa się jednak, że same one zachodzą zgodnie z ogólnymi prawami kinetyki chemicznej³⁾.

Nie zawsze jednak flotację tłumaczyć można chemiczną adsorpcją zbieracza, w wielu wypadkach mogą grać rolę inne jej rodzaje, ogólnie zaś można stwierdzić, że daleko jeszcze do teoretycznego wyjaśnienia wszystkich zachodzących tu procesów, aczkolwiek postępy nauki z zakresu poznania zjawisk powierzchniowych i chemii kolidów coraz więcej światła rzucają na tę dziedzinę.

Nie wnikając w opisy tych prac i ich wyniki, ze względu na charakter niniejszego przeglądu, wspomnę tylko pokrótce o próbach ustalenia metody, która by pozwalała na ilościowe określenie zdolności minerału do flotacji. Przeprowadza się to na drodze specjalnych pomiarów tzw. kąta zwilżania. Kąt zwilżania jest to kąt pomiędzy powierzchnią kropli wody a minerałem, do którego ona przylega (rycina 1 a), lub też między pęcherzykiem powietrza, przylegającym do otoczonego wodą minerału, a tym minerałem⁴⁾ (rycina 1 b)



Rycina 1.

Kąty te są różne dla różnych minerałów, zależnie od ich powierzchniowych własności (zwilżalności) i to pozwala na ich klasyfikację, która daje wyniki zgodne z wynikami doświadczeń flotacyjnych. Zgodność ta jest jednak zakłócona, gdy powierzchnia badanego minerału jest choćby w minimalnym stopniu zanieczyszczona; również pomiary te nie dawały początkowo właściwych wartości w wypadku,

gdy zwilżalność minerału była regulowana przy pomocy odczynników flotacyjnych. Zmiany i ulepszenia w metodyce badań, jak np. wprowadzenie przez Rehbindera pojęcia izoterm zwilżalności dla różnych minerałów wobec różnych zbieraczy w dużym stopniu uzgodniły uzyskiwane w ten sposób wyniki z praktyką, mimo to jednak, jak dotychczas, jedynie bezpośrednie doświadczenie flotacyjne może być uważane za miarodajną wskazówkę co do zdolności flotacyjnych badanego materiału¹⁾.

Na zakończenie ogólnych uwag należy jeszcze wspomnieć o roli, jaką odgrywa flotacja w całości przemysłu wzbogacania (przygotowywania) rud. Jak wiadomo, przemysł ten ma za cel przygotowanie odpowiedniego surowca dla hutnictwa, przeróbki chemicznej lub dla bezpośredniej konsumpcji, a osiąga to przez możliwie najlepsze, w ramach opłacalności, oczyszczanie materiału cennego od bezwartościowego złoża, korzystając przy tym z szeregu mechanicznych urządzeń, jak różnego systemu płuczki, ruszty, stoły potrząsane, osadniki, lub też specjalne aparaty do separacji powietrznej. W związku z wprowadzeniem do tego przemysłu metod flotacji, zapanował początkowo pogląd, że powinny one w wielu wypadkach zastąpić wszystkie inne sposoby wzbogacania, czyli, że całą rudę po zmieleniu należy poddawać flotacji (zasada *All flotation*). Ostatnio jednak zasada ta zdaje się ustępować na korzyść raczej kombinacji flotacji z różnymi innymi metodami, system. zaś *All flotation* zachowuje się w specjalnych przypadkach, gdy można np. pracować na bardzo dużą skalę. Opisane poniżej przykłady dotyczą przeważnie takich właśnie kombinowanych systemów.

Odnosnie do samej techniki flotacji, to w wypadku, gdy surowiec zawiera w sobie dwa lub więcej składników wartościowych, można je w pewnych warunkach oddzielać kolejno, stosując odpowiednie kombinacje zbieraczy z depresorami (środkami cislącymi). Będzie to wówczas tzw. flotacja selektywna.

Z punktu widzenia przerabianego surowca można całokształt procesów flotacji podzielić na flotację: 1) metali rodzimych i rud siarczkowych (platyna, złoto, chalkopiryt, blenda, galena); 2) rud tlenkowych (azuryt, kupryt, ceruzyt, smitsonit); 3) polarnych minerałów, nie mających charakteru rud (fosforyt, kalcyt, fluoryt); 4) niepolarnych minerałów, nie posiadających charakteru rud (grafit, węgiel, siarka⁴⁾).

Zgodnie z tytułem niniejszy przegląd dotyczy będzie dwu ostatnich grup, jak wspomniano bowiem na początku w dziedzinie te flotacja zaczyna dopiero wkraczać.

Flotacja fosforytów.

Przemysłowa flotacja fosforytów rozwinęła się szeroko w Ameryce i Rosji, stanowiąc pod względem rozmiarów największy przemysł w dziedzinie flotacji minerałów niemetalicznych; szereg danych z tego zakresu znajduje się w innych publikacjach autora^{5, 6)}, nie będą przeto tutaj przytaczane.

Należy zaznaczyć, że flotacja apatyty zachodzi stosunkowo łatwo z niewielką ilością odczynników flotacyjnych, spowodowane to jest krystaliczną budową apatyty. Fosforyty bezpostaciowe flotują się trudniej ze względu na dość znaczne zużycie odczynników flotacyjnych; wywołane to jest porowatą strukturą złoża, adsorbującego dodawane oleje.

Badanie rosyjskie nad przyswajalnością mączki fosfo-

rytowej z tamtejszych wykazały dużą jej zależność od postaci substancji fosforowej. Najtrudniej przyswajalnym okazał się apatyt o wzorze $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$; również słabo przyswajalnymi są podolit i stafelit ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$). Natomiast kurskit $5\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaF}_2$ posiada pod tym względem dobre własności⁷⁾. Ze względu na to, że w złożach fosforytów zachodzi często pomieszanie dwu ostatnio wymienionych minerałów, nasunął się pomysł pewnego wzbogacenia przeznaczony na nawóz mączki fosforytowej w przyswajalny składnik kurskit. Przeprowadzenie tego na drodze selektywnej flotacji okazało się możliwym, gdyż stwierdzono, że wymienione postaci fosforytów prócz różnych przyswajalności wykazują również duże różnice w zdolności do flotacji, a mianowicie maleje ona od apatytu po przez podolit do kurskitu. Sелеktywna flotacja pozwoliłaby na bardziej racjonalne zużycie surowca fosforowego; fosforyt kurskitowy mógłby znaleźć zastosowanie jako bezpośredni nawóz, inne zaś frakcje przeznaczone byłyby na przeróbkę chemiczną.

Odnośnie do stosunków polskich, to zagadnienia selektywnej flotacji naszych fosforytów nie są narazie aktualne. Badania nad flotacją kolektywną prowadzone są w Dziale Nieorganicznym Chemicznego Instytutu Badawczego i roszą duże nadzieje.

Flotacja węglanów.

Do wspomnianych na wstępie uwag z zakresu teorii flotacji węglanów należy dodać, że jest możliwość aktywowania ich przy pomocy soli miedzi lub ołowiu, dzięki czemu mogą one być flotowane przy udziale kwasów tłuszczowych o krótszym łańcuchu węglowodorowym (np. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$); bez aktywacji jest to niemożliwe ze względu na nieco za dużą rozpuszczalność mydeł wapniowych o tak krótkim łańcuchu. Aktywacja polega tu na wytworzeniu na powierzchni kalcytu adsorpcyjnej warstwy miedzi lub ołowiu, które z kolektorem dają mydła o wystarczającej nierozpuszczalności. (Z podobnego zjawiska adsorpcji kationów miedzi korzysta się przy flotacji blendy cynkowej stosując jako zbieracze ksantogeniany alkaliczne.) Przez zastosowanie aktywacji można również uzyskać obniżenie koniecznego stężenia kwasów tłuszczowych¹⁾. Projekty przemysłowej flotacji węglanu wapniowego hamowane były początkowo obawą, że proces nie będzie rentowny ze względu na niską cenę tego surowca. Jednakże w 1934 roku amerykańskie zakłady cementowe *Valley Forge Cement Co* koło Filadelfii uruchomiły flotację wapieniaków w celu regulowania w nich stosunku CaCO_3 do SiO_2 . Użytkano w ten sposób możliwość produkcji wysoko gatunkowych cementów z gorszego surowca; o korzyściach wynikających z tego zastosowania flotacji świadczy uruchomienie szeregu podobnych instalacji w Pensylwanii (1), w Argentynie (1), w Afryce Poł. (1), we Francji (3) i w Finlandii⁸⁾ (1).

Z innych węglanów, należących do omawianej grupy minerałów, mogą być oczyszczane przez flotację magnezyt i dolomit.

Flotacja siarczanów.

Z siarczanów flotowany jest na skalę techniczną baryt; pewne znaczenie mogłaby posiadać również flotacja stromianitu. Baryt zazwyczaj towarzyszy w postaci żył rudom metalicznym; korzystne jest w tym wypadku otrzymanie go jako produktu ubocznego przy eksploatacji tych

rud, zwłaszcza, że należy on do najłatwiej flotujących się minerałów; łatwość flotowania barytu przy pomocy kwasów tłuszczowych powodowana jest znikomo małą rozpuszczalnością mydeł barowych, tworzących się na powierzchni ziarn minerału; jest ona mianowicie niższa od rozpuszczalności BaSO_4 ¹⁾.

Zanieczyszczenia gliną łatwo mogą być usunięte przez wstępne płukanie; kwarc, fluszpłat oraz tlenki żelaza i glinu oddzielane są podczas flotacji przez działanie środkami cislącymi. Z technicznych instalacji koncentrujących baryt wymienić należy fabrykę w Kalifornii, przerabiającą 125 ton surowca na dobę⁹⁾, oraz w Rosji w Salairsku. Wiele prac badawczych nad flotacją barytu wykonano w Niemczech, ustalając warunki procesu dla szeregu eksploatowanych złóż; podkreślane jest praktyczne znaczenie tych prac z uwagi na duże różniary niemieckiego przemysłu barytowego⁹⁾.

Flotacja kwarcu i krzemianów.

Czysty kwarc jest surowcem dla przemysłu ceramicznego, szklarskiego i materiałów szlifierskich (karborund); zastosowania te, zwłaszcza, o ile chodzi o fabrykację wysokogatunkowych wyrobów, stawiają surowcowi duże wymagania pod względem jakości tak, że eksploatacji na te cele podlegają tylko najlepsze jego złoża. W wypadku braku takiego surowca istnieją techniczne możliwości wyzyskania także i gorszych źródeł kwarcu, między innymi również i piasku kwarcowego. W Niemczech, w związku z 4-letnim planem gospodarczym, w którym podkreślana jest ważność zagadnienia wykorzystywania ubogich surowców krajowych, przeprowadzono między innymi badania nad oczyszczaniem przez flotację wysokogatunkowego piasku kwarcowego; wyniki prac wskazują, że można przez flotację oczyścić taki piasek od tlenków i krzemianów żelaza, uzyskując produkt zawierający tylko 0,005 % Fe_2O_3 ; poza tym stwierdzono również możliwość uszlachetnienia tą drogą i silniej zanieczyszczonych piasków¹⁰⁾. Zagadnienia tego dotyczy również jeden amerykański patent, zastrzegający oczyszczanie przez flotację piasku, przeznaczonego do wyrobu szkła¹¹⁾.

Przechodząc do krótkiego wyjaśnienia teoretycznej strony procesów zachodzących przy flotacji kwarcu i krzemianów, należy zaznaczyć, że czysty kwarc nie flotuje się przy pomocy kwasów tłuszczowych, brak bowiem na jego powierzchni kationów, mogących wytworzyć warstwy trudno-rozpuszczalnych mydeł (ostatnie badania z tzw. zbieraczami kationowymi stwierdziły możliwość bezpośredniej flotacji kwarcu przy ich pomocy, o czym wspomniano na początku tego artykułu). Bardzo łatwo jednak można kwarc uczynić zdolnym do flotacji przez aktywację, polegającą na adsorpcji kationów takich soli, jak żelaza, miedzi, ołowiu, cynku, baru, wapnia; zjawisko to stwierdzone zostało analitycznie, brak jednak jego teoretycznego uzasadnienia¹⁾. Kwarc pokryty jonami metali łatwo się flotuje przy pomocy kwasów tłuszczowych, gdyż mogą już powstawać tu reakcje tworzenia się nierozpuszczalnych mydeł, wywołujące niezwilżalność ziarn kwarcu. Aktywacja kwarcu zachodzi często samorzutnie, dzięki istnieniu odpowiednich kationów, np. w wodzie używanej do flotacji. Zjawisko takie jest bardzo niepożądane wówczas, gdy przez flotację staramy się jakiś minerał od kwarcu oczyścić, aktywowany zaś kwarc flotuje się razem z minerałem, zanieczyszczając

koncentrat. Dla przeciwdziałania temu stosowane są tzw. substancje cisnące, jak szkło wodne, soda, fosforan sodowy. Cisnące działanie szkła wodnego tłumaczone jest w ten sposób, że związek ten w warunkach procesu ulega hydrolizie, a powstająca galaretowata krzemionka, będąca silnym hydrofilem, adsorbowana jest na powierzchni ziarn kwarcu (względnie krzemianów, na które również szkło wodne wywiera działanie cisnące), pochłaniając jednocześnie, dzięki swej olbrzymiej powierzchni, kationy aktywatorów, znajdujące się w zawieszynie. Działanie sody i fosforanu sodowego nie polega na alkalizowaniu zawiesziny, lecz związane jest z obecnością anionów CO_3^{--} , HCO_3^{--} , HPO_4^{--} , wytrącających z roztworów jony wapniowe, które, jako bardzo rozpowszechnione we wszystkich minerałach, działają aktywnie na kwarc.

Z krzemianów łatwo flotuje się talk i mika; ma to przemysłowe zastosowanie przy eksploatacji złoża magnezytu w Austrii; uzyskuje się mianowicie z surowca, zawierającego 22% części nierozpuszczalnych, produkt, zawierający ich 4–5%. Mamy tutaj przypadek flotacji zanieczyszczeń, a nie materiału cennego⁹). Zastosowanie znajduje również flotacja talku, prowadzona w celu uszlachetnienia tego materiału, a to dla użycia go jako specjalnego surowca ceramicznego.

Poza tym można flotować glinokrzemiany, jak szpat polny, granaty, cjanit, serycyt i inne.

Ze szpatów polnych najłatwiej flotuje się szpat wapniowy; konieczna jest uprzednia aktywacja przy pomocy kationów ciężkich metali.

Wspomnieć tu należy jeszcze o szeregu innych glinokrzemianów, a mianowicie można flotować spodumen będący najbogatszą rudą litu; również pomyślne rezultaty daje flotacja nefelinu, który może zastąpić szpat polny w przemyśle szklarskim i ceramicznym; flotacja nefelinu jest bardzo poważnym zagadnieniem w eksploatacji olbrzymich złóż nefelinoapatytowych na półwyspie Kola; prowadzone są tam mianowicie badania nad oczyszczeniem nefelinu, zawartego w odpadach po flotacji apatytu⁸); prace te są związane z dążnościami wykorzystania nefelinu jako surowca dla rosyjskiego przemysłu aluminiowego.

Możliwość racjonalnego oczyszczania i frakcjonowania kaolinów posiada doniosłe znaczenie dla przemysłu ceramicznego i papierniczego, stawiających surowcowi duże wymagania pod względem jakości; zagadnienie to, rozszerzone w kierunku uszlachetnienia tak pospolitego surowca, jakim jest glina, może posiadać dużą wagę również i z racji coraz silniej aktualnych usiłowań oparcia przemysłu aluminiowego na glinie w krajach nie posiadających boksytów.

Prace badawcze nad zastosowaniem flotacji w tych dziedzinach nie wyszły wprawdzie poza mury laboratoriów, zanotować jednak można duże osiągnięcia.

Flotacja minerałów fluorowych.

Z minerałów tych flotowane są fluoryt i kriolit. Fluoryt jest ważnym surowcem metalurgicznym, posiada poza tym duże zastosowanie w hutnictwie szklanym, służy do wyrobu fluorowodoru i innych związków fluoru, jak np. sztucznego kriolitu; to ostatnie zastosowanie jest specjalnie ważne ze względu na potrzeby przemysłu aluminiowego.

Rola flotacji przy górniczej eksploatacji fluszcypatu polega na wzbogacaniu powstających drobnoziarnistych od-

padów, które są źródłem znacznych strat w minerale. Ze względu na duży przemysł fluszcypatowy niemiecki (2-gie miejsce po U. S. A. w światowej produkcji), zagadnienia flotacji fluszcypatu są tam bardzo aktualne, przeprowadzono przeto nad nim wiele prac badawczych, które dały wyniki pomyślne¹⁰). Głównym zanieczyszczeniem fluszcypatu bywa kwarc, od którego należy minerał odflotować przy pomocy odczynników znanych z innych przykładów flotacji mydlanej. Na skalę techniczną flotowany jest fluszcypat w Ameryce przez *Franklin Fluspar Co*⁴) oraz w Afryce Pd. (*Transwaal*).

Według ostatnich doniesień w fabryce sztucznego kriolitu w Swerdłowsku (Z. S. S. R.) wybudowano pierwszą instalację flotacyjną dla otrzymywania koncentratów fluszcypatowych²).

Na zakończenie przeglądu omawianej grupy minerałów należy wspomnieć jeszcze o kilku surowcach; a więc były robione próby flotacji boksytu, tej tak ważnej rudy aluminiowej. Przy metodach alkalicznych otrzymywania aluminium szkodliwe zanieczyszczenie stanowi SiO_2 ; zbyt duża ilość żelaza dyskwalifikuje boksyty jako surowiec ceramiczny. Z tych względów badano możliwości flotowania uboższych boksytów węgierskich, włoskich i amerykańskich i uzyskano pomyślne wyniki. Z uwagi jednak na zbyt dużą taniść surowca przy stosunkowo w tym wypadku znacznych kosztach flotacji proces nie znalazł zastosowania w przemyśle¹¹). Wzrastające stale zapotrzebowanie na cyrkon zwraca uwagę na możliwości wydobywania tego minerału przez flotację. Cyrkon występuje w wielu piaskach morskich, specjalnie w tak zwanych piaskach czarnych. Ze względu na wysoki ciężar właściwy cyrkonu zawierającego piaski przerabiane są (zależnie od ich składu) metodami grawitacyjnymi, dla oddzielenia lżejszych składników (kwarc, szpat polny), następnie przez separację magnetyczną oddziela się magnetyt, pozostająca zaś mieszanina cyrkonu, rutilu, monacytu rozdzielana jest przez flotację⁸).

Z innych niewymienionych dotychczas minerałów oczyszczać można przez flotację kasyteryt, rutil, rudy wolframowe, manganowe i żelazne.

Flotacja węgla.

Odminną grupę pod względem własności flotacyjnych stanowią minerały takie, jak węgiel, grafit, diament, siarka i ropa naftowa. Z racji niepolarności budowy powierzchni posiadają one naturalną niezwilżalność i z tego względu łatwo się flotują przy użyciu jednego odczynnika flotacyjnego—środką pieniącego; duży wpływ na łatwość flotacji posiada również ich mały ciężar właściwy (z wyjątkiem diamentu), pozwalający również na flotację ziarn grubszych, dla węgla średnicy 3 mm (przy tak łatwo flotującej się rudzie, jak galena, wielkość ta wynosi do 0,35 mm). Prócz środka pieniącego dodaje się często dla ciśnienia złoża takich koloidów, jak krochmal, klej, kazeina i szkło wodne.

Szkodliwymi zanieczyszczeniami węgla kamiennego są popiół i siarka. Na popiół składają się części skał wydobyte wraz z węglem, warstwy rozdrobnionych łupków oraz popiół wysoko rozdrobniony i rozproszony w całej masie węgla. Siarka może występować w postaci siarczków (piryt), siarczanów (gips) oraz jako związki organiczne.

W płuczkach łatwo oddzielają się od węgla gruboziarniste łupki oraz piryty, przy wystarczającym rozdrobieniu surowca. Zbierające się w odpadach płuczek drobn-

frakcje łupków, pirytu oraz gipsu można oddzielić na drodze flotacji; popiół rozproszony w całej masie węgla oraz siarka związana w połączeniach organicznych nie daje się oddzielić również i przez flotację.

Przemysłowe zastosowanie flotacji węgla ogranicza się dotychczas do wyzyskiwania odpadów z płuczek węglowych. Zastosowanie to nie rozpowszechniło się jednak tak, jak początkowo przypuszczano¹⁴), wpłynęły na to takie przyczyny, jak taniłość węgla, wielkie jego zapasy, nie zmuszające do oszczędności oraz trudności związane z pracą z wilgotnymi koncentratami. Jednak w wielu krajach Europy flotacja węgla jest szeroko stosowana i stale się rozpowszechnia. Problemem podkreślonym tu jako specjalnie ważny, jest otrzymywanie węgla o możliwie najmniejszej ilości popiołu, dla zastosowania go między innymi jako surowca na elektrody węglowe, ten tak niezbędny półprodukt w nowoczesnym, stale rosnącym, przemyśle elektrochemicznym. Warunki flotacji węgla polskich badane były w dziale węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego oraz w Akademii Górniczej. W ubiegłym roku uruchomiony został na Górnym Śląsku w Dąbniem pierwszy techniczny zakład flotacyjny dla szlamu węglowego, produkujący wysoko gatunkowy węgiel koksujący. Na terenie innej kopalni prowadzone są półtechniczne prace mierzące również do budowy podobnego zakładu.

Ważnym zagadnieniem, zaprzatającym na razie prace badawcze, jest selektywna flotacja węgla kamiennego. Jak wiadomo, węgiel nie jest materiałem petrograficznie jednorodnym w zależności od szeregu warunków natury geologicznej składniki węgla są różne i występują w różnych ilościach, co nadaje petrograficznym odmianom węgla różne własności fizyczne i chemiczne, powodujące w konsekwencji różnice w ich zastosowaniu technologicznym. A mianowicie węgiel zawierający wityryt nadaje się specjalnie do koksowania, duryt—do upłynniania; fuzyt jest składnikiem szkodliwym dla tych zastosowań, dobrze się natomiast nadaje jako paliwo do palenisk pyłowych. Aktualnym więc problemem jest oczyszczanie węgla od fuzytu i koncentracja w wityryt lub duryt, co, jak wskazują prowadzone prace badawcze, daje się przeprowadzić na drodze selektywnej flotacji. W wypadku szczególnie korzystnego charakteru surowca można uzyskać selekcję, prowadząc zwykłą flotację, co znalazło techniczne zastosowanie w zakładach w Neu-Weisstein na Śląsku Dolnym⁹), gdzie przez specjalny dobór olejów, bez stosowania środków ciśnających, uzyskuje się koncentraty bogate bądź w duryt, bądź też w wityryt.

Oczyszczanie grafitu według sposobu opartego na podstawach analogicznych do nowoczesnych zasad flotacyjnych patentowane było w Niemczech już w r. 1877. Metoda wprowadzono została wkrótce zapomniana⁹), sama jednak data wskazuje, że proces zachodził z rzucającą się w oczy łatwością. Łatwo flotuje się jednak tylko grafit grubokrystaliczny grafit drobnokrystaliczny adsorbując duże ilości olejów, co znacznie utrudnia proces; ta własność drobnokrystalicznego grafitu jest wysoce szkodliwa przy flotowaniu różnych rud, zanieczyszczonych tym minerałem; w tych wypadkach stosuje się uprzednio odflotowanie grafitu lub usuwanie go z koncentratu przez ciśnące działanie np. krochmalu⁹).

Według informacji W. Petersena⁴) zużyte anody z grafitu Achesona poddawane są po zmieleniu flotacji

dla uzyskania materiału wolnego od elektrolitu i zawartych w nim zanieczyszczeń.

Na łatwości flotacji węgla oparty jest pomysł wyzyskiwania złota z silnie rozcieńczonych roztworów cyjankowych w cyjankowej metodzie wydobywania tego metalu; pomysł polega na dodawaniu do tych roztworów pewnej ilości węgla aktywnego, na którym wytrąca się złoto, węgiel zaś podlega flotacji. Flotację węgla aktywnego, nasyconego wodorotlenkiem glinowym, zastrzega również wspomniany poniżej patent rosyjski.

Flotacja siarki.

Flotacja siarki jest procesem specjalnie łatwym; w technice produkcji siarki stosuje się flotację dla rud ubogich, przy których wytapianie nastręcza trudności. Dla uzyskania produktu o wysokiej czystości do 99,8% S stosowane jest w Ameryce przetapianie koncentratów flotacyjnych. Polskie złoża siarki badane były pod względem możliwości eksploatacyjnych; pomyślnie rezultaty uzyskano, stosując flotację do wzbogacenia siarki z Posądzę⁶).

Ostatni minerał z tej grupy—ropa naftowa—flotuje się również bardzo łatwo—uzasadnienia są tu zbyteczne, wystarczy przypomnieć, że szereg frakcyj i preparatów z ropy naftowej służy jako kolektory przy flotacji większości materiałów. Jako zagadnienia techniczne wysunęły się tu możliwości flotowania piasków, zawierających substancje bitumiczne; materiały te proponuje się wydzielać przez flotację z węgla kamiennych bitumicznych; odpowiedni patent zgłoszony został w Ameryce i Niemczech¹⁵). Wykorzystywanie ropy, znajdującej się w pompowanych ze źródeł solankach, zastosowała firma *Petroleum Rectifying Co* w Kalifornii; przeprowadza się tam koagulację emulsji i następnie flotuje się ją przez przepuszczenie powietrza⁶).

Flotacja soli rozpuszczalnych w wodzie

Nowością w dziedzinie flotacji było zastosowanie jako fazy ciekłej—zamiast wody—nasyconych roztworów soli, dzięki czemu umożliwiono flotowanie minerałów rozpuszczalnych w wodzie. Pomysł ten może wprowadzić duże zmiany w technologii przerobu soli; upraszcza bowiem w wielu wypadkach i skraca uciążliwy proces frakcjonowanej krystalizacji¹⁶). Szereg prac teoretycznych z tego zakresu zmierza do poznania zjawisk powierzchniowych towarzyszących krystalizacji; analizowany jest przede wszystkim wpływ przesylenia roztworów na zjawisko tworzenia się na kryształach fazy stałej niezwiązujących się powierzchni, oraz wysuwane są daleko idące wnioski co do praktycznych możliwości zastosowania tej metody rozdzielania. Techniczne rozwiązanie procesu musi pokonać wiele trudności związanych ze zjawiskiem wysalania odczynników flotacyjnych, zwłaszcza działanie pianące jest zmniejszone, lub dla niektórych substancji zupełnie zniesione. Opracowanie metody, przeważnie w literaturze patentowej niemieckiej, amerykańskiej i rosyjskiej (istnieje również odpowiedni polski patent firmy T. E. S. P.¹⁷), dotyczą rozdzielania chlorków, azotanów i siarczanów potasowych i sodowych; patentowana jest też metoda oddzielania sodu od chlorku amonowego.

W pracach badawczych rosyjskich studiowane są warunki flotacji boraksu i kwasu bornego z krymskich źródeł boraksu, w których zapasy tego minerału sięgają milionów ton. W metodzie produkcji fluorku sodowego z fluorytu przez

stapianie go z krzemionką i sodą występuje zagadnienie oddzielenia kryształów NaF od krzemianów wapnia, sodu i innych zanieczyszczeń; słaba rozpuszczalność NaF powoduje uciążliwość procesu ługowania, natomiast dobre wyniki daje tu flotacja, uzyskuje się mianowicie koncentrat o 75–78% NaF przy czym straty w odpadach wynoszą tylko około 3% NaF⁸⁾.

We wszystkich tych przypadkach pewną niedogodność wywołuje niewielkie zanieczyszczenie soli przez odczynniki flotacyjne; przy flotowaniu sylwitu stwierdzono możliwość odplukania reagentów przez świeży ług, który jest później wprowadzony do aparatów flotacyjnych. Na skalę przemysłową prowadzi flotację soli potasowych amerykańska firma *Potash Co of America*, oddzielając NaCl od KCl. Również w Rosji po doświadczeniach półtechnicznych rozważa się możliwości budowy zakładu o produkcji 300.000 ton NaCl rocznie⁸⁾.

Flotacja w technologii chemicznej.

Podane dotychczas w zarysie przykłady zastosowań flotacji wskazują na wielkie jej znaczenie obecne i szerokie możliwości na przyszłość dla eksploatacji surowców mineralnych. Możliwości te jednak nie ograniczają się do tej dziedziny, lecz mogą objąć cały szereg trudnych zagadnień technologicznych, związanych z racjonalnym oddzieleniem faz stałych od siebie, względnie od fazy ciekłej. Specjalnie korzystną jest flotacja, gdy oddzielana faza stała jest w małych ilościach, lub posiada słabą zdolność do osadzania się.

I tak coraz szerzej rozpowszechnia się sposób *Thylox*¹⁸⁾ odsiarkowywania gazów koksowniczych, w której to metodzie siarkowodór wyplukuje się przy pomocy pewnych alkalicznych roztworów, następnie zaś przez przepuszczanie powietrza w obecności katalizatorów utlenia się do siarki, ta zaś unosi się do góry przy udziale powstającej jednocześnie piany i daje się łatwo zbierać w postaci pasty siarkowej. O ekonomicznych walorach procesu może świadczyć fakt, że w Niemczech powstało ostatnio 5 wielkich instalacji tego rodzaju o łącznym przerobie 2,4 mil. gazu koksowniczego na dobę; ich zdolność produkcyjna wynosi około

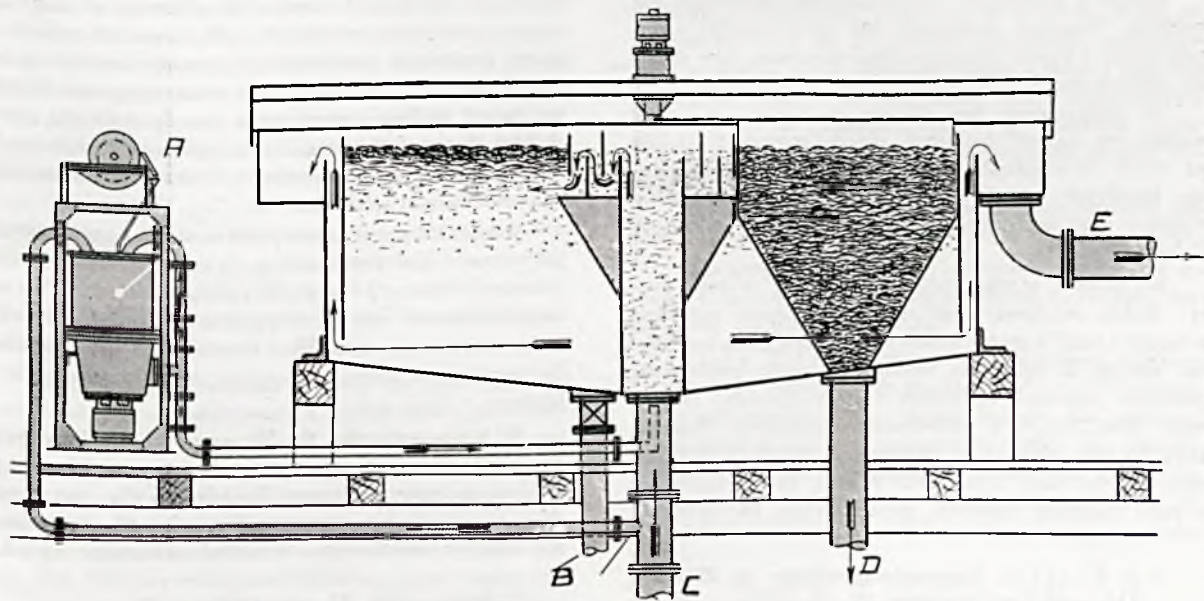
6500 ton siarki rocznie¹⁸⁾. Na zasadzie flotacji oprócz można regenerację odpadków z wód odciekowych, w których znajdują się one w postaci rozdrobnionej i trudnej do osadzania się; posiada to duże znaczenie w przemysłowym przerobieniu kartofli oraz w papiernictwie. Odnośnie do tego ostatniego, to ze względu na znaczne straty włókiem celulozy w wodach odciekowych i duże trudności techniczne w ich odzyskiwaniu, oddawna (1910 r.) próbowano rozwiązać zagadnienie, opierając się na zasadzie flotacji, dopiero jednak w ostatnich czasach wprowadzane są do przemysłu odpowiednie urządzenia.

Półtechniczny model takiego aparatu, produkowanego przez firmę *Buckau Maschinenfabrik*, demonstrowany był w ruchu na „*Achemie*” w 1937 r., wykazując dużą sprawność. Ze schematu na rycinie 2 można łatwo zorientować się w jego działaniu.

A—aparat do wytwarzania piany, B—spust, C—doprowadzenie wód ściekowych, D—spust zebranego materiału, E—odprowadzenie oczyszczonej wody.

Z szeregu korzyści jakie przynosi to zastosowanie aparatu flotacyjnego poza wymienioną już oszczędnością materiałową podkreślić należy znaczne zmniejszenie zajmowanej przestrzeni (w porównaniu z aparatami stosowanymi dotychczas) oraz uzyskiwanie zupełnie klarownej wody odciekowej. Ta ostatnia korzyść jest specjalnie ważna dla fabryk nie położonych nad dużymi zbiorowiskami wód lub odczuwających ich okresowy brak, gdyż odpadkowe wody mogą być zwracane zpowrotem do produkcji.

W podobny sposób, jeśli chodzi o zasadę można przeprowadzić oczyszczanie wody od zawiesin powodujących jej mętność. Znany środek, stosowanym do koagulacji tych zawiesin jest alun glinowy. Według patentu *F r e e m a n a*⁸⁾ dodawać należy jeszcze jakiegoś rozpuszczalnego mydła, przez co tworzy się nierozpuszczalne mydło glinowe o własnościach hydrofobowych; przez przepuszczenie powietrza można powstałe mydło wraz ze skoagulowaną zawiesiną oddzielić w postaci piany. Sposób ten nadaje się jednak wyłącznie do oczyszczania wody dla celów przemysłowych, gdyż



Rycina 2.

nawet małe ilości substancji pianotwórczych nadają wodzie przykry smak i zapach.

W cukrownictwie przy saturacji soku buraczanego, zauważono, że zbierająca się na powierzchni piana zawiera duże ilości soli mineralnych, związków azotowych i koloïdów; przez oddzielenie tej piany zmniejsza się straty cukru w męlasie. Zużytkowanie tego spostrzeżenia może przynieść korzyść bez nakładu dodatkowych operacji, jak wprowadzanie odczynników pianotwórczych i dmuchanie powietrza, gdyż w saturatorze panują zupełnie dogodne po temu warunki.

Przykłady te, jak i szereg innych, wskazują, że przez flotację można koncentrować i oddzielać substancje o własnościach powierzchniowo-aktywnych z ich wodnych rozcieńczonych roztworów; zastosowania praktyczne mogą być w tym zakresie bardzo liczne.

Również i technologia przemysłu nieorganicznego w wielu wypadkach może zastosować metody flotacji. I tak ciekawy proces z dziedziny wytwarzania soli glinowych zastrzega rosyjski patent²⁰), według którego można przez flotację oddzielić $Al(OH)_3$ od $Fe(OH)_3$ i $CaSO_4$, powstałych przez zadanie wapnem technicznych roztworów soli glinowych i żelazowych.

W przemyśle kwasu siarkowego studiowane są możliwości flotowania szlamu komorowego w celu wyzyskania z nich selenu; flotować można również produkty odpylania gazów na elektrofiltrach dla uzyskania As_2O_3 ²¹), Szereg przytoczonych przykładów pozwala przypuszczać, że i w

wielu innych dziedzinach przemysłu chemicznego metody flotacyjne mogą odegrać dużą rolę.

LITERATURA.

- ¹⁾ A. Gaudin *Flotation* (tłum. ros.) 459, 233, 322.
- ²⁾ Chem. Met. Eng. **45**, 268. (1938).
- ³⁾ W. Luyken, E. Bierbrauer *Flotation in Theorie u. Praxis* 39.
- ⁴⁾ W. Petersen *Schwimmaufbereitung* 55, 253, 262.
- ⁵⁾ Przem. chem. **22**, 138 (1938).
- ⁶⁾ Przegł. chem. **2**, 103, 512, 575 (1938).
- ⁷⁾ Mineral. Syrie **11**, 49 (1936).
- ⁸⁾ Mines. Mag. **28**, 355. (1938).
- ⁹⁾ E. Mayer, H. Schranz. *Flotation*. 10, 297, 409, 411, 514,
- ¹⁰⁾ Metall u. Erz. **27**, 455 (1930); **35**, 314 (1938).
- ¹¹⁾ Pat. am. 21222217
- ¹²⁾ Chem. Ind. **61**, 450 (1938).
- ¹³⁾ Kohle u. Erz. **25**, 762 (1928)..
- ¹⁴⁾ Glückauf **70**, 245 (1934).
- ¹⁵⁾ Pat. niem. 566776.
- ¹⁶⁾ Zurn. Chim. Prom. **12**, 277 (1935).
- ¹⁷⁾ Pat. pol. 17364. zgłosz. w 1931 r.
- ¹⁸⁾ V. D. I. **82**, 1056 (1938).
- ¹⁹⁾ C. Ungewitter. *Verwertung des Wertlosen*. 1938
- ²⁰⁾ Pat. ros. 12185 (1929).
- ²¹⁾ Chem. Zentr. **II** 1292. (1938).

POSTĘPY W CHEMII ANALITYCZNEJ

Analiza fotometryczna II. Oznaczenia molibdenu

Les progrès de la chimie analytique.

Analyse photométrique. Dosage du molybdène.

JANINA JACEWICZÓWNA

Nadeszło 4 lutego 1939

Jednym z ważniejszych składników stali stopowych jest molibden. Ostatnio, pierwiastek ten coraz częściej zastępuje nikiel, i wraz z chromem bywa stosowany jako składnik różnych gatunków stali stopowych nierdzewnych.

W analitycznych laboratoriach hutniczych gdzie ze względu na ciężkość produkcji przede wszystkim kładzie się nacisk na szybkość oznaczeń, unika się dziś stosowania żmudnych metod wagowego oznaczania molibdenu w postaci molibdenianu ołowiu ($PbMoO_4$)¹⁾ lub tlenku molibdenu (MoO_3)¹⁾.

Już bowiem w roku 1927 J. Kassler w swej pracy: *Szybka kolorometryczna metoda oznaczania molibdenu w żelazie i stali*²⁾ podaje prosty sposób oznaczania molibdenu. Metoda ta polega na kolorometrycznym porównaniu barwnego połączenia molibdenu z siarkocyjankiem potasowym, $Mo(CNS)_4$ — z roztworami wzorcowymi. Reakcję, która tak jest czuła, że za pomocą niej można z powodzeniem wykryć nawet 0,01% Mo w stali, przeprowadza się w słabo kwaśnym roztworze, po uprzednim zredukowaniu

molibdenu chlorkiem cynawym. W zależności od ilości zawartego molibdenu, powstają w tych warunkach mniej lub więcej zabarwione roztwory o czerwono-brunatnym odcieniu. Żelazo i chrom oddziela się przez wytrącenie ługiem sodowym; wolfram przeprowadza się do roztworu przez dodatek kwasu fosforowego, wanad zaś, po zredukowaniu za pomocą chlorku lub siarczynu żelazawego, wytrąca się wraz z chromem i żelazem.

Jednak kolorometryczne porównywanie roztworów, jak już wspominałam przy omawianiu metod fotometrycznego oznaczenia krzemu³⁾, napotyka na wiele trudności. To też opublikowane w roku 1935 pierwsze prace H. Pinsla o fotometrycznym oznaczeniu krzemu⁴⁾ stały się bodźcem do opracowania metody fotometrycznego oznaczenia molibdenu.

W końcu tego roku, O. Keune ogłasza: *Przyczynki do kolorometrycznego oznaczenia molibdenu w próbkach stali i żeliwa za pomocą fotometru Pulfricha*⁴⁾. Autor stosując metodę podaną przez J. Kasslera²⁾, na podstawie licznych doświadczeń, wyciągnął następujące wnioski:

¹⁾ J. Kassler, *Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen* str. 67. 1932.

²⁾ Chem. Ztg. **51**, 953 (1927).

³⁾ Przem. chem. **22**, 240 (1938).

⁴⁾ Tech. Mitt. Krupp **3**, 215 (1935).

1) zabarwienie roztworu jest trwałe w ciągu 3-ch minut, jeżeli stężenie roztworu nie przekroczy 0,6 mg Mo na 100 cm³ roztworu.

2) aby uniknąć występowania zmętnienia, należy używać świeżo przygotowanego roztworu chlorku cynawego, oraz dodawać chlorek cynawy na ostatku, dopełniając nim badany roztwór do żądanej objętości.

3) wpływ zabarwienia, które może powstać przed dodaniem chlorku cynawego, należy usunąć przez kompensację.

4) przy wyznaczaniu krzywych wzorcowych należy zachować te same warunki, jak przy oznaczeniu molibdenu w próbkach stali.

Ponieważ ze wzrostem stężenia molibdenu maleje trwałość zabarwienia jego połączenia z siarkocyjankiem, autor wyznacza dwie krzywe: jedną dla zawartości molibdenu od 0,0 do 0,6%, drugą od 0,6 do 2,0%.

Przebieg postępowania przy wyznaczaniu krzywej dla zawartości Mo od 0,0—0,6% autor przedstawia następująco:

Odważono 7 próbek stali wolnej od molibdenu i rozpuszczono w mieszaninie kwasów solnego i fosforowego (65 cm³ 25%-go kwasu fosforowego w 1 litrze HCl o c. wł. 1,12). Do 6 próbek dodawano wzorcowego roztworu kwasu molibdenowego w takiej ilości, aby uzyskać skalę roztworów o zawartości molibdenu 0,001 g, 0,002 g, 0,006 g (odpowiadające 0,1%..... 0,6% Mo w stali). Siódmy roztwór, wolny od molibdenu, służył do wyznaczenia punktu zerowego krzywej. Następnie dodawano po 1 tabletkę chlorku potasowego i gotowano do usunięcia zapachu chloru, po czym zadawano 16% -ym roztworem ługu sodowego, aż do powstania nieznacznego zmętnienia, które następnie usuwano, dodając kilka kropli kwasu solnego. Roztwór przelewano do kolby miarowej na 500 cm³, do której uprzednio dodano 100 cm³ gorącego 16%-go roztworu ługu sodowego. Po ostudzeniu, dopełniano do kreski i po wymieszaniu, odpięto przez suchy sączek. Z klarownego przesącza odpięto 2 razy po 50 cm³, i zadawano je 25 cm³ wody destylowanej oraz 10 cm³ 10%-go siarkocyjanku potasowego. Jeden z tych roztworów dopełniano wodą do 100 cm³ i przelewano do kiuwety, którą następnie umieszczano w prawej rurze absorpcyjnej fotometru. Kiuweta ta ma na celu kompensację strat światła, powstałych wskutek częściowego pochłaniania przez szkło i rozpuszczalnik. Drugi roztwór, dopełniano do 100 cm³ chlorkiem cynawym (6 g SnCl₂ rozpuszczonego w 30 cm³ gorącego HCl 1,19 i rozcieńczonego 100 cm³ HCl 1,12 i 100 cm³ wody) i napełniano nim drugą kiuwetę, którą umieszczano w lewej rurze fotometru. Dla odczytanej na skali przepuszczalności, odnajdywano w tablicach odpowiadającą jej ekstynkcję, z której, po pomnożeniu przez 100, wyznaczono na wykresie punkt odpowiadający %-ej zawartości molibdenu.

W celu zaś wyznaczenia krzywej dla zawartości Mo od 0,6—2,0%, odpięto 200 cm³ z próbek stali o odpowiedniej ilości molibdenu po 10 cm³, rozcieńczono do 50 cm³ 2,5%-wym roztworem ługu sodowego, dodawano po 25 cm³ wody, 10 cm³ siarkocyjanku, po czym dopełniano wodą względnie roztworem SnCl₂, do 100 cm³. W obu wypadkach zastosowano kiuwety o długości warstwy 50 mm oraz filtr S43. Filtr ten wybrano ze względu na jego wysoką czułość oraz najmniejsze odchylenia w odczytywaniu prze-

puszczalności jakie zanotowano przy pomiarach porów nawczych, przeprowadzonych przez kilka osób.

Oznaczenia molibdenu metodą fotometryczną nie wykazywały w porównaniu do metod grawimetrycznych zbyt dużych odchyłań: przy zawartościach Mo od 0,1 do 0,6% autor podaje $\pm 0,01\%$ odchyłań między obiema metodami. Przy zawartościach 0,6 do 2,0% maks. $\pm 0,03\%$.

J. Pfanhauser i J. Jacewiczówna w pracy: *Analiza fotometryczna I. Oznaczenie molibdenu w stalach*,⁵⁾ przeprowadzają badania nad oznaczaniem molibdenu na polaryzacyjnym fotometrze „pola fot”.

Autorzy wyznaczyli krzywe dla zawartości Mo od 0,0—0,5% i od 0,5—1,5% (dla zawartości Mo od 0,5—1,5% wyznaczono dwie krzywe). Do tego celu używano próbek chemicznie czystego żelaza Armco (1 g), do których następnie dodawano odpowiednie ilości wzorcowego roztworu molibdenu. Punkty krzywych sprawdzono na próbkach stali wzorcowych. Sposób postępowania w głównych zarysach zgadza się z metodą opisaną przez O. Keunego. Przy wyznaczeniu krzywej dla zawartości Mo od 0,0—0,5% używano 50 cm³ roztworu, zaś przy wyznaczeniu krzywych od 0,5—1,5% zawartości Mo postępowano następująco:

a) do 10 cm³ roztworu badanego dodawano 40 cm³ 2,5% NaOH, następnie 25 cm³ wody destylowanej, 10 cm³ siarkocyjanku i dopełniano roztworem SnCl₂, do 100 cm³;
b) do 25 cm³ roztworu badanego, dodawano 25 cm³ 2,5%-go NaOH i w dalszym ciągu jak pod a)

Okazało się przy tym, że w wypadku krzywej b) otrzymano tak samo zgodne wyniki jak i w a), chociaż stężenie Mo było 2,5-krotnie większe.

Zastosowano filtry: Hg 436 (równoznaczny z filtrem S43), S50 i S53. Filtr S43 (stosowany przez O. Keunego) nie nadawał się ze względu na zbyt słabe źródło światła w polafocie (lampa Nitra o podwójnej spirali). Najlepsze wyniki otrzymano przy zastosowaniu filtra S53 (jasno zielony) wyróżniającego się wysoką czułością oraz ostrymi granicami przejścia.

Poza tym sprawdzono również metodę na próbkach stali stopowej (w obecności W, V i dużych ilości Cr). W wypadku stali wanadowej, dodawano do roztworu przed oddzieleniem żelaza ok. 2 g chlorku żelazawego, rozpuszczonego w wodzie z kilku kroplami kwasu solnego i gotowano w ciągu 2—3 minut, po czym wanad wraz z żelazem wytrącano ługiem. W obecności wolframu, dodawano 1 cm³ H₂PO₄ (c. wł. 1,75) na każdy przewidywany procent wolframu.

Wykonano też cały szereg równoległych oznaczeń metodą kolorymetryczną i uzyskano zupełnie zgodne wyniki.

Czas trwania pojedynczego oznaczenia wynosił 1½ godziny. Czas ten może być skrócony do 60 minut przy równoczesnej analizie 5—6 próbek.

Alois Eder w pracy: *O oznaczeniu molibdenu w stalach za pomocą fotometru Pulfricha*⁶⁾ podaje zmieniony sposób postępowania, według którego, dla większości gatunków stali udaje się oznaczyć molibden bez oddzielenia żelaza. Okazało się bowiem, że zabarwienie siarkocyjanku molibdenu pogłębia się na skutek obecności nawet śladów żelaza. Jednakże, po przekroczeniu pewnej minimalnej

⁵⁾ Przem. chem. 20, 128 (1936).

⁶⁾ Arch. Eisenhüttenw. 11, 185, 1937/38.

ilości żelaza, stwierdzono ściśle proporcjonalną zależność intensywności zabarwienia połączenia $\text{Mo}(\text{CNS})_4$ od zawartości Mo. Spostrzeżenie to, pozwala na stosowanie metody fotometrycznej, do ilościowego oznaczania Mo w obecności nadmiaru żelaza. W ten sposób unika się oddzielenia żelaza, wyklucza ewentualny błąd spowodowany obecnością żelaza w odczynnikach i zyskuje znacznie na czasie.

Poza tym autor stwierdził, że trwałość zabarwienia siarkocyjanku molibdenu zależy w znacznym stopniu od stężenia i rodzaju kwasu, oraz od ilości dodawanych odczynników (specjalnie większa ilość dodawanego kwasu solnego powoduje szybki spadek intensywności zabarwienia $\text{Mo}(\text{CNS})_4$).

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej autor używał roztworu wzorcowego molibdenianu amonowego o oznaczonej wagowo zawartości molibdenu, oraz żelaza elektrolitycznego. Po przygotowaniu odpowiednich roztworów (w 50 cm^3 roztworu 0,01—0,16 mg Mo), autor wykonywał oznaczenie na fotometrze Pulfricha, przy użyciu zwykłej lampy fotometrycznej, oraz filtru S 47. Filtr ten wprawdzie nie daje zupełnie jednakowej intensywności zabarwienia w obu polach widzenia, jednak jest jaśniejszy od filtru S 43 i pozwala na odczytywanie ekstynkcji z dokładnością do $\pm 0,005$.

Sposób postępowania I

dla zawartości Mo od 0,0—0,8% (w obecności Al, Ti, Zr; Mn, Ni, Cr do zawartości 30% w sumie; Cu do 0,5%, oraz Co do 5%).

0,5 g próbki stali rozpuścić w 30 cm^3 mieszaniny kwasu siarkowego i fosforowego (150 cm^3 H_2SO_4 c. wł. 1,84 + 150 cm^3 H_3PO_4 c. wł. 1,70 + 700 cm^3 H_2O) w kolbce Erlenmeyera na 150 cm^3 , utlenić stężonym kwasem azotowym i odparować do dymów kwasu siarkowego. Roztwór, jako roztwór podstawowy, rozcieńczyć wodą w kolbie miarowej na 250 cm^3 i dopełnić do kreski. Odpipetować 2 razy po 10 cm^3 roztworu (próbka badana i porównawcza) do kolbki miarowej na 50 cm^3 , i przy zachowaniu temperatury pokojowej, dodawać kolejno do obu próbek następujące odczynniki:

	R o z t w o r y	
	Badany	Porównawczy
	cm^3	cm^3
Woda	20	25
Kwas siarkowy (1:1)	10	10
Siarkocyjanek sodu (250 g/l)	5	--
Chlorek cynawy (100g+100 cm^3 HCl c. wł. 1,19).	5	5

Po upływie 5 minut od chwili dodania chlorku cynawego napełnić kiuwety badanym i porównawczym roztworem, odczytać ekstynkcję i na krzywej znaleźć odpowiadającą jej zawartość Mo.

Przy oznaczaniu zawartości molibdenu od 0,8 do 16% i wyżej należy roztwór podstawowy odpowiednio rozcieńczyć. Czas trwania oznaczenia 20—30 minut .

Sposób postępowania II.

(w obecności dużych ilości V, Co, Cu, Ta, Nb)

0,5 g próbki stali rozpuścić w 30 cm^3 H_2SO_4 + H_3PO_4 , utlenić kwasem azotowym i odparować do dymów. Po oziębieniu, rozcieńczyć do 50 cm^3 wodą i zobojętnić ługiem sodowym aż do ukazania się trwałego osadu. Następnie dodać 10 cm^3 siarczanu żelazawego (250 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}/\text{l}$), i przelać roztwór do kolby miarowej na 250 cm^3 zawierającej 60 cm^3 wrzącego ługu (160 g/l). Po oziębieniu i dopełnieniu do kreski przesączyć przez suchy sączek. Z przesączu odpipetować 2 razy po 10 cm^3 , odpipetowane roztwory zadać kolejno odczynnikami jak wyżej, (oraz po 0,2 cm^3 siarczanu żelazawego 145 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + nieco $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$) i fotometrować, korzystając z tych samych krzywych wzorcowych.

Wreszcie Kurt Dietrich i Karl Schmitt w pracy: *Fotometryczne oznaczenie molibdenu w stali*⁷⁾ stosują, zamiast nietrwałego i powodującego zmętnienie chlorku cynawego, roztwór $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jako środka redukującego. Roztwór chlorku cynawo-potasowego jest trwały w przeciągu ok. 8 dni; unika się więc ciągłego przygotowywania świeżego roztworu. Poza tym autorzy zmniejszyli do połowy ilości dodawanego roztworu ługu sodowego, używanego do strącania żelaza i towarzyszących żelazu metali.

Zmieniony sposób postępowania przedstawia się następująco:

1) 1 g próbki stali rozpuścić w 30 cm^3 mieszaniny kwasów solnego i fosforowego (1 l HCl o c. wł. 1,12 + 65 cm^3 25%-ego H_3PO_4), dodać około 1 g chloranu potasowego i gotować aż do usunięcia zapachu chloru. Następnie zadać roztwór 5%-ługiem sodowym aż powstanie osad, który następnie znowu rozpuścić w kilku kroplach stężonego kwasu solnego. Roztwór krótko gotować i przelać do kolby miarowej na 500 cm^3 , do której uprzednio dodano 50 cm^3 16%-go ługu sodowego. Po ostudzeniu i dopełnieniu wodą do kreski, dobrze wymieszać i odsączyć. Z klarownego przesączu odpipetować 50 cm^3 do kolbki miarowej na 100 cm^3 , zadać 10 cm^3 siarkocyjanku potasowego i lekko wymieszać. Następnie dodać 15 cm^3 roztworu K_2SnCl_4 (21,2 g w 100 cm^3 HCl 1 : 1) dopełnić do kreski, wymieszać i fotometrować.

2) Dla stali trudno rozpuszczalnych: rozpuścić próbkę w 40 cm^3 kwasu siarkowego (1 : 4), utlenić kilku kroplami kwasu azotowego i w dalszym ciągu postępować jak pod 1).

Zawartość molibdenu odczytywano z odpowiednich krzywych, które autorzy wyznaczyli przy pomocy stali wzorcowych o znanej zawartości molibdenu.

Sprawdzono poza tym trwałość zabarwienia roztworu $\text{Mo}(\text{CNS})_4$ dla stali o zawartości 0,72% i 1,3% Mo. Okazało się, że zabarwienie nie zmienia się w ciągu 5 minut.

Czas trwania oznaczenia: ok. 25 minut.

Do badań używano tym razem polaryzacyjnego fotometru Leitza *Leifo*.

⁷⁾ Metallwirtschaft 17, 88 (1938)

Kauczuki syntetyczne.

Sur les caoutchoucs de synthésè

Dr J. MŁOSZEWSKA.

Nadeszło 8 lutego 1939

Wstęp

Zagadnienia związane z kauczukiem syntetycznym coraz poważniej niepokoją przedstawicieli przemysłu kauczuku naturalnego. Jakość produktów sztucznych polepsza się z roku na rok, podaż na rynkach europejskich i amerykańskich wciąż wzrasta, przybyszą nowe gatunki, coraz lepiej dostosowane do różnych wymagań. Kauczuki syntetyczne obecnie ustępują wprawdzie naturalnemu pod niektórymi względami, a mianowicie większość z pomiędzy nich nie dorównuje mu w elastyczności i odporności na rozciąganie; niektóre są bardzo trudne w obróbce, a wszystkie — znacznie droższe. Jednak w trwałości, odporności na działanie czynników chemicznych i częściowo mechanicznych, produkty sztuczne przewyższają kauczuk naturalny.

Przy obecnej, silnie zaznaczonej, tendencji narodów do samowystarczalności, kwestia kosztów produkcji nie jest decydująca; przy tym produkcja kauczuku syntetycznego staje się bodźcem dla całego odłamu przemysłu danego kraju, podlega więc specjalnym koncepcjom ekonomicznym. Usunięcie trudności nastrojących się przy przeróbce produktu sztucznego jest, prawdopodobnie, kwestią czasu, a może również dostosowania specjalnej aparatury, odbiegającej nieco od wzorów używanych przy naturalnym kauczuku, a więc różnej od stosowanej dotychczas. To też w różnych krajach, z wielkim nakładem kosztów i wysiłku opracowuje się obecnie zagadnienia związane z kauczukiem syntetycznym zarówno z punktu widzenia teorii jak i zastosowań technicznych.

W wyścigu o dobry produkt sztuczny przodują U. S. A. i Niemcy: Ameryka wyrabia produkty syntetyczne nie w celach zastępczych, lecz nadające się do użytków, do których kauczuk naturalny nie daje się zastosować. Kauczuki syntetyczne amerykańskie są stosunkowo bardzo kosztowne, lecz wysokie wartości techniczne, zapewniają im zbył i rozwój.

W Niemczech prace nad syntezą i przeróbką kauczuku syntetycznego cieszą się specjalnym poparciem. Badania Hofmanna dotyczące zagadnienia syntezy kauczuku były subsydiowane sumą 100 000 RM rocznie przez *Farbenfabrikenvorm Bayer*¹⁾, w ostatnich zaś latach, po osiągnięciu dodatnich rezultatów, rząd niemiecki ogranicza coraz bardziej wwóz surowca naturalnego, popierając produkt sztuczny. Określono ściśle stosunek ilości kauczuku naturalnego do syntetycznego w używanej do fabrykacji mieszanki obydwu, w zależności od jej przeznaczenia²⁾. Dozwolona wielkość domieszki kauczuku naturalnego ulega stopniowemu zmniejszeniu w miarę polepszania się jakości produktu sztucznego i zwiększenia jego podaży. Do roku 1941—42 Niemcy mają zamiar uniezależnić się całkowicie od wwozu kauczuku naturalnego; grozi to poważnymi stratami dla jego producentów, wzięwszy pod uwagę stojącą,

na 4-ym miejscu po U. S. A., Anglii, i S. S. S. R.—konsumcję Niemiec³⁾, która w r. 1937 wynosiła 82 000 ton.

Z pomiędzy innych krajów europejskich—Sowiety już od lat kilku ograniczyły wwóz kauczuku, zadawalając się mieszaninami tegoż ze swoimi SK. Teoretyczne opracowanie i zastosowanie w przemyśle kauczuku syntetycznego zawdzięczają sowiety Lebediewowi⁴⁾ który zresztą opierał się na rezultatach badań wcześniejszych wykonanych przez Ostromyślenskiego i polaka—Kiełbasińskiego. W roku 1934 fabryki sowieckie wyprodukowały 7 000 ton⁵⁾, w 1936—40 000 t., natomiast na rok 1938 zaprojektowano fabrykację 70 000 t, co stanowi połowę ogólnego zapotrzebowania rocznego S. S. S. R. na kauczuk.

Polski, bardzo młody przemysł kauczuku syntetycznego, posuwa się energicznie naprzód; w Dębicy powstała fabryka przeznaczona do produkcji technicznej, opracowanego przez Chemiczny Instytut Badawczy, polskiego kauczuku erytrowego *Keru*, który w styczniu b. r. pojawił się w sprzedaży. Obecnie fabryki wyrobów gumowych przystąpiły już do przeróbki tego artykułu na wyroby techniczne.

Italia, Czechosłowacja są jeszcze w stadium prac naukowych lub początkującej produkcji, pierwsza według patentów niemieckich, druga rosyjskich⁶⁾. Anglia i Japonia posługują się patentami amerykańskimi⁷⁾, jednak w ostatnich czasach pojawiają się patenty zarówno angielskie jak i japońskie z dziedziny tzw. *Tioplastów*⁸⁾.

Zarys historyczny

Już Faraday w r. 1826 przypisywał kauczukowi naturalnemu wzór sumaryczny C_5H_8 . Liczni badacze późniejsi (jak: Bouchardat-ojciec 1837, Himly 1838, Williams 1860, Bouchardat-syn 1875) poddawali kauczuk naturalny pirogenicznemu rozkładowi i otrzymywali zgodnie węglowodór o temp. wrzenia $37^\circ C$ i wzorze C_5H_8 ; węglowodór ten Williams nazwał izoprenem. Ten sam badacz zaobserwował, że pod działaniem powietrza izopren ulega przemianie na związek polimeryczny.

W kilkanaście lat później Bouchardat-syn pracujący nad tym samym tematem—wyraził przypuszczenie, że kauczuk jest polimerem izoprenu. Wielu badaczy zaj-

³⁾ Import. econom. de la prod. du caoutchouc synt., Industrie chimique 23, 366 (1936)

⁴⁾ Onti Chimteoret. S. W. Lebediew 1938, Leningrad.

⁵⁾ Produ. et consom. de caoutchouc synt. Industrie chimique 23, 312 (1936)

⁶⁾ Tchecho Slov. Ind. du caoutchouc synt. Industrie chimique 23, 787 (1936)

⁷⁾ Jacobs F. Caoutchouc et gutta—percha 35, 223, (1938)

⁸⁾ Japan—Caoutchouc synt. Rev. gen. caoutchouc 15, Nr. 10 Suppl. VI.

⁹⁾ Bouchardat; Bull. Soc. Chim. Fr. 24, 108 (1875) i 80, 1446 (1875) C. R. Ac. Sc. 89, 1117 (1879)

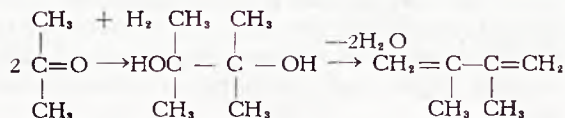
¹⁾ Muhlert F. Chaleur et ind. 29, 469 (1937)

²⁾ Synth. versus Nat. Rub. India Rubber J. XCVII, (1939)

mowało się w dalszych latach budową kauczuku naturalnego, rozpoczęły się też próby syntez, które za punkt wyjścia miały izopren. W miarę poczynionych badań wyjaśniono, że, nie otrzymując w żadnym przypadku produktu identycznego z naturalnym, można przez polimeryzację licznych węglowodorów nienasyconych otrzymywać produkty analogiczne do kauczuku. Opierając się na pracach Kondakowa¹⁰⁾ (1901) Lebediew ustalił, że zdolność tę mają przede wszystkim węglowodory o sprzężonych podwójnych wiązaniach $-C=C-C=C-$, a więc o układzie charakterystycznym dla butadienu. Z pomiędzy dienów tego typu otrzymano w krótkim czasie polimery: izoprenu, butadienu, piperylenu i 2, 3-dwumetylobutadienu.

Jednak, dopiero w r. 1909—niezależnie od siebie—Lebediew¹¹⁾ w Rosji, Hofmann¹²⁾ w Niemczech i Perkin i Matthews¹³⁾ w Anglii podjęli analogiczne prace z określonym celem otrzymania kauczuku syntetycznego. Tak wyraźne zainteresowanie tym samym zagadnieniem w różnych krajach, spowodowane było nadmierną zwyżką cen i swoistym kryzysem w przemyśle kauczukowym. Kryzys ten wynikał z gwałtownie wzrastającego wraz z rozwojem przemysłu automobilowego—zapotrzebowania na kauczuk. Zażegnano go dzięki założeniu ogromnych plantacji drzew kauczukodajnych na półwyspie Malajskim, wyspach: Jawa, Borneo, Sumatra, Cejlon i innych¹⁴⁾. Wraz z uspokojeniem się zamieszania na rynku kauczukowym, prace badawcze w Anglii przestały być aktualne. Natomiast Lebediew i Hofmann nie porzucili już tej dziedziny badań, to też sprawa pierwszeństwa syntezy kauczuku butadienowego dotąd pozostaje nierozstrzygnięta pomiędzy Niemcami i Rosją.

Otrzymanie syntetycznego materiału zastępczego kauczuku stało się problemem palącym w Niemczech w r. 1914, kiedy, dzięki zamknięciu importu z zagranicy, dopływ kauczuku naturalnego został wstrzymany. Zapoczątkowano wówczas fabryczny wyrób kauczuku syntetycznego w zakładach Bayera (w Leverkusen¹⁵⁾ produkujących od tego okresu przez kilka lat, opracowany przez Hofmanna kauczuk metylowy¹⁶⁾. Produktem wyjściowym był 2, 3--metylobutadien. Związek ten otrzymano z acetonu przez redukcję amalgamatem glinowym i odczyszczenie wody z otrzymanego w ten sposób pinakonu:

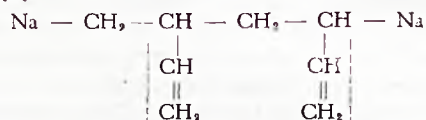


Aceton otrzymywano z ziemniaków drogą fermentacji pod wpływem drobnoustrojów *Bacillus macerans*¹⁷⁾.

Około 2500 ton kauczuku metylowego wyprodukowano w Niemczech w czasie wojny; miał on jednak wielkie braki i wkrótce po zdjęciu blokad fabrykacji tej zaniechano. Dopiero mniej więcej od 1926 r., kiedy zarówno w Niemczech jak i w Rosji coraz bardziej nurtować zaczęła myśl

o uniezależnieniu się od importu zagranicznego, sprawa kauczuku syntetycznego stała się znów aktualna. 1-go stycznia 1928 r. Lebediew¹⁸⁾ wygrał konkurs ogłoszony przez Wyższą Szkołę Gospodarstwa Ludowego S.S.S.R. na wyprodukowanie kauczuku syntetycznego, nadającego się do użytku technicznego. W metodzie Lebediewa a produktem wyjściowym jest alkohol etylowy, który pod wpływem katalitycznym dwu kontaktów, ulega jednocześnie redukcji i dehydratacji i tworzy butadien 1,3.

$2 \text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{OH} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
Butadien 1,3 pod działaniem sodu metalicznego tworzy polimer, który według Zieglera¹⁹⁾ posiada budowę następującą:



Z polimeru tego po odpowiedniej przeróbce, otrzymuje się kauczuk syntetyczny o skróconej nazwie SK.

Prace prowadzone w Niemczech uwieńczone zostały również pomyślnym rezultatem — syntezą Buny; pierwsze wyroby z tego nowego produktu syntetycznego ukazały się światu na Międzynarodowej Wystawie Przemysłu Automobilowego w Berlinie w 1936 r.²⁰⁾

Ameryka produkcję przemysłową swoich sztucznych kauczuków prowadzi od roku 1932²¹⁾.

Podział kauczuków syntetycznych

Robiono niejednokrotnie próby racjonalnego podziału kauczuków syntetycznych jednak dotąd żadna systematyka nie została ustalona ani uznana za obowiązującą. To też, korzystając ze swobody jaka panuje w tej dziedzinie, zgrupują najważniejsze kauczuki syntetyczne według produktów wyjściowych.

I. Produkty polimeryzacji butadienu 1,3

Buny (85 i 115 oraz S, N i NN — dwie ostatnie znane obecnie pod nazwami: <i>Perbunan</i> i <i>Per-</i> <i>bunan extra</i>)	Niemcy
Ker	Polska
SK	Sowiety

II. Produkty polimeryzacji 2-chloro-butadienu 1,3

Neopren	U. S. A.
Souprene	Sowiety

III. Produkty kondensacji chlorku etylenu, eteru dwuchloroetylowego, dwuchlorohydryny gliceryny i innych dwuchlorowcopochodnych węglowodorów alifatycznych i aromatyczno-alifatycznych z wielosiarczkami alikalicznymi. Jest to grupa tzw. *Tioplastów*; należą tu

Tiokole	U. S. A., Niemcy, Sowiety
Perdureny	Niemcy
Etanit	Anglia
i inne.	

¹⁰⁾ Kondakow, *Sint. Kaucz. jego analogi i homologi*. Juriew 1912

¹¹⁾ Lebediew S. W. l. c. str. 15

¹²⁾ Hofmann F. Z. ang. Chem. **25**, 1465 (1912)

¹³⁾ Perkin i Matthews B. F. 427,286 (1911)

¹⁴⁾ Lebediew S. W. l. c. str. 463

¹⁵⁾ Hofmann F. Chem. Ztg. **60**, (1936)

¹⁶⁾ Hofmann F. Chem. Ztg. **60**, (1936)

¹⁷⁾ Guerin H. *Industrie chimique* **23**, 250 (1936)

¹⁸⁾ Lebediew S. W. l. c. 463

¹⁹⁾ Ziegler u. Bähr. Ber. **61**, 253 (1928)

²⁰⁾ Stadlinger Chem. Ztg. **60**, 193 (1936)

²¹⁾ Guerin H. *Industrie chimique* **23**, 251 (1936)

Poza tym wymienię tu niektóre produkty termoplastyczne, stanowiące etap przejściowy pomiędzy kauczukami syntetycznymi a masami plastycznymi, a używane często bądź to jako samodzielne materiały zastępcze kauczuku bądź też jako domieszki są to:

Koroseal	U. S. A.
A X F	"
Oppanol B	Niemcy

Część szczegółowa

Grupa I. Produkty polimeryzacji butadienu 1,3

Fabrykacja kauczuków syntetycznych butadienowych rozбивa się na dwa zasadnicze etapy: a) otrzymywanie butadienu, b) polimeryzacja tego ostatniego.

a) Pomijając liczne naukowe dociekania, stałe prowadzone w pracowniach naukowych różnych krajów, można stwierdzić, że obecnie w technice stosowane są następujące drogi otrzymywania butadienu:

Niemcy:

Karbid → acetylen → ald. octowy → aldol → glikol butylenowy → butadien 1,3.

Polska, Sowiety:

Alkohol etylowy → butadien 1,3.

Kwestia otrzymywania butadienu w sposób możliwie niekosztowny i łatwy, jest sprawą zasadniczą dla produkcji syntetycznego kauczuku. Jak dotąd, ta właśnie część fabrykacji najbardziej wpływa na utrzymanie się stosunkowo wysokiej ceny produktu syntetycznego.

b) Butadien polimeryzuje samorzutnie pod wpływem światła²²⁾. Jednakże reakcja ta przebiega bardzo wolno i daje produkt nie nadający się do użytku technicznego. W technice okazało się konieczne zastosowanie odpowiednich katalizatorów. Z wielu używanych w tym celu substancji rozpowszechniło się najbardziej stosowanie metali alkalicznych Na, K i Li—w niewielkiej ilości i postaci rozdrobnionej, w celu otrzymania możliwie dużej powierzchni reagującej. Najczęściej stosuje się Na—jako najodstępniejszą, to też ten typ polimeryzacji nosi nazwę—sodowej.

Dotychczas—nowsza i coraz szerzej obecnie stosowaną metodą, jest polimeryzacja w emulsji; ma ona, między innymi, tę przewagę nad wyżej wymienioną, że jest znacznie bezpieczniejsza w zastosowaniu fabrycznym. Ostatnio opracowano metodę tzw. polimeryzacji mieszanej, polegającą na polimeryzacji wspólnej dwu zmieszanych w emulsji nienasyconych związków, które tworzą polimery mieszane, posiadające zupełnie nowe, w porównaniu ze składnikami, cechy. Związków tych w żadnym razie nie można uważać za mieszaniny fizyczne. Przez odpowiednie dawkowanie składników można wpływać na własności fizyczne otrzymywanego polimeru zmieniające się wraz z jego składem. Droga polimeryzacji mieszanej otrzymuje się obecnie najlepsze gatunki niemieckich kauczuków syntetycznych²³⁾.

Przeróbka kauczuku syntetycznego odbywa się przeważnie w podobnych warunkach i aparaturze jak i naturalnego. Jeżeli chodzi o kauczuk butadienowy to mieszanki

przygotowuje się z niewielkimi, stosunkowo, zmianami, z których zasadniczą jest większa zawartość procentowa sadzy (nie mniej jak 25—30%). Charakterystyczną bowiem cechą tego rodzaju kauczuków syntetycznych jest przejawianie dobrej wytrzymałości tylko w tzw. *wysoko napełnionych* mieszankach takich, do których dodano duży procent sadzy. Przebieg wulkanizacji jest zbliżony w kauczuku syntetycznym i naturalnym. Trudności obróbki, występujące szczególnie przy emulsyjnych produktach sztucznych, spowodowane są ich małą termoplastycznością przy dużej twardości, oraz brakiem lepkości.

Produkty polimeryzacji butadienu 1,3 można podzielić (według wyżej wspomnianych metod polimeryzacji) na dwie grupy: a) polimery sodowe: b) emulsyjne.

Do kategorii a) zaliczają się tzw. *Buny cyfrowe* (85 i 115), *Ker* i sowiecki *SK*. *Buny cyfrowe* i *Ker* stoją po względem własności fizycznych mniej więcej na tym samym poziomie. Ustępują one kauczukowi naturalnemu w pierwszym rzędzie co do elastyczności, wytrzymałości na rozerwanie, mają natomiast dobrą odporność na ścieranie²⁴⁾ i starzeją się wolniej od mieszanek naturalnych. W porównaniu z polimerami emulsyjnymi są polimery sodowe bardziej plastyczne i łatwiejsze w obróbce, lecz nie dorównują pierwszym pod względem odporności na czynniki chemiczne i wysoką temperaturę. Sowiecki *SK* istnieje w trzech odmianach—*SKB* normalnie otrzymywany metodą *Lebediewa*²⁵⁾ butadienowy kauczuk syntetyczny, *SKT*—ten sam produkt dodatkowo opracowany termicznie²⁶⁾ i *SKA*, którego produktem wyjściowym był butadien pochodzący z gazów krakingowych kaukaskiej ropy naftowej.

TABLICA 1.

Własności fizyczne kauczuku naturalnego i kauczuków butadienowych sodowych

Rodzaj kauczuku	Wytrzymałość na rozerw.	Rozciągliwość graniczna	Twardość Schore'a	Elastyczność (Pendelhamer)
Kauczuk naturalny . .	260	600	65	50
Buna 85 . .	175	600	55	30
Buna 115 . .	200	700	60	40
Ker ²⁷⁾ . . .	200	750	60	35
SK	154—190	424—538	—	—

O jakości produktów sowieckich wiadomo bardzo mało; pisma specjalne sowieckie, obfitujące w liczne rozważania naukowe, podają rzadko i niekompletnie ściślejsze dane co do własności fizycznych otrzymanych w Sowieciech produktów. Opierając się na danych pośrednich²⁸⁾ można jednak wnioskować że własności mechaniczne *SK* nie są, pod wieloma względami, zadawalające. Wiadomo również, że na skutek

²⁴⁾ Ins. of the Rubber Ind. Buna Rubber, India Rubber J. XCVII, 203 (1939)

²⁵⁾ Lebediew S. W. str. 465

²⁶⁾ Poloskin i Gotowkin., Żurn. Chim. prom. 12, 831 (1935)

²⁷⁾ Wyniki podane przeze mnie dla Keru są rezultatem badań próbek produktów półtechnicznych otrzymywanych w Chem. Inst. Bad.; analogicznych badań produktów fabrycznych jeszcze przytoczyć nie można.

²⁸⁾ Lebediew S. W. l. c. str. 743

²²⁾ Kublicki, Sintet. Kaucz., 5, 30 (1936)

²³⁾ Stöcklin P. Rub. Techn. Conf. London 21.V 1938, Preprint 86

niedostatecznie uregulowanych metod pracy, produkt jest bardzo niejednolity, co niezmiernie utrudnia fabrykom przetwórczym dobrą jego przeróbkę. Sprawa obniżenia kosztów produkcji SK jest w Sowietach bardzo paląca. Obecnie cena jest wysoka, gdyż, według rosyjskiego obliczenia, aby otrzymać 1 t kauczuku trzeba zużyć 5,2 t alkoholu etylowego. Jeśli przeliczyć to na surowiec rosyjskiego spirytusu — ziemniaki — to okaże się, że na 1 t kauczuku należy zużyć zbiór z 5 ha pola.

b) Polimeryzacja w emulsji wodnej mieszana dała w rezultacie najlepsze niemieckie produkty, a mianowicie: *Buna-S* — produkt polimeryzacji butadienu ze styrenem *Buna N* — czyli *Perbunan*, produkt polimeryzacji butadienu z nityrylem akrylowym.

Buna NN — *Perbunan extra*, produkt polimeryzacji butadienu ze zwiększoną ilością nityrylu akrylowego.

Zasadniczą zaletą *Perbunanów* jest, przy dobrych właściwościach mechanicznych, wybitna odporność na działanie zarówno olejów mineralnych jak roślinnych i zwierzęcych. Cecha ta ma ogromne znaczenie, gdyż jedną z wielkich wad kauczuku naturalnego, powodującą jego szybkie zużycie, jest łatwość pęcznienia, po którym następuje zniszczenie w olejach i rozpuszczalnikach organicznych. Również niedostateczna wytrzymałość na podwyższoną temperaturę (Kauczuk naturalny zaczyna mięknąć już w 80°C, a wulkanizaty około 120°C), co powoduje w wielu przypadkach niemożność zastosowania kauczuku naturalnego. Wulkanizaty *Perbunanu* natomiast na skutek ogrzewania lekko twardnieją na powierzchni mało zmieniając własności mechaniczne nawet w temperaturach, w których wulkanizaty kauczuku mięknią i kleją się, a elastyczność ich spada znacznie.

Tablica porównawcza poniżej przytoczona (według Stöcklina²⁹⁾ wykazuje zmiany twardości i elastyczności kauczuku naturalnego i *Perbunanu* pod działaniem pary przegrzanej lub powietrza w 150°.

TABLICA 2.

Czas	Kauczuk naturalny		<i>Perbunan</i>		
	Elastyczność %	Twardość Shore'a	Elast. %	Twardość Shore'a	
0 dni	70	60	54	49	Para przegrzana 150°C
8 „	52	43	40	61	
16 „	48	33	40	64	
0 godz.	70	60	54	49	Powietrze ogrzane do 150°C
20 „	46	50	45	52	
30 „	42	50	44	57	
40 „	35	44	39	59	

Ścieralność wulkanizatów *Perbunanu*²⁹⁾ jest mniejsza niż wulkanizowanego kauczuku naturalnego. Nejwytrzymalsza w tym kierunku mieszanka na opony, w porównaniu z analogiczną próbką kauczuku naturalnego dała 60–70 jednostek straty przy ścieraniu dla wulkanizatu *Perbunanu* przy 100 jednostkach dla wulkanizatu kauczuku naturalnego. *Perbunan extra* jeszcze przewyższa *Perbunan* pod względem odporności na działanie olejów, natomiast pod względem elastyczności wulkanizaty jego ustępują nieco wulkanizatom *Perbunanu*.

²⁹⁾ Stöcklin P. l. c. str. 6

TABLICA 3.
Własności mechaniczne kauczuku naturalnego,
Buny S i Perbunanu

Rodzaj kauczuku	Wytrzymałość na rozerw.	Rozciągliwość graniczna	Twardość Shore'a	Elastyczność (Pendelhammer)
Kauczuk nat.	260	600	65	50
<i>BunaS</i> . . .	275	650	65	50
<i>Perbunan</i> . .	300	600	70	45

Grupa II. Produkty polimeryzacji 2-chloro butadienu 1,3.

Przez polimeryzację w emulsji chloroprenu otrzymuje się produkt zwany w Ameryce *Neoprenem*. Analogiczny do niego jest sowiecki *Sowpren*, który otrzymano w sposób zupełnie podobny do *Neoprenu*. *Neopren* jest produktem bardzo kosztownym w porównaniu z kauczukiem naturalnym. W r. 1337 w Ameryce (według Nauntona) 1 kg. *Neoprenu* kosztował 4–5 razy więcej niż takąż ilość kauczuku naturalnego. Koszt ten miał spaść do trzykrotnej ceny kauczuku naturalnego.

Chloropren otrzymuje się z butadienu działaniem HCl w obecności mieszaniny chlorku miedzi i chlorku amonu, działających katalitycznie; polimeryzuje on 700 razy szybciej od izoprenu, podczas procesu polimeryzacji tworzą się różne polimery zależnie od warunków³⁰⁾.

Carothers, twórca kauczuku polichloroprenowego, wyodrębnił 5 polimerów, z pomiędzy których najważniejsze z punktu widzenia produkcji są dwa: wysoce plastyczny polimer α i bardzo podobny do wulkanizatów kauczuku naturalnego nie plastyczny i twardy polimer μ .

Kauczuki polichloroprenowe nie wymagają wulkanizacji siarką, zmiana konfiguracji wewnątrz cząsteczki zachodzi samorzutnie podczas ogrzewania³¹⁾. Pomimo wysokiej ceny *Neopren* wywalczył sobie miejsce na rynku amerykańskim, gdyż jego wartościowe własności fizyczne umożliwiają zastosowanie go tam, gdzie kauczuk naturalny nie nadaje się, np. do połączeń w których przewidziany jest kontakt z olejem. *Neopren* jest mniej przepuszczalny dla gazów niż kauczuk naturalny, któremu przy tym nie ustępuje pod względem elastyczności, wytrzymałości, odporności na ścieranie. Ujemną cechą kauczuków chloroprenowych typu powyższego jest ich przykry zapach, który uniemożliwia zastosowanie ich np. do przedmiotów użytku domowego.

Ostatnio opracowano nowy typ *Neoprenu* (*Neopren G*³²⁾, który otrzymano w zupełnie innych warunkach niż dawny typ *E*. Oczywiście szczegóły utrzymane są w tajemnicy, tym bardziej, że nowy produkt przewyższa dawny pod każdym względem. *Neopren G* ma odznaczać się bardzo słabym zapachem — słabszym nawet niż kauczuk naturalny.

Budowa butadienowych i chlorobutadienowych kauczuków syntetycznych

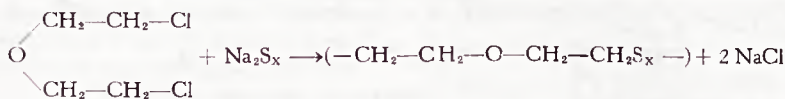
Schematycznie wzory kauczuków butadienowych i *Neoprenu* przedstawiają się jak następuje:

³⁰⁾ Klebański i Wassiliewa Żurn. prakt. chim. 144, 251 (1936)

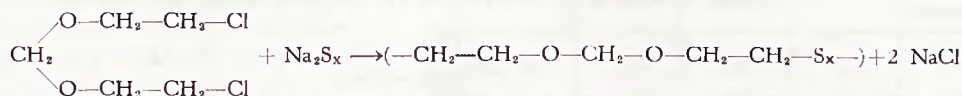
³¹⁾ Guerin H. l. c. str. 327

³²⁾ Schidrowitz Ph. India Rubber J. XC VII, 77, (1939)

I.

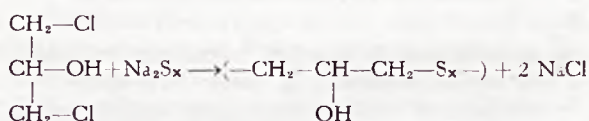


II.



Perdureny posiadają wadę powyższą w mniejszym stopniu, zapach ich jest zarówno słabszy jak mniej przykry. Otrzymuje się je z eteru $\beta\beta'$ dwuchlorodwuetylowego, acetalu formaldehydetylenodwuchlorhydriny lub dwuchlorhydriny gliceryny⁴¹⁾.

III.



„Wulkanizacja”, która zachodzi tu w obecności tlenku cynku zbiega się z kondensacją połączoną z utlenieniem i wydzieleniem wody.

Obecnie wyrabiane są w Niemczech następujące produkty tego typu:

Perduren G—eter dwuchloroetylowy + wielosiarczek sodu.

Perduren H—acetal dwuchloroetylowy formaldehydu + wielosiarczek sodu.

Perduren L—specjalna mieszanina *Perdurenu* z *Perbutanem*.

Perduren Sp.—wodna zawiesina *Perdurenu H*.

Perdureny dzięki swej termoplastyczności są łatwiejsze w przeróbce niż *Perbutany*. Częsteczka *Perdurenu* nie zawiera w budowie swej podwójnych wiązań dzięki czemu związki te są wybitnie odporne na działanie powietrza, ozonu, wielu rozpuszczalników, wreszcie olejów, z zastrzeżeniem, żeby temperatura nie przewyższała 100°. Do grupy *Tioplastów* należą również: produkt angielski *Etanit* rosyjskie *Resinity* oraz ostatnio opatentowany japoński *Tionit*, otrzymany nieco inaczej niż wymienione wyżej produkty, a mianowicie przez polimeryzację siarczku etylenu.

Termoplastyczne produkty przejściowe pomiędzy grupą kauczuku syntetycznego a masami plastycznymi.

Stanowią one etap przejściowy pomiędzy grupą kauczuku syntetycznego a masami plastycznymi.

Najważniejsze z nich:

<i>Koroseal</i>		U. S. A.
<i>A X F</i>		
<i>Oppanol B</i>		

Koroseal otrzymuje się przez polimeryzację chlorku winilu. Do polimeru dodaje się plastykatora (najczęściej fosforan trójkrezyłowy), oraz tzw. pigmentów (dodatki, które stosuje się w celu nadania pewnych różnic w wyglądzie zewnętrznym jak również specjalnych właściwości gotowym produktem). Tak otrzymany materiał jest wysoce termoplastyczny

i poddający się subtelnemu nawet kształtowaniu. Dodatek siarki działa analogicznie do wspomnianych pigmentów; innych zmian własności fizycznych produktu nie wywołuje. Natomiast mieszanina siarczku sodu z siarką zastosowana w podwyższonej temperaturze powoduje gwałtowny spadek termoplastyczności, dając w rezultacie produkty twarde i ogromnie odporne na wysokie temperatury. To też wyroby z *Korosealu* obejmują bardzo szerokie granice co do jakości i przeznaczenia—zaczynając od przedmiotów artystycznych, a kończąc na przydatnych w technice⁴²⁾.

Oppanol B jest według francuskiego inżyniera *Jacobsa* produktem polimeryzacji izobutyleny⁴³⁾, który otrzymuje się jako produkt uboczny przy fabrykacji butadienu. Natomiast literatura niemiecka⁴⁴⁾ podaje o nim tylko tyle, że jest to nasycony wysokopolimeryzowany węglowodór. *Oppanol B* ma swoje a bardzo cenne właściwości fizyczne: zachowuje elastyczność przy wahaniami temperatury w granicach od -50 do +100°C, opiera się całkowicie działaniu wszystkich rozcieńczonych i niektórych stężonych kwasów, jak również ozonu⁴⁵⁾, ma doskonale właściwości izolacyjne, które nie ulegają zmianie nawet po 24 godzinach przetrzymywania materiału w wodzie. Higroskopijność jego i przepuszczalność dla gazów jest znacznie mniejsza niż kauczuku naturalnego. Jest wysoce odporny na działanie chemiczne iperytu i innych gazów bojowych. Wyżej wspomniany *Jacobs* przypuszcza, że Niemcy zastosowali *Oppanol B* przy wyrobie nowych maszek gazowych, które według niego są czterokrotnie odporniejsze od dawnych, opartych na kauczuku naturalnym. *Oppanol B* istnieje w kilku odmianach zależnie od wielkości cząsteczki polimeru.

<i>Oppanol B</i>	15—c. cz. około 15000	—lepki i plastyczny
„	50— „ „	50000 o mniejszej lepkości i plastyczności
„	100— „ „	100000 } różniące się b. mało od
„	200— „ „	200000 } surowego kaucz. nat.

Dodanie 25% lub nawet więcej *Oppanolu* wpływa dodatnio na polepszenie własności fizycznych kauczuku naturalnego.

AXF—produkt otrzymany z dwuchlorku etylenu i aromatycznych węglowodorów w obecności AlCl_3 ⁴⁴⁾, używany jest przeważnie jako dodatek do kauczuku naturalnego.

Na zakończenie muszę zaznaczyć, że nazwa *syntetyczny kauczuk*, która rozpowszechniła się w literaturze wszystkich krajów w zastosowaniu do licznych produktów o właściwościach fizycznych zbliżonych do kauczuku naturalnego, wywołuje energiczny sprzeciw niektórych uczonych: H. P.

⁴²⁾ Brous S. L. Semon W. L. Ind. Eug. Chem. 27, 667 (1935)

⁴³⁾ Jacobs F. l. c. str. 251

⁴⁴⁾ Schwarz A. Kunststoffe 29, 9 (1939).

⁴⁵⁾ *Oppanol B.* — Rubber Age (N. I.) 42, 186. (1937)

⁴¹⁾ Stocklin P. l. c. 23)

Stevens⁴⁶⁾ podniósł tę kwestię na łamach J. Soc. Chem. Ind. Chem. a. Ind. i polemizował czas dłuższy na ten temat z W. J. S. Nauntonem⁴⁷⁾; Stevens dowodził, że określenie syntetyczny należy stosować wyłącznie do produktów otrzymanych sztucznie, które są identyczne z substancją naturalną, a więc zdaniem jego nie nadaje się ono dla żadnego z pomiędzy otrzymanych dotąd materiałów zastępczych kauczuku. Przyznać trzeba, że w przypadku sztucznych kauczuków cel pierwotny odtworzenia produktu naturalnego zatracił się w dużym stopniu. Liczne syntezy

zmierzają przeważnie jedynie do otrzymania związków o własnościach fizycznych naturalnego kauczuku wzbogaconych i uzupełnionych, a właściwych wysokopolimeryzowanym produktom o rozmaitej budowie. Jednakże niezbyt ściśle określenie kauczuk syntetyczny przyjęło się w literaturze specjalnej tak dalece, że wyrugowanie go wydaje się już rzeczą niemożliwą.

⁴⁶⁾ Lamel H. Oest. Chem. Zeit. 40, 127 (1937)

⁴⁷⁾ Stevens H. P. J. S. Chem. Ind. 5, 276 (1936)

⁴⁸⁾ Naunton W. J. S. Chem. Ind. 5, 276 297

ZE SPRAWOZDAŃ POLSKIEJ AKADEMII LITERATURY¹⁾

Comptes-rendus de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres

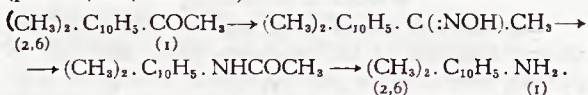
Na posiedzeniu zwyczajnym wydziału matematyczno-przyrodniczego z dnia 17 czerwca 1938 czł. St. Pieńkowski przedstawił pracę pp. S. Szczeniowskiego, St. Ziemeckiego i K. Jodko-Narkiewicza pt. *Jonizacja właściwa, charakteryzująca promienie kosmiczne.*

W locie balonem swobodnym jeden z autorów (N.-J.) dokonał w dniu 14.V.1938 r. pomiarów natężenia promieni kosmicznych na wysokościach pomiędzy 5,5 a 10 km. Do pomiarów użyto dwu komór jonizacyjnych: jednej, napełnionej azotem, sprężonym do 16,5 atm., drugiej, zawierającej krypton pod tym samym ciśnieniem. Technika pomiarów była taka sama jak w r. 1936, z tą wszakże różnicą, że kontrolowano wciąż czułość elektrometru za pomocą wzorcowego ogniwa, dzięki czemu pomiary stały się znacznie dokładniejsze i pewniejsze. Okazało się, że w całym badanym obszarze górnej troposfery, w zakresie ciśnień od 380 do 207 mm Hg, stosunek jonizacji kryptonu (zawierającego 5,5% ksenonu) i azotu równy jest 3,06, to jest równa się stosunkowi gęstości tych gazów. Natomiast w w przypadku promieni γ radu C stosunek powyższy jest odmienny i wynosi 5,3, jest więc niemal równy ilorazowi liczb porządkowych obu pierwiastków. J. Juilfs i V. Masuch pierwsi wykazali różnicę w przebiegu jonizacji gazów pod wpływem promieni kosmicznych i promieni γ . Badania tych uczonych dotyczyły jednak twardych promieni kosmicznych, filtrowanych na poziomie morza poprzez 10 cm Pb. Na podstawie swych doświadczeń J. Juilfs dochodzi do wniosku, że proporcjonalność do gęstości gazów dotyczy tylko twardej składowej promieniowania. Z pomiarów autorów wynika, że proporcjonalność jest ogólną własnością wszelkich promieni kosmicznych, gdyż na wyżej wskazanych wysokościach promienie miękkie stanowią niewątpliwie składnik przeważający. Krzywe, tak otrzymane w tym locie jak również w dwu lotach poprzednich, sięgających niemal granicy troposfery, mają bezwzględnie ciągły charakter i nie wykazują olbrzymich wahań, które znaleźli pracownicy Instytutu W. Kolhörstera: G. A. Suckstorff i ostatnio J. Juilfs.

Krzywe uzyskane przez autorów są bardziej strome od krzywej W. Kolhörstera, a obliczone przez nich współczynniki absorpcji rosną regularnie, choć powoli, z wysokością. Strome maksimum współczynnika absorpcji w okolicy 6500 m, znalezione przez W. Kolhörstera w jego historycznie tak ważnych badaniach, należy zdaniem autorów uważać za nierealne. W świetle zupełnej ciągłości krzywych natężenia promieni kosmicznych hipoteza istnienia w atmosferze ciał radioaktywnych pozaziemskiego pochodzenia wydaje się co najmniej zbędna.

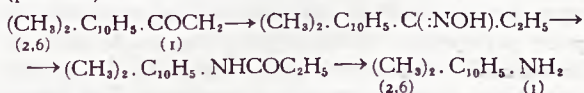
Czł. K. Dziewoński przedstawił pracę wykonaną wspólnie z pp. K. Stecem i P. Zagałą pt. *Studia nad ketonami pochodnymi 2,6-dwumetylo-naftalenu.*

2,6-Dwumetylo-naftalen reaguje z chlorkiem acetylu w obecności chlorku glinu tworząc 1-aceto-2,6-dwumetylo-naftalen, p. t. 71⁰ (Ber. 1929 950). Autorom powiodło się określić konstytucję tego ketonu na podstawie jego przemian kolejnych w oksym (p. t. 143⁰), w 1-acetoamino-2,6-dwumetylo-naftalen (p. t. 206⁰) i w 1-amino-2,6-dwumetylo-naftalen (p. t. 91⁰, Ber. 1922 2280).



1-Aceto-2,6-dwumetylo-naftalen utleniany za pomocą podchlorynu sodowego tworzy kwas 2,6-dwumetylo-1-naftoesowy, p. t. 204⁰, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ (Ber. 1927 244), poddany zaś redukcji za pomocą metody Clemmensen'a przemienia się w 1-etylo-2,6-dwumetylo-naftalen, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, (p. wrz. 162⁰/33 mm, pikrynian p. t. 118⁰).

Działając z kolei chlorkiem propionylu na 2,6-dwumetylo-naftalen w obecności chlorku glinu autorzy otrzymali 1-propionilo-2,6-dwumetylo-naftalen (słupki, p. t. 49⁰), keton, którego wzór konstytucyjny wynika z przemiany jego oksymu (p. t. 130⁰) w 1-propioniloamino-2,6-dwumetylo-naftalen (p. t. 200⁰) i w 1-amino-2,6-dwumetylo-naftalen (p. t. 91⁰).



1-propionilo-2,6-dwumetylo-naftalen utleniany za pomocą podchlorynu sodowego tworzy wspomniany już wyżej kwas 2,6-dwumetylo-1-naftoesowy (p. t. 204⁰).

¹⁾ Czyniąc zadość życzeniu Zarządu Polskiego Towarzystwa Chemicznego podejmujemy przerwaną z rokiem 1929 publikację referatów interesujących chemika, z posiadzeń P. A. U., aby udostępnić je szerszym kołom chemików.

Wiadomości bieżące

Nouvelles de jour

KONKURS

Komitetu Fundacji imienia Feliksa Wiślickiego.

1. Komitet Fundacji ogłasza konkurs na pracę samodzielną z dziedziny chemii i technologii celulozy lub włókna sztucznego, napisaną przez obywatela polskiego w języku polskim w ciągu trzylecia 1938—1940.

2. Za najlepszą pracę przyznana będzie nagroda pieniężna w wysokości 10 000 zł. oraz medal pamiątkowy. Komitet ma prawo podzielić nagrodę.

3. Nagroda może być przyznana zarówno za prace opublikowane, jak i napisane specjalnie na konkurs, pod warunkiem, że prace te nigdzie dotąd nie były nagrodzone.

4. Prace, nadsyłane na konkurs, winny być przez autorów zgłoszone w dwóch egzemplarzach pod adresem Komitetu Fundacji imienia Feliksa Wiślickiego, Warszawa, Wilcza 9A.

5. Łącznie z pracą na konkurs należy przesłać życiorys autora oraz w wypadku, jeżeli praca została wykonana w zakładzie naukowym—zaświadczenie kierownika zakładu.

6. Termin składania prac upływa 31 grudnia 1940 roku.

I Zjazd Sekcji Technologii Chemicznej Przemysłu Rolnego Z. I. Ch. R. P. odbędzie się w Poznaniu w dniu 3-go maja 1939 r.

Temat zjazdu: *Zadania przemysłu chemicznego, oparte go na krajowych surowcach rolniczych, mające na celu podniesienie rentowności produkcji tychże surowców.*

Projektuje się referaty i dyskusje z wszystkich gałęzi technologii chemicznej przemysłu rolnego. W treści ich będzie wykazane jakie dany dział przemysłu posiada możliwości zwiększenia dochodu gospodarstw rolnych. Uczestnicy zjazdu będą mogli korzystać ze zniżek kolejowych „Targów Poznańskich”. Przewodniczący Sekcji *Dr inż. Henryk Niewiadomski*. Tczew, ul. Za Dworcem 3.

PIERWSZY MIĘDZYNARODOWY ZJAZD DLA WALKI Z KOROZJĄ

Zagadnieniem korozji świat naukowy zaczął się interesować niespełna od lat dwudziestu paru. Stało się to z chwilą zrozumienia w całej rozciągłości niszczących skutków jej działania i strat, stąd wynikających. Świat rozpoczął walkę wszelkimi środkami; badania naukowe sprzęgały się z doświadczeniem praktyki, wysiłki kolektywne nad środkami zapobiegania i ochrony z ulepszeniem tworzyw istniejących i odkrywaniem nowych.

Te wysiłki zespołowe nauki i praktyki sprawiły, że pewnego dnia mechanizm korozji i odporności chemicznej stał się dla ogółu zrozumiały, dzięki teorii elektrolitycznej U. R. E v a n s a, pracom źródłowym G. D. B e n g o u h a i innych. Zrozumiano znaczenie tworzenia się niewidocznej ochronnej warstewki tlenków metalicznych na powierzchni metali i stopów przemysłowych. Wychodząc z tych przesłanek, odkryto stale i stopy nie utleniające się (potocznie zwane nierdzewnymi). Dla kontrolowania i poznawania nowych własności należało przeprowadzić najróżnorodniejsze próby przyśpieszone (laboratoryjne), długotrwałe (zbliżone do warunków naturalnych), próby odporności na czynniki i produkty uboczne przemysłu chemicznego, pod ciśnieniem zwykłym i zwiększonym dla procesów katalitycznych, w temperaturach zwykłych oraz wysokich (kotły).

W perspektywie takiego bogactwa prac i zagadnień oraz wielorakiej dokumentacji, stało się rzeczą nader ko-

nieczną zetknięcie zainteresowanych fachowców różnych krajów dla wymiany swych poglądów i doświadczeń, porównania sposobów kontroli procesów korozji itd.

W zrozumieniu tej potrzeby fachowe organizacje francuskie (Tow. Chemii Przemysłowej oraz Centrum Wyszkolenia Technicznego), postanowiły zorganizować pierwszy międzynarodowy zjazd korozyjny w Paryżu. Zjazd odbył się w czasie od 19 do 24 listopada w Domu Chemii (fundacja międzynarodowa, powstała dzięki udziałowi sześćdziesięciu państw z okazji obchodu w r. 1927 stulecia narodzin Marcelego Berthelota). Celem zjazdu były:

1) koordynacja badań przedsięwziętych przez różne organizmy różnych państw w celu wzajemnych informacji i kooperacji naukowej,

2) przedłożenie stanu aktualnego różnych problemów w odniesieniu do korozji praktycznej, przeprowadzonych doświadczeń i opisu proponowanych lub adaptowanych urządzeń,

3) zaznajomienie z materiałami i metodami stosowania różnych powłok ochronnych, najbardziej korzystnych w chwili obecnej.

W ten sposób zagadnienia korozyjne rozpatrywane były na zjeździe z punktu widzenia: naukowego, praktycznego i szkoleniowego.

Zjazd połączony był z wystawą antykorozyjną, na której 69 stoisk reprezentowało najpoważniejsze firmy francuskie, belgijskie, niemieckie i in., przedstawiając dorobek lat ostatnich w zakresie produkcji stali antykorozyjnych, specjalnych metali lekkich, powłok ochronnych itd. Zainteresowanie budziły np. stale firmy *Bergische Stahl-Industrie Remscheid* (Rhénanie):

a) stal kwasoodporna *HSB 3*, o zawartości 30% Cr z dodatkiem Mo,

b) stal odporna na wysokie temperatury *HSB 1* z zawartością 26% Cr.

Stal *HSB 3* ma być również najzupełniej odporna na roztwory wodne oraz stopione sole amonowe NO_3 , SO_4 i Cl oraz kwaśnych siarczynów, octanów itd. Zakłady *Jacob Holtzer* (Loire) demonstrowały wyroby ze stali specjalnej, odpornej na tzw. korozję międzykrystaliczną (Corrosion fissurante), nader niemiłą dla przemysłu. Polega ona na tworzeniu się w stalach 18/8 w temperaturach 500—900°C węglików chromu, które, wydzielając się na granicy kryształów, zubożają tworzywo w chrom, tym samym powodując jego mniejszą odporność na czynniki chemiczne. Dominującą część wystawy zajmowały stoiska firm, produkujących pokrycia ochronne dla metali pod często fantastycznymi nazwami. Można je ująć w trzy zasadnicze grupy:

a) farby, lakiery, werniksy i emalie, które pokrywają powierzchnię metalu, nie wiążąc się z nią,

b) pokrycia metaliczne, stosowane na drodze elektrolitycznej lub termicznej,

c) pokrycia na drodze chemicznej, polegające na zmianie powierzchni metalu na związek bardziej pasywny.

Ostatnia grupa była najliczniej reprezentowana. W grupie a) zwracały uwagę farby na podstawie kauczuku chlorowanego (*Pechiney*).

Z ważniejszych sposobów ochrony chemicznej należy wymienić:

1) parkeryzację,

2) bonderyzację (odmiana parkeryzacji, mająca

na celu stworzenie powierzchni łatwo chwytającej farby i lakiery—nadaje się również do stopów cynkowych),

3) *protalizację*—służy dla ochrony metali lekkich. Polega na utworzeniu na powierzchni metalu halogenowych związków kompleksowych o najwyższym stopniu utlenienia z aluminium i dodatkowymi metalami ciężkimi. W końcowym stadium następuje impregnacja wyżej wymienionych związków na powierzchni metalu.

4) *udylitację* (Procédé l'Udylite)—jest ona właściwie elektrolitycznym procesem kadmowania dla tworzyw żelaznych i miedzianych, dając powłokę o silnym połysku srebrzystym.

5) *roworyzację*, polegającą na impregnacji elektrolitycznej metalu chroniącego do metalu chronionego. Nie tworzy więc powłoki ochronnej, a zbliża się mechanizmem procesu do tzw. „cementacji”, z tą zasadniczą różnicą, że przeprowadzony jest na zimno w roztworze wodnym, przy użyciu słabego prądu w ciągu 5 minut.

6) *alumulitację* (Procédé Alumilite), służącą do ochrony i barwienia aluminium i jego stopów. Zasadą postępowania jest proces anodowego utleniania. Powłoka posiada silny połysk, temperaturę topliwości znacznie wyższą od metalu, oraz właściwości absorpcyjne, zezwalające na stosowanie całej skali różnorodnych powłok kolorowych.

7) *ciferzację* (Procédé Cifer)—polegającą na chemicznej zmianie powierzchni stali na gorąco, przez wytworzenie silnie przylegającego laku—w jednej operacji.

8) *piwalizację*—polegającą na tworzeniu powłok ochronnych na drodze elektrolitycznej, głównie przy pomocy miedzi, niklu i chromu.

Wystawa nosiła charakter poważny, uwzględniając dorobek literatury fachowej za ostatnie lata.

Między innymi Bureau International des Applications de l'Aluminium przedłożyło projekt normalizacji metod badań korozyjnych dla aluminium i jego stopów.

Na zjazd zostało zgłoszonych ponad 100 referatów, z których, ze względu na opóźnione terminy, uwzględniono w programie 74. Zjazd liczył ponad 500 uczestników. Delegaci obcych państw reprezentowali: Belgię, Anglię, Niemcy, Szwecję, Polskę, Hiszpanię, Italię, St. Zjednoczone i Norwegię. Delegatami Polski byli: prof. dr Adam Skąpski z Akademii Górniczej w Krakowie i inż. J. Pfannhauser z Chemicznego Instytutu Badawczego i Instytutu Metalurgii i Metaloznawstwa w Warszawie.

Podział rzeczowy uwzględnił trzy grupy referatów:

I. Badania i próby.

II. Materiały odporne na korozję.

III. Zastosowanie przemysłowe.

Najliczniej obsadzona była grupa pierwsza (36 referatów).

Grupa I omawiała następujące zagadnienia:

a) czy można przewidzieć odporność metali i ich stopów na korozję?

b) powierzchnia materiału, a jej odporność korozyjna i pasywność. Badania błon ochronnych, warunki konieczne dla ich powstawania;

c) mechanizm korozji międzykrystalicznej i wpływ ciśnienia;

d) udział korozji chemicznej i elektrochemicznej w procesach atakowania metali;

e) teorie oczyszczania metali.

Grupa II zajmowała się materiałami konstrukcyjnymi, oraz zagadnieniem techniki spawania i łączenia metali z punktu widzenia odporności korozyjnej.

Grupa III przedłożyła:

a) sposoby ochrony metali lekkich i ich stopów przed korozją;

b) warunki stosowania powłok ochronnych;

c) działanie korozyjne wód.

Prace referowane w grupie pierwszej wykazały wyraźną tendencję do badań w warunkach zbliżonych do naturalnych. Kierunek badań korozyjnych w warunkach przyspieszonych ma mniej zwolenników. Wprawdzie prace Pruvot i Pourbaix prowadzą do ciekawych rezultatów teoretycznych, jeśli np. chodzi o badania termodynamiczne zjawisk korozyjnych przez pomiary potencjałów rozpuszczalności i pH, lub stosowania praw kinetyki chemicznej i termodynamiki dla różnorodnych odmian korozji aluminium. Jednak bardziej przekonujące były np. wywoły Laque i Fräsera (U. S. A.), którzy podkreślali konieczność prowadzenia prób korozyjnych, przy stosowaniu warunków fabrycznych, napowietrzania roztworów i używania ich (galwanizacja) w warunkach zbliżonych do naturalnych. Pewnego rodzaju uprzedzenie, jakie się wyczuwa dla badań laboratoryjnych, wynika często z powodu zbytnej arbitralności lub optymizmu analityków. Istnieją duże trudności w zastosowaniu wyników laboratoryjnych w praktyce. W zrozumieniu konieczności jaśniejszego precyzowania warunków prób laboratoryjnych, lepszego uchwycenia czynników korozyjnych w praktyce, ustalono normy dla badań korozyjnych. I tak istnieją takie normy niemieckie i francuskie, w odniesieniu do aluminium i jego stopów (Méthodes de bureau international des applications de l'aluminium). Dzielą się one zasadniczo na próby laboratoryjne (przyśpieszone)—we mgłę słoneczną, próbie zanurzeniowej statycznej i ruchowej—i morskie (naturalne) przez długotrwałe zanurzenia i wynurzenia, oraz działanie atmosferyczne. Probiezmem stopnia korozji jest zmniejszenie własności wytrzymałościowych i wydłużenia.

Stratę ciężaru badanego materiału należy wyrazić w g/m²/dzień, zaś zmniejszenie grubości w mm/rok.

Rzecznikiem badań długotrwałych (de longue durée) był szwedzki uczony Dr Palmer. Podkreślał on znaczenie notowań nie tylko absolutnej ilości opadów atmosferycznych, ale również ich rodzajów (śnieg, rosa, deszcz).

Tematem ciekawych komunikatów prof. Chaudron była odporność na korozję metali i ich stopów w zależności od postaci i rodzaju powierzchni. Śledzenie stanu chemicznego powierzchni podczas korozji pozwala w pewnym stopniu przewidzieć rozwój tej korozji dla stali miękkich przez czynniki naturalne.

Jednym z nader aktualnych zagadnień była międzykrystaliczna korozja metaliczna. Temat ten był przeze mnie obszerniej omówiony poprzednio¹⁾.

Druga grupa referatów (materiały odporne na korozję) stała wyraźnie pod znakiem metali lekkich i ich stopów.

Duże znaczenie miały tu próby lutowania na dmuchawce, w łuku itd. Miejsca złączeń są szczególnie narażone na korozję elektrochemiczną lub chemiczną. Dlatego też wg Doussin, stopy lekkie dla lotnictwa, jak duraluminium, Al—Mn, Al—Mg, winny bezwzględnie podlegać również próbom odporności korozyjnej złącz lutowanych (np. we mgłę solnej).

Badania F. Meunier i J. Michel stwierdzają

¹⁾ Przemysł Chemiczny 23, 50 (1939).

że Mg w stopie aluminiowym powyżej 4% zmniejsza w sposób wyraźny spawalność i odporność na korozję.

Jeśli chodzi o odporność na korozję metali czystych, to dominujące stanowisko zajmuje Al (np. „extra pur” o czystości 99,999%). Ze względu jednak na jego niewielką odporność mechaniczną, poszukuje się stopów Al z Mg, Si, Zn i Mn, o większej odporności mechanicznej i takiej samej odporności korozyjnej (Van Zeerleder)

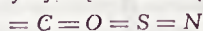
Wiele spostrzeżeń referowano również z dziedziny różnych gatunków stali. Stale miedziowe odznaczają się większą odpornością na działanie kwasu siarkowego, aniżeli stale zwykłe, są za to mało odporne na działanie wody morskiej, w której najlepiej zachowują się stale Cr—Cu. Według Herzoga stale zawierające 3—5% Cr i Al, są 2 do 3 razy odporniejsze w wodzie morskiej i 4 do 5 razy w wodzie słodkiej od bardzo miękkich stali martenowskich. Badania Herzoga i Portevin nad działaniem azotanów na stale miękkie i extra miękkie zdają się stwierdzać współzależność między międzykrystaliczną korozją a stanem strukturalnym tworzyw. Przeprowadzili oni szereg klasycznych prób korozyjnych metodami: lewaru, pętli i Jonesa; przy czym stwierdzili, że azotany wapnia i amonu są szczególnie niebezpieczne i działają korozyjnie znacznie szybciej aniżeli azotan sodu.

Trzecia i ostatnia grupa referatów omawiała w głównej mierze sposoby ochrony metali lekkich i ich stopów przed korozją.

Magnez wolny od Cl, a zawierający 0,3% Mn, jest odporny całkowicie w normalnych warunkach atmosferycznych. W obecności wody lub wilgoci konieczna jest ochrona powłokami elektrolitycznymi. Stwierdza to również Wanner dla metali lekkich i ich stopów, używanych do budowy hydroplanów. Reklamowany sposób ochronnej powłoki stopów aluminiowych, wytworzonej przez utlenianie anodowe, wymaga pewnej ostrożności, gdyż za daleko posunięty proces wytwarza powłokę grubo krystaliczną, zbyt porowatą i posuniętą zbyt głęboko—co może już nosić charakter szkodliwy dla samej konstrukcji.

W odniesieniu do materiałów żelaznych J. C. Hudson podkreśla znaczenie zasadnicze właściwego przygotowania powierzchni przed powlekaniami farbą itp. Zaleca oczyszczanie powierzchni kwasem siarkowym na gorąco, po czym fosfatację w kwasie fosforowym w 85°C z ewentualnym dodatkiem inhibitorów. Jeżeli chodzi o fosfatację przyspieszoną (z dodatkiem właściwych przyspieszaczy), to uzyskuje się warstwę powłoki grubości zaledwie 5 μ, co w porównaniu z fosfatacją normalną (parkeryzacja), mającą grubość 20 μ 40 μ, nie daje właściwego zabezpieczenia i wymaga dodatkowych czynności.

O metodyce dekapowania powierzchni metalicznych referowali G. Batta i E. Leclerc. Nadmienając o inhibitorach nieorganicznych i organicznych, podkreślali właściwości tych pierwszych (selektywność, zmienność w zależności od stopnia kwasowości ośrodka). Inhibitory organiczne charakteryzują się obecnością w cząsteczce grup:



Są to związki aldehydowe, azotowe, pochodne smoły węglowej i koloidy.

Związki o większym ciężarze molekularnym, lub dłuższym łańcuchu, są z reguły lepszymi inhibitorami.

Tak więc zdolność zabezpieczająca przed atakowaniem podanych niżej związków o tym samym stężeniu (0,25%) będzie wzrastać, jak następuje:

metylamina20%
etylamina26%
propilamina34%
pirydyna55%
chinolina97%

Nowym środkiem ochronnym, mało jeszcze wypróbowanym, jest kauczuk chlorowany („Pechiney”), o którego użyciu, jako ochrony przeciw korozji chlorowej i podchlorynowej referował M. Moundlic.

M. A. Vila przedłożył obfity materiał z ramienia O. N. R. I. (Office National des Recherches et Inventions w Bellevue) w odniesieniu do powłok ochronnych przeciwkorozyjnych. Laboratoria O. N. R. I. badają sztuczne zużycie powłok metodami przyspieszonymi na specjalnie skonstruowanej aparaturze w kilku typach, gdzie próbki poddawane są działaniu wody morskiej, gazów siarkowych, siarkowodorowych w temperaturach od -10 do +80°C. Szczególną uwagę zwraca się na przygotowanie powierzchni przed pokryciem powłoką ochronną. W związku ze współpracą z Instytutem dla żelaza i stali w Birmingham, wykonano specjalne próby przygotowania siedmiu rodzajów powierzchni metalicznych:

- 1) metal z naturalną warstwą ochronną (zendrą),
- 2) metal trawiony rdzą przez 3 miesiące, po czym szcztokowany,
- 3) tenże metal dekapowany kwasem siarkowym z inhibitorem,
- 4) metal surowy walcowany, dekapowany kwasem siarkowym,
- 5) tenże metal po dekapowaniu kwasem siarkowym fosfatywany,
- 6) metal przekuty,
- 7) metal piaskowany.

Działanie korozyjne wód gruntowych, sposoby zapobiegania—odkwaszające—były tematem komunikatów:

R. Piogera, L. H. Louwe Kooijmansa i U. R. Evansa. Ten ostatni wychodzi ze słusznego założenia, że agresywność roztworów wodnych zależna jest od rozpuszczalności produktów reakcji na anodzie i katodzie. O ile obydwa są rozpuszczalne—działanie korozyjne może mieć miejsce; o ile jeden z nich jest nierozpuszczalny lub słabo rozpuszczalny—działanie korozyjne ustępuje.

Jako końcowy punkt programu zjazdu—było przewidziane zwiedzenie niektórych stacji korozyjnych w północnej Francji. Z istniejących siedmiu takich punktów przewidziane programem zwiedzenie stacji, znajdujących się na północy Francji, a więc: w porcie Boulogne na powietrzu i zanurzeniową morską, stacji korozyjnej słodkowodnej w prastarej stolicy Flandrii—Cassel nad rzeką Merville, w końcu—zwiedzenie stacji atmosferycznej przemysłowej w Lille w Instytucie Chemii Stosowanej. Nie zwiedzono stacji w Monaco (wodna i atmosferyczna morska), Rueyres sur la Truyère (atmoferyczna kontynentalna i górsko-słodkowodna), La Girotte en Savoie (atmoferyczna górska) i Dole (wodna-wapienna).

W zakończeniu niniejszego sprawozdania chciałbym stwierdzić, że staje się widoczne wśród korozjonistów ograniczenie badań do pewnych prób typowych, o ile możliwości zbliżonych do warunków naturalnych. Doceniając wagę badań laboratoryjnych, należy je często rozumieć jako pewien wstępny etap do właściwych badań na skalę dużą—w terenie.

Inż. Jerzy Pfauhauser

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

WARSZAWA, DNIA 15 MARCA 1939 ROKU

OBRÓT HANDLOWY POLSKO-SOWIECKI

Polsko-sowieckie obroty handlowe kształtowały się dotychczas pod wpływem różnych przypadkowych okoliczności gospodarczych, co nadawało im charakter transakcyjnych dorywczych, nie posiadających większego znaczenia dla obu organizmów gospodarczych. Rozpatrując dzieje tego handlu, możemy z łatwością podzielić je na trzy okresy odcinające się dość wyraźnie, dzięki swej specjalnej strukturze, ale posiadające wspólną cechę niestałości. Okres I przypada na lata 1924 — 30, gdy gospodarstwo sowieckie znajdowało się w stanie zdeorganizowania, spowodowanym zniszczeniem rewolucyjnym oraz procesem przechodzenia ze starego ustroju kapitalistycznego do nowych form gospodarstwa socjalistyczno-planowego. W tym okresie sowiecki import z zagranicy obejmował w znacznej mierze artykuły, przeznaczone do konsumpcji ludności jak cukier, tkaniny, węgiel opałowy, wyroby metalowe i t. d. Nasz eksport w tym czasie wykazywał tendencję wzrostu, stwarzając saldo dodatnie. Jedynie w latach 1927/28 mieliśmy saldo ujemne, na skutek sprowadzenia z ZSRR znacznych ilości zbóż. Pod koniec tego okresu charakter naszego eksportu do ZSRR zaczął ulegać coraz poważniejszemu przekształceniom, gdyż na skutek rozbudowywania własnego przemysłu (pierwszy plan pięcioletni), ZSRR zaczął ograniczać import artykułów konsumpcyjnych, rozszerzając natomiast import maszyn, urządzeń fabrycznych i żelaza.

Drugim okresem były lata 1931/35, kiedy w Związku Sowieckim istniała bardzo ciekawa instytucja „Torgsin”, której działalność polegała na „eksportie” do wnętrza własnego kraju. Były to liczne sklepy państwowe, gdzie sprzedawano ludności najrozmaitsze przedmioty pierwszej potrzeby, ale nie za walutę sowiecką, tylko za dewizy obce, kruszce, biżuterię, lub inne walory, mogące służyć jako zagraniczne środki płatnicze. W tym okresie osiągnęliśmy następujące obroty (w tys. zł.):

Rok	Import	Ekspert	Saldo
1931	36.039	125.257	+ 89.218
1932	19.343	29.051	+ 9.708
1933	17.697	59.945	+ 42.288
1934	17.740	25.477	+ 7.737
1935	14.942	11.086	— 3.856

Eksportując do ZSRR początkowo poważne ilości artykułów powszechnego użytku, które były

przeznaczone wyłącznie na zaopatrzenie sklepów „Torgsinowskich”, oraz pewne ilości wyrobów hutniczych i bardziej wartościowych metali, Polska nie zdobywała dla siebie rynku sowieckiego, lecz jedynie zaspakajała jego dorywcze i okresowe potrzeby. W okresie tym nastąpiło załamanie się polsko-sowieckiego handlu. Przyczyny tego zjawiska były różnorodne. Ograniczamy się jedynie do wymienienia najistotniejszych, z których pierwszą była sprawa kredytowania dostaw do ZSRR. Związek Sowiecki żądał od swoich dostawców przynajmniej 18-miesięcznego kredytu, co dla polskich eksporterów było warunkiem niewykonalnym. Odmowa ze strony Polski kredytów towarowych, w skutkach swych spowodowała przerzucenie zamówień sowieckich na inne, bogatsze w kapitały kraje. Drugą przyczyną stał się fakt, że przemysł polski pod wpływem kryzysu gospodarczego, zaczął starannie swoje możliwości na rynku światowym i wewnętrznym, w zakresie zarówno zakupów, jak i sprzedaży. Ponieważ handel polsko-sowiecki posiadał charakter przypadkowych transakcyjnych, obroty towarowe z ZSRR wypadły zupełnie z obliczeń naszych zakładów przemysłowych. Ta sama sytuacja wytworzyła się po stronie przeciwnej. Związek Sowiecki, straciwszy kredyty w Polsce, przerzucił swoje zamówienia, a co za tym idzie i dostawy, na inne rynki światowe, usuwając handel z Polską prawie zupełnie ze swego planu finansowo-przemysłowego, układanego na każdy rok zgóry. W ten sposób kryzys podkopał tak poważnie handel polsko-sowiecki, że w okresie trzecim (1936/38) mamy już stałe zjawisko kurczenia się tych obrotów przy ujemnym dla Polski saldzie. Poniższa tablica ilustruje ten stan rzeczy (w tys. zł.):

Rok	Import	Ekspert	Saldo
1936	16.200	9.010	— 7.190
1937	14.499	4.415	— 10.084
1938	9.850	1.403	— 8.477

Nadszedł więc moment, gdy należało się zdecydować, czy Polska ma pozostawić sprawę swemu losowi, to znaczy zrezygnować prawie zupełnie z racjonalnego handlu z ZSRR, czy też rozbudować ten handel przez stworzenie mu odpowiedniej podstawy umownej i nadanie mu cech trwałości. Rząd Polski wybrał tę drugą ewentualność, czego pozytywnym wynikiem było podpisanie umowy handlowej w dniu 19 lutego 1939 r.

Jak z historii handlu polsko-sowieckiego wynika, rok 1939 będzie próbą odbudowy obrotu towarowego z naszym wschodnim sąsiadem, od czego zależy przyszłość naszych stosunków gospodarczych z ZSRR. Rząd Polski stworzył przez zawarcie układu handlowego dogodne warunki rozwoju tych stosunków, ale wykorzystanie ich spoczywa wyłącznie w rękach polskich sfer gospodarczych. Im pozytywniej kupcy i przemysłowcy ustosunkują się do handlu z ZSRR, im mniej będzie pośredników, im lepiej będą wykonywane umowy branżowe — tym lepsze wyniki osiągniemy w handlu z Sowiecami, stwarzając jednocześnie nowy, tym razem pozytywny, okres w dziejach polsko-sowieckich obrotów towarowych.

ZEBRANIE SEKCJI EKSPORTOWEJ

W dniu 3 marca r. b., przy bardzo licznym udziale członków i zaproszonych gości, odbyło się w lokalu Związku Przemysłu Chemicznego posiedzenie Sekcji Eksportowej, poświęcone omówieniu nowych możliwości, jakie otworzyły się dla wywozu produktów chemicznych do Z. S. S. R., w związku z zawartym w lutym r. b. układem handlowym polsko-sowieckim.

Zebrań przewodniczył p. Prezes Inż. F. Wislicki — Przewodniczący Sekcji Eksportowej — który na wstępie powitał przedstawicieli sfer urzędowych w osobach pp.: Dyr. Państwowego Instytutu Eksportowego M. Turskiego, Dyr. Polskiego Instytutu Rozrachunkowego W. Marynowskiego, Naczelnika Inż. W. Wolskiego i Radcę Giżyckiego z Ministerstwa Przemysłu i Handlu — dziękując im za przybycie. Następnie p. Prezes Wislicki poddał wnikliwej ocenie wyniki osiągnięte w wywozie produktów chemicznych w 1938 r. Wartość wywozu produktów chemicznych w 1938 r. wyniosła ok. 52 mil. zł., co w porównaniu z rokiem poprzedzającym (53 mil. zł.) stanowi spadek zaledwie o 2%. Wynik ten, wg. p. Prezesa Wislickiego, uznać należy za pomyślny, jeśli się weźmie pod uwagę, że w 1938 r. ceny eksportowe wielu artykułów chemicznych uległy dość poważnej obniżce. W tych warunkach utrzymanie się wartości wywozu produktów chemicznych prawie na poziomie 1937 r. możliwe było tylko dzięki temu, że spadek cen zrekompensowany został w wielu pozycjach wzrostem wolumenu wywozu. Udział wywozu produktów chemicznych w ogólnym eksporcie Polski wynosi — 4,4%.

Następnie zabrał głos p. Dyr. Inż. T. Zamojski, który brał udział w toczących się w Moskwie rokowaniach handlowych polsko-sowieckich. Prelegent omówił szczegółowo nowo zawarty układ handlowy, posiadający szczególną wagę i doniosłość dla polskiego przemysłu chemicznego, zarówno ze względu na możliwość zakupu w Z. S. R. R. szeregu surowców, jak i rozpoczęcia wywozu niektórych produktów chemicznych. Szczególnie interesujące były uwagi, dotyczące planowanej obecnie w Z. S. R. R. „pięcioletki chemicznej”, zapotrzebowania Z. S. R. R. na produkty chemiczne itd.

Po wyjaśnieniu przez p. Dyr. Marynowskiego zagadnień natury dewizowej, związanych z rozrachunkiem clearingowym polsko-sowieckim — zabrał głos p. Radca Giżycki wypowiadając również szereg bardzo interesujących uwag na temat wymiany towarowej między Polską a Z. S. R. R.

Następnie wywiązała się długa i ożywiona dyskusja, która dowodnie świadczyła o dużym zainteresowaniu, wykazywanym przez przemysł chemiczny dla wywozu swych produktów do Z. S. R. R., oraz o celowości częstszego zwoływania tego rodzaju zebrań Sekcji Eksportowej.

OFIARNOŚĆ PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Poniżej podajemy dalsze sumy wpłacone przez fabryki należące do Związku Przemysłu Chemicznego na cele związane z obroną Państwa:

„Strem” Sp. Akc.	zł. 2.500
„Alfa” Fabryka Płyt, Błon Fotogr.	„ 500
Eksploatacja Fabryk Ceraty	„ 500
Częstochowskie Zakłady Chemiczne	„ 300
Karpiński Fr. Sp. Akc.	„ 250

Pierwsze wpłaty fabryk chemicznych na cele obrony Państwa opublikowaliśmy w Nr. 5 „Wiadomości Przemysłu Chemicznego” z dnia 1 marca r. b.

Wezwanie Komitetu Organizacyjnego XIX Kongresu Chemii Przemysłowej, który ma się odbyć w okresie od 24 września do 1 października 1939 r. w Warszawie, o przyznaniu subwencji na koszty organizacyjne Kongresu spotkało się z żywym oddźwiękiem wśród zrzeszonych przedsiębiorstw chemicznych.

Pierwsza lista obejmuje następujących ofiarodawców w kolejności wpłat:

„Atra” Przemysł Chemiczny Sp. Akc.	zł. 100.—
Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu Sp. Akc.	„ 7.200.—
T-wo Zakł. Chem. „Strem” Sp. Akc.	„ 1.300.—
„Scott & Bowne” Sp. Akc.	„ 100.—
Zjednoczone Fabryki Związków Azotowych w Mościcach i w Chorzowie	„ 1.800.—
„Wola Krzysztoporska” Fabryka Chemiczna	„ 519.—
Przetwórnia Tłuszczów Zwierzęcych „Tezet”	„ 90.—
Zakłady Przemysłowe „Bieżanów”	„ 156.—
Zjedn. Zakłady Mat. Wybuch i Azotu Sp. Akc.	„ 250.—
Edward Klein i S-ka Fabr. Przetw. Chem.	„ 100.—
Sp. Akc. Zakładów Chemicznych w Częstochowie	„ 300.—
Warszawskie Towarzystwo „Motor” Sp. Akc.	„ 500.—
Zakłady Chemiczne „Kutno” Sp. Akc.	„ 90.—
Zakłady „Elektro”	„ 500.—

Polskie Zakłady Chemiczne „Nitrat” Sp. Akc.	zł. 390.—
Pabianicka Sp. Akc. Przemysłu Chemicznego	„ 1.200.—
Wołyńskie Zakłady Kaolinowe i Ceramiczne	„ 60.—
Fabryka Chem.-Farm. „R. Barcikowski” Sp. Akc.	„ 100.—
Zakłady Solvay w Polsce	„ 5.520.—
Śląskie Kopalnie i Cynkownie Sp. Akc.	„ 378.—
Zakłady Chemiczne „Laokoon” Sp. Akc.	„ 90.—
Przetwórnia Olejów Roślinnych Sp. Akc.	„ 339.—
Sp. Akc. Eksploatacji Soli Potasowych	„ 2.880.—
Związek Przemysłu Perfumeryjnego w Polsce	„ 300.—
Fabryka Chem. Leon S. Goldflam Sp. z o. o.	„ 90.—
„Semperit” Polskie Zakłady Gumowe Sp. Akc.	„ 300.—
„Sanok” Polska Spółka dla Przemysłu Gumowego Sp. Akc.	„ 813.—
Polski Przemysł Octowy	„ 200.—
Zakł. Przem. Tłuszczow. i Olejarskiego „Union” Sp. Akc.	„ 1.800.—

Z uwagi na zbliżający się termin Kongresu oraz na daleko posunięte prace organizacyjne Komitet Finansowo-Organizacyjny zwraca się do pozostałych członków Związku Przemysłu Chemicznego z prośbą o łaskawe szybkie wpłacenie subwencji na konto czekowe Związku w P. K. O. Nr. 12.369, z zaznaczeniem celu wpłaty.

Z WYDAWNICTW

Departament Handlowy Amerykańskiego Biura Handlu Zagranicznego i Wewnętrznego wydał książkę p. t. „Syntetyczne chemikalia organiczne” („Synthetic Organic Chemicals). Publikacja ta zawiera szereg interesujących wiadomości, dotyczących produkcji oraz zbytu na poszczególnych rynkach świata chemikaliów syntetyczno-organicznych, których wytwórczość w ostatnim dwudziestoleciu wykazała ogromną dynamikę rozwojową i w dalszym ciągu kroczy stale naprzód. Dane — dotyczące produkcji i handlu chemikaliami organicznymi w Polsce — opracowane zostały przez p. T. O. Klath'a, Attaché Handlowego Ambasady Amerykańskiej w Warszawie.

Ostatni numer (styczeń — luty 1939) „Technika Włókiennicza” przynosi ciekawy artykuł, dotyczący działalności i rozwoju firmy Przemysł Chemiczny „Boruta” S. A. w Zgierz. O ogromnym postępie w dziedzinie produkcji przez tę firmę półproduktów i barwników świadczy fakt, że przed wojną wytwarzała ona zaledwie 12 półproduktów organicznych, dziś zaś fabrykuje ich ponad 200. Podkreślić należy, że „Boruta” w ok. 80% zaspakaja zapotrzebowanie na półprodukty całego przemysłu barwnikarskiego w Polsce.

Ostatnio firma „Boruta” wypuściła na rynek serię barwników z grupy „kadziowych”, noszących nazwę helantrenowych. Przez wprowadzenie ich na rynek wypełniona została poważna luka w krajowej produkcji barwników syntetycznych, tak, że dziś polska wytwórczość barwnikarska obejmuje wszystkie ważniejsze grupy barwników. Należy ze szczególnym uznaniem podkreślić działalność Sp. Akc. „Boruta”, w zakresie usamodzielnienia krajowego przemysłu barwnikarskiego, tym bardziej, że dąży ona nie tylko do zahamowania importu, ale również do wzmoczenia wywozu barwników.

Nr. 4 „Biuletynu Informacyjnego Działu Tworzyw Sztucznych”, wydawanego przez Sp. Akc. „Lignoza” — zawiera kilka ciekawych artykułów, m. in. artykuł p. B. Jaeschke, o zastosowaniu żywic fenolowych w przemyśle lakierów. Biuletyn zawiera ponadto szereg wiadomości zagranicznych oraz nowości patentowych, dotyczących produkcji i stosowania tworzyw sztucznych.

KRONIKA

W dniu 1 marca r. b. odbyło się w Związku Przemysłu Chemicznego zebranie Grupy Fabryk Gumowych, poświęcone sprawie stosowania przez przemysł gumowy w szerszej mierze niż dotychczas produktu p. n. „naftolen”, używanego jako zmiekczaczy i wypełniaczy w przemyśle gumowym. „Naftolen”, pod względem swych zalet przewyższa znacznie zmiekczacze przywożone dotychczas z zagranicy. Ze względu na szereg stwierdzonych przez Wojskowy Instytut Przeciwigazowy oraz przedstawicieli fabryk gumowych — zalet „naftolenu”, które wpływają na polepszenie jakości wyrobów gumowych, używanie „naftolenu” w dość dużych ilościach, jako wypełniacza — pozwoli w rezultacie na zmniejszenie w mieszankach ilości surowego kauczuku. Produkt ten okazał się również cennym plastyfikatorem, używanym do regeneracji starej gumy. Wszelkich informacji, dotyczących strony technicznej stosowania mieszanek z „naftolenem”, udzieli zainteresowanym chętnie Wojskowy Instytut Przeciwigazowy, Warszawa, Ludna 9/11, który przeprowadził w tej sprawie odpowiednie badania. Oferty i próbki wysyła na każde życzenie, oraz służy dodatkowymi wyjaśnieniami, Sp. Akc. „Galicja” Lwów, Kościuszki 8.

W dniach od 12 do 27 kwietnia r. b. odbędą się w Mediolanie XX Międzynarodowe Targi Mediolańskie z udziałem przeszło 5300 wystawców. Targi obejmować będą 96 branż przemysłowych, reprezentowanych przez firmy z przeszło 20 państw europejskich i pozaeuropejskich.

XX Międzynarodowe Targi ułatwią możliwość nawiązania bezpośrednich kontaktów z producentem i mogą przyczynić się do nawiązania korzystnych stosunków handlowych.

Blizszych informacji udziela i zgłoszenia przyjmuje firma „Fiera Internazionale di Milano”, Milano, via Domodossola.

CENY NIEKTÓRYCH ARTYKUŁÓW CHEMICZNYCH W/G NOTOWAN FIRMY EDWARD GROŃSKI W WARSZAWIE, Towarowa 12.

Cena w zł. za 100 kg.

Aceton	335.—
Alun chromowy	68.—
Alun krystaliczny	46.—
Antychlor krystaliczny	38.—
Biel cynkowa od	57.—
Biel ołowiana	125.—
Boraks krystal.	76.—
Cerezyzna biała II gat.	180.—
Cerezyzna żółta gat.	160.—
Chlorek magnezu	26.—
Chlorek baru	60.—
Chlorek cynku 98/100%	120.—
Chlorek wapna	40.—
Chlorek wapnia	27.—
Czterochlorek węgla	160.—
Dwuchromian potasu	153.—
Dwuchromian sodu	120.—
Degras orygin. Stadlera Moelon I	130.—
„ „ „ „ II	115.—
Dekstryna żółta	56.—
* Esencja octowa 80%	260.—
Emetyk	500.—
* Formalina 40%	155.—
Fosforan sodowy 3 ¹ zasadowy	75.—
Fenol krystal.	280.—
Fluorek sodu	165.—
Glukoza nieskażona	75.—
Hydrosulfit	270.—
Kaolina	15.—
Kreda zwykła szlamowana	8.—
Kreda ch. cz.	47.—
„ „ „ „	70.—
Kalafonia krajowa	85.—
Kalafonia amerykańska „Hercules“ N. jasna	85.—
Kwas azotowy 36 Bė	46.—
* Kwas octowy 30% techn.	90.—
Kwas mrówkowy	245.—
Kwas mlekowy 50%	110.—

Kwas mlekowy 80%	210.—
* Kwas fosforowy chem. czysty	250.—
* Kwas fosforowy techniczny	215.—
Kremotartar	240.—
Kwas cytrynowy	420.—
* Kwas solny techn.	17.—
Kwas winowy kryst.	440.—
Litopon 30%	70.—
Minia ołowiana 99/100%	110.—
Nadboran sodowy	325.—
Nadmanganian potasu	280.—
Naftalin	70.—
Nigrozyna wodna	800.—
Nigrozyna tłuszczowa	1200.—
Olej rycynowy techniczny	170.—
Olej rycynowy med.	230.—
Olej kostny	400.—
Olej turecki 50%	80.—
Olej turecki 80%	140.—
Bejca dla skór „Peroly“ franc.	100.—
Octan sodu	100.—
Ozokeryt czarny	140.—
Ozokeryt bielony	350.—
Parafina w taflach	115.—
Siarka od 26 do 40	
Siarczan glinu	24.—
Siarczan sodu	54.—
Siarczan żelaza	15.—
Sól szczawikowa	170.—
Sól gorzka	21.—
Sadze angielskie od 110.—	
Tłuszcz z wełny ciemny	60.—
„ „ „ „ jasny	85.—
Woda utleniona 30%	350.—
Żelazocjanek potasu czerw.	470.—
„ „ „ „ żółty	315.—

Ceny powyższe są cenami hurtowymi i należy rozumieć je za 100 kg loco skład Warszawa, wraz z opakowaniem; ceny za produkty oznaczone gwiazdką należy rozumieć — bez opakowania.

PRODUKTY WYTWÓRCZOŚCI KRAJOWEJ

Barwniki i półprodukty organiczne:

„Przemysł Chemiczny Boruta“ Sp. Akc. Zgierz. Telefony bezp. z Łodzią Nr. 195-96, 195-97, 195-98. Adres teleg. „Boruta-Zgierz“. Przedstawicielstwa: Łódź, Piotrkowska 177, tel. 192-12. Warszawa, Żółkiewska 29 m. 1, tel. 808-09. Warszawa, Piusa XI Nr. 3 m. 8, tel. 838-78. Bielsko, Grażyńskiego 60, tel. 21-57. Białystok, Gen. Pierackiego Nr. 38, tel. 11-08. Częstochowa, 1-a Aleja Nr. 14, tel. 17-80. Kraków, Smoleńsk Nr. 34, tel. 163-36. Poznań Słowackiego 36, tel. 63-39.

„Wola Krystaloporska“ Fabr. Chem. Piotrków Tryb., tel. Piotrków Tryb. 165.

Zakłady Chemiczne w Winnicy, S. A. Winnica, poczta Henryków k/Warszawy, tel. 1-a podm. 17. Biuro sprzedaży: Inż. Oskar Gross. Łódź, Gdańska 81, tel. 186-12.

Chlorek wapna bielący:
„Elektryczność“, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-44.

Chlorek wapnia (CaCl₂):
„Zakłady Solway w Polsce“, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Farmaceutyczne przetwory:
„Ludwik Spiess i Syn“, Sp. Akc. Warszawa, Daniłowiczowska 16, tel. Centrala-Spiess.
„Fr. Karpiński Spółka Akcyjna“, Warszawa, Wolność 9, tel. 11-06-00.

Gliceryna farmaceutyczna i techniczna:

„Strem“, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.
„Schicht-Lever“ Przem. Tłuszcz. Sp. Akc., Warszawa, Nowy Zjazd 1, telefony 605-77, 605-99.

Gumowe artykuły techniczne:

„Wolbrom“, Sp. Akc. Warszawa, Leszno 15, tel. 11-06-81.
„Piasłów“ Zakł. Kauczukowe Sp. (Akc.), Warszawa, Złota 35, tel. 333-49.

Jedwab sztuczny:

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu“, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Karbid:

„Elektryczność“, Akc. Tow. Warszawa, {Czackiego 6, tel. 634-94.

Klej kostny i skórny:

„Strem“, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Kwaśny węgiel sodowy (bicarbonat):

„Zakłady Solway w Polsce“, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Oleina zwierzęca:

„Strem“, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Olej kopytkowy:

„Strem“ Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Olej kostny:

„Strem“ Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Siarczek węgla:

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu“, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Słomka i włosie wiskozowe:

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu“, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Soda amoniakalna, krystaliczna i kaustyczna:

„Zakłady Solway w Polsce“, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Soda kaustyczna:

„Elektryczność“, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.

Sól glauberska krystaliczna oraz kauczynowa, odwodniona.

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu“ Warszawa, Wilcza 9a, tel. 8-75-39.

Stearyna:

„Strem“, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-33.

Środki grzybobójcze do nasycania drewna, środki ognioochronne

„Fungus“ Sp. z o. o., Warszawa 1, Nowogrodzka 49 tel. 999-84.

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

Redakcja i Administracja: Warszawa, Czackiego 1, telefon 510-14.

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

Redaktor: Inż. TADEUSZ ZAMOYSKI

Druk L. Bogusławskiego i S-ki, Świętokrzyska 11.

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

WARSZAWA, DNIA 1 KWIETNIA 1939 ROKU

POLSKI PRZEMYSŁ CHEMICZNY W ROKU 1938

Najcharakterystyczniejszą bodaj cechą polskiego przemysłu chemicznego w r. 1938 jest duże tempo rozwoju tych gałęzi wytwórczości chemicznej, które zajmują się produkcją surowców zastępczych. W tym zresztą kierunku wyraźnie idzie przemysł chemiczny całego świata. Nie tylko kraje o gospodarce zamkniętej, ale również państwa bliższe swymi tendencjami do gospodarki liberalnej — kładą duży nacisk na rozwój produkcji chemicznej, pozwalającej w pewnym stopniu uzależnić się od surowca zamorskiego.

W Polsce rok ubiegły przyniósł przede wszystkim znaczny wzrost produkcji sztucznych włókien. Wprawdzie produkcja sztucznego jedwabiu nie wykazuje zmian w stosunku do r. 1937, wynosząc ok. 6.200 ton rocznie. Zato produkcja sztucznych włókien ciętych, opartych na celulozie, rozrasta się w szybkim tempie. W r. 1938 mianowicie nastąpiło rozszerzenie instalacji fabrycznych — kosztem wielomilionowych inwestycji — i doprowadzenie zdolności produkcyjnej do 12.000 ton włókien ciętych rocznie. Efektywna produkcja wyniosła niespełna 4.000 ton, prawie całkowicie umieszczona na rynku wewnętrznym.

Drugim wartym szczególnego podkreślenia zjawiskiem w zakresie surowców zastępczych jest podjęcie w r. 1938 wytwarzania sztucznego kauczuku w oparciu o spirytus. Produkt ten wytwarzany jest w Polsce pn. „keru“, a przystąpienie do jego fabrykacji poprzedzone było wieloletnimi badaniami. Dotyczyły one zarówno metod produkcji, jak przygotowania najlepszych mieszanek kauczuku naturalnego z polskim produktem. Pod koniec r. 1938 poziom polskiej produkcji sztucznego kauczuku był dostatecznie wysoki, aby wprowadzić obowiązek domieszki tego artykułu do mieszanek, z których fabrykuje się wyroby gumowe.

Trzecim wreszcie faktem jest dalsze rozszerzanie produkcji sztucznych mas plastycznych, opartych bądź na nitrocelulozie (celuloid), bądź na fenolach (typu bakelitów), bądź wreszcie na kazeinie (typu galalitów). W r. 1938 — obok znacznego podwyższenia produkcji tych mas w fabrykach już istniejących — powołano do życia trzecią fabrykę mas plastycznych opartych na kazeinie.

Rok 1938 przyniósł też poważne osiągnięcia w zakresie podjęcia produkcji nowych artykułów chemicznych, dotychczas w Polsce niewyra-

bianych. Na szczególne podkreślenie zasługuje rozpoczęcie produkcji: kwasu solnego chem. cz., strąconego węgla magnezu, tlenku magnezu, żelatyny fotograficznej, nowego nawozu fosforowego pn. „dwufosfat“, sztucznego karborundu, kilkunastu nowych półproduktów organicznych, kilku nowych produktów pomocniczych dla przemysłu włókienniczego i gumowego, kilku nowych syntetycznych produktów farmaceutycznych.

Obroty, osiągnięte w przemyśle chemicznym w r. 1938 są wyższe niż w r. 1937; wzrost ten określić można na blisko 10%. Jeżeli zważyć, że rok ubiegły był rokiem niżki cen artykułów chemicznych, to wzrost obrotów pieniężnych świadczy o relatywnie wyższym wzroście tonażu produkcyjnego. Tak np. wzrost produkcji superfosfatów wyniósł ok. 25% (w stosunku r. 1937), a faktyczna produkcja — ok. 200.000 ton. Produkcja soli potasowych wzrosła o ok. 10%. Łączna produkcja związków azotowych wyniosła w r. 1938 — w przeliczeniu na azot związany — 53.470 ton, a więc w porównaniu z r. 1937 wzrosła ponad 18%. Produkcja kwasu siarkowego z 320 tys. ton kwasu 50°Bé wzrosła do 314 tys. ton. Produkcja sody amoniakalnej utrzymała się na poziomie r. 1937, wykazując nieznaczny wzrost z 80.793 ton do 81.816 ton, produkcja sody kaustycznej wzrosła znacznie — z 21.615 ton do 29.800 ton. Wytwórczość koksu w górnośląskich koksowniach wykazała rekordową ilość 2.290 tys. ton.

Odpowiednio też wzrosła produkcja smoły surowej ze 101 do 112 tys. ton, benzolu surowego z 33.200 do 36.400 ton. Produkcja barwników wzrosła zarówno ilościowo jak wartościowo — z 1.754 do 1.950 ton, a w wartości z 19,4 milionów złotych do 21,8 milionów złotych.

Jak widać z powyższego krótkiego przeglądu wszystkie działy przemysłu chemicznego wykazują wzrost produkcji. Jest to objaw tym więcej pocieszający, że w okresie dozbrajania całego świata przemysł chemiczny ma do odegrania zupełnie kapitalną rolę. Polski przemysł chemiczny nie pozostaje w tyle, lecz nieustannie posuwa się naprzód.

Szczegółowe omówienie sytuacji polskiego przemysłu chemicznego w r. 1938 zawarte jest w sprawozdaniu Związku Przemysłu Chemicznego za r. 1938, które opuściło prasę drukarską.

Z ŻAŁOBNEJ KARTY

Dn. 9 marca 1939 r. zmarł założyciel i następnie wieloletni Dyrektor Fabryki Wyrobów Gumowych „Indogum” — ś. p. Henryk Gruszkowski.

W Zmarłym przemysł traci jednego z bardzo zasłużonych działaczy na polu organizacji wytwórczości gumowej w Polsce.

POŻYCZKA O. P. L.

Związek Przemysłu Chemicznego R. P. rozesłał w dn. 28 b. m. do zrzeszonych fabryk chemicznych odezwę następującej treści:

„W dniu dzisiejszym ogłoszona została decyzja Rządu Rzeczypospolitej o rozpisaniu Pożyczki Obrony Przeciwlotniczej.

Przemysł chemiczny wielokrotnie już dawał realne dowody obywatelskiego i patriotycznego stanowiska, biorąc udział we wszystkich inicjatywach i poczynaniach, dobro Państwa mających na celu.

I tym razem polski przemysł chemiczny musi odpowiedzieć na wezwanie dozbrojenia Polski w powietrzu, zwłaszcza że broń lotnicza jest szczególnie bliska sercu polskiego przemysłowca chemicznego.

Prezydium Związku Przemysłu Chemicznego R. P. na posiedzeniu w dniu dzisiejszym postanowiło zwrócić się do wszystkich fabryk chemicznych w Polsce z wezwaniem do natychmiastowego subskrybowania Pożyczki Obrony Przeciwlotniczej. Szybkość tej subskrypcji jest konieczna.

Komisarz Generalny Pożyczki, p. Gen. Leon Berbecki, w swych enuncjacjach i przemówieniach podkreślił też konieczność pośpiechu.

Przemysł chemiczny powinien być tą gałęzią polskiej wytwórczości, która pierwsza stanie w szeregu subskrybentów Pożyczki O. P. L.”.

INFORMACJE EKSPORTOWE

W dniu 16 marca r. b. podpisany został w Rzymie polsko-włoski układ handlowy i turystyczny.

Przedsiębiorstwa chemiczne, pragnące zbadać możliwości zbytu produktów chemicznych w stanie Kurytyba w Brazylii, winny przesłać odpowiednie wzory, próbki, prospekty i t. d. pod adresem Konsulatu Generalnego R. P. w Kurytybie (Consulate General of Poland, Rua André de Barros, 528, Curitiba).

W Konsulacie R. P. w Battawii znajduje się stała wystawa prób i wzorów towarów polskich. W związku z powyższym Polsko-Holenderska Izba Handlowa (Warszawa, Kredytowa 8) zwraca uwagę firm zainteresowanych w eksporcie swych wyrobów do Indyj Holenderskich, że Izba wysłała do Battawii co pewien okres czasu zbiorową przesyłkę prospektów, prób i t. d. towarów polskich, które w tym celu dostarczane winny być Izbie przez zainteresowane firmy.

Zanotowane zostały następujące zmiany przepisów celnych i reglamentacyjnych (Nr. 7 i 8 „Informatora Eksportowego”):

Eire. Ustalono kontyngenty przywozowe na opony i dętki samochodowe, motocyklowe i rowerowe.

Portugalia. Weszła w życie nowa taryfa celna, zawierająca dwie kolumny stawek: maksymalne i minimalne. Towary polskie korzystają ze stawek minimalnych.

Turcja. Wydano przepisy w sprawie uniknięcia trudności przy taryfikowaniu towarów wg. tureckiej taryfy celnej.

Firma Alf Axelsen, Oslo, Skippergt. 20 poszukuje przedstawicielstw firm polskich na Norwegię, w zakresie produktów chemicznych.

W styczniu 1939 r. wywóz produktów chemicznych z Polski osiągnął wartość 6.159 tys. zł., co w stosunku do wywozu w tym samym okresie 1938 r. (4.380 tys. zł.) stanowi wzrost o 40,6%.

Z artykułów, których wartość wywozu zwiększyła się w stosunku do roku poprzedzającego należy przede wszystkim wymienić: siarczan amonu, superfosfaty, benzol surowy i oczyszczony, smoły, chlorek amonu, barwniki anilinowe, biel cynkową, kleje, ceratę i żelazokrzem.

Zmniejszyła się natomiast wartość wywozu zagranicę następujących produktów: karbidu, soli potasowych, potażu i węgla wywarowego, sody, przędzy jedwabiu sztucznego i żelazochromu.

KRONIKA

Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu złożyła do dyspozycji Pana Marszałka Śmigłego-Rydza hojną ofiarę na cele obrony Państwa w wysokości 100.000 zł.

Dn. 14 marca 1939 p. Inż. Jaroszewicz Waleri, Małopolskie Zakł. Chemiczne, Alwernia, poczta Kwaczała, nadesłał do Związku „pismo zapieczętowane” p. t. „Sposób zużytkowania soli odpadkowych przy produkcji siarczku sodowego”.

Pismo to zostało zarejestrowane pod Nr. 21 pism zapieczętowanych składanych w Związku Przemysłu Chemicznego.

W dniu 16 marca r. b. odbyło się posiedzenie Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego R. P., na którym ustalono termin zwołania zwyczajnego Walnego Zgromadzenia Związku na dzień 21 kwietnia b. r., o godz. 18.30 w pierwszym terminie i o godz. 19 w drugim terminie.

Na zebraniu omawiane były m. in. możliwości realizacji postanowień Konferencji Importowej, wyniki prac Komisji do zbadania interwencjonizmu oraz bieżące rokowania handlowe z szeregiem państw.

Rada Opiekuńcza Państwowego Liceum Chemicznego (dawniej Państwowej Szkoły Chemiczno-Przemysłowej), działając w porozumieniu z Zarządem Związku Przemysłu Chemicznego, zwraca się tą drogą do przedsiębiorstw chemicznych, z prośbą o udzielenie praktyk wakacyjnych 6-cio tygodniowych dla uczniów wyższych kursów Liceum, w okresie pomiędzy 1-ym lipca i 31 sierpnia 1939 r. Ze względu na trudną sytuację materialną młodzieży uczęszczającej

do Liceum byłoby bardzo pożądane, aby praktykant mógł otrzymać wynagrodzenie wg. stawki robotniczej. Wobec tego, że akcja zbierania praktyk zajmuje się również Ministerstwo Przemysłu i Handlu (władze wojewódzkie), przedsiębiorstwa przydzielające praktyki dla uczniów Liceum proszone są o zawiadamianie Liceum czy praktyki te wchodzi do liczby zgłoszonych Ministerstwu Przemysłu i Handlu praktyk, czy też zostały udzielone poza tym kontyngentem. W wypadku zarezerwowania dla uczniów Liceum pewnej liczby praktyk z kontyngentu zgłoszonego do Min. P. i H. — przedsiębiorstwa proszone są o wyraźne zastrzeżenie w zgłoszeniu, że dana praktyka zarezerwowana jest dla uczniów Państwowego Liceum Chemicznego w Warszawie. Zgłoszenia należy nadsyłać na ręce Dyrektora Państwowego Liceum Chemicznego w Warszawie, Hoża 88 (tel. 8-34-02). Nie wątpimy, że przedsiębiorstwa chemiczne, wykazujące dotychczas wiele życzliwości i pomocy dla Liceum, przychylnie ustosunkują się do apelu Rady Opiekuńczej.

Zakł. Chem. „Magnesium“ w Warszawie donoszą, iż znacznie rozszerzyły produkcję węgla magnezu strąconego, który pod względem jakości nie ustępuje zagranicznemu. W chwili obecnej — produkcja węgla magnezu strąconego może pokryć całkowite zapotrzebowanie rynku wewnętrznego.

Sekcja Przemysłowa Polskiego Towarzystwa Chemicznego zawiadamia, że dnia 20 kwietnia (czwartek) r. b. odbędzie się odczyt Prof. Dr. S. Pilata p. t.: „Nowoczesne sposoby przerobu ropy naftowej i produktów pokrewnych“.

Staraniem Oddziału Warszawskiego Związku Chemików Polskich, dnia 18 kwietnia godz. 19-ta odbędzie się w sali Chemii Farmaceutycznej U. J. P. odczyt p. Mjr. Dr. B. Bartenbacha p. t.: „Toksikologia i ratownictwo przy zatruciach w laboratoriach chemicznych“.

Towarzystwo Wojskowo-Techniczne, Warszawa, Aleja Róż 8, wydaje „Przegląd piśmiennictwa wojskowo-technicznego“, celem najszerszego informowania społeczeństwa o przygotowaniu środków technicznych i gospodarczych do przyszłej wojny. Pismo będzie podawało streszczenia prac obcych o charakterze gospodarczo-technicznym, wiążących się z potrzebami obrony na wypadek wojny. Pismo powyższe będzie się ukazywać raz na miesiąc, cena wynosi: 50 gr za egzemplarz. Redakcja: Czackiego 3/5 — Stowarzyszenie Techników.

Wydawnictwo Mathesis Polska, Warszawa, Wspólna 64 przystępuje do wydania polskiej edycji dzieła p. t. „Odkrycia i wynalazki chemiczne w XX wieku“ Sir Wiliama Tildena.

Ponieważ dzieło to w sposób przystępny i jasny informuje o odkryciach naukowych dokonanych w chemii w XX wieku, jak również i o wynalazkach — sądzymy, iż okaże się ono pożyteczne w każdym przedsiębiorstwie chemicznym.

Przy Nr. 7 „Wiadomości“ załączamy okólnik wydawnictwa „Mathesis Polska“ w powyższej sprawie.

W dniu 20 marca r. b. odbyło się w Sztokholmie Walne Zgromadzenie Izby Handlowej Szwedzko-Polskiej, połączone z obchodem 10-lecia działalności Izby. W ramach uroczystości Dyrektor Państwowego Instytutu Eksportowego, p. M. Turski, wygłosił odczyt p. t. „Polsko-szwedzkie stosunki handlowe“.

NOWE ROZPORZĄDZENIA

W Nr. 19 Dz. Ust. z dn. 15 marca 1939 ukażo się pod poz. 127 Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 10 marca r. b. o tymczasowym wprowadzeniu w życie postanowień porozumienia między Rzeczpospolitą Polską a Wielką Brytanią, dotyczącego clenia pewnych wyrobów chemicznych. Mianowicie niżej wymienione artykuły otrzymały zniżki celne przy przywozie do Polski.

Chlorek cynowy — do celów przemysłowych, za pozw. Ministra Skarbu, cremor tartari (oczyszczony kwaśny winian potasu), kwas benzoowy, za zezwol. Ministra Skarbu, chlorek benzalu, inne chloropochodne węglowodorów aromatycznych oprócz osobno wymienionych, ksylidyna (również w formie octanu), kwas orto-anilinosulfonowy), tioanilina, kwas naftyloaminosulfonowy 2:6 (Bronner), rezorcyna, dwumetyloaminofenol, dwuaminofenol (amidol), siarczan monometylo-para-amidofenolu (metol), keton Michlera.

W Dz. Ust. Rz. P. Nr. 17 z dn. 9 marca 1939 pod poz. 101 ukazało się Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 23 lutego r. b. o tymczasowym wprowadzeniu w życie postanowień porozumienia między Polską a Szwajcarią w sprawie zniżek celnych na niektóre produkty chemiczne. Mianowicie — następujące artykuły chemiczne zostały objęte zniżkami celnymi:

krezydyna, acetoparafenylenodwuamina, dwuanizydyna, kwas naftyloaminodwusulfonowy 2. 4. 8., kwas C, produkty kondensacji paranitrobenzaldehydu z parafenylenodwuaminą, nitrometylobenzimidazol 4. 1. 2 (zasada żółceni pyrogenowej N), kwas fenyloaminoaminosulfonowy 1. 8., kwas tolilonaftyloaminosulfonowy 1. 8., ortonitrokrezol (nitroortokrezol), aminofenole (orto-meta- i para), metyloaminoooksyfenazyna, kwas fenylosulfonylazolonokarbonowy, kwas chlorofenyloaminoaminosulfonowy, keton Michlera, czterometylodwuaminobenzhydrol.

Rozporządzenie wchodzi w życie z dn. 14 marca 1939 i obowiązywać będzie do dn. 31 grudnia 1939 r.

W Dz. Ust. Nr. 18 z dn. 11 marca 1939 ukażo się pod poz. 117 Rozporządzenie Ministra Skarbu z dnia 21 lutego r. b. o zmianie rozporządzenia Ministra Skarbu z dnia 10 września 1932 r. w sprawie wykonania rozporządzenia Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 11 lipca 1932 r. o monopolu spirytusowym, opodatkowaniu kwasu octowego i drożdży oraz sprzedaży napojów alkoholowych.

CENY NIEKTORYCH ARTYKUŁÓW CHEMICZNYCH W/G NOTOWAŃ DOMU HANDLOWEGO

B. NEUFELD, WARSZAWA, Leszno 54.

Cena w zł. za 100 kg.

Alun chromowy	65.—
Alun krystaliczny	44.—
Antichlor kryst.	38.—
Antymonium crud. w kawałkach	125.—
Antymonium crud. w proszku	150.—
Asfalt Gilsonit	65.—
Azotan baru	130.—
Barwniki anilinowe — ceny i katalogi na żądanie	
Błękit Milori i Paryski	600.—
Biel cynkowa	65.—
Biel ołowiana	120.—
Biel tytanowa	150.—
Boraks kryst. i w proszku	75.—
Boran manganu	300.—
Braunsztyn	75.—
Chlorek baru	65.—
Chlorek cynku w proszku 98/100%	120.—
Chlorek wapna	40.—
Dwuchromian potasu	150.—
Dwuchromian sodu	125.—
Dwusiarczyn sodu bezwodny 60/62%	65.—
Fenol	300.—
Fosforan sodu trójzasadowy	75.—
Fosfor czerwony	600.—
Glejta angielska w proszku	130.—
Glin metaliczny w proszku	550.—
Grafit angielski w łuskach i w proszku	120.—
Hydrosulfit	250.—
Kalafonia	65.—
Kamfora w taflach	725.—
Kaolina w kaw. i w proszku	15.—

Kreda chem. czysta	46.—
Kwas borny	180.—
Kwas szczawiowy	170.—
Litopon 30%	72.50
Minia ołowiana	110.—
Minia żelazowa min. 80%	80.—
Nadboran sodowy	310.—
Nadmanganian potasu	290.—
Nitrobenzol	400.—
Octan kobaltu	1200.—
Octan ołowiu	165.—
Olej rycynowy med.	250.—
Pumeks w kawałkach	55.—
Pumeks w proszku	38.—
Sadza ameryk. Carbon-Black marki „Witco” — ceny konwencyjne.	
Salmiak mielony	115.—
Salmiak w kaw. subl.	200.—
Siarczan kobaltu	750.—
Siarczan magnezu (sól gorzka)	21.—
Siarczan miedzi	68.—
Siarczan żelazowy	15.—
Siarka mielona i w łaskach	35.—
Talcum 3/0	19.—
Talcum 5/0	26.—
Talcum 6/0	29.—
Tanina 92%	700.—
Węglan magnezu w cegiełkach	240.—
Węglan magnezu w proszku	125.—
Węgiel aktywowany odbarwiający do olejów	150.—
Ziemia krzemkowa	35.—
Żelazocjanek potasowy	320.—
Żelazocjanek sodowy	250.—

Ceny powyższe są cenami hurtowymi i należy rozumieć je za 100 kg. loco skład Warszawa wraz z opakowaniem.

PRODUKTY WYTWÓRCZOŚCI KRAJOWEJ

Barwniki i półprodukty organiczne:

„Przemysł Chemiczny Boruta” Sp. Akc. Zgierz. Telefony bezp. z Łodzią Nr. 195-96, 195-97, 195-98. Adres teleg. „Boruta-Zgierz”. Przedstawicielstwa: Łódź, Piotrkowska 177, tel. 192-12. Warszawa, Żróźnia 29 m. 1, tel. 808-09. Warszawa, Piłsa XI Nr. 3 m. 8, tel. 838-78. Bielsko, Grażyńskiego 60, tel. 21-57. Białystok, Gen. Pierackiego Nr. 38, tel. 11-08. Częstochowa, 1-a Aleja Nr. 14, tel. 17-80. Kraków, Smoleńsk Nr. 34, tel. 163-36. Poznań Słowackiego 36, tel. 63-39.

„Wola Kraysztoporska” Fabr. Chem. Piotrków Tryb., tel. Piotrków Tryb. 165.

Zakłady Chemiczne w Winnicy, S. A. Winnica, poczta Henryków k/Warszawy, tel. 1-a podm. 17. Biuro sprzedaży: Inż. Oskar Gross. Łódź, Gdańska 81, tel. 186-12.

Chlorek wapna bielący:

„Elektryczność”, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-44.

Chlorek wapnia (CaCl₂):

„Zakłady Solway w Polsce”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Farmaceutyczne przetwory:

„Ludwik Spiess i Syn”, Sp. Akc. Warszawa, Daniłowiczowska 16, tel. Centrala-Spiess.
„Fr. Karpiński Spółka Akcyjna”, Warszawa, Wolność 9, tel. 11-06-00.

Gliceryna farmaceutyczna i techniczna:

„Strem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.
„Schicht-Leves” Przem. Tłuszcz. Sp. Akc., Warszawa, Nowy Zjazd 1, telefony 605-77, 605-99.

Gumowe artykuły techniczne:

„Wolbrom”, Sp. Akc. Warszawa, Leszno 15, tel. 11-06-81.
„Piaśtów” Zakł. Kauczukowe Sp. Akc., Warszawa, Złota 35, tel. 333-49.

Jedwab sztuczny:

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu”, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Karbide:

„Elektryczność”, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.

Klej kostny i skórnny:

„Strem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Kwaśny węglan sodowy (bikarbonat):

„Zakłady Solway w Polsce”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Oleina zwierzęca:

„Strem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Olej kopytkowy:

„Strem” Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Olej kostny:

„Strem” Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Siarczek węgla:

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu”, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Słomka i włosie viskozowe:

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu”, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Soda amoniakalna, krystaliczna i kaustyczna: „Zakłady Solway w Polsce”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Soda kaustyczna:

„Elektryczność”, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.

Sól Glauberska krystaliczna oraz kalcynowana, odwodniona.

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu” Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Stearyna:

„Strem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-33.

Rozpuszczalniki, aldehydy, octany, butanol norm., kwas octowy. Zakł. Chem. „Kutno”, Warszawa, Al. Róż 7, tel. 7-03-56.

Środki grzybobójcze do nasycania drewna, środki ognioochronne

„Fungus” Sp. z o. o., Warszawa 1. Nowogrodzka 49 tel. 999-84.

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

Redakcja i Administracja: Warszawa, Czackiego 1, telefon 510-14.

Wydawca: w imieniu Związku Przem. Chemicznego Rzplitej Polskiej—Dyrektor Związku Inż. TADEUSZ ZAMOYSKI

Redaktor: Mgr. TADEUSZ CHEĆIŃSKI

Druk L. Bogusławskiego i Ski, Świętokrzyska 11

ZJEDNOCZONE FABRYKI ZWIĄZKÓW AZOTOWYCH

w Mościcach i w Chorzowie

wyrabiają prócz NAWOZÓW AZOTOWYCH
i FOSFOROWYCH w różnych sorty-
mentach handlowych następujące

PRODUKTY CHEMICZNE:

AZOTOWE: Azot
Amoniak skroplony
Wodę amoniakalną chemicznie
czystą
Kwas azotowy chemicznie czysty
Kwas azotowy techniczny
Nitrozę
Azotyn sodowy
Soletrę amonową
Soletrę sodową
Soletrę potasową
Salmiak rafinowany
Salmiak sublimowany
Węglan amonu
Siarczan amonu (do celów tech-
nicznych,

CHLOROWE: Chlor ciekły
Ług bielący (podchloryn sodowy)
Herbatox (preparat do tępienia
chwastów)
Chlorobenzen
Paradwuchlorobenzen
Ortodwuchlorobenzen
Chloronaftalen
Woskol (woskol syntetyczny)

R Ó Ź N E: Karbid
Tlen
Wodór
Wapień mielony

Adres dla korespondencji: Z. F. Z. A. CHORZÓW III,-

T O W A R Z Y S T W O ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH

„STREM“ S. A.

Zarząd: Warszawa, ul. Mazowiecka Nr 7
Telefony: NNo. 635-36, 584-30, 303-20.

F A B R Y K I:
w Strzemieszycach, Łodzi,
Tarchominie i Lwowie.

Klej kostny i skórný w najwyższych gatunkach —
w tabliczkach, perełkach i proszku, Elasticol—spec-
jalny klej do fabrykacji gumy, Tucol — specjalny
wodoodporny klej do fornierowania w prasach
hydraulicznych na gorąco, klej do pasów, żelatyna
techniczna, Spumol—środek przeciwko pleseniu się
kleju, gliceryny farmaceutyczna, destylowana i dy-
namitowa, oleina, acidum oleinicum, redestillatum,
stearyna — zwykła i kosmetyczna, stercid — do
mieszanek gumowych, stearyniany: cynku, magnezu,
glinu, wapnia i ołowiu, stęgllicyd — podkład do su-
chych kremów, olej kopytkowy, olej kostny, mącz-
ki kostne nawozowe.

ODZNACZENIA:

Dyplom honorowy Ministerstwa Przemysłu i Handlu na
Wystawie Sanitarно-Higienicznej w Warszawie w r. 1927.
Wielki złoty medal na P. W. K. w Poznaniu w r. 1929, Dyplom
honorowy Ministerstwa Przemysłu i Handlu w roku 1929.

ANGIELSKIE PAPIERY FILTRACYJNE

(BIBUŁA, SĄCZKI)

WHATMAN'A

SZCZEGÓLNA UWAGĘ ZWRACAMY
NA BEZPOPIOŁOWE SĄCZKI,
ODPORNE NA KWASY I ŁUGI

PRZEDSTAWICIELSTWO NA POLSKĘ:

„ANGLOFARM“
WARSZAWA, BIELAŃSKA 3
TELEFON 5-27-97

PRÓBK I KATALOGI
WYSYLA SIĘ NA ŻĄDANIE

LIGNOZA SPÓŁKA AKCYJNA

KATOWICE

OGŁASZA

KONKURS NA PRACĘ CHEMICZNĄ

nad przemianą węglowodorów alifatycznych, w szczególności metanu na węglowodory nienasycone typu etylenu lub acetyleny oraz dalszą przemianę ich na związki aromatyczne.

Do konkursu dopuszczone będą także prace nie obejmujące całości zagadnienia, lecz dotyczące jego części t. j. przemian chemicznych zdążających we wskazanym kierunku.

Nadesłane prace ocenione będą przez Sąd Konkursowy w składzie:

Inż. Leopold Szefer,

Gener. Dyr. Lignozy S. A. jako przewodniczący

Prof. Dr Karol Dziewoński

Prof. Dr Leon Marchlewski

Prof. Stanisław Pilat

Prof. Kazimierz Smoleński

Inż. Janusz Barcikowski,

Starszy Dyrektor Lignozy S. A.

Dr Jerzy Pochwański,

Główny Chemik Lignozy S. A.

Lignoz S. A. przeznaczą na nagrody kwotę zł 8.000.— pozostawiając do uznania Sądowi Konkursowemu, w zależności od poziomu nadesłanych prac, stopień wykorzystania tej kwoty oraz ilość i wysokość nagród.

Do konkursu przedstawione być mogą tylko prace dotychczas nieogłoszone.

Prace nagrodzone i prawo ich użytkowania, są własnością Lignozy S. A. która zastrzega sobie także prawo zakupienia każdej nienagrodzonej pracy za kwotę zł 1.000.—

Prace muszą być przedłożone w 5 egzemplarzach i skierowane pod adresem Przewodniczącego Sądu Konkursowego, Generalnego Dyrektora inż. Leopolda Szefera, Lignoz S. A. Katowice, ul. Dworcowa 13, do dnia 1 kwietnia 1940 r. do godziny 12-ej. Biorący udział w konkursie muszą być obywatelami polskimi.