

Oznaczanie orientacji kryształów metali

Détermination de l'orientation de cristaux métalliques

J. CZOCHRALSKI I J. SKOWROŃSKA

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Metalurgiczny

Komunikat 78

Nadeszło 19 stycznia 1937

Postępy kryystalografii, dzięki zastosowaniu promieni rentgenowskich, umożliwiły rozwój nauki o pojedynczych kryształach metali, która dziś stanowi odrębny dział metaloznawstwa.

Przedmiotem badań są własności chemiczne i fizyczne kryształów w zależności od kierunków kryystalograficznych ze szczególnym uwzględnieniem badań wytrzymałościowych (1, 2, 3, 4). Na podstawie tych prac czynione są próby objaśnienia mechanizmu odkształceń w metalu poddanym działaniu sił statycznych i dynamicznych. Między innymi rozpatrywano proces rozciągania (1), tworzenia się rys zmęczeniowych (5, 6), powstawania tekstur o określonej orientacji kryystalograficznej w materiałach walcowanych, kutech, przeciąganych (7). W rozważaniach tych autorzy posługują się siatką elementarną danego metalu, rozpatrując możliwe płaszczyzny i kierunki poślizgu oraz tworzenie się kryształów bliźniaczych podczas odkształcania. Przewiedzone są również prace nad obliczaniem własności materiałów polikryystalicznych na podstawie danych dotyczących kryształów pojedynczych. Osiągnięte na tym polu wyniki dają niejednokrotnie zadowalającą zgodność z pomiarami bezpośrednimi, jak wykazali W. Boas i E. Schmid (8, 9, 10) na przykładzie oporu elektrycznego, rozszerzalności termicznej, modułu sprężystości i skręcania.

Przeszkodę w tych obliczeniach stanowi mało poznany wpływ granic ziaren, szczególnie w przypadku rozluźnienia ich spójności, jak to ma miejsce podczas korozji lub odkształceń na gorąco (1). Fakt ten obniża praktyczne znaczenie badań kryształów pojedynczych, podnosi natomiast ich stronę teoretyczną, jest to bowiem jedyna droga wnikięcia w istotę zjawisk zachodzących w tworzyw, izolująca mało zdefiniowany wpływ granic kryształów.

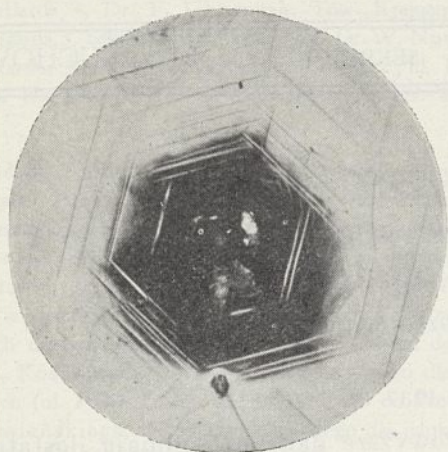
Powyższe dane uzasadniają dostatecznie podjęcie badań w tej dziedzinie, do których wstępem jest praca niniejsza; ustalenie bowiem orientacji monokryystalicznej próbki jest pierwszą czynnością w doświadczeniach tego rodzaju, co wynika z anizotropii własności kryształów.

Jeśli chodzi o pojedyncze kryształy metali, to brak jest metod ich otrzymywania, które pozwalałyby na swobodne kształtowanie się ścian zgodnie z postacią kryystalograficzną, dając jednocześnie okazy o pożądanych rozmiarach. Użyte do badań kryształy miały kształt, narzucony bądź to ścianami naczynia (metoda Tammana, Bridgmana), bądź też pierwotną formą próbki (metoda rekrytalizacji); stąd pewna trudność określania ich orientacji.

Bezspornie najdokładniejsze i najbardziej pewne odtworzenie wewnętrznej budowy kryształu uzyskuje się dziś na drodze badań rentgenograficznych, jednak w braku odpowiedniej aparatury można się z powodzeniem posługiwać metodą wytrawiania, a także wykorzystywania kierunków łupliwości i przebiegu płaszczyzn bliźniaczych, co było zadaniem niniejszej pracy.

Przedewszystkim należało zorientować pojedynczy kryształ cynku w związku z jego diagramem twardości (11). Cynk krystalizuje w układzie heksagonalnym, a jego płaszczyzną najlepszej łupliwości jest tściana (0001). Kierunek osi głównej ustala się więc przez odłupanie kryształu, najlepiej w mieszaninie oziębiającej stałego CO_2 z alkoholem. Jeśli w tak otrzymaną lśniącą i gładką płaszczyznę wbić ostrze, to powstają trzy rodzaje rys, tworzących ze sobą kąty 60° i 120° (rycina 1). Cienkie blaszki kryształu, odłupane równoległe do płaszczyzny dwuścianu podstawowego, pękają przy uderzeniu według tych samych kierunków. Odkształcając kryształ w temperaturze pokojowej, nie zauważono na

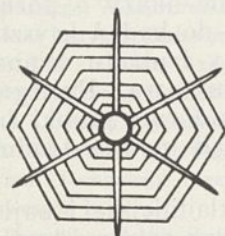
plaszczyźnie (0001) pęknięć, tworzących kąty 90° i 30° , czyli zaznacza się tu jeden z dwóch możliwych słupów heksagonalnych. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi na pod-



Rycina 1.

Rysy powstałe przy wbijaniu ostrza w ścianę (1000) pojedynczego kryształu cynku. ($\times 10$).

stawie siatki elementarnej cynku, powinien to być słup I, którego ściany są gęściej obsadzone atomami niż ściany słupa II, a więc łupliwość w ich kierunku powinna być doskonalsza. To przypuszczenie zgodne jest z danymi Schmid'a (5), który na płaszczyźnie odkształceniowej monokrystalicznej próbki cynku otrzymał pęknięcia wzdłuż słupa I. Natomiast w pracy G. Tammanna i A. Müllera (12) podane jest zdjęcie i rysunek płaszczyzny (0001), na której oprócz zwykłych linii

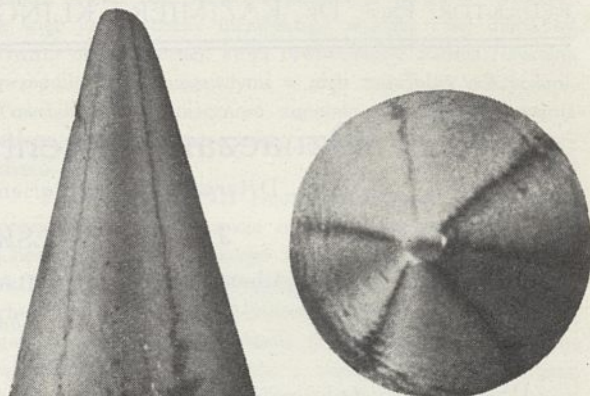


Rycina 2.

poślizgowych, wyznaczających słup I, występują rysy do nich prostopadłe (rycina 2).

Obraz ten otrzymano podczas wtłaczania igły gramofonowej pod obciążeniem 300 kg. Wobec możliwości występowania jakiegokolwiek rys, wyznaczających słup II, a także celem uniknięcia częstokroć niepożądanych odkształceń przy orientowaniu kryształów tą drogą, podjęto próby wytrawiania. Po zmyciu powierzchni kryształu cynku kwasem azotowym i krótkim zanurzeniu w stężonym kwasie solnym, powstają wzdłuż walca wąskie prążki refleksów, które na opalizującym tle wyglądają jak zaciemnienia. Jeżeli oś heksagonalna przebiega prostopadłe do osi walca, to powstają dwa refleksy, zgodne z położeniem dwuścianu podstawowego oraz dwa inne, słabiej zarysowane według ścian słupa I. Jeżeli zaś oś heksagonalna prawie pokrywa się z osią walca, wtedy refleksów

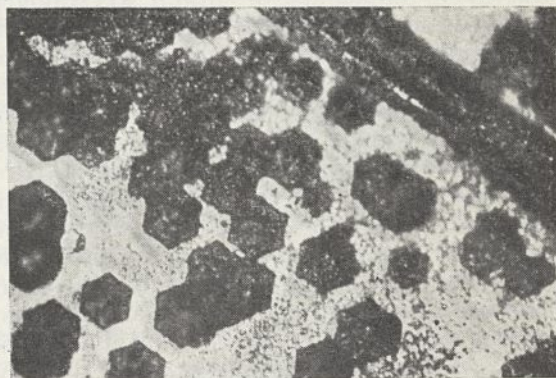
jest sześć (ryciny 3 i 4) i są one ułożone w równych odległościach i, jak następnie sprawdzono, odpowiadają ścianom słupa I. Oczywiście wszelkie pośrednie położenia osi zakłócają tę prawidłowość.



Rycina 3 i 4.

Refleksy na kryształach cynku wyznaczające ściany słupa heksagonalnego I. ($\times 6$).

W wyniku prób trawienia płaszczyzny podstawowej otrzymano sześciokątne figury wytrawione (rycina 5) po półgodzinnym działaniu kwasu solnego, rozcieńczonego w stosunku: $1 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ (c. wł. 1,19) na $20 \text{ cm}^2 \text{ H}_2\text{O}$. Głębsze trawienie kwasem solnym powoduje powstawanie sześciokątnych figur wytrawionych, ułożonych warstwowo na wklęsłym tle.



Rycina 5.

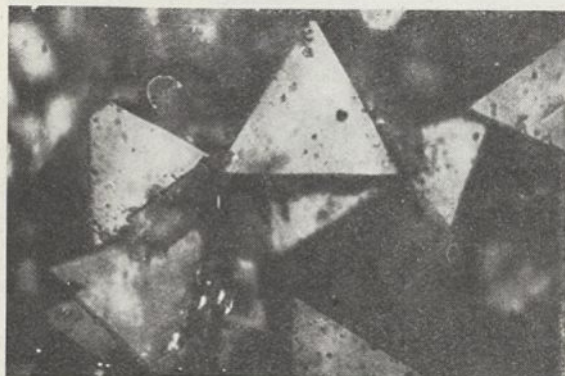
Sześciokątne figury wytrawione na ścianie (0001) kryształu cynku. Trawienie HCl (1:20). ($\times 250$).

Badane kryształy zostały otrzymane metodą powolnego krzepnięcia z cynku elektrolitycznego o składzie:

Cu	0,001
Pb	0,013
Fe	0,004
As	ślady
Cd	ślady
Ni	znikome ślady

Wkłęse wytrawki, jako bardziej regularne, zorientowano według pęknięć na płaszczyźnie lupliwości: układają się one zawsze w ten sposób, że ściany ich są równoległe do rys.

Po dziesięciodniowym trawieniu 3% HCl płaszczyzna (0001) pokrywa się lśniącymi trójkątami (rycina 6).

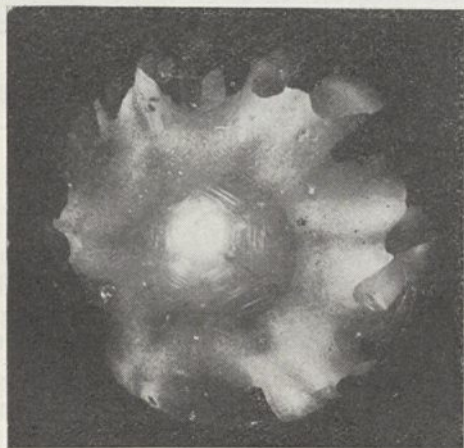


Rycina 6.

Trójkątne figury wytrawione na cianie (0001) kryształu cynku. Długie trawienie 3% HCl ($\times 380$).

Ułożenie tych trójkątów przemawia za tym, że są one częściami rozpadowymi dwóch rodzajów sześciokątów o bokach równoległych do słupa I i do słupa II, a więc nie są one przydatne do orientacji kryształów.

Szczególnie dogodną formą kryształu do trawienia celem otrzymania refleksów, jest kula. Kształt ten zapewnia całkowitą jednostajność powierzchni, stanowiąc doskonałe tło dla różnokierunkowego działania odczynnika. Własność tę wykorzystali w swych badaniach K. W. Hausser i P. Scholz (13) na przykładach srebra i miedzi, dla której otrzymali szereg kombinacji postaci kry-



Rycina 7.

Kulista powierzchnia kryształu cynku z wytrawionymi na niej refleksami, wyznaczającymi oś sześciokrotną oraz ściany słupa heksagonalnego I.

stalograficznych] zależnie od warunków trawienia.

Otrzymywanie refleksów na kuli z pojedynczego kryształu cynku opisano w pracy poprzedniej (11) (rycina 7). Obecnie poddano taką kulę z cynku Mercka, otrzymaną na drodze rekrytalizacji¹⁾ (14), głębokiemu działaniu kwasu solnego o stężeniu: $100\text{ cm}^3 HCl$ (c. wł. 1,19) na $100\text{ cm}^3 H_2O$. Z wolna tworzą się na kuli dwa spłaszczenia o lśniącej powierzchni, odpowiadające ścianom podstawowym. Na obwodzie wielkiego koła, równoległego do spłaszczeń, zaznaczają się ściany słupa heksagonalnego.

Celem sprawdzenia orientacji otrzymanych poprzednio pęknięć, refleksów i figur wytrawionych zbadano pasma bliźniacze, powstałe wskutek mechanicznych odkształceń. Symbol płaszczyzny bliźniaczej dla cynku jest $(10\bar{1}2)$, a stosunek osiowy $c/a=1,86$ (15). Z tych danych wyliczono kąt nachylenia płaszczyzny bliźniaczej względem ściany dwuścianu podstawowego i otrzymano wartość około 47° . Wyliczono również kąty, jakie tworzą ślady płaszczyzny bliźniaczej ze śladami podstawy (0001) na ścianach słupów I i II. W pierwszym przypadku kąty te wynoszą $A=43^\circ$ i $B=0$, w drugim $C=28^\circ$ oraz $D=47^\circ$. Jak się okazało, podobne wyliczenia wykonał Michitochi Ichihara (16) otrzymując wartości zgodne z podanymi.

Następnie wykonano syntetyczny kryształ cynku, wycinając ściany słupa I zgodnie z założeniem, że rysy na płaszczyźnie (0001) przebiegają równoległe do jego ścian. Celem sprawdzenia dokładności wykonania, kryształ poddano trawieniu. Po zmyciu ścian słupa kwasem azotowym i krótkim trawieniu stężonym kwasem solnym, otrzymano wytrawki



Rycina 8.

Asymetryczne figury wytrawione otrzymane na ścianie kryształu cynku $(10\bar{1}0)$ wskutek niedokładnego jej wycięcia. ($\times 150$).

¹⁾ Monokryształy o przekroju 15 mm otrzymywano z cynku Mercka po przetłoczeniu w 150° i następnym zgniecie do 5%. Próbki wyżarzano w ciągu 3 dni przez powolne zwiększanie temperatury do 405° .

o charakterze asymetrycznym (rycina 8). Wobec tego, że cynk został zaliczony do holoedrii układu heksagonalnego, nasuwa to przypuszczenie o niedokładności wykonania ścian. Na kryształach, wyciętym powtórnie, otrzymano analogiczne figury wytrawione, lecz skierowane naprzeciw siebie po dwu stronach ściany. Oglądane pod mikroskopem ściany te okazały się wypukłe wskutek długotrwałego szlifowania. Uważając to za niekształcenie na przyczynę asymetryczności, poddano kryształ starannemu szlifowaniu po zatopieniu w pierścieniu z szlakiem. Na tak wykonanej płaszczyźnie otrzymano wreszcie względnie symetryczne, prostokątne figury wytrawione (rycina 9) po zastosowaniu 15-

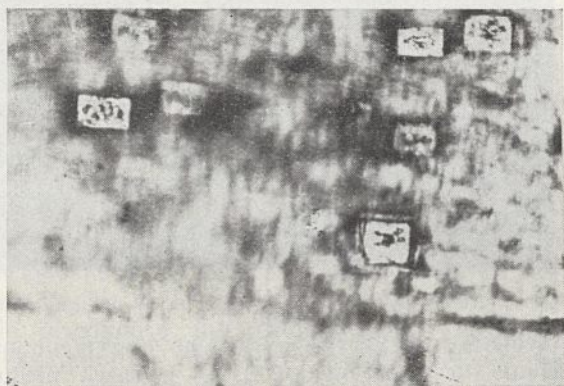


Rycina 9.

Prostokątne figury wytrawione na ścianie $(10\bar{1}0)$ kryształu cynku po dokładnym jej doszlifowaniu. (Według pomiaru goniometrycznego odchylenie od osi heksagonalnej $7'$). Trawienie HCl (1:160) z dodatkiem kwasu chromowego. ($\times 280$).

minutowego trawienia w następującym odczynniku: $1\text{ cm}^3 HCl$ na $160\text{ cm}^3 H_2O$ z małym dodatkiem kwasu chromowego do jasnożółtego zabarwienia.

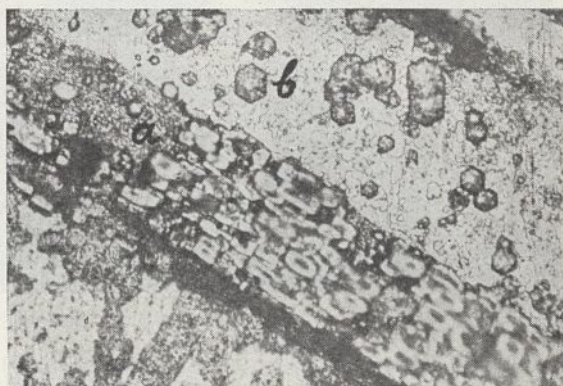
Dalej w kryształach badanym ścięto krawędzie według słupa II. Po wytrawieniu kwa-



Rycina 10.

Prostokątne figury wytrawione na pasmach bliźniaczych, przecinających ścianę (0001) kryształu cynku. ($\times 250$).

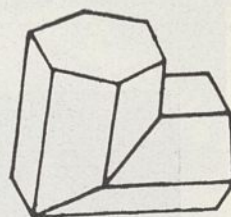
sem solnym okazało się, że obróbka na heblarce wystarczyła do wytworzenia wyraźnych pasm bliźniaczych. Z rozpatrzenia tego kryształu wynika, że smugi, tworzące się na płaszczyźnie (0001) przy wbijaniu ostrza, są śladami warstw bliźniaczych. Świadczą o tym również wytrawki, otrzymane na tychże pasmach. Są to bardzo regularne prostokąty (rycina 10) na tle sześciokątnych figur na płaszczyźnie (0001) (rycina 11). Takie figury



Rycina 11.

Prostokątne figury wytrawione (a) jak na rycinie 10 na tle sześciokątnych wytrawek (b) na płaszczyźnie (0001) . ($\times 130$).

wytrawione powinny świadczyć o ułożeniu ściany słupa $(10\bar{1}0)$ bliźniaka równoległe do ściany dwuscianu podstawowego kryształu zasadniczego. Ponieważ, jak widać na rycinie 12, istnieje tu odchylenie około 4° , wynikające z położenia płaszczyzny bliźniaczej, należy więc przyjąć, że kąt tej wielkości nie zakłóca symetrycznego kształtu wytrawek. Powyższe obserwacje potwierdzają dane E. Schmidta i G. Wassermana (17), którzy podają [dokładnie kąt płaszczyzny bliźniaczej ze ścianą (0001) o wartości $47^\circ 2\frac{1}{2}'$ i załączają rysunek bliźniaków cynku według Mathewsona i Philippsa (rycina 12).



Rycina 12.
 $2 \times 47^\circ 2\frac{1}{2}' - 90^\circ = 4^\circ 5'$

Upewniwszy się w ten sposób, że utworzone na kryształach pasma są to kryształy bliźniacze, wymierzono kąty między śladami płaszczyzn bliźniaczych a śladem podstawy (0001) na ścianach $(10\bar{1}0)$ i $(11\bar{2}0)$. Otrzymano zadowalającą zgodność z obliczeniami teoretycznymi (ryciny 13 i 14).

Rycina 15 przedstawia ścianę słupa heksagonalnego II kryształu cynku wraz z warstwami bliźniaków uwidocznionych za pomocą figur wytrawionych, które otrzymano działaniem kwasu azotowego. Jest to przy-

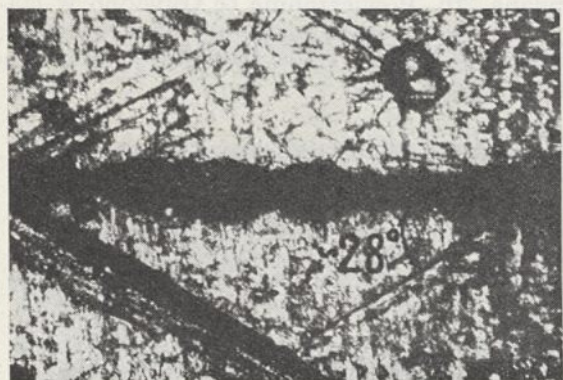
padek, gdy ślad płaszczyzny bliźniaczej na ścianie $(11\bar{2}0)$ tworzy kąt 47° ze ścianą (0001) . Powierzchnia warstwy bliźniaczej jest wtedy również ścianą słupa heksagonalnego



Rycina 13.

Pasma bliźniacze na ścianie $(10\bar{1}0)$ kryształu cynku. Trawienie stężonym HCl . ($\times 75$).

II i różni się od kryształu zasadniczego tylko położeniem osi sześciokrotnej, na co wskazuje obrót figur wytrawionych. Zgodność pomiarów odpowiednich kątów i tutaj jest zachowana. Fakt ten pozwolił ustalić, że kryształ został wycięty prawidłowo, czyli że przy zachowaniu podanych metod postępowania mamy następujący stan rzeczy:



Rycina 14.

Pasma bliźniacze na ścianie $(11\bar{2}0)$ kryształu cynku. Trawienie stężonym HCl . ($\times 75$). Zaznaczony na fotografii kąt 28° zmierzono względem pęknięcia kryształu według płaszczyzny łupliwości głównej (0001) .

1. Zarówno pęknięcia jak i pasma na płaszczyźnie (0001) przebiegają równolegle do ścian słupa I.

2. Figury wytrawione na płaszczyźnie (0001) układają się w ten sposób, że boki sześciokątów są równoległe do ścian słupa I.

3. Refleksy na powierzchni kryształu cynku powstałe na skutek trawienia naprzemian stężonym kwasem azotowym i solnym,

odpowiadają ścianom dwuścianu podstawowego i słupa heksagonalnego I.

Wykonano poza tym kilka prób orientowania kryształów innych metali, a więc tra-

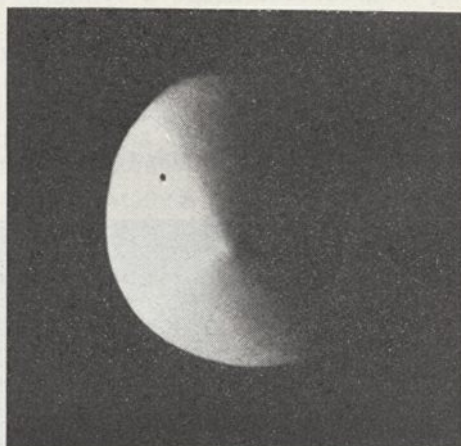


Rycina 15.

Warstwy bliźniacze na ścianie $(11\bar{2}0)$ kryształu cynku uwidocznione za pomocą figur wytrawionych. Trawienie HNO_3 . ($\times 380$).

wiono monokrystaliczne kule aluminium, miedzi oraz płaszczyznę łupliwości antymonu

Kulisty kryształ aluminium przybiera kształt ośmiościanu po strawieniu do $\frac{2}{3}$ pierwotnej objętości w kwasie fluorowodorowym o stężeniu około 7% (rycina 16). Po-



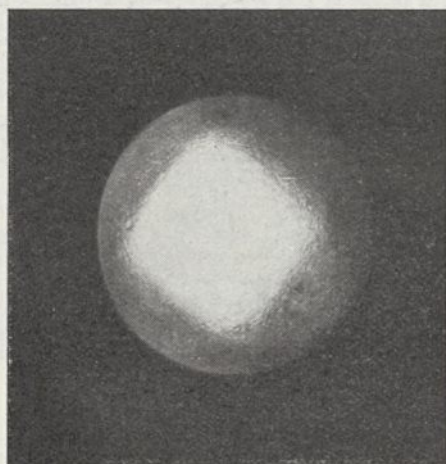
Rycina 16.

Kula z pojedynczego kryształu aluminium, trawiona 7% H_2F_2 przybiera kształt ośmiościanu. ($\times 6$).

dobny wynik podaje R. Gross, który otrzymał kryształ wolframu wytrawiony w postaci ośmiościanu (18).

W przypadku użycia bardziej rozcieńczonego fluorowodoru (1,5% do 2% H_2F_2) powstają na kryształach aluminium matowe ściany sześciianu (rycina 17); osie trzykrotne zaznaczają się trzema lśniącymi krawędziami. Zmiana stężenia fluorowodoru powoduje

zacieranie się tych form, prawdopodobnie wskutek możliwości powstawania innych kombinacji postaci holodrii układu regularnego. Z tego powodu podczas trawienia kuli aluminium znacznych rozmiarów ($d=50\text{ mm}$),



Rycina 17.

Kula z pojedynczego kryształu aluminium trawiona 1,5—2% H_2F_2 . Zaznacza się ściana sześciianu. ($\times 1$).

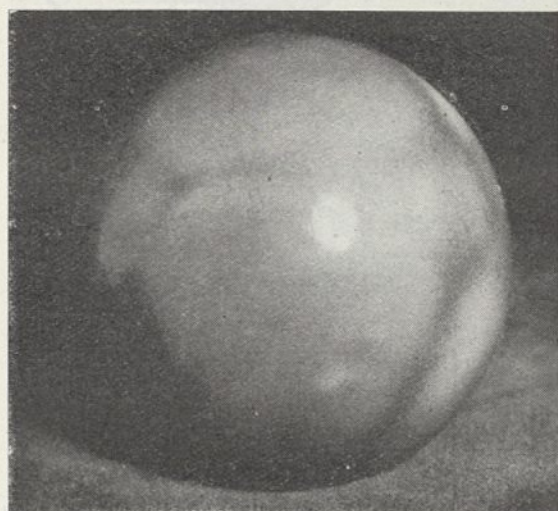
starano się utrzymać stałe stężenie przez ciągłe wkraplanie H_2F_2 i równoczesną kontrolę szybkości trawienia ilością wydzielającego się wodoru, zbieranego w cylindrze miarowym nad wodą.

Na kuli miedzi, trawionej kwasem azotowym (ryciny 18 i 19), lub nadsiarczanem amonu, zjawiają się małe, lśniące ściany sześciianu, skombinowanego z ośmiościanem o ścianach utlenionych do barwy brunatnej.



Rycina 18.

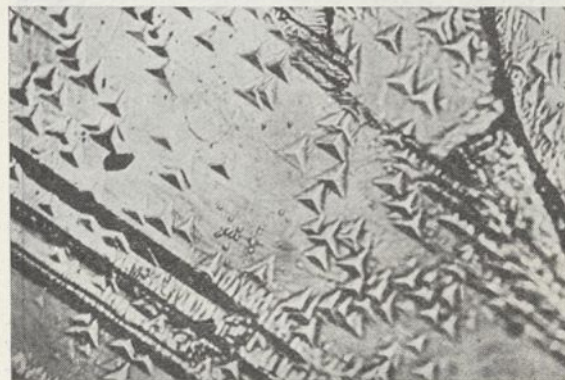
Kula z pojedynczego kryształu miedzi trawiona stężonym, a następnie rozcieńczonym kwasem azotowym. ($\times 1$). Widoczne lśniące ściany sześciianu i matowe ośmiościanu.



Rycina 19.

Kula z pojedynczego kryształu miedzi trawiona stężonym, a następnie rozcieńczonym kwasem azotowym. ($\times 1$). Widoczne lśniące ściany sześciianu i matowe ośmiościanu.

Jest to więc ściana łupliwości głównej (0001) (rycyna 20). Powierzchnię tę trawiono w ciągu 26 godz następującym odczynnikiem: $10\text{ cm}^3\text{ HCl}$ (c.wł. 1,19), $10\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$, 3 krople stężonego HNO_3 .



Rycina 20.

Figury wytrawione na płaszczyźnie łupliwości głównej kryształu antymonu. Długie trawienie HCl (1:1) z małym dodatkiem HNO_3 . ($\times 280$).

Doskonałość formy geometrycznej szeregu przytoczonych figur, a także możliwość otrzymania wąskich i ostrych refleksów przez odpowiednie dobranie odczynnika wskazuje na to, że metody te, zapożyczone z mineralogii (19), mogą oddać cenne usługi na grun-

cie badań metali. Przy ich pomocy orientowano monokryształy metaliczne z wystarczającą dla wielu doświadczeń dokładnością.

Streszczenie.

Wykonano próby oznaczania orientacji pojedynczych kryształów metali z ominięciem metod rentgenowskich.

Posługiwano się trawieniem na refleksje dyslokowaną i figury wytrawione, wyznaczeniem płaszczyzn łupliwości i przebiegu warstw kryształów bliźniaczych, powstających na skutek odkształcenia mechanicznego.

Próby przeprowadzono na kryształach miedzi, glinu, antymonu, ze szczególnym uwzględnieniem cynku.

Literatura.

1. E. Schmid i W. Boas, *Kristallplastizität*, Berlin, 1935.
2. J. Czochralski, *Moderne Metallkunde*, Berlin, 1924.
3. Göler i G. Sachs, *Z. techn. Physik*, **8**, 586, (1927).
4. E. Schmid i G. Wasserman, *Z. Physik*, **46**, 653, (1927).
5. E. Schmid, *Z. Metallkunde*, **20**, 69, (1928).
6. W. Fahrenhorst i E. Schmid, *Z. Metallkunde* **20**, 323, (1928).
7. W. Boas i E. Schmid, *Z. techn. Physik*, **2**, 71, (1931).
8. W. Boas i E. Schmid, *Helvetica Physica Acta*, **7**, 628, (1934).
9. W. Boas, *Helvetica Physica Acta*, **8**, 674, (1935).
10. W. Boas, *Schweizer Archiv angew. Wissenschaft Techn.*, **12**, 1, (1935).
11. J. Czochralski i S. Brunne, *Wiad. Inst. Met.*, **3**, 180, (1936).
12. G. Tamman i G. Müller, *Z. Metallkunde*, **18**, 69, (1926).

13. K. Hausser i P. Scholz, *Wissenschaftliche Veröffentlichungen Siemenskonzern*, **5**, (1927).
14. J. Czochralski i O. Lubinkowski, *Wiad. Inst. Met.*, **3**, 177, (1936).
15. E. Schmid i G. Wasserman, *Handb. d. Physik u. Techn. Mechanik*, **4**, 344, (1931).
16. Michitochi Ichihara, *J. Inst. Metals*, **43**, 422, (1930).
17. E. Schmid i G. Wasserman, *Z. Physik*, **48**, 371, (1928).
18. R. Gross, *Z. Metallkunde*, **344**, (1924).
19. H. Baumhauer, *Die Resultate der Aetzmethode in der Kristallographischen Forschung*, Lipsk (1894).

ZUSAMMENFASSUNG.

Bestimmung der Lage von Kristallachsen in Metalleinkristallen

Es wurden Versuche zur Bestimmung der Lage von Kristallachsen in Zink-, Aluminium-, Kupfer- und Antimon-Einkristallen mit Ausschluss der röntgenographischen Methode, durchgeführt. Um zu den gewünschten Ergebnissen zu gelangen, wurde die Wirkung des Ätzens auf dislozierte Reflexion und Ätzfiguren geprüft, sowie die Spaltflächen- und Zwillingsbildung von Kristallen beobachtet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Lichtbildern 3 bis 11 und 13 bis 20 dargestellt (Ätzfiguren auf Zinkkristallen: Fig. 5 und 6, 8 bis 11 und 15; auf Antimon: Fig. 20; Reflexe auf Aluminiumeinkristallkugeln: Fig. 16 und 17; auf einer Kupfereinkristallkugel: Fig. 18-19).

Die geometrische Vollkommenheit der erhaltenen Figuren zeigt, dass die dem Gebiete der Mineralogie entlehnten Methoden auch für die Metallkunde von gewisser Bedeutung sind, da durch diese Versuchsart die Lage der Kristallachsen in Metalleinkristallproben mit einer Genauigkeit bestimmt werden konnte, die in vielen Fällen als ausreichend angesehen werden kann.

Warszawa, 1937.
Metallurgische Abteilung des
Chemischen Forschungs-Instituts.

Uszlachetnianie siluminu za pomocą potasowców

Sur l'affinage de l'alpax par les métaux alcalins

J. CZOCHRALSKI i J. KACZYŃSKI

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Metalurgiczny

Komunikat 79

Nadeszło 19 stycznia 1937

I. Wstęp.

Uszlachetnianie siluminu za pomocą dodatku NaF w roku 1920 przez A. Pacza otworzyło drogę zastosowaniu technicznemu tego stopu. Data ta jednocześnie rozpoczyna okres badań nad siluminem w laboratoriach naukowych i przemysłowych niemal całego cywilizowanego świata. Powodem tego zainteresowania były nie tylko własności techniczne stopu, ale przede wszystkim niespotykane wówczas zjawisko zmiany gruboziarnistej struktury stopu, który według analizy termicznej powinien składać się z czystego eutektyku, przez działania znikome małej ilości metalu alkalicznego na strukturę bardzo drobnoziarnistą, eutektyczną.

Z pośród opublikowanych prac dotyczących jedynie samego procesu uszlachetniania, podstawowe znaczenie mają badania

J. Czochralskiego¹⁾ i późniejsze E. Scheuera²⁾. Stwierdzono, że istotnym czynnikiem uszlachetniającym jest sól, który może być wprowadzony do ciekłego stopu w postaci metalicznej lub w postaci związków nieorganicznych. Struktura siluminu zależy jedynie od zawartości sodu w skrzepłym stopie. Całkowity efekt uszlachetniania, t.j. zmiany struktury i związane z tym osiągnięcie maksimum wartości własności mechanicznych otrzymuje się przy zawartości sodu w granicach od 0,008% do 0,015%. W jakiej postaci występuje sól zawarty w uszlachetnionym siluminie dotychczas nie wyjaśniono. Badania mikrostruktury stopu nie ujawniły

¹⁾ J. Czochralski. *Z. Metallkunde* **13**, 507, (1921); **15**, 200, (1923); **18**, 50 (1926); **19**, 14, (1927).

²⁾ E. Scheuer. *Z. Metallkunde* **25**, 139, (1933); **27**, 83, (1935).

sodu jako odrębnego składnika strukturalnego, również badania rentgenograficzne nie wykazały różnic między stopem normalnym a uszlachetnionym G. Shinoda³⁾ H. Kotô⁴⁾. Pewne podstawy do dalszych rozważań dają spostrzeżenia E. Scheuera⁵⁾ dotyczące stopów o większej zawartości sodu, gdzie zauważono nowe formy kryształów i prawdopodobnie tam sól tworzy związki z podstawowymi składnikami stopu np. krzemek sodowy lub krzemek aluminowo-sodowy.

Z tym wiąże się bezpośrednio zagadnienie mechanizmu działania uszlachetniającego sodu, które niestety nie zostało dotychczas w sposób dostateczny rozwiązane. Nie ulega wątpliwości, jak to już wykazał Czochralski¹⁾, że działanie sodu ma miejsce w momencie krystalizacji stopu. Wytłumaczeniem tego działania zajmowali się różni autorzy. Guillet⁶⁾ sądził, że sól działa oczyszczająco. B. Ôtani⁷⁾ przypuszczając istnienie potrójnego monotektyki, upatrywał przyczynę uszlachetniania w hamującym działaniu cieczy zawierającej sól. Gwyer i Phillips⁸⁾ przypisywali zdrobnienie struktury zatrzymaniu stanu koloidalnego stopu przez sól występujący w stanie ciekłym w charakterze koloidu ochronnego, zaś Archer i Kempf⁹⁾ oraz Edwards i Archer¹⁰⁾ uważają, że sól wpływa na szybkość krystalizacji krzemu, albo przez mechaniczne oddziaływanie koloidalnych cząsteczek sodu, albo przez adsorbcję cienkich błonek sodu na powierzchni wydzielonych już kryształów *Si*. M. Gayler¹¹⁾ uważa, że dodatek sodu powoduje przechłodzenie stopu, wywołujące powstrzymanie pierwotnej krystalizacji krzemu i spontaniczną krystalizację w temperaturze niższej, przy czym ma miejsce przesunięcie punktu eutektycznego w stronę wyższej zawartości krzemu, co jest zgodne z obserwacjami licznych badaczy.

Zastąpienie sodu jako czynnika uszlachetniającego przez inne metale o podobnych własnościach chemicznych i fizycznych, a więc w pierwszym rzędzie przez potasowce, miało dla tego problemu wielkie znaczenie. To też już w 1921 roku został opatentowany przez *Aluminium Co. of America*¹²⁾ sposób uszlachetniania siluminu za pomocą metali

alkalicznych. Opis patentowy w rzeczywistości dotyczy sodu i potasu, natomiast lit, rubid i cez zostały zastrzeżone ale nie opracowane. Tenże patent w uwadze, dotyczącej litu, zawiera zdanie, że pierwiastek ten podobny w swych własnościach do wapniowców nie daje właściwego uszlachetnienia.

M. Petit¹³⁾ w 1926 roku potwierdził uszlachetniające działanie potasu na silumin w postaci dodatku wynoszącego około 2%. Układ *Al—K*, podany przez D. P. Smitha¹⁴⁾ jest zupełnie podobny do układu *Al—Na* C. Mathewsona¹⁵⁾. H. Koto⁴⁾ podaje, że lit w ilości 0,1% powoduje zmianę struktury siluminu analogiczną do działania sodu; większe ilości litu wywołują pojawienie się na zmodyfikowanej strukturze, krystalicznej fazy prawdopodobnie związku *Li₆Si₂*; co tenże autor stwierdził na drodze badań rentgenograficznych. Niestety, brak pomiarów własności mechanicznych siluminu, zawierającego lit, nie pozwala wyciągać wniosków na temat uszlachetniającego działania litu.

Oprócz tego należy zanotować patent K. Schmidta¹⁶⁾ według którego dodatek 0,1% *Li* do siluminu zwiększa wytrzymałość odlewów w wyższych temperaturach.

Jeżeli chodzi o odpowiednie układy podwójne, to w przeciwieństwie do sodu i potasu, lit tworzy z aluminium zakres roztworu stałego granicznego do 3,5% *Li*. W 598° według Assmanna¹⁷⁾ w ciekłym aluminium rozpuszcza się lit w każdym stosunku, przy 20,4% *Li* tworzy związek chemiczny *AlLi*. Układ *Li—Si* nie jest opracowany, jednak wyodrębniono związek *Li₆Si₂* (*Li₃Si*), który zresztą został zauważony przez H. Koto⁴⁾ w siluminie zawierającym większe ilości litu.

Wpływ rubidu i cezu na silumin nie był dotychczas zbadany, z wyjątkiem wyżej wzmiankowanego zastrzeżenia z patentu *Aluminium Co. of America*¹²⁾. Nieznane są również układy podwójne rubidu i cezu ze składnikami siluminu t.j. z aluminium i z krzemem.

II. Część doświadczalna.

Celem pracy było zbadanie działania potasowców niebadanych lub też niedostatecznie zbadanych na uszlachetnianie siluminu. Wykonano próby wstępne z czystym siluminem, zawierającym do 0,1% *Fe* oraz z technicznym, zawierającym 0,3% *Fe*, jak również z uszlachetnionym za pomocą *Na* metalicznego. Następnie przeprowadzono próby uszlachetniania za pomocą *Li*, *Rb* i *Cs*. Badano mikrostrukturę i mierzono wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie w stanie odlanym.

¹³⁾ M. Petit. *Rev. metall.* **23**, 418, (1926).

¹⁴⁾ D. P. Smith. *Z. anorg. Chem.* **56**, 113, (1908).

¹⁵⁾ C. Mathewson. *Z. anorg. Chem.* **48**, 193, (1906).

¹⁶⁾ K. Schmidt, pat. niem. 598548 (1934).

¹⁷⁾ Assmann, *Z. Metallkunde*, **18**, 51, (1926).

³⁾ G. Shinoda. *J. Inst. Metals*, **41**, 441, (1929).

⁴⁾ H. Kotô. *Mem. Coll. Sci. Kyoto. Imp. Univ.* **18**, 17, (1935).

⁵⁾ E. Scheuer. *Schweiz. Archiv.* **2**, 85, (1936).

⁶⁾ L. Guillet. *Rev. Metall.* **19**, 303, (1922).

⁷⁾ B. Ôtani. *J. Inst. Metals*, **36**, 243, (1926).

⁸⁾ A. Gwyer i H. Phillips. *J. Inst. Metals*, **36**, 269, (1926).

⁹⁾ R. Archer i L. Kempf. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.* **453**, (1926).

¹⁰⁾ J. Edwards i R. Archer. *Chem. Met. Eng.* **31**, 504, (1924).

¹¹⁾ M. Gayler. *J. Inst. Metals*, **38**, 157, (1927).

¹²⁾ *Aluminium Co. of America*, pat. franc. 543712, (1921).

Warunki badania.

Stop wyjściowy (silumin) wytopiono z aluminium 99,992% i z krzemu technicznego Kahlbauma. W ten sposób wykonany silumin zawierał do 0,1% *Fe*. Stopu tego użyto do serii wytopów z *Na*, *K*, *Li*, *Rb* i *Cs*. Następnie wykonano silumin z aluminium technicznego 99,5% i również z krzemu technicznego Kahlbauma; stop ten zawierał do 0,3% *Fe* i został zużyty do wykonania badań porównawczych z *Na* i *K*. Uszlachetnianie siluminu przeprowadzano w sposób następujący: roztopiono stop wyjściowy w tyglu półszamotowym i po osiągnięciu odpowiedniej temperatury wprowadzano do stopu dodatek metalu alkalicznego. Jeżeli dodatek wprowadzano w postaci metalicznej, używano do tego celu dzwonu żelaznego; jeżeli zaś w postaci soli, to zawijano obliczoną ilość soli w folię aluminiową i szczypcami wprowadzano do ciekłego metalu. Odlewano następnie w temperaturze 670° do 700° do formy piaskowej na dwie próbki wytrzymałościowe $d = 8 \text{ mm}$. $l = 10 \text{ d}$. Badanie stopu z odpowiednimi dodatkami polegało na zbadaniu jego mikrostruktury, i pomiarze własności mechanicznych: wytrzymałości na rozciąganie R_r i wydłużenie A . Pomiarów wytrzymałościowych dokonano na maszynie uniwersalnej Amslera na 3000 *kg* z siłomierzem na 2000 *kg* na próbkach w stanie odlanym o średnicy 8 *mm* i długości pomiarowej 80 *mm*, po dwie próbki dla każdego wytopu.

Silumin próbowano uszlachetnić za pomocą *Li*, *Na*, *K* i *Rb* metalicznego oraz soli Na_2CO_3 ; Li_2CO_3 ; Rb_2CO_3 ; Cs_2CO_3 ; RbF ; CsF .

Wyniki:

1) Własności stopu wyjściowego. Silumin wyjściowy, sporządzony z najczystszego *Al*, zawierający 13% *Si* sprawdzono na obecność domieszek szkodliwych. Według analizy chemicznej dla trzech wytopów po 2,5 *kg* zawartość *Fe* wahała się w granicach od 0,08% do 0,1%, zawartość *Ca* od śladów do 0,022%. Stwierdzono, że na własności mechaniczne normalnego siluminu mają wielki wpływ: temperatura przegrzania stopu, temperatura odlewania, wilgotność formy i cały szereg przypadkowych czynników, których wpływu w czasie pracy trudno uniknąć. Wszystkie próby odlewano w temperaturze 670° do 680°.

Wytrzymałość na rozciąganie wahała się w granicach 14,5 do 15,5 *kg/mm*², a wydłużenie od 1,8% do 2,3%. Przyjęto do porównań wartości średnie dla $R_r = 15 \text{ kg/mm}^2$ i $A = 2,0\%$ dla siluminu normalnego, zawierającego do 0,1% *Fe*. Mikrostrukturę tego siluminu przedstawia rycina 1.

Silumin, sporządzony z *Al* technicznego przy 13% *Si*, zawierał 0,3% *Fe*. W mikrostrukturze żadnych różnic nie zauważono. Natomiast średnia wytrzymałość na rozciąganie w stanie odlanym wynosiła 15,8 *kg/mm*² przy wydłużeniu 2,1%.

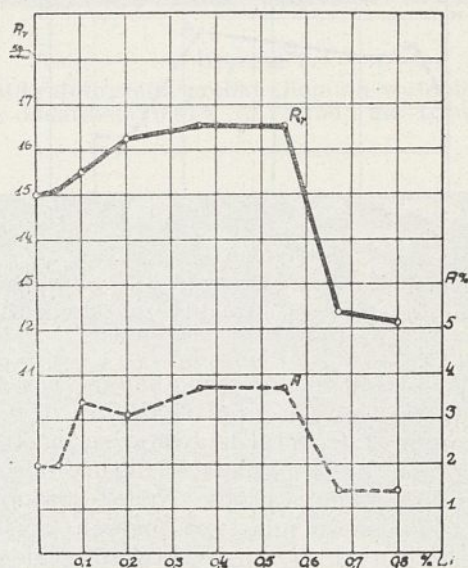


Rycina 1.

Mikrofotografia próbki siluminu normalnego, ($\times 150$), nie trawiona.

Silumin, zawierający 0,1% *Fe*, uszlachetniony za pomocą dodatku *Na* 0,1% posiadał $R_r = 20,4 \text{ kg/mm}^2$ i $A = 9\%$.

Silumin, zawierający 0,3% *Fe*, uszlachetniony w ten sam sposób, posiadał średnią wytrzymałość na rozciąganie $R_r = 20,05 \text{ kg/mm}^2$ i wydłużenie $A = 5,6\%$. W obu przypadkach mikrostruktury nie różniły się. Zatem zawartość *Fe* do 0,3% nie ma dostrzegalnego wpływu na strukturę i wytrzymałość na rozciąganie, natomiast zmniejsza wydłużenie siluminu.



Rycina 2.

Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie (A) siluminu w zależności od dodatku *Li* w procentach,

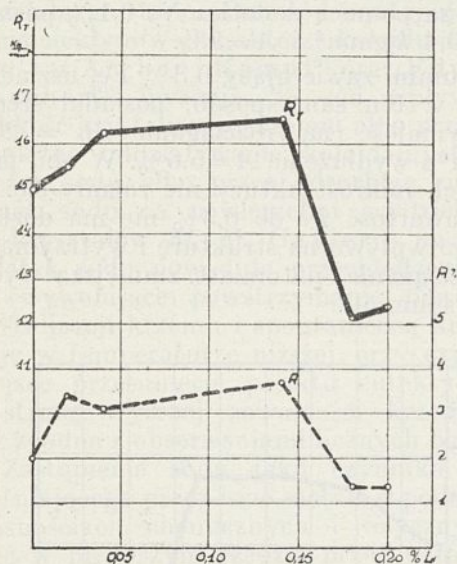
2) Próby uszlachetnienia za pomocą *Li*. Wpływ dodatku i zawartości *Li* na własności mechaniczne stopu przedstawia tablica 1. Zmiany strukturalne, zachodzące przy tym, są opisane szczegółowo niżej.

ziarnisty eutektyk o różnym stopniu zdrobnienia oraz dendryty *Al*; ale na tym tle są jeszcze dość rzadko rozsiane bardzo duże kryształy pierwotne *Si*, co pokazuje rycina 6. Próba Nr. 5 posiada strukturę drobno-eutek-

TABLICA 1.

L. p.	% <i>Li</i>		Temperatura		Czas od wprowadzenia do odlewni	R_r kg/mm ²	A %	Struktura
	wprowadzonego	zawartość w stopie według analizy	wprowadzania	odlewania				
1	0,045	—	800 ^o	690 ^o	5 min	15,1	2,0	niezmieniona
2	0,1	0,02	800 ^o	690 ^o	„	15,5	3,4	„ Rycina 4
3	0,2	0,04	800 ^o	690 ^o	„	16,2	3,1	„ Rycina 5
4	0,36	—	800 ^o	690 ^o	„	16,55	3,7	zmieniona Rycina 6
5	0,55	0,14	800 ^o	690 ^o	„	16,52	3,7	„ Ryciny 7, 8
6	0,67	0,20	800 ^o	690 ^o	„	12,4	1,4	„ Rycina 9
7	0,8	0,18	800 ^o	690 ^o	„	12,15	1,4	„ Rycina 10

Wpływ *Li* na własności mechaniczne siluminu przedstawiony jest na rysunkach: 2 według dodatku *Li* i 3 według zawartości *Li* w stopie na podstawie analizy chemicznej.



Rycina 3.

Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie (A) siluminu w zależności od analitycznie stwierdzonej zawartości *Li* w procentach.

Mikrostruktury stopów, badane na szlifach nietrawionych oraz trawionych 0,1% roztworem H_2F_2 , przedstawiają się następująco: próba Nr. 1 posiada strukturę normalną, niezmienioną; próba Nr. 2 wykazuje zwiększenie ilości iglastych małych kryształów pierwotnych *Si*, między którymi widoczne są zarysy dendrytów *Al* (rycina 4). Próba Nr. 3 wykazuje zdrobnienie iglastych i wielokątnych kryształów *Si* i zarysy dendrytów (rycina 5). W próbie Nr. 4 występuje drobno-

tyczną z wydzielonymi dendrytami *Al* (rycina 7). Jednak stopień zdrobnienia eutektyku nie jest na całej powierzchni jednakowy; na powierzchni szlifu występują miejsca, w któ-



Rycina 4.

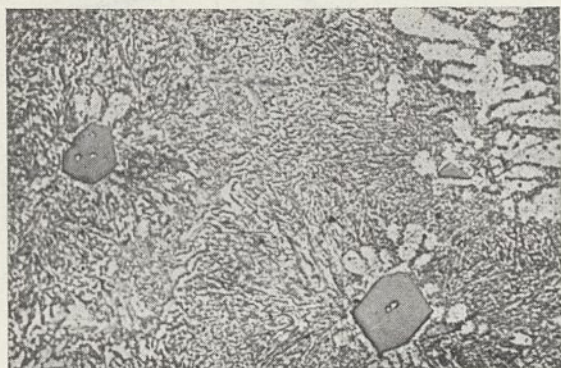
Mikrografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,1 *Li* ($\times 150$) nie trawiona.



Rycina 5.

Mikrografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,2% *Li* ($\times 150$) nie trawiona.

rych struktura jest nieco grubsza, miejsca te są widoczne nawet na złomie w postaci ciemnych plam (rycina 8). Próba Nr. 6 posiada strukturę niejednorodną: na tle drobnoziarnistego eutektyku i dendrytów *Al* rozsiane są plamy o strukturze iglastej, gdzie mię-



Rycina 6.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,36 *Li* ($\times 150$) trawiona 0,1% H_2F_2 .

dzy kryształami iglastymi można zauważyć drobne kryształki nowej fazy (rycina 9). W próbie Nr. 7 plamy o grubszej strukturze iglastej występują wyraźniej niż w stopie 6, oraz okrągłe kryształki nowej fazy, wyróżniające się żółtawą barwą od tła, występują nie tylko na tle grubszej struktury, ale również wśród drobnoziarnistego eutektyku (rycina 10).

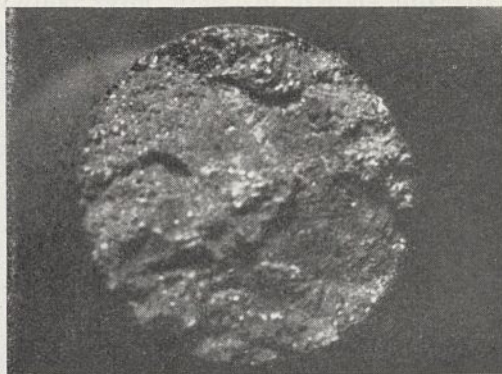


Rycina 7.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,55% *Li* podług analizy 0,14% ($\times 250$), trawiona 0,1% H_2F_2 .

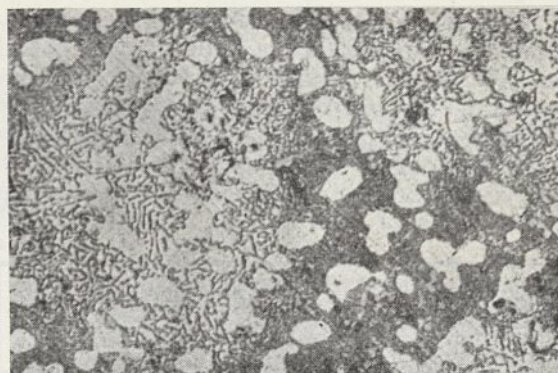
Należy również zwrócić uwagę na fakt, że ze wzrostem dodatku *Li* powierzchnia odlewu staje się ciemniejsza aż do całkowitego pokrycia powierzchni odlewu grubą warstwą ciemnoszarego nalotu tlenków, jak to zaważono w próbkach 6 i 7 przy dużej zawartości *Li*.

Rozpatrując mikrostrukturę stopów łącznie z ich własnościami mechanicznymi, stwierdzono daleko idącą zgodność wyników, mianowicie najlepsze własności mechaniczne mają próby 4 i 5, których mikrostruktura jest najbardziej zdrobniiona, a szczególnie próba



Rycina 8.

Złom rozerwanej próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,55 *Li* ($\times 5$)



Rycina 9.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,67% *Li* ($\times 150$), nie trawiona.



Rycina 10.

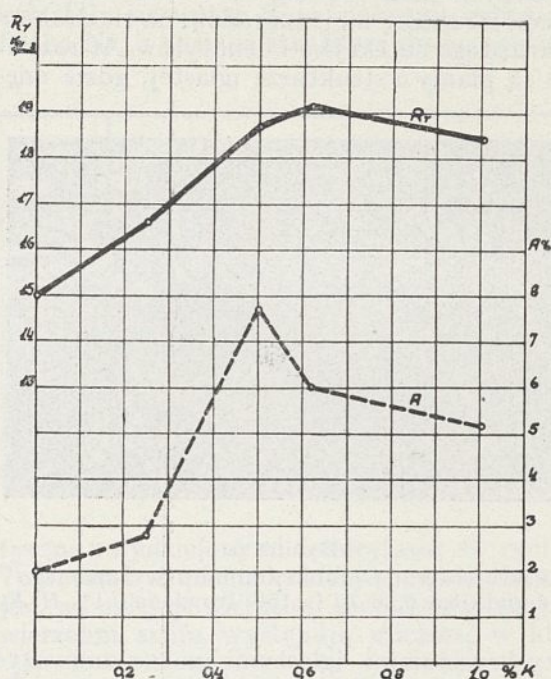
Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,8% *Li* ($\times 150$), nie trawiona.

Nr. 5. Zatem lit działa uszlachetniająco na silumin (do zawartości Li 0,14%). Porównanie mikrostruktury stopu 5 z odpowiednią strukturą siluminu uszlachetnionego za pomocą Na , przeprowadzone przy powiększeniu $\times 750$, nie wykazało różnic. Niemniej jednak stwierdzić należy, że działanie litu jest znacznie słabsze niż sodu, gdyż podwyższenie własności mechanicznych osiąga się w bardzo nieznacznym stopniu ($R_r = 16,5$ kg/mm^2 ; $A = 3,7\%$) a zdrobienie struktury za pomocą Li nie daje tak pewnych wyników jak za pomocą Na . Gwałtowne obniżenie własności mechanicznych siluminu na skutek większego dodatku Li ma najprawdopodobniej przyczynę w wystąpieniu i tworzeniu się nowej fazy krystalicznej, którą jest związek Li_3Si^{18} .)

3) Próby uszlachetniania za pomocą K . Próby uszlachetniania siluminu potasem wykonano w dwóch seriach: w jednej użyto siluminu, zawierającego 0,1% Fe , w drugiej siluminu technicznego o zawartości do 0,32% Fe . Wyniki prób są zestawione w tablicach 2 i 3.

Ponieważ potas, dodawany do kąpieli metalicznej, bardzo szybko się wypalał (t. t. $65,3^{\circ}$, t. w. 762°), koniecznym było obniżenie temperatury wprowadzania dodatku do 720°

i jak najszybsze następnie odlewanie stopu do formy.



Rycina 11.

Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie (A) siluminu w zależności od dodatku K w procentach.

¹⁸⁾ Assmann., Z. Metallkunde 18, 256 (1926).

TABLICA 2.

Wpływ K na własności siluminu o zawartości 0,1% Fe .

L. p.	% K dodanego	Temperatura		Czas od wprowadzenia do odlania	R_r kg/mm^2	A %	Struktura
		wprowadzania	odlewania				
1	0,25	720°	700°	natychniast	16,6	2,8	Częściowo zmieniona. Rycina 12.
2	0,5	720°	700°	„	18,7	7,7	Zmieniona. Rycina 13.
3	0,62	720°	700°	„	19,15	6,0	„ Rycina 14.
4	1,04	720°	700°	„	18,4	5,2	„

TABLICA 3.

Wpływ K na własności siluminu o zawartości 0,32% Fe

Lp.	% K		Temperatura		Czas od wprowadzenia do odlania	R_r kg/mm^2	A %	Struktura
	dodanego	zawartość według analizy	wprowadzania	odlewania				
5	0,3	0,01	720°	700°	natychniast	18,2	3,8	zmieniona, niejednorodna
6	0,4	—	720°	700°	„	17,9	3,3	„ „
7	0,54	0,01	720°	700°	„	19,1	4,7	zmieniona
8	0,61	0,02	720°	700°	„	19,05	4,6	„
9	0,63	0,01	720°	700°	„	18,35	3,2	zmieniona o różnym stopniu ziarnistości eutektycz.
10	0,64	0,01	720°	700°	„	18,4	3,55	„ „
11	0,7	—	720°	700°	„	18,5	3,45	„ „
12	0,8	0,01	720°	700°	„	19,87	5,45	[zmieniona (Rycina 15)
13	0,9	0,01	720°	700°	„	19,3	5,0	„

Wpływ dodatku K na własności mechaniczne siluminu, zawierającego 0,1% Fe , przedstawia rycina 11.

Mikrostruktury odpowiednich stopów są następujące:

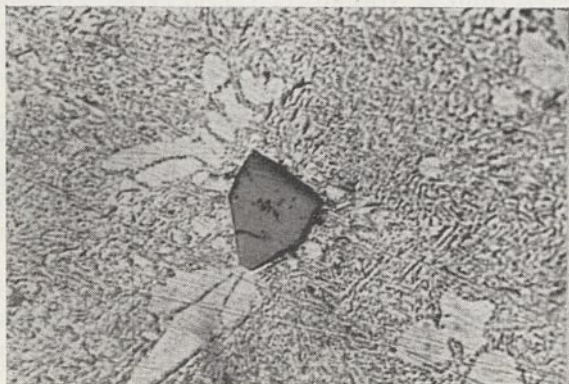
Próba Nr. 1 wykazuje strukturę częściowo zmienioną: obok drobnoziarnistego eutek-



Rycina 12.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,25% K ($\times 250$), nie trawiona.

tyku występują na tle dendrytycznych plam Al pojedyncze wielokątne i iglaste pierwotne kryształy Si (rycina 12). Próba Nr 2 posiada strukturę zmienioną, stopień zdrobnienia eutektyku jest nieco mniejszy niż w następnych próbach z wyższym dodatkiem K , oraz na powierzchni szlifu (około 40 mm^2) znajduje



Rycina 13.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,5% K ($\times 250$), nie trawiona.

się kilka dużych wielokątnych kryształów Si (rycina 13). Próba Nr. 3 posiada strukturę o drobnoziarnistym eutektyku z wydzielaniem dendrytów Al (rycina 14). Próba Nr. 4 posiada strukturę podobną do poprzedniej; oprócz tego zauważono na tle eutektyku pasma, w których ziarna eutektyku są nieco większe. Wyniki, otrzymane z badania

własności mechanicznych oraz z badania mikrostruktury, są zupełnie zgodne. Maksimum wytrzymałości i najdrobniejszą strukturę wykazała próba Nr. 3, do której dodano 0,62% K .

W drugiej serii prób z siluminem, zawierającym 0,3% Fe , nie uzyskano takich rezul-



Rycina 14.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 0,62% K ($\times 250$); nie trawiona.

tatów, któreby można przedstawić wykreslnie, niemniej zgodność mikrostruktury z wynikami prób wytrzymałości na rozciąganie i w tej serii została zachowana. Maksimum wartości na R_r i A wykazała próba Nr. 12, która również miała najsilniejsze zdrobnienie struktury (rycina 15). Dodatek K w tym stopie wy-



Rycina 15.

Mikrofotografia próbki siluminu zawierającego 0,32% Fe , wytopionego z dodatkiem 0,8% K ($\times 250$); trawiona 0,1% H_2F_2 .

nosił 0,8%, a zawartość K według analizy chemicznej 0,01%. Przedstawienie graficzne otrzymanych wyników (tablica 3) na podstawie analizy chemicznej nie było możliwe wskutek zbyt małej dokładności metod oznaczania ilościowego K w stopie (dokładność 0,02%). Z wyników analizy można wyciągnąć tylko jeden wniosek, że niezależnie od do-

datku tylko mała ilość *K* zostaje zatrzymana w stopie, reszta bardzo szybko się wypala. Ta ilość *K*, jak wykazuje analiza, 0,01% do 0,02% ma, wpływ na zdrobnienie struktury stopu. Działanie *K* w tej ilości jest wystarczające do zmiany struktury, lecz stopień zdrobnienia jej jest bardzo różny. Jak wykazało badanie mikrostruktur stopów 6, 7, 8, 9, 10, 11, nawet na jednym i tym samym szlifie obok całkowicie drobnoziarnistego eutektyku występują miejsca, gdzie struktura eutektyku jest grubsza i rzadsza. Przyczyną tej nierównomierności może być obecność większej niż w serii pierwszej ilości *Fe* lub też zbyt krótki okres czasu działania dodatku. To ostatnie przypuszczenie ma potwierdzenie w fakcie, że próby Nr. 12 i 13, traktowane dużym nadmiarem *K*, dały najwyższe wartości własności mechanicznych równoległe z zadowalającą drobnoziarnistością struktury.

Ogólnie stwierdzono, że potas działa uszlachetniająco na silumin tak jak *Na*. Ze względu jednak na niższe temperatury topnienia i wrzenia *K*, które powodują szybkie wypalanie się w czasie operacji uszlachetniania siluminu za pomocą *K*, należy stosować większą niż w przypadku *Na* dawkę dodatku: około 0,6% do 0,8%, oraz należy go wprowadzać w temperaturze około 720°; po dodaniu *K* należy niezwłocznie stop odlewać. Wielkość dozy *K* może być zmniejszona i czas wystawiania stopu przed odlaniem może być przedłużony przy zastosowaniu warstwy ochronnej stopionych soli.

4) Próby uszlachetniania za pomocą *Rb*. W tablicy 4 zestawiono wyniki prób ulepszania siluminu czystego, zawierającego *Fe* do 0,1% za pomocą *Rb* metalicznego i jego soli Rb_2CO_3 i *RbF*. W poszukiwaniach tych, a także i przy następnych próbach z *Cs* w celu stwierdzenia obecności tych metali w stopie, posługiwano się analizą spektrograficzną.

Rubid metaliczny, którego użyto do stopu Nr. 1, posiada t. t. 38° i t. w. 696°. Dodatek ten wprowadzono do kąpieli metalicznej w 680°. Próba ta nie dała pozytywnych rezultatów ani we własnościach mechanicznych

ani w strukturze siluminu, również analiza spektrograficzna dała wynik negatywny. Wobec wysokiej ceny *Rb* metalicznego dalszych prób z nim zaniechano. Ponieważ, według danych z literatury, dodatek Na_2CO_3 , wprowadzony do stopu w 1000°, działa uszlachetniająco na silumin, usiłowano wywołać ten sam efekt za pomocą Rb_2CO_3 i w następnych próbach Cs_2CO_3 . Jak się okazało, w wyniku badań wstępnych dla otrzymania uszlachetnienia za pomocą Na_2CO_3 w ilości około 2% konieczna jest temperatura około 900°; dla K_2CO_3 — około 950°; natomiast reakcja z Rb_2CO_3 wymaga już temperatury wyższej od 1000°, około 1050°; to samo odnosi się do Cs_2CO_3 . Tak wysoka temperatura reakcji powoduje, iż oswobodzony *Rb* względnie *Cs* bardzo szybko się wypala, to też stop Nr. 2 nie wykazał zmiany struktury, ani nie stwierdzono w nim obecności *Rb*. Względnie wysokie wartości R_r i A tego stopu są wynikiem przegrzania stopu oraz tego, że wskutek wady odlewu próbki wytrzymałościowe musiały być obciążone do średnicy 6 mm i długości 60 mm, a więc nie mogą być porównane z innymi wynikami.

Do następnych prób użyto *RbF*. Wprowadzenie tej soli do stopu w 780° w ilości 1,1% (stop 3) nie dało żadnych wyników. W próbie następnej (Nr. 4) obniżono temperaturę wprowadzania do 700° i zwiększono dawkę *RbF* do 2%. Otrzymano podwyższenie własności mechanicznych $R_r=16,7$ kg/mm²; $A=3,2\%$; analiza spektralna wykazała ślady linii *Rb*, a przy badaniu mikrostruktury spostrzeżono w środkowej części szlifowania miejsca, gdzie obok pierwotnej struktury występował drobnoziarnisty eutektyk, którego fragment pokazany jest na rycinie 16.

W próbie następnej Nr. 5 obniżono temperaturę wprowadzania dodatku do 660°, jednak w tej temperaturze reakcja uwolnienia *Rb* z jego soli nie zaszła i, jak to jest widoczne w tablicy 4, wyniki tej próby są negatywne.

Na podstawie wyżej opisanych prób, mimo, że nie osiągnięto z nich całkowitego efektu uszlachetnienia, można jednak wnioskować

TABLICA 4.

Lp.	Rodzaj dodatku i ilość w %	% Rb przeliczony	Wynik analizy spektr.	Temperatura		Czas wystawiania	R_r kg/mm ²	A %	Struktura
				wprowadzania	odlewania				
1	<i>Rb</i> _{met.} 0,1% . .	0,1	ujemny	680°	670°	1'	15,8	2,3	niezmieniona
2	Rb_2CO_3 2% . .	0,48	„	1050°	720°	7'	16,6	4,0	„
3	<i>RbF</i> 1,1% . .	0,8	„	780°	720°	3'	15,8	2,6	„
4	<i>RbF</i> 2% . .	1,63	ślady linii <i>Rb</i>	700°	690°	natychmiast	16,7	3,2	częściowa modyfikacja w środkowej części próbki (Ryc. 16)
5	<i>RbF</i> 2,3% . .	1,9	ujemny	660°	650°	„	15,4	1,7	niezmieniona

wać, że *Rb* posiada również zdolność uszlachetniania siluminu. Czynnikiem, utrudniającym działanie *Rb*, jest względnie niska temperatura wrzenia *Rb* i wielka szybkość jego wypalania się. Jeżeli chodzi o osiągnięcie efektu za pomocą *RbF*, jak to wynika z przytoczonych doświadczeń, temperatura wprowadzania dodatku nie może być niższa od 700°, gdyż inaczej reakcja redukcji soli przez stop nie zachodzi; natomiast doza *RbF*

mechaniczne, ale zmian w strukturze ani obecności *Cs* za pomocą analizy spektralnej nie stwierdzono. W próbie Nr. 4 obniżono temperaturę wprowadzania dodatku do 700° oraz zwiększono dozę soli, w wyniku czego otrzymano podwyższenie własności mechanicznych, oraz w środkowej części szlifu zauważono miejsca o drobnej eutektycznej strukturze obok pierwotnych kryształów *Si*, jak to jest widoczne na rycinie 17 przy po-



Rycina 16.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 2% *RbF* ($\times 250$); nie trawiona.



Rycina 17.

Mikrofotografia próbki siluminu wytopionego z dodatkiem 2% *CsF* ($\times 75$), nie trawiona.

powinna być wyższa, prawdopodobnie w granicach 3% do 5%, czego w doświadczeniach nie stosowano ze względu na koszt materiału.

5) Próby uszlachetniania za pomocą *Cs*. Wyniki prób z Cs_2CO_3 i *CsF* przedstawia tablica 5.

większeniu 75-krotnym. W próbie nr. 5 obniżono temperaturę wprowadzania do 680° i w tej temperaturze reakcja rozkładu soli zaszła, a własności mechaniczne jak również i struktura stopu były podobne jak w próbie Nr. 4. W obu ostatnich przypadkach stwierdzono

TABLICA 5.

L. p.	Rodzaj dodatku i ilość w %		% <i>Cs</i> przeliczony	Wynik analizy spektr.	Temperatura		Czas wystawiania	R_r kg/mm ²	A %	Struktura
					wprowadzania	odlewanania				
1	Cs_2CO_3	1,1%	0,89	ujemny	1100°	750°	7'	15,7	3,0	niezmieniona
2	Cs_2CO_3	2,2%	1,8	ślady linii <i>Cs</i>	1100°	750°	7'	15,9	2,7	„
3	<i>CsF</i>	1%	0,87	ujemny	800°	700°	2'	16,2	3,7	„
4	<i>CsF</i>	2%	1,74	ślady linii <i>Cs</i>	700°	690°	natychmiast	16,2	2,8	częściowa modyfikacja w środkowej części szlifu (Rycina 17)
5	<i>CsF</i>	2,4%	2,12	ślady linii <i>Cs</i>	680°	670°	„	16,3	2,6	„

Do badania działania *Cs*, nie stosowano go w postaci metalicznej z powodu jego zapalności na powietrzu. Początkowo usiłowano traktować stop Cs_2CO_3 podobnie jak w próbach z *Rb*, lecz z powodu zbyt wysokiej temperatury reakcji rozkładu soli wyniki prób Nr. 1 i 2 nie dały rezultatów. Następnie poszukiwania przeprowadzono przy pomocy *CsF*. W próbie Nr. 3 wprowadzono około 1% *CsF* w temperaturze 800° do stygnącej kąpieli. Odlew wykazał dość dobre własności

za pomocą analizy spektralnej ślady linii *Cs*. Wynika z tego, że ilość *Cs* w stopie jest zbyt mała, by mogła wywrzeć decydujący wpływ na zmianę struktury, jednak tak samo jak w przypadku *Rb* należy sądzić, że *Cs* posiada zdolność uszlachetniania siluminu. Poza tym *CsF* reaguje z ciekłym siluminem już w 680° i łatwiej niż *RbF*, należy więc spodziewać się, że przy większym dodatku *CsF* można by otrzymać efekt całkowitego uszlachetnienia.

Wnioski:

- 1) Zdolność uszlachetniania siluminu posiadają wszystkie pierwiastki, należące do grupy potasowców, jednak zależna jest ona od własności fizycznych i chemicznych danego pierwiastka. Dużą rolę odgrywają: temperatura wrzenia, szybkość wypalania się w wysokich temperaturach i zdolność tworzenia związków chemicznych ze składnikami siluminu t.j. *Al* i *Si*.
- 2) Najsilniejsze po *Na* działanie uszlachetniające na silumin wywiera *K*, przy czym w opisanych warunkach doświadczenia dodatek *K* powinien leżeć w granicach 0,6% do 0,8%, temperatura wprowadzania dodatku 720°. W całkowicie uszlachetnionym stopie zawartość *K* leży w granicach 0,01% do 0,02%.
- 3) Częściowo działanie uszlachetniające *Rb* i *Cs*, stwierdzone w doświadczeniu, można uogólnić z następującej dyskusji wyników i warunków doświadczeń:
 - a) próbki, posiadające częściowo zdrobioną strukturę, wykazały według analizy spektralnej ślady linii odpowiednich pierwiastków,
 - b) im niższa temperatura wprowadzania (warunkiem koniecznym przy próbach z fluorkami tych metali jest wywołanie reakcji rozkładu soli przez stop) tym większy obszar szlifu zajmuje część o zmienionej strukturze.
 Wynika stąd, że otrzymane zdrobienie struktury jest związane z obecnością w stopie pewnych, bardzo małych ilości *Rb* i *Cs*. Zatrzymanie w stopie większych ilości tych pierwiastków powinno dać w efekcie całkowite uszlachetnienie, czego nie zdołano w doświadczeniach przeprowadzić wskutek szybkiego wypalania się dodatku.
- 4) *Li* w swym działaniu na silumin wyróżnia się z pośród potasowców. Całkowitą zmianę struktury osiągnięto przy zawartości *Li* w stopie = 0,14%. Przy tej zawartości *Li* własności mechaniczne siluminu wzrastają, osiągając maksimum, ale podwyższenie wytrzymałości i wydłużenia ($R_r =$

= 16,5 kg/mm², $A = 3,7\%$) w porównaniu do efektu działania *Na* lub *K* jest nieznaczne. Dalsze zwiększenie zawartości *Li* wywołuje gwałtowny spadek własności mechanicznych poniżej odpowiednich wartości siluminu nie uszlachetnionego oraz zmiany w strukturze takie, jak występowanie plam o grubszej ziarnistości eutektyku i zjawienie się nowej fazy krystalicznej prawdopodobnie związku Li_3Si . W tworzeniu się związku *Li* z *Si* należy upatrywać przyczynę zmian własności mechanicznych i struktury stopu. Zupełnie podobne cechy zaobserwowano z siluminem z różną zawartością $Ca^{19)}$, gdzie przyczyną zmian strukturalnych i obniżenia własności mechanicznych było powstawanie związku *Si* z *Ca*.

Résumé.

1. On a exécuté des essais ayant pour sujet l'affinage de l'alpax contenant 13% *Si*, 0,1% *Fe*, *Ca* traces, le reste *Al*, en ajoutant des doses minimales des métaux *Li*, *K* et des fluorures: *RbF*, *CsF*. L'étude des alliages affinés a été réalisée au moyen d'analyses métalographiques et d'essais mécaniques sur des échantillons coulés en sable.

2. On a pu constater que tous les métaux alcalins influent sur la structure et les propriétés mécaniques de l'alpax, mais leur action dépend de leurs propriétés physiques et chimiques, tels que les températures de fusion, d'ébullition et la capacité de formation des composés définis avec les constituant de l'alpax.

3. On a obtenu les résultats suivants: Le potassium agit d'une façon semblable au sodium. Les résultats des essais mécaniques: la charge de rupture R_r et l'allongement A par rapport à la quantité ajoutée du *K*, sont représentés sur la figure 11 tandis que la structure micrographique est reproduite sur les fotos 12, 13, 14, 15. L'effet total de l'affinage a été obtenu en ajoutant 0,6% *K* (d'après l'analyse le montant est 0,01%). Le lithium agit d'une autre façon que le sodium et le potassium. Les résultats des essais mécaniques, la charge de rupture R_r et l'allongement A par rapport à la quantité ajoutée du *Li* (figure 2), et à sa teneur dans l'échantillon d'après l'analyse chimique (figure 3) et les structures des alliages (fotos: 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) montrent que l'action du lithium sur l'alpax est semblable à celle du calcium¹⁹⁾. Le maximum de la modification, on a obtenu en ajoutant 0,55% *Li* correspondant le contenu 0,14% *Li* d'après l'analyse. Le rubidium et le césium ajoutés en quantité de 2% fluorures dans une température 700° ont donné des effets partiels (foto 16, *RbF* et foto 17 *CsF*), mais il faut supposer, que l'augmentation des quantités, des fluorures de *Rb* ou *Cs* donnera une modification complète.

¹⁹⁾ J. Czochralski i J. Kaczyński, Wiad. Inst. Met., 3, 173, (1936).

Wpływ szybkości rozciągania w wysokich temperaturach na własności wytrzymałościowe miedzi, mosiądzu, aluminium i duraluminium. I.

Influence de la vitesse de traction aux températures élevées sur la résistance des matériaux de construction. I.

G. WELTER i L. OKNOWSKI

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Metalurgiczny

Komunikat 80

Nadeszło 19 stycznia 1937

Wstęp.

Omawiane tu wyniki są częścią pracy, którą jako całość ma objąć zarówno badania nad metalami o technicznym zastosowaniu, jak i badania o charakterze raczej teoretycznym nad metalami niskotopliwymi, jak np. cyna, ołów itd.

W niniejszej części pracy zawarte są rezultaty badań wpływu szybkości rozciągania w wysokich temperaturach na własności wytrzymałościowe (R_r , A i C)¹⁾ niektórych metali technicznych, mianowicie miedzi, aluminium, mosiądzu oraz duraluminium. W pierwszej części pracy podano wyniki dla miedzi i mosiądzu.

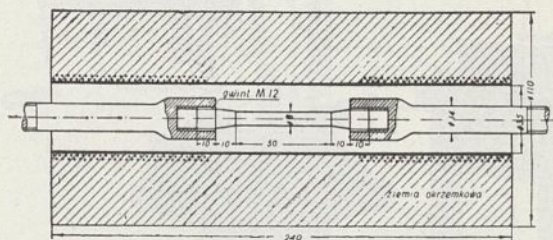
Dotychczasowe badania.

O ile można napotkać w literaturze pewne prace nad wpływem szybkości rozciągania w temperaturze pokojowej²⁾, o tyle są one nieliczne, jeśli chodzi o próby w wysokich temperaturach. Nierzadko wprawdzie autorzy wspominają o zależności wyników prób na rozciąganie w wysokich temperaturach od szybkości przeprowadzenia próby, jednak ilość wyczerpujących i systematycznych prac na ten temat jest nieznaczna. Można tu wymienić prace Sykesa³⁾ i Slomana⁴⁾ nad niklem, Stribecka⁵⁾ nad miedzią i jej stopami (przy specjalnej metodzie obciążania), Browna⁶⁾ nad stopami Cu , Al i Ni , Perchorowicza⁷⁾ nad duraluminium (w 350°).

Metoda badań.

Aby móc utrzymać równomierną temperaturę na całej długości próbki, badania pro-

wadzono na próbkach o długości pomiarowej równej pięciokrotnej średnicy, zaś pionowy piecyk elektryczny wykonano prawie trzykrotnie dłuższy (rycina 1) od całej próbki, umocowanej przy pomocy uchwytów z przedłużaczami, również ogrzewanymi w piecyku. Wstępne badania pozwoliły stwierdzić, że wahania temperatury na długości pomiarowej nie przekraczają $\pm 2^\circ$ do 3° .



Rycina 1.

Próby wykonano na maszynie hydraulicznej Amslera (4 t) z napędem ręcznym (korba), posiadającej dwa tłoki dla maksymalnego obciążenia 4000 i 400 kg (rycina 2); specjalnie zastosowana śruba trójzwojowa na tłoczysku pozwalała podwyższyć trzykrotnie maksymalną szybkość rozciągania, którą można było uprzednio osiągnąć przez obrót ręczną korba⁸⁾.

Materiał na próbki wyżarzano w ciągu 3 godz w temperaturze wyższej od maksymalnej temperatury badań nad danym materiałem dla uniknięcia wyżarzania się próbek w czasie właściwego doświadczenia.

Wyniki pomiarów.

Miedź. Badania przeprowadzono na próbkach z miedzi (99,9% Cu) o średnicy 8 mm, z wyjątkiem serii pomiarów w 520°, gdzie zastosowano próbki o średnicy 7 mm, aby przejść na maksymalne obciążenie ma-

⁸⁾ Próby, wykonane w ten sposób, oznaczone są gwiazdką* w tablicach.

Wskutek małej masy siłomierza (hydrauliczno-mechaniczny, sprężony) mamy tu dostateczną dokładność wskazań maszyny i diagramu nawet przy dużych szybkościach rozciągania (wyeliminowany wpływ mas siłomierza).

¹⁾ R_r = wytrzymałość na rozciąganie; A = wydłużenie; C = przewężenie.

²⁾ G. Welter i L. Oknowski, Wiadomości Inst. Met. 2, 16, (1935) — podano literaturę.

³⁾ W. P. Sykes, Trans. Am. Inst. Met. Eng. 64, 780/815, (1921).

⁴⁾ patrz: W. Guertler, Metallographie, tom II, zeszyt 2, str. 178. Berlin (1935).

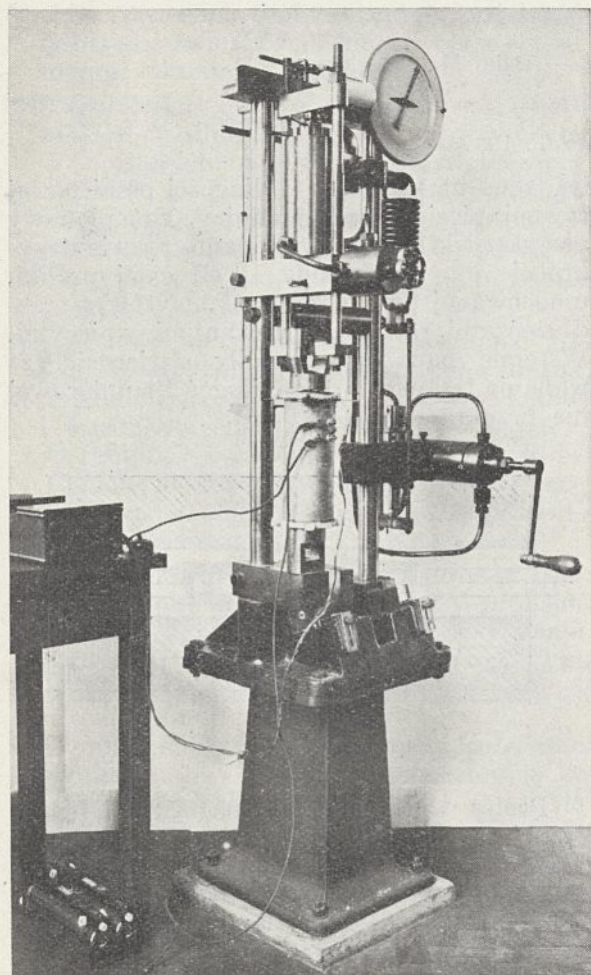
⁵⁾ R. Stribeck, Z. Ver. deut. Ing. 47, 559, (1903).

⁶⁾ J. S. Brown, J. Inst. Metals, 34, 21, (1925).

⁷⁾ E. Perchorowicz, Przegląd Mechan. Nr. 22, 761, (1935).

szyny 400 kg, celem podwyższenia dokładności wskazań maszyny (próby w temperaturach niższych wykonywano przy nastawieniu maszyny na maksymalne obciążenie 4000 kg).

Wpływ szybkości rozciągania, jak widać z tablic 1—4 i wykresów (rycyna 3, 4, 5), jest



Rycina 2.

w temperaturze pokojowej nieznaczny, natomiast w temperaturach wyższych (300°, 520°) sięga on nawet kilkuset procent dla wydłużenia A , przewężenia C i pracy rozciągania.

W tablicach u dołu podane są stosunki czasu trwania prób granicznych i procentowej szybkości rozciągania na minutę, obok zaś przyrost własności wytrzymałościowych (R_r , $A_5\%$ i $C\%$) i pracy próbek, najszybciej rozciąganych w stosunku do próbek rozciąganych z najmniejszą szybkością. Ostatnia pionowa kolumna w tablicach przedstawia pracę rozciągania, wyrażoną w cm^2 ⁹⁾, a obli-

⁹⁾ 1 cm^2 powierzchni wykresu odpowiada pracy 2000 $kgcm$ przy nastawieniu siłomierza na 4000 kg, względnie 200 $kgcm$ przy nastawieniu na 400 kg.

TABLICA 1

Materiał: m i e d ź

wyżarzona w 600°, 3 godz.; nastawienie siłomierza 4000 kg

Temperatura 20°						
Nr. p.	Czas próby	Szybkość rozciągania ¹⁰⁾ %/min	R_r kg/mm ²	A_5 %	C %	Praca ¹¹⁾ cm ²
1*	15"	235	23,1	58,8	90	14,0
2*	16"	225	22,9	60,0	90	14,2
3*	26"	138	22,8	60,0	90	14,2
4	35"	93,3	22,8	54,5	91	11,1
5	39"	88,5	23,6	57,5	91	13,2
6	1' 20"	45,9	22,4	61,2	91	—
7	3' —	18,7	22,2	56,2	91	—
8	9' 12"	6,1	21,8	56,2	91	7,6
9	13' 37"	4,1	21,2	56,2	89	7,0
10	19' 25"	3,0	21,2	59,5	91	5,1
11	28' 40"	1,9	20,9	56,2	91	5,6
12	39' 55"	1,5	21,2	59,5	91	7,5
13	52' —	0,99	21,1	51,7	90	6,0
14	2h 2'	0,482	20,8	58,7	90	5,9
Stosunki między granicznymi próbami			Maksymalny przyrost w stosunku do prób rozciąganych z najmniejszą szybkością			
1: 488		488:1	+11%	—	—	130%

TABLICA 2

Materiał: m i e d ź

wyżarzona w 600°, 3 godz.; nastawienie siłomierza 4000 kg

Temperatura 200°						
Nr. p.	Czas próby	Szybkość rozciągania ¹⁰⁾ %/min	R_r kg/mm ²	A_5 %	C %	Praca cm ²
1*	14"	260	17,5	57,5	85,0	10,6
2*	15"	254	17,3	63,5	85,5	11,2
3	42"	82,8	17,3	58	83	10,6
4	45"	87,4	17,3	65,5	87,5	10,8
5	47"	73,5	16,9	57,5	84,8	10,2
6	1' 43"	36,4	16,8	62,5	82	10,8
7	1' 53"	30,7	16,5	58	83,3	7,9
8	3'	18,2	16,5	54,7	80,6	9,8
9	4' 40"	12,2	16,7	56,2	80,9	10,0
10	9' 40"	6,1	16,4	58,7	76,5	8,2
11	16' 50"	3,15	16,2	53	77	5,0
12	28' 45"	2,04	16,1	58,7	75	8,3
13	53'	1,05	16,1	56	73,6	5,9
14	1h 44'	0,486	15,9	50,5	68,4	5,0
Stosunek między granicznymi próbami			Maksymalny przyrost w stosunku do prób rozciąganych z najmniejszą szybkością			
1: 447		534:1	+10%	+20%	+25%	~120%

¹⁰⁾ Szybkość rozciągania w mm/min otrzymać można przez pomnożenie liczb w tej kolumnie przez współczynnik 0,4 (długość pomiarowa wynosiła 40 mm); zastosowanie współczynnika 1/150 pozwoli wyrazić szybkość rozciągania w mm/sek , jak to jest powszechnie przyjęte.

¹¹⁾ patrz odnośnik 9,

TABLICA 3

Materiał: m i e d ź

wyżarzona w 600°, 3 godz.; nastawienie siłomierza 4000 kg^e

Temperatura 300°						
Nr. p.	Czas próby	Szybki. rozcz. %/min	R _r kg/mm ²	A ₅ %	C %	Praca cm ²
1*	13,5"	250	14,9	56,3	75,4	9,3
2*	15"	235	14,5	58,8	75,6	9,3
3	35,4"	88,5	14,5	51,5	65,6	8,1
4	36"	87,8	14,5	52,7	64,0	8,3
5	1' 37"	30,4	13,9	48,7	54,7	7,0
6	3' 13"	14,7	13,6	47,2	52,6	—
7	5' 10"	8,6	13,5	44,5	40,7	3,4
8	8' 40"	3,8	12,2	33,2	37,1	2,1
9	11' 15"	3,3	12,8	37,5	39,8	4,6
10	17' 10"	1,9	12,7	33,2	31,8	4,6
11	30' 40"	0,94	10,8	25,5	23,7	1,9
12	52'	0,37	10,6	19,5	23,3	0,7
13	58'	0,39	10,9	22,5	23,8	2,8
14	1h 51'	0,168	10,1	18,7	22,5	1,0
Stosunki między granicznymi próbami		Maksymalny przyrost w stosunku do prób rozciąganych z najmniejszą szybkością				
1: 494		1490:1	+48%	+200%	+236%	830%

TABLICA 4

Materiał: m i e d ź

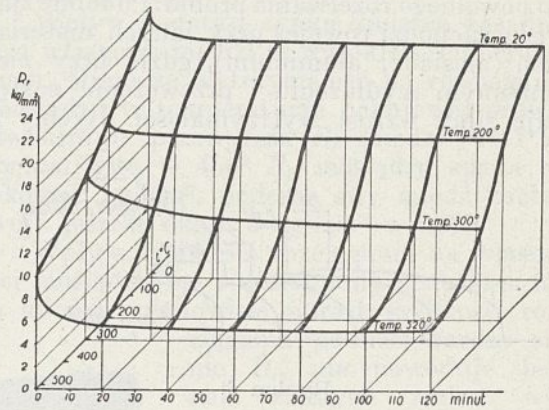
wyżarzona w 600°, 3 godz.; nastawienie siłomierza 400 kg

Temperatura 250°						
Nr. p.	Czas próby	Szybki. rozcz. %/min.	R _r kg/mm ²	A ₅ %	C %	Praca cm ²
1*	3"	1276	10,30	63,8	90,3	54,1
2*	3"	1110	10,40	55,5	89,5	50,4
3*	3"	1210	10,30	60,5	86,8	54,1
4	8"	483	9,55	64,5	88,6	51,5
5	22"	194	9,04	71,2	84,6	50,0
6	57"	80	8,17	76,2	88,8	46,8
7	3' 34"	21	7,03	73,2	80,8	34,4
8	5' 37"	13	6,85	72,5	68,5	36,1
9	8' 12"	5,6	6,30	45,2	59,4	24,4
10	11' 48"	3,2	6,14	37,5	53,5	17,2
11	19'	1,87	6,02	35,5	43,5	17,5
12	58'	0,603	5,74	35,0	38,0	16,1
13	50'	0,537	5,37	26,8	33,0	11,3
Stosunki między granicznymi próbami		Maksymalny przyrost w stosunku do prób rozciąganych z najmniejszą szybkością				
1: 1000		2380:1	+92%	+138%	+174%	380%

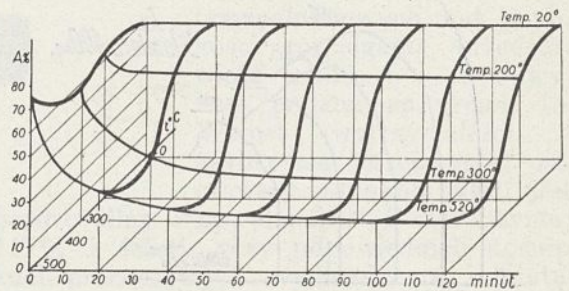
czoną planimetrycznie¹¹⁾ z wykresu, zarejestrowanego przez maszynę.

¹¹⁾ patrz odnośnik 9.

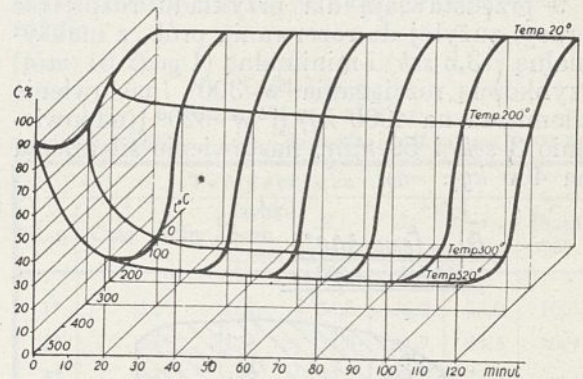
Znamiennie jest, że w miarę wzrostu szybkości rozciągania wzrastają systematycznie



Rycina 3.



Rycina 4.



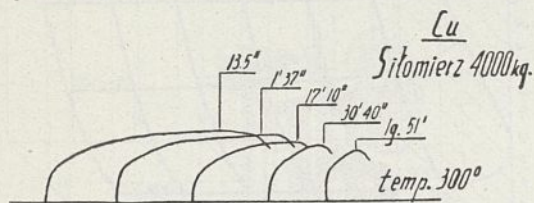
Rycina 5.

wszystkie charakterystyki wytrzymałościowe jednocześnie, dając np. w 300° wzrost R_r o 48%, A o 200% i C o 236%, a w 520° wzrost R_r o 92%, A o 138% i C o 174%. Fakt ten nie podlega przyjętej na ogół zasadzie wzrostu wytrzymałości kosztem własności plastycznych materiału; podobne stosunki występują też przy żelazie „armco”, rozciąganych w normalnej temperaturze¹²⁾ i przy pewnych gatunkach stali.

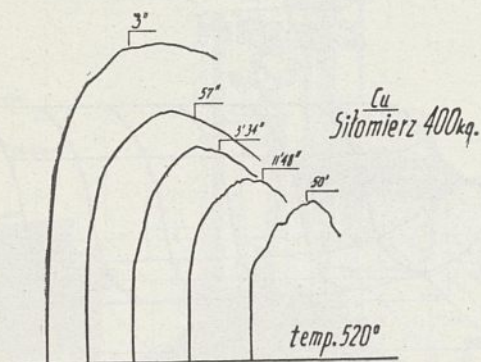
Ciekawy jest fakt, zaobserwowany z wykresów, zarejestrowanych przez maszynę (ry-

¹²⁾ G. Welter i L Oknowski l. c., str. 20—23.

ciny 6 i 7), że praca próbki rozciąganej szybko przewyższa kilkakrotnie pracę, potrzebną do powolnego rozerwania próbki. Podobne zjawisko zachodzi również przy innych materiałach (mosiądz, aluminium), gdzie przy niezmiennym wydłużeniu i przewężeniu następuje silny wzrost wytrzymałości. Ryciny 8

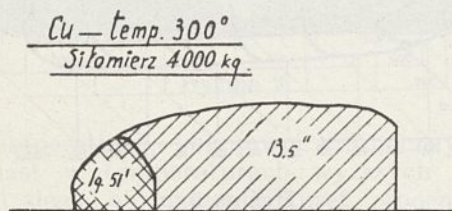


Rycina 6.



Rycina 7.

i 9 przedstawiają dla przykładu rozpiętość pracy, zużytej do rozerwania prób, z maksymalną (13,5 sek) i minimalną (1 godz 51 min) szybkością rozciągania w 300° (nastawienie siłomierza na 4000 kg) i w 520° (odpowiednio 3 sek i 50 min; nastawienie siłomierza na 400 kg).

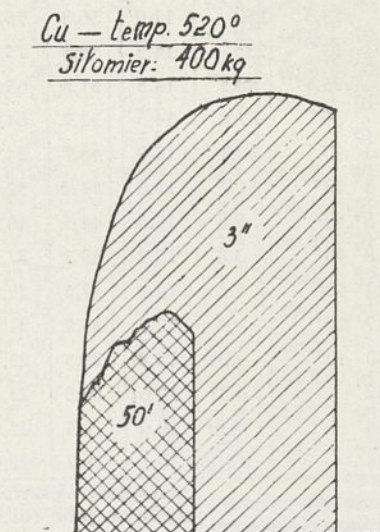


Rycina 8.

Charakter złomów próbek rozciąganych z różnymi szybkościami jest zupełnie odmienny. Próbki szybko rozciągane, np. w 520° (rycina 10), dają złom w kształcie lejka o dużym przewężeniu, 90%, podczas gdy wolno rozciągane (rycina 11) mają złom płaski przy znacznie mniejszym przewężeniu, 33% (tablica 4). To samo zjawisko zauważył Striebeck⁵⁾, przy długotrwałym rozciąganiu z przystankami.

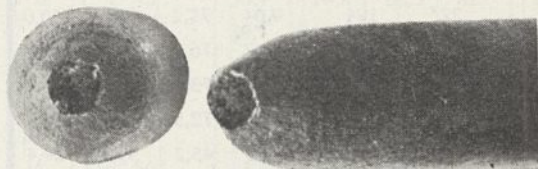
Analizując wykres przestrzenny R_r (rycina 3) widać, że krzywe przekrojów dla da-

nego czasu trwania próby zatracają charakterystyczne przebiegi (w 200°, więc w pobliżu temperatury początku rekrytalizacji) przy przejściu od prób długotrwałych do prób bardzo szybko rozciąganych. Jest to prawdopodobnie w związku z faktem, że w próbach krótkotrwałych efekty rekrytalizacji

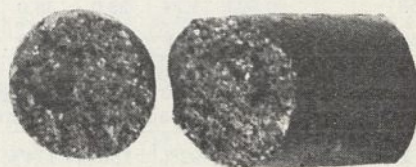


Rycina 9.

zacji zachodzą w nieznacznym tylko stopniu, w odróżnieniu od prób powoli rozciąganych, istnieją bowiem dwie przyczyny, wywołujące zależność własności wytrzymałościowych od szybkości rozciągania w wysokich temperaturach. Jedną z nich to zależność tarcia na płaszczyznach poślizgu, związana według Ludwika¹³⁾ pewnymi prawami z szybkością rozciągania (podobnie do ruchu cieczy). Drugą przyczyną są zjawiska rekrytalizacji¹⁴⁾, które w każdym poszczególnym stadium rozciągania długotrwałego działają na próbkę,



Rycina 10.



Rycina 11.

¹³⁾ P. Ludwik, Physik. Z., 10, 411, (1909).

¹⁴⁾ W związku z tem przeprowadzone będą specjalne badania nad szybkością rekrytalizacji.

stale zmieniającą stopień swego odkształcenia i wyżarzenia. W próbie długotrwałej nakładane obciążenie działa więc na materiał jakby strukturalnie odmienny od materiału w próbie szybko rozciąganej. Wyniki badań Oberhoffera¹⁵⁾ i Ludwika¹⁶⁾ nad zależnością wytrzymałości na rozciąganie od wielkości ziarna i temperatury, potwierdzają te rozumowania; wzrost wielkości ziaren względnie temperatury u miedzi wywołuje bowiem spadek wszystkich własności wytrzymałościowych. Poza tym minimum plastyczności (*A* i *C*) występujące w około 500°, potwierdza istnienie zakresu kruchości u miedzi.

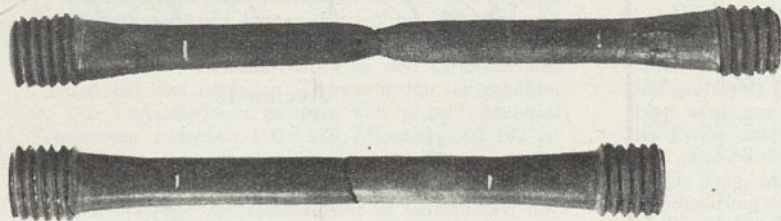
prowadzono w 20°, 200° i 300° (nastawienie siłomierza 4000 kg) i w 450° (nastawienie siłomierza 400 kg).

Wpływ dodatku cynku zmienia zasadniczo własności miedzi w wysokich temperaturach. Mimo że wytrzymałość na rozciąganie mosiądzu w temperaturze pokojowej prawie dwukrotnie przewyższa *R_r* miedzi (44 i 24 kg/mm²), to w 450° *R_r* mosiądzu spada do około 2 kg/mm², podczas gdy miedź zachowuje jeszcze około 6 kg/mm² w 520°.

Wpływ szybkości rozciągania na własności mosiądzu ma również inny charakter niż u miedzi; mianowicie wzrost szybkości rozciągania podnosi bardzo silnie *R_r*, nie powoduje jednak żadnych zmian wydłużenia i przewężenia, i to nawet w 450°.

Zależność własności wytrzymałościowych od szybkości rozciągania przedstawiają tablice 5 — 8 i wykres, podane na rycinie 13. Wzrost wytrzymałości z szybkością rozciągania, zaczawszy od około 300°, jest bardzo silny i np. dla 300° i 450° wynosi 117% i 485%, przy odpowiednich stosunkach procentowych wydłużeń na minutę: 733 : 1 i 1220 : 1.

Złomy próbek rozciąganych z różnymi szybkościami nie wykazują specjalnych różnic.



Rycina 12.

Rycina 12 przedstawia wygląd próbek miedzi rozciąganych w 300°. Uderzające są różnice w wydłużeniu i przewężeniu próbek rozciąganych z różnymi szybkościami.

Mosiądz. Materiał wyjściowy (*Ms* 60) wyżarzano w 600° w ciągu 3 godz, poczem wykonano próbki według ryciny 1. Badania

TABLICA 5
Materiał: mosiądz

wyżarzony w 600°, 3 godz; nastawienie siłomierza 4000 kg.

Temperatura 20°						
Nr. p.	Czas próby	Szybkość rozciągania %/min	<i>R_r</i> kg/mm ²	<i>A₅</i> %	<i>C</i> %	Praca cm ²
1*	12"	156	43,1	31,2	32,8	16,0
2	30"	55	42,2	27,5	29,0	15,5
3	31"	58	42,3	30,0	32,4	15,7
4	1' 29"	19,2	42,1	28,7	30,1	14,6
5	3' 30"	9,1	39,5	32	33,1	7,0
6	6' 14"	4,7	41,8	29,5	31,7	15,4
7	12' 56"	1,9	40,7	25,0	30,4	11,5
8	25' 36"	0,98	40,8	25,0	33,0	11,0
9	31'	1,0	39,3	31,2	29,6	15,2
10	42' 8"	0,59	41,1	25	30,9	13,0
11	1h 26'	0,291	41,2	25,0	28,9	9,5
Stosunki między granicznymi próbkami		Maksymalny przyrost w stosunku do prób rozciąganych z najmniejszą szybkością				
1 : 430		536:1	+5%	—	—	70%

TABLICA 6

Materiał: mosiądz

wyżarzony w 600°, 3 godz; nastawienie siłomierza 4000 kg.

Temperatura 200°						
Nr. p.	Czas próby	Szybkość rozciągania %/min	<i>R_r</i> kg/mm ²	<i>A₅</i> %	<i>C</i> %	Praca cm ²
1*	12"	161	34,6	36,2	33,0	16,0
2*	13"	174	34,5	37,7	33,3	16,9
3*	13"	159	33,6	34,5	33,5	—
4	37"	55	34,1	40,0	34,2	17,0
5	39"	67	34,4	43,7	41,8	16,0
6	1' 45"	25,7	33,5	45,0	37,9	16,2
7	2' 26"	16,2	33,0	39,2	39,4	17,2
8	2' 49"	15,3	32,6	42,5	39,0	18,3
9	4' 28"	9,4	32,4	42,0	39,9	18,0
10	9' 9"	4,6	32,4	41,8	37,8	18,2
11	19'	2,3	32,3	44,5	40,0	18,0
12	58'	0,77	32,2	44,7	44,6	17,2
13	2h 4'	0,355	30,9	44,0	37,2	17,5
Stosunki między granicznymi próbkami		Maksymalny przyrost w stosunku do prób rozciąganych z najmniejszą szybkością				
1 : 620		450:1	+12%	—	—	—

¹⁵⁾ P. Oberhoffer P., Metall u. Erz, 15, 47, (1918).

¹⁶⁾ P. Ludwik, Z. Ver. deut. Ing., 59, 657, (1915).

TABLICA 7

Materiał: m o s i ą d z

wyżarzony w 600°, 3 godz.; nastawienie siłomierza 4000 kg.

Temperatura 300°						
Nr. p.	Czas próby	Szybkość rozciągania %/min	R _r kg/mm ²	A ₅ %	C %	Praca cm ²
1*	10"	157	23,4	26,2	24,7	8,3
2*	11"	168	22,9	30,8	26,0	—
3	24"	79	22,6	29,5	28,9	8,6
4	24,6"	70	23,0	28,7	28,0	8,5
5	1' 16"	21,6	20,2	27,2	28,5	6,4
6	2' 20"	11,8	17,6	27,5	28,4	5,3
7*	2' 48"	12,8	19,4	36,2	30,0	—
8	4' 3"	6,6	18,1	26,5	28,3	—
9	7' 45"	3,6	17,4	27,5	26,4	5,4
10	14' 5"	1,8	15,1	25,5	26,8	4,6
11	16' 5"	1,8	15,8	29,0	24,7	3,2
12	31' 23"	1,0	14,3	31,7	25,0	4,2
13	54' 40"	0,48	12,6	26,5	23,3	2,7
14	1h 38'	0,214	10,8	21,0	21,7	2,0
Stosunki między granicznymi próbkami		Maksymalny przyrost w stosunku do prób rozciąganych z najmniejszą szybkością				
1 : 588		733:1	+117%	—	—	350%

TABLICA 8

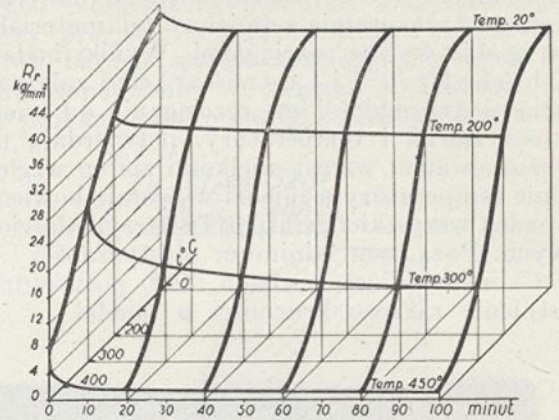
Materiał: m o s i ą d z

wyżarzony w 600°, 3godz.; nastawienie siłomierza 400 kg.

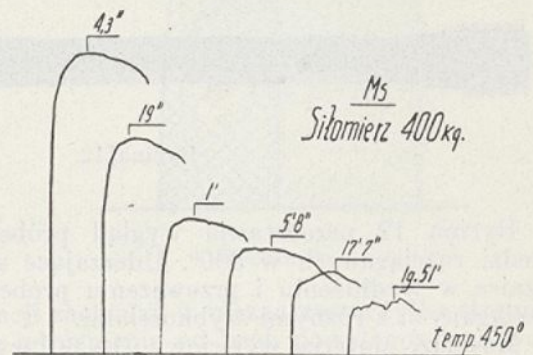
Temperatura 450°						
Nr. p.	Czas próby	Szybkość rozciągania %/min	R _r kg/mm ²	A ₅ %	C%	Praca cm ²
1*	2,5"	600	7,31	25	20,6	—
2	4,3"	397	6,73	28,5	20,5	22,2
3	4,3"	393	6,63	28,2	21,3	23,5
4	13"	108	5,08	23,5	22,6	14,6
5	19"	78,8	4,82	25,0	24,7	14,0
6	48"	27,2	4,03	21,8	18,5	8,2
7	1'	29,0	3,14	29,0	26,0	10,0
8	2' 25"	9,5	2,92	22,8	19,7	7,0
9	5' 8"	7,1	2,45	36,2	26,6	9,0
10	10' 45"	2,2	2,20	23,8	18,8	5,0
11	17, 7"	2,1	1,91	35,8	24,7	7,0
12	32' 12"	0,83	1,61	26,8	24,7	4,0
13	1h 5'	0,49	1,25	31,8	22,7	3,0
Stosunki między granicznymi próbkami		Maksymalny przyrost w stosunku do prób rozciąganych z najmniejszą szybkością				
1 : 1560		1220:1	+485%	—	—	670%

Rycina 14 przedstawia charakter wykresów obciążenie—wydłużenie, zarejestrowa-

nych przez maszynę przy różnych szybkościach rozciągania w 450°.



Rycina 13.



Rycina 14.

TREŚĆ

Zbadano wpływ szybkości rozciągania w wysokich temperaturach na własności wytrzymałościowe (R_r, A i C) miedzi, mosiądzu, aluminium i duraluminium. W pierwszej części pracy podano wyniki badań dla miedzi i mosiądzu. Próby wykonano w następujących zakresach temperatur: dla miedzi od 20° do 520°, dla mosiądzu od 20° do 450°. W przypadku miedzi stwierdzono charakterystyczny jednoczesny wzrost wszystkich własności wytrzymałościowych w miarę wzrostu szybkości rozciągania. Zauważono, że własności wytrzymałościowe w temperaturach przekraczających mniej więcej temperaturę początku rekrytalizacji danego materiału zależą w dużym stopniu od szybkości rozciągania. Obliczono pracę, planimetrując powierzchnie z wykresów zarejestrowanych przez maszynę.

ZUSAMMENFASSUNG.

Einfluss der Zerreissgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen auf die Festigkeitseigenschaften von Konstruktionsmaterialien I.

Kupfer und Messing.

In vorliegender Arbeit werden Ergebnisse von Versuchen über den Einfluss der Zerreissgeschwindigkeit auf die mecha-

nischen Festigkeitseigenschaften von technischen Metallen und Legierungen (Kupfer, Messing und Aluminium-Legierungen) in hohen Temperaturen beschrieben. Auch wurden Metalle mit niedrigem Schmelzpunkt wie Zinn, Blei und Zink unter diesen Gesichtspunkten untersucht. In dem ersten Teil dieser Arbeit werden die Untersuchungsergebnisse mit Kupfer (99,9% Cu) und Messing (Ms 60) mit geteilt.

Die Untersuchungen wurden auf einer 4-Tonnen Zerreiß-Maschine mit hydraulischer Kraftanlage und Kurbelantrieb an Proben gemäss Fig. 1 zwischen 20° und 520° für Kupfer, bis 450° für Messing und 300° für Aluminium und dessen Legierung, durchgeführt. Das Probematerial wurde vor der Bearbeitung während etwa 3 Stunden in Temperaturen geglüht die höher lagen, als die höchsten angewandten Prüftemperaturen. Der Ofen, der zur Erhitzung der Proben diente, war senkrechter Anordnung und ist ebenfalls aus Fig. 1. ersichtlich. Durch entsprechend dichtere Wicklung des Heitzdrahtes im oberen und unteren Teil des verhältnismässig langen Heizrohres, konnten die Temperaturunterschiede innerhalb der Messlänge des an und für sich kurzen Zerreiß-Stabes in den Grenzen von 2÷3°, selbst bei den höchsten Temperaturen eingehalten werden. Die Versuchsdauer bewegte sich je nach Material und Temperatur zwischen 100÷120 Minuten und bis zu einigen Sekunden.

Die mechanischen Eigenschaften für Kupfer sind in Abhängigkeit von der Zerreißfestigkeit in verschiedenen hohen Temperaturen in Tabelle 1 — 4 und Fig. 3, 4 und 5 in Raumdiagrammen (mechanische Eigenschaften, in Abhängigkeit von Prüfzeit und Temperatur) wiedergegeben. Ferner sind am Schluss der Tabellen die Verhältniszahlen zwischen den Versuchszeiten und den Zerreißgeschwindig-

keiten neben den prozentualen Festigkeitszunahmen wie Zerreißfestigkeit R_r , Dehnung A_5 , Einschnürung C und Arbeitsaufwand der am schnellsten im Vergleich zu den am langsamsten zerrissenen Proben, eingetragen.

Von besonderem Interesse ist bei Kupfer die Zunahme der Zerreißfestigkeit R_r bei gleichzeitig deutlicher Zunahme der Dehnung A und Einschnürung C , und demzufolge auch die Arbeitsaufnahme um einen ganz beträchtlichen Prozentsatz, besonders im Temperaturbereich von 300—520° (vergleiche Fig. 8 und 9). Hierbei wurden beträchtliche Unterschiede für den Arbeitsaufwand von 830% bei 300° und 380% bei 520° ermittelt, die durch Planimetrierung der von der Maschine aufgezeichneten Spannungs-Dehnungsdiagramme (Fig. 6 und 7) erhalten wurden.

Das Aussehen der Kupferproben nach dem Zerreißversuch bei 300° und das Bruchgefüge (bei 520° zerrissen) von Proben die sehr schnell und langsam zerrissen wurden, sind in Fig. 12 sowie 10 und 11 wiedergegeben.

Bei Messing wird die Zerreißfestigkeit R_r in den Temperaturen von 300 und 450° durch Erniedrigung der Zerreißdauer von etwa 1½—2 Stunden auf einige Sekunden erheblich gesteigert (Tabelle 5 bis 8 und Fig. 7 bis 13). Demzufolge wird auch der Arbeitsaufwand, der zum Zerreißen der Probe unter diesen Bedingungen notwendig ist, ebenfalls ganz beträchtlich erhöht. Im Gegensatz zu Kupfer ist jedoch kein wesentlicher Einfluss auf die Dehnung und Einschnürung auch bei erhöhten Temperaturen, feststellbar.

Ferner sind in Fig. 14 die Ergebnisse der Spannungs-Dehnungs-Diagramme für die Temperatur von 450° wiedergegeben, die gleichfalls das Obengesagte veranschaulichen.

Metallurgische Abteilung
des Chemischen Forschungs-Institutes. Warszawa 19 3

Oczyszczanie i zużytkowanie spirytusu IV Oczyszczanie lekkich frakcji z odwadniania

Sur l'épuration et la mise à profit de l'alcool IV.

L'épuration des fractions légères produites pendant la déshydratation.

DR INŻ. LEON KOWALCZYK

Dyrekcja Państwowego Monopoli Spirytusowego — Biuro Badań i Norm.

Nadeszło 7 marca 1936

Możliwość wyzyskania lekkich frakcji z odwadniania do napędu traktorów, do wyrobu lakierów i politeru oraz do opalania palenisk kotłowych została opisana w artykule poprzednim¹⁾. Chociaż próby zastosowania lekkich frakcji do wymienionych wyżej celów dały wynik dodatni, to jednak pewne względy przemawiają za tem, że zużytkowanie w ten sposób lekkich frakcji z odwadniania nie byłoby najwłaściwsze. Dlatego też niezależnie od badań opisanych poprzednio, zostały przeprowadzone, najpierw na skalę laboratoryjną i półfabryczną, a następnie na skalę fabryczną, próby oczyszczania lekkich frakcji zapomocą ługu i rektyfikacji w analogiczny sposób, jak oczyszczano rektyfikaty III gat.²⁾.

1) L. Kowalczyk. Nowe zastosowania dla lekkich frakcji z odwadniania, Przemysł Chem. 21, 8 (1937).

2) L. Kowalczyk. Oczyszczanie rektyfikatów III gat. Przemysł Chem. 20, 258 (1936).

Próby te miały przedewszystkiem na celu takie oczyszczenie lekkich frakcji z odwadniania, aby produkt mógł być użyty bezpośrednio do denaturacji, t.zn. aby zawartość aldehydów nie przekraczała 0,2 g/l alk. abs.

Próby laboratoryjne.

Do prób użyto lekkich frakcji o następującym składzie:

Moc w % objęt. w 15°	92,8
Aldehydy g/l alk. abs.	23
Alkohol metylowy w % obj. na alk. abs.	26
Benzol + benzyna w % obj., ok.	1
Siła pozostalość w 100° g/l	0,238
Popiół g/l	0,027

Pierwsze próby³⁾ miały na celu stwierdzenie, czy nie uda się wydzielić aldehydów z lekkich frakcji przez zwykłą rektyfikację,

3) Wykonane w Labor. Biura Badań i Norm D. P. M. S. przez inż. R. Behnkego.

jako zabieg najtańszy i najprostszy. Rektyfikacji poddano lekkie frakcje po rozcieńczeniu do 50° (lepsze wydzielanie aldehydów w pierwszych frakcjach) na kolumnie szklanej, 20-to półkowej. Rektyfikacja takiego nabicia bez i w obecności wapna (jako środka alkalicznego, pod wpływem którego aldehydy powinny ulegać ew. polimeryzacji) nie dała pożądanych rezultatów, bowiem we frakcji środkowej stwierdzono jeszcze około 3 g/l alk. abs. aldehydów, oraz nie osiągnięto silniejszego wzrostu zawartości alkoholu metylowego, w którejkolwiek frakcji. Obecność wapna w spiry图斯ie przed rektyfikacją wpłynęła na znaczne zmniejszenie się ilości aldehydów, jednak w poszczególnych frakcjach zawartość ich była jeszcze zbyt duża.

Wobec tego do następnej próby zastosowano deflegmację w stałej temperaturze. Do tego celu służyła chłodnica zwrotna 3-kulkowa, którą połączono z górnym wylotem kolumny 20-to półkowej. Temperaturę chłodnicy utrzymywano na żądanej wysokości za pomocą podgrzewanej wody. Do próby użyto 500 cm³ lekkich frakcji z odwadniania, rozcieńczonych wodą do 50°. Wynik rektyfikacji zawarty jest w niżej podanej tablicy:

Nr. frakcji	Temperatura		Ilość frakcji w cm ³	Moc oznaczona spirytusomierzem	Aldehydy g/l cieczy	Alkohol metylowy % obj.
	wrzenia	deflegmatora				
1	23—56	51—62	25	74,1	300	1,25
2	56—65	60—62	21	90,5	94	7,0
3	65—71	69—71	24	98,5	7,3	75,0
4	71—76	—	200	93,1	0,64	16,2
5	76—76,2	—	200	72,5	0,56	14,5
6	76,2—85	—	30	83,5	1,0	14,0

Podczas odbierania trzech ostatnich frakcji przepływ wody przez deflegmator był wstrzymany. Z tablicy wynika, że stosując deflegmację o stałej temperaturze można odebrać większą część aldehydów w pierwszej i drugiej frakcji, stanowiących niecałe 10% produktu wyjściowego. Frakcję trzecią (około 5% produktu wyjściowego) stanowi w 75% alkohol metylowy. Główna frakcja, stanowiąca ok. 80% produktu wyjściowego, zawiera ok. 0,6 g/l alk. abs. aldehydów. O ileby w skali fabrycznej nie udało się jeszcze bardziej obniżyć zawartości aldehydów, to i taki spirytus mógłby być użyty do produkcji denaturatu, po uprzednim zmieszaniu go w odpowiednim stosunku ze spirytusem o mniejszej zawartości aldehydów, stosownie bowiem do odnośnej instrukcji zawartość aldehydów w spiry图斯ie do denaturacji nie może wynosić więcej niż 0,2 g/l alk. abs.

Wydzielenie alkoholu metylowego wskazanym sposobem jest trudne, gdyż jego punkt wrzenia (65°), leży blisko p. wrzenia rektyfikatu (78,3°), jest lecz możliwe przynajmniej częściowo, o czym świadczy frakcja trzecia.

Ponieważ próby laboratoryjne uzyskania z lekkich frakcji z odwadniania spirytusu do denaturacji za pomocą rektyfikacji nie dały całkowicie pozytywnych wyników, zostały przeprowadzone dalsze próby nad oczyszczaniem lekkich frakcji za pomocą ługu w sposób analogiczny jak opisano w „Oczyszczaniu rektyfikatów III gat.”⁴⁾ Mianowicie chodziło głównie o stwierdzenie, czy ług sodowy, stosowany w ilości 1 g na 1 g aldehydów, w wypadku lekkich frakcji z odwadniania o bardzo dużej zawartości aldehydów będzie równie korzystnie działał, jak przy oczyszczaniu III gat. W tym celu zadawano ługiem sodowym w stosunku 1 g na 1 g aldehydów w kolbach Schotta po 200 cm³ lekkich frakcji, a następnie próbki ogrzewano na łaźni wodnej do 30, 50, 70 i 80°, przyczem po 2 i 4 godzinach określano zawartość aldehydów. Wyniki tych doświadczeń zawarte są w poniższym zestawieniu:

Czas ogrzewania	Temperatura ogrzewania			
	30°	50°	70°	80° (t. mp. wrzenia)
	Zawartość aldehydów g/l alk. abs.			
0	23	23	23	23
2 godz	2,2	1,7	0,9	1,1
4 godz	1,3	0,75	0,3	0,75

Najlepsze wyniki daje zatem ogrzewanie do 70°. Ogrzewanie do temperatury 80° daje nieco już gorsze wyniki z tego względu, że część aldehydów podczas grzania ulatnia się z kolby do chłodnicy zwrotnej i z ługiem nie reaguje.

Dla porównania przeprowadzono analogiczne próby polimeryzacji aldehydów w spiry图斯ie za pomocą ługu potasowego. Stwierdzono, że *KOH* działa identycznie jak *NaOH*; ponieważ jednak ług sodowy jest znacznie tańszy od potasowego, znaczenie praktyczne może mieć tylko *NaOH*.

W rezultacie prób powyższych stwierdzić należy, że w lekkich frakcjach z odwadniania pod wpływem ługu sodowego przy ogrzaniu do 50 ÷ 70° zachodzi bardzo daleko idąca polimeryzacja aldehydów, dochodząca do 97 ÷ 99% ogólnej ilości.

Próby fabryczne.

Ponieważ próby laboratoryjne nad oczyszczaniem lekkich frakcji z odwadniania

⁴⁾ Przenysł Chem. 20, 238 (1936).

TABLICA I.

Data	Godzina	Szybkość destylacji l/godz.	Moc	Temp. w kubie	Aldehydów g/l alk. abs. w spirytusie pod kloszem
17.VI	17	—	83,8	74	
„	17,30	100	—	75	3,5
„	18,00	—	94,3	77	3
„	18,30	100	—	77	2,5
„	19,00	—	97,8	77	2,2
„	19,30	100	97,9	77,5	2,0
„	20,30	100	97,8	77,5	1,7
Odpęd skierowano do innego zbiornika					
„	21,30	280	97	78	
„	22,30	300	95,5	78	
„	23,30	300	95,7	79	
18.VI	0,30	300	96,1	79	
„	1,30	300	95,7	79	
„	2,30	300	95,1	79	
„	3,30	30	95,3	79	
„	4,30	260	95,1	83	
„	5,00	—	92,8	91	
„	5,30	278	77,6—64,8	97	

o bardzo dużej ilości aldehydów bądź zapomocą rektyfikacji, bądź też zapomocą ługu sodowego, wykazały, że nie jest wykluczone uzyskanie z lekkich frakcji spirytusu do denaturacji, przeprowadzono próby na skalę półfabryczną na małym aparacie rektyfikacyjnym Savalle'a w wytwórni P. M. S. w Starogardzie, przyczem stosowano obydwie metody oczyszczania: fizyczną (rektyfikacja) i chemiczną (działanie ługu sodowego). Do prób użyto przedgonów z odwadniania, dostarczonych przez zakład odwadniający w Żyrardowie, o składzie takim samym, jaki posiadały lekkie frakcje, użyte do prób laboratoryjnych.

Przeprowadzono ogółem sześć prób oczyszczania lekkich frakcji, z których cztery pierwsze bez rozcieńczania nabicia, dwie ostatnie z rozcieńczeniem do 70° i 50°. Ług sodowy stosowano w ilości 1 g na 1 g aldehydów w lekkich frakcjach. Próby miały na celu wydzielenie w pierwszej frakcji (t. zw. motorowej) reszty niezniszczonych przez ług aldehydów; druga frakcja miała być spirytusem do denaturacji. Wyodrębniania alkoholu metylowego przy tych próbach zaniechano.

Próby bez rozcieńczania nabicia.

Próba I. Do nabicia wzięto 3000 l 100° lekkich frakcji z odwadniania o mocy 93,7° oraz 69 kg ługu, rozpuszczonego w 400 l wody. Moc nabicia 88,3°. Po wymieszaniu lekkich frakcji z ługiem ciecz spuszczo do kuba i rozpoczęto podgrzewanie. Po 6 godzinach podgrzewania do 70° rozpoczęto odbiór przedgonów. Pierwszy pod kloszem zjawia się azeotrop trójskładnikowy (alkohol—woda—benzen), który wskutek chłodzenia ulegał rozwarstwieniu. Temperatura w kotle destylacyjnym: 74°. Przebieg rektyfikacji przedstawiony jest w załączonej tabelicy 1.

O godz 20,30 zakończono odbiór przedgonów, a rozpoczęto odbiór spirytusu oczyszczonego. Przedgonów odebrano 393 l 100° czyli 13,1% całego nabicia o zawartości benzolu 10% obj., alkoholu metylowego 52% obj. i aldehydów ok. 3 g/l alk. abs. Spirytusu oczyszczonego odebrano 2447 l 100° czyli 81,6%. Zawartość aldehydów w tym spirytusie 0,3 g/l alk. abs. i alkoholu metylowego 28% obj.

Jak wynika z przebiegu rektyfikacji po odebraniu azeotropu trójskładnikowego moc spirytusu pod kloszem bardzo wzrasta; tłumaczy się to destylacją alkoholu metylowego w tym czasie — wskazuje zresztą na to zapach odbieranego produktu. Charakterystyczny jest powolny spadek aldehydów w odbieranym produkcie; prawdopodobnie alkohol metylowy utrudnia wydzielenie reszty aldehydów przez rektyfikację.

Otrzymany spirytus oczyszczony może być stosowany do denaturacji tylko w mieszaninie z innymi gatunkami spirytusu (o niższej zawartości aldehydów), gdyż zawartość w nim aldehydów przekracza dopuszczalną normę 0,2 g/l alk. abs.

Pary grzejnej zużyto 4750 kg (na samo podgrzewanie 300 kg). Wody chłodzącej zużyto 114 m³ (przy podgrzewaniu dopływ wody do deflegmatora i chłodnicy był zamknięty; w chłodnicy tylko od czasu do czasu zmieniono wodę — w ten sposób pracowano przy wszystkich próbach; miało to na celu oszczędność wody chłodzącej).

W ostatecznym rezultacie oczyszczania zniszczono aldehydów: 97,2%.

Próba II. Ponieważ w próbie I podgrzewano zawartość kuba dosyć intensywnie (do 70°), co mogło spowodować przejście części aldehydów do kolumny, przeto w próbie następnej postanowiono ogrzewanie wstępne prowadzić tak, aby sama kolumna u dołu była zimna (cała zawartość aldehydów jest wtedy w styczności z ługiem) oraz skrócić czas podgrzewania do 4 godzin. Następnie przedgony postanowiono odbierać jak najwolniej. Nabicie przygotowano jak w próbie poprzedniej. Moc nabicia 87,2°. Po ukończeniu podgrzewania wstępnego stwierdzono jeszcze w kubie zawartość aldehydów 1/2 g/l alk. abs. Sam przebieg rektyfikacji podaje tablica 2.

TABLICA 2.

Data	Godzina	Szybkość destylacji l/godz	Moc	Temperatura w kubie	Aldehydy g/l alk. abs.
18.VI	15	—	83,2	74—75	—
„	16	50	94,5	76	—
„	17	40	98,2	77	—
„	18	40	98,3	77	3
„	19	50	98,8	77	3
„	20	70	97,2	77	—
„	21	110	97,1	77,5	1,7
Odpeę skierowano do innego zbiornika					
„	22	300	96	78	—
„	23	300	96	78	—
„	24	300	95,3	78	—
19.VI	1	300	95,5	78	—
„	2	300	95,3	78	—
„	3	300	95,1	78	—
„	4	300	95,0	78	—
„	5	250	92,6	85	—
„	6	200	89,4	95	—
„	7	80	0	99	—

O godz 21 rozpoczęto odbiór spirytusu oczyszczonego. Przedgonów odebrano 516 l 100° czyli 17,2% o zawartości benzolu 7% obj., alkoholu metylowego 41% obj. i aldehydów 4,5 g/l alk. abs. Spirytusu oczyszczonego odebrano 2385 l 100° czyli 79,5% o zawartości aldehydów 0,4 g/l alk. abs. i metanolu 22% obj. Otrzymany spirytus oczyszczony również nie nadaje się bezpośrednio do denaturacji, wskutek przekraczającej normę zawartości aldehydów.

Zużycia pary grzejnej nie mierzono. Wody chłodzącej zużyto 145 m³, aldehydów zniszczono 95,2% (mniejsza ilość zniszczonych aldehydów uwarunkowana została prawdopodobnie niższą temperaturą i krótszym czasem wstępnego podgrzewania).

Próba III. Nabicie przygotowano jak w próbach poprzednich z tą różnicą, że po zmieszaniu z ługiem stało 24 godz w mieszalniku. Moc nabicia 87,6°. Zawartość kuba podgrzewano do 70° w ciągu 6 godzin. Przedgony odbierano z szybkością znacznie większą, niż w próbie II. Przebieg rektyfikacji podaje tablica 3.

O godz 19 rozpoczęto odbiór spirytusu oczyszczonego: przedgonu odebrano 472 l 100° czyli 15,7% o zawartości benzolu 7% obj., metanolu 38,5% obj. i aldehydów 2,5 g/l alk. abs. Spirytusu oczyszczonego odebrano 2460 l 100° czyli 82%; zawartość w nim aldehydów 0,32 g/l alk. abs. i metanolu

TABLICA 3.

Data	Godzina	Szybkość destylacji w l/godz	Moc	Temperatura w kubie	Aldehydy g/l alk. abs.
19.VI	15	—	83,7	74	—
„	16	120	93,9	75	—
„	17	120	95,3	76	2,2
„	18	145	96,3	76	2,0
„	19	165	96,3	76	1,7
Odpeę skierowano do innego zbiornika					
„	20	200	94,2	76	—
„	21	250	91,9	76	—
„	22	170	94,8	77	—
„	23	130	94,8	77	—
„	24	150	95	77	—
20.VI	1	150	95	77	—
„	2	150	95	77	—
„	3	150	95,5	77	—
„	4	150	95,5	77	—
„	5	200	95,3	77	—
„	6	200	95,1	77	—
„	7	200	93,4	77	—
„	8	200	90,4	81	—
„	9	150	86	91	—
„	9,30	108	95	95	—

26% obj. Ogółem zniszczono aldehydów 97,1%. Zużycia pary grzejnej nie mierzono. Wody chłodzącej zużyto 160 m³.

Jak wynika z przebiegu rektyfikacji, przeciągnęła się ona znacznie dłużej, niż w próbach poprzednich wskutek niemożności dogrzenia kuba. Po spuszczeniu cieczy z kuba okazało się, że węzownica jest pokryta dosyć grubą warstwą żywicy aldehydowej, co bardzo utrudnia wymianę ciepła. Żywica ta była podobna do suchej żywicy drzewnej niższej jakości: krucha, koloru brązowego. Węzownicę i kub oczyszczono, wybierając żywicę. Widocznego działania ługu na kub nie stwierdzono; ściany kuba były tylko pokryte czerwonym nalotem.

Próba IV. Nabicie przygotowano jak w próbach poprzednich. Moc nabicia 87,3°. Zawartość kuba podgrzewano do 70° w ciągu 6 godzin. Odebrano większą ilość przedgonów, celem usunięcia jaknajwiększej ilości aldehydów z przedgonami. Przebieg rektyfikacji podaje tablica 4. Szybkość odbierania przedgonów była analogiczna jak w próbie poprzedniej.

O godz 0,30 rozpoczęto odbiór spirytusu oczyszczonego. Przedgonów odebrano 562 l 100° czyli 18,7% o zawartości aldehydów 2,5 g/l i metanolu 51% obj. oraz spirytusu

TABLICA 4.

Data	Godzina	Szybkość destylacji w l/godz	Moc	Temperatura w kubie	Aldehydy g/l alk. abs.
21.VI	19,30	—	75,9	75	
„	20,30	125	94,1	76	
„	21,30	120	97,7	77	
„	22,30	120	98,1	77	
„	23,30	120	98,5	77	
22.VI	0,30	120	98,1	78	1,2
Odpeń skierowano do innego zbiornika					
„	1,30	300	96,7	78	
„	2,30	300	96,8	78	
„	3,30	300	96	79	
„	4,30	300	96,2	80	
„	5,30	300	96,2	80	
„	6,30	300	95,7	80	
„	7,30	300	95,3	86	
„	8,10	300	72,8	99	

oczyszczonego 2235 l 100° czyli 74,5% o zawartości aldehydów 0,3 g/l alk. abs. i metanolu 23% obj. Zużycia pary grzejnej nie mierzono. Wody zużyto 120 m³, aldehydów zniszczono 97,1%.

Chociaż odbiór spirytusu oczyszczonego rozpoczęto dopiero przy zawartości 1,2 g/l alk. abs. aldehydów w spirytusie pod kloszem, to jednak nie uzyskano spirytusu odpowiedniego do denaturacji. Wobec tego należy jeszcze opóźnić przejście, aż zawartość aldehydów w produkcie spadnie do 0,6 ÷ 0,7 g/l alk. abs.

W wyniku czterech prób oczyszczania przedgonów z odwadniania bez rozcieńczania nabicia stwierdzono, że aczkolwiek zżywiczenie aldehydów pod wpływem ługu zachodzi bardzo daleko, to jednak nie daje się otrzymać produktu, nadającego się bezpośrednio do denaturacji, chociaż jest on bardzo bliski normy, stawianej na zawartość aldehydów.

Próby z rozcieńczaniem nabicia.

Ponieważ próby bez rozcieńczania nabicia nie dały spodziewanego rezultatu, przeprowadzono dwie próby z rozcieńczaniem do 50 i 70°, gdyż według literatury fachowej, rozcieńczenie nabicia aparatu rektyfikacyjnego wpływa korzystnie na oddzielanie aldehydów od spirytusu.

Próba V. Do nabicia wzięto 1500 l 100° lekkich frakcji z odwadniania i 34,5 kg NaOH. Moc nabicia 50°. Zawartość kuba podgrzewano do 70° w ciągu 6 godzin. Przebieg rektyfikacji przedstawia tablica 5.

TABLICA 5.

Data	Godzina	Szybkość destylacji r/godz.	Moc	Temperatura w kubie	Aldehydy g/l alk. abs.
22.VI	16	—	84,2	80	
„	17	60	95,2	83	
„	18	60	98,5	83	
„	19	60	98,2	84	
„	20	60	98,6	84	
„	21	60	98,3	84	0,6
Odpeń skierowano do innego zbiornika					
„	22	300	96,9	85	
„	23	280	95,2	86	
„	24	280	94,2	90	
23.VI	1	240	54,3	98	
„	1,15	200	48	98	

Przedgony odbierano powoli w ciągu 5 godz. O godzinie 21 rozpoczęto odbiór spirytusu oczyszczonego przy zawartości aldehydów w spirytusie pod kloszem 0,6 g/l alk. abs. Przedgonów odebrano 328 l 100° czyli 21,9% o zawartości aldehydów 6 g/l alk. abs. i metanolu 60% obj. Spirytusu oczyszczonego odebrano 1044 l 100° czyli 69,6% o zawartości aldehydów 0,18 g/l alk. abs. i metanolu 19% obj. Aldehydów zniszczono 93,7%.

Otrzymany produkt nadaje się do denaturacji bezpośrednio. Zużycia pary grzejnej nie mierzono. Wody chłodzącej zużyto 102 m³.

Próba VI. Do nabicia wzięto 2153 l 100° lekkich frakcji i 49,5 kg NaOH. Moc nabicia 68,6°. Podgrzewanie wstępne trwało 6 godz do 70°. Przebieg rektyfikacji podaje tablica 6.

Przedgony odbierano tak, jak w próbie poprzedniej. Otrzymano 409 l 100° czyli 18% przedgonów o zawartości aldehydów 4 g/l i metanolu 61% obj. oraz 1592 l 100° czyli 74% spirytusu oczyszczonego o zawartości aldehydów 0,25 g/l alk. abs. i metanolu 17,5% obj. Poza tym odebrano 6 l 100° czyli 0,3% niedogonów. Aldehydów zniszczono 95,9%.

Otrzymany produkt jest nieco gorszy od otrzymanego w próbie V (prawdopodobnie wskutek mniejszej ilości odebranych przedgonów) i do denaturacji bezpośrednio nie nadaje się. Zużycia pary grzanej nie mierzono. Wody chłodzącej zużyto 118 m³.

Po spuszczeniu pozostałości otwarto kub; widocznego działania ługu nie stwierdzono. Weżownice i ściany pokryte były żywicą aldehydową, jednakowoż w znacznie mniejszym stopniu niż po próbie III. Przy spuszczeniu cieczy z kuba trzeba było przepchnąć otwór odpływowy.

TABLICA 6.

Data	Godzina	Szybkość destylacji w l/godz.	Moc	Temperatura w kubie	Aldehydy w spirytusie pod kloszem
23.VI	8,30	—	86,1	76	
"	9,30	80	96,2	80	
"	10,30	80	98,8	81	
"	11,30	80	98,8	82	
"	12,30	80	98,6	82	
"	13,30	80	98,5	83	0,7
Odpęd skierowano do innego zbiornika					
"	14,30	250	97,2	83	
"	15,30	350	96	83	
"	16,30	340	95,8	83	
"	17,30	300	95,6	84	
"	18,30	300	93,6	92	
"	19,30	175	45	99	

Zanik średni z wszystkich 6 prób wyniósł 5,1%; jeżeli jednak zmniejszymy go o żywiczone aldehydy (ok. 3% nabitia), to faktyczny zanik nie przekroczy 2%.

Wnioski.

Bezpośrednie oczyszczanie lekkich frakcji z odwadniania przy pomocy ługu sodowego i rektyfikacji na małym aparacie rektyfikacyjnym nie pozwala na uzyskanie spirytusu, przydatnego do denaturacji. Nato-

miast przy rozcieńczaniu nabitia do 50° można otrzymać taki spirytus⁵⁾. Sposób pracy w tym wypadku przedstawiłby się następująco:

- 1) lekkie frakcje rozcieńczać do 50°,
- 2) zadawać ługiem sodowym w stosunku 1 g NaOH na 1 g aldehydów w spirytusie,
- 3) podgrzewać ciecz w kubie do 70° w ciągu 6 godz.,
- 4) odbierać przedgony z szybkością minimalną, aż zawartość aldehydów w spirytusie pod kloszem spadnie do 0,6 — 0,7 g/l alk. abs.
- 5) spirytus oczyszczony odbierać z szybkością maksymalną z zastrzeżeniem, aby moc jego nie spadła niżej 92,5°,
- 6) węzownicę i kub czyścić z żywicy aldehydowej co dwa lub trzy nabitia.

Streszczenie.

Praca niniejsza miała na celu uzyskanie z lekkich frakcji z odwadniania spirytusu, przydatnego do denaturacji. Stwierdzono, że przy pracy na skalę półfabryczną jest to możliwe jedynie przy rozcieńczaniu nabitia do 50°.

ZUSAMMENFASSUNG.

Reinigung und Nutzbarmachung von Spiritus IV. Reinigung der leichten Fraktionen aus den Anlagen zur Entwässerung von Spiritus.

Ziel der Arbeit war, aus den obigen Fraktionen einen Spiritus zu erhalten, der zu Brennspritus verwendbar wäre. Es wurde festgestellt, dass in halotechnischen Ausmassen die Lösung dieser Aufgabe nur dann möglich ist, wenn das Rohmaterial bis auf 50° verdünnt wird.

Witold Hennel.

PRACA BADAWCZA W KONCERNIE I. C. I.

L'organisation des recherches dans le consortium I. C. I.

Laboratorium Badawcze Zjednoczonych Fabryk Związków Azotowych w Mościcach i w Chorzowie

Celem niniejszego opisu jest podkreślenie najbardziej charakterystycznych cech organizacji pracy badawczej w jednym z najpotężniejszych koncernów chemicznych świata: *Imperial Chemical Industries*. Krótki pobyt w największym laboratorium badawczym tego koncernu nie wystarczył mi na opracowanie szczegółowego referatu, umożliwił jedynie obserwację niektórych szczegółów pracy i współpracy oraz ich subiektywną interpretację.

Koncern złożony z licznych przedsiębiorstw, związanych w osiem grup produkcyjnych, posiada ogółem około 500 właściwych pracowników badawczych, nie licząc sił pomocniczych. Poszczególne przedsiębiorstwa, lub ich grupy należące do różnych kapitałów, oddzielnie opracowują swe problemy. Ogólną koordynacją pracy badawczej kieruje dyrektor badań, mający siedzibę w centrali koncernu w Londynie, w słynnym gmachu *I. C. I.* nad Tamizą. Współpraca

poszczególnych grup polega na wymianie doświadczeń wzajemnej pomocy w dysponowaniu środkami. Na przykład w Billingham spotkałem się z pracami i personelem, należącym do innej grupy niż dana fabryka i dane laboratorium. Widocznie z jakichś względów były tam odpowiedniejsze warunki do wykonania danej pracy.

Laboratorium badawcze w Billingham obsługuje fabrykę, posiadającą azotownię, dział hydrogenacji węgla, syntezę metanolu i fabrykację żywic sztucznych. Laboratorium zatrudnia około 300 urzędników i 600 robotników, pracujących w warsztacie laboratoryjnym i przy instalacjach półtechnicznych. Urzędnicy dzielą się na personel wyższy i niższy.

⁵⁾ Co potwierdza znany fakt, że rozcieńczenie nabitia wpływa korzystnie na oddzielenie aldehydów.

Personel wyższy:

Chemików	63	—	wszyscy z akademickim wykształceniem
Mechaników	20	—	większość „ „
Metalurgów	7	—	wszyscy „ „
Fizyków	4	—	„ „ „
Analityków	7	—	dwóch „ „
Bibliotekarzy	2	—	jeden „ „
Fotograf	1		
Razem	104		

Personel niższy:

Asystentów badawczych i laborantów	168	(w tym paru z akad. wyksz.).
Maszynistek	24	
Bibliotekarzy	3	
Rachmistrzów	3	
Urzędników administracyjnych	3	
Razem	201	

Laboratorium dzieli się na działy różnych specjalności. Jedne z nich ściśle odpowiadają działom istniejącej produkcji, inne mają charakter bardziej ogólny, np. dział katalizy, który zajmuje się sprawami związanymi z katalizą i wyrobem katalizatorów dla różnych procesów, pracownia analityczna zaopatrzona w dział mikroanalizy, analizy gazów, badań rentgenowskich itd., pracownia metalurgiczna, zajmująca się problemami korozji, pracownia ceramiczna, mająca za zadanie badanie wszelkiego rodzaju cegieł szamotowych, kwasoodpornych itp. używanych w fabryce.

Dyrektor badalni jest członkiem rady dyrekcyjnej fabryki, a szefowie działów mają stanowiska mniej więcej równe stanowiskom szefów prowadzących działy produkcji. Podobna równorzędność panuje też i na niższych stanowiskach fachowych w laboratorium i w ruchu. Ścisłe ustalenie tej zasady nie jest możliwe ze względu na bardzo wielką indywidualizację w traktowaniu pracowników, zwłaszcza na wyższych stanowiskach. Zasada ta jest diametralnym przeciwieństwem dawnego zwyczaju niemieckiego, który prawdopodobnie w Niemczech już zbankrutował, lecz którego echo błąka się jeszcze w naszym przemyśle. Polegał on na tym, że praca badawcza była prowadzona przez ludzi złe płatnych, którzy tą drogą musieli dosłużyć się dobrego stanowiska w administracji technicznej. Traktowanie równorzędne pracowników badawczych i produkcyjnych, pozwala na ich ciągłą wymianę w obrębie tej samej specjalności między badalnią i ruchem. Jest to bodaj najważniejszy rys charakteryzujący pracę w tym przedsiębiorstwie. Powroty do ruchu wpływają na praktyczne nastawienie mentalności badacza i przeciwnie, powroty ruchowca do badalni, nie pozwalają mu na zrutyinizowanie i oderwanie się od postępu techniki. Znajomość ruchu wśród pracowników badawczych i znajomość środków oraz możliwości pracy badawczej wśród ruchowców, jest niezbędnym warunkiem współpracy. Na przenoszenie kładzie się wielki nacisk, wyjątki robi się tylko w stosunku do pracowników, wykazujących szczególną jednostronność uzdolnień.

Drugą specyficzną cechą sposobu pracy jest obowiązek, ciążyący na pracownikach badawczych, wciągania do współpracy nad problemami związanymi z produkcją, również i pracowników ruchowych danego działu. Jeżeli na przykład badania, mające na celu udoskonalenie oddziału fabryki mają swoją siedzibę na jego terenie, obowiązkiem wszystkich przydzielonych do tego badaczy i ich pomocników, jest

utrzymywanie stałego kontaktu z pracownikami danego oddziału i to na wszystkich szczeblach hierarchii z zupełnym pominięciem „drogi służbowej”, to jest drogi przez szefów. Robienie tajemnic z pracy wobec kolegów — współpracowników, jest rzeczą nie do pomyślenia. W ten sposób realizowany jest *team work* — przysłowiowa praca zespołowa.

Tematy pracy badawczej podzielone są na trzy grupy:

- I. drobne problemy związane z fabryką pracującą, czyli praca nad udoskonaleniami,
- II. większe problemy związane z istniejącą produkcją, projekty nowych instalacji itp.,
- III. tematy przyszłości przedsiębiorstwa.

Inicjatywa wszczęcia pracy pochodzi z różnych stron. W przypadku tematów, należących do grupy I., pochodzi ona głównie od sztabu produkującego. Widzimy poważną różnicę między stosunkami panującymi tam, a u nas. Większość prac badawczych w naszych przedsiębiorstwach, zapoczątkowana bywa z inicjatywy pochodzącej z poza personelu ściśle związanego z daną produkcją. Poza tym inicjatywa podjęcia prac pochodzi również z działu handlowego. Należy tu zaznaczyć, że tam w dziale handlowym pracują chemicy.

Projekt pracy po wstępnym opracowaniu i wykalkulowaniu kosztu, oraz czasu potrzebnego na realizację, zostaje przedstawiony do zatwierdzenia i do dyskusji na konferencji wydziałowej. Konferencje takie odbywają się periodycznie, mają na celu dawanie dyrektyw kierownictwu poszczególnych wydziałów produkcyjnych. W skład konferencji wchodzi przedstawiciele dyrekcji, sztab danego wydziału produkcyjnego, badacze związani z daną specjalnością, oraz przedstawiciele działu sprzedaży. Na konferencji projekt bywa zaakceptowany, lub skierowany do decyzji wyższej władzy.

Gdy program zostanie zaakceptowany, laboratorium badawcze rozpoczyna prace. Kosztorys pracy badawczej w większości wypadków okazuje się zgodny z rzeczywistymi wydatkami; dowodzi to wielkiej rutyny kierownictwa laboratorium badawczego. Rzadziej zgadza się czas preliminowany na wykonanie pracy. Pochodzi to stąd, iż niejednokrotnie wynikają zatrzymania powodowane koniecznością sprowadzenia niezbędnych elementów, przeróbek aparatury itd., a także inne prace pilniejsze, niejednokrotnie przeszkadzają.

Po ukończeniu pracy opisuje ją pracownik badawczy, któremu powierzono jej prowadzenie. Opis w odbitkach maszynowych zostaje rozdany wszystkim pracownikom, również poza wydziałem badawczym, których współpraca miała wpływ na wykonanie pracy. Dopiero po ostatecznym uzgodnieniu i uzupełnieniu tekstu opisu, zostaje on odbity na powielacz i rozesłany członkom dyrekcji, oraz członkom przyszłej konferencji, na której rezultaty pracy mają być przedyskutowane.

Autorstwo poszczególnych pracowników ginie w kolektywnej współpracy. System ten niezbyt miły dla indywidualisty, daje świetne rezultaty, gdy chodzi o realizację wyników pracy badawczej, wszyscy bowiem zainteresowani poczuwają się do współautorstwa danej pracy i przez to nikt nie deprecjonuje jej walorów.

Biblioteka opracowuje periodyczne biuletyny, zawierające streszczenia najbardziej interesujących publikacji, dotyczących dziedzin pracy przedsiębiorstwa. Biuletyny wydawane są nadzwyczaj szybko i obejmują treść ostatnich zeszytów czasopism technicznych, chemicznych i ekonomicznych. Każdy pracownik na pewnym poziomie otrzymuje

biuletyn i może natychmiast odnaleźć interesujący go artykuł, w czasopismach wyłożonych w bibliotece. Cyrkulacja czasopism między pracownikami nie ma. Jedyne czasopisma, posiadane w większej ilości egzemplarzy, roczniki oprawne, oraz podręczniki, mogą być wypożyczane z biblioteki. Zasadniczo pracownicy posługują się biblioteką przedsiębiorstwa w godzinach urzędowych, studiując na miejscu.

Do obowiązków bibliotekarza i jego pomocników należy również opracowywanie wyciągów i syntez literaturowych, zestawień statystycznych, wykresów, oraz systematyczne informacje na temat importu i eksportu interesujących produktów w większości krajów. Bibliotekarzem jest chemik-poliglota; umie on czytać również po polsku. Książki uporządkowane są według systemu decymentalnego.

Szczególnie interesujący i świetnie prowadzony jest dział metalurgiczny. Zasadniczym celem jego jest opracowywanie kwestji korozji. Laboratorium wyposażone jest obficie w rozmaite urządzenia również do badania własności mechanicznych metali, ponieważ, wedle twierdzenia kierownika działu, jedynie równoczesne badanie własności chemicznych wraz z wszystkimi własnościami mechanicznymi, prowadzi do rozwiązania tych problemów.

Na przykład wpływ wodoru na stal już w najwcześniejszym stadium daje się wykazać na podstawie pomiarów

mechanicznych, gdy badania chemiczne, czy metalograficzne, wykazują dopiero korozję bardziej zaawansowaną.

Laboratorium to opracowuje instrukcje dla odbiorców stali kwasotrwałej itp. materiałów. W ten sposób współpracuje ono z działem zakupów. Poza tym zaleca odpowiednie materiały dla wszelkich aparatów nowobudowanych czy przerabianych. Wymaga to stałej współpracy z ruchem i z biurem konstrukcyjnym.

Zwiedzanie różnych działów laboratorium, dało mi ogólne pojęcie o sposobie pracy i rodzaju aparatów stosowanych do badań. Rzecz oczywista, że w większości wypadków nie udzielono informacji do czego poszczególne aparaty służą i nie wypadało się o to pytać. Na ogół aparaty półtechniczne posiadają charakter prowizoryczny, nie są budowane zbyt solidnie. Pod tym względem przypominają raczej laboratorium badawcze w Chorzowie, niż laboratoria państwowe, które zwiedzałem w Anglii. Prawdopodobnie tempo pracy przemysłowej wymaga tego typu aparatury.

Pragnę wyrazić wdzięczność dyrektorowi badań Koncernu I. C. I. Dr R. E. Slade za umożliwienie mi zwiedzenia tych laboratoriów, pracownikom badawczym za uprzejme przyjęcie, oraz angielskim przyjaciółom za ułatwienie kontaktu z Koncernem I. C. I.

Wiadomości bieżące

Nouvelles de jour

Kongres Międzynarodowego Związku Badania Materiałów. W czasie od 19 do 24 kwietnia r. b. odbędzie się w Londynie Kongres Międzynarodowego Związku Badania Materiałów, na którym rozpatrywane będą zagadnienia materiałoznawcze. Zagadnienia te podzielone zostały na cztery grupy, a mianowicie:

Grupa A. Metale. (Przewodniczący: Prof. C. Benedicks, Szwecja; Wiceprzewodniczący: Dr H. J. Gough, F. R. S., Wielka Brytania). Grupa ta obejmuje: 1. Zachowanie się metali przy zmianie temperatury, zwłaszcza w zakresie wysokich temperatur, tak pod względem mechanicznym jak i chemicznym. 2. Postępy metalografii. 3. Metale lekkie i ich związki. 4. Obrabialność i zużycie.

Grupa B. Materiały nieorganiczne. (Przewodniczący: Prof. E. Suenson, Dania; Wiceprzewodniczący: Dyr. P. K. van der Wallen, Holandia). Grupa ta obejmuje: 1. Beton i żelazobeton. 2. Uszkodzenia i wietrzenie kamieni naturalnych i sztucznych. 3. Metody badań materiałów ceramicznych.

Grupa C. Materiały organiczne. (Przewodniczący: Dr Inż. R. Barta, Czechosłowacja; Wiceprzewodniczący: Prof. Roos-af-Hjelmsäter, Szwecja). Grupa ta obejmuje: 1. Materiały tekstylne. 2. Drewno i celulozę. 3. Konserwację drewna. 4. Starzenie się materiałów organicznych. 5. Farby i lakiery.

Grupa D. Zagadnienia o znaczeniu ogólnym. (Przewodniczący: M. H. Rabozée, Belgia; Wiceprzewodniczący: Prof. Dr M. Rös, Szwajcaria). Grupa ta obejmuje: 1. Różnice pomiędzy wynikami badań laboratoryjnych, a wynikami praktycznymi w czasie użycia. 2. Znaczenie nowych odkryć w fizyce i chemii dla materiałoznawstwa. 3. Własności materiałów używanych do izolowania budynków przed ciepłem i dźwiękiem.

Nadesłany spis referatów, jakie wygłoszone zostaną na powyższym Kongresie, wskazuje na to, że poszczególne zagadnienia są ujęte bardzo wszechstronnie.

Referaty mogą być wygłaszane w języku angielskim, francuskim i niemieckim, w których to językach mogą być również wygłaszane przemówienia dyskusyjne. Wstępne druki referatów będą doręczone tylko zamawiającym książkę kongresową.

Poza technicznymi obradami kongresu przewidziane są również liczne wycieczki do instytutów i laboratoriów badawczych, do fabryk itp. oraz zebrania towarzyskie.

Kongres Londyński odbędzie się pod protektorem Jego Królewskiej Wysokości Księcia Kentu, K.G., K. T., G. C. M. G., G. C. V. O. Przewodnictwo Kongresu objął Sir Willam Bragg, O. M., K. B. E., Prezydent *Royal Society* i Dyrektor *Royal Institution of Great Britain*, zaś Sekretariat Honorowy—Sir K. Headlam-Morley.

Organizacją Kongresu zajął się Komitet Organizacji i Przyjęcia Kongresu, składający się z Brytyjskiego Oddziału Międzynarodowego Związku Badania Materiałów oraz z przedstawicieli wielu czołowych brytyjskich instytucji technicznych, towarzystw naukowych i związków przemysłowych.

Do wzięcia udziału w Kongresie uprawnieni są wszyscy zainteresowani badaniami materiałów.

Koszt udziału w Kongresie wynosi 30 szylingów; koszt książki kongresowej wynosi 30 szylingów.

Wszelkie zapytania w sprawie Kongresu należy kierować do Polskiego Związku Badania Materiałów, Warszawa, skrz. poczt. 540, tel. 2-64-65, lub też bezpośrednio do Honorowego Sekretarza Kongresu p. K. Headlam-Morley'a, 28 Victoria Street, London, S. W. 1.

Niekóre cyfry z światowego przemysłu glinu¹⁾.

Dla zobrazowania stanu przemysłu glinu na świecie, a w szczególności u najbliższych naszych sąsiadów, podajemy poniżej zestawienia statystyczne, które bez specjalnych komentarzy dosyć wyraźnie kreślą obecną sytuację w tej gałęzi przemysłu elektrometalurgicznego i znaczenie, jakie przywiązują niektóre państwa do zastosowania tego metalu w gospodarstwie danego kraju.

Porównanie wzrostu spożycia (produkcja + wwóz — wywóz) metali pólslachetnych na rynku niemieckim za rok 1935 w porównaniu z rokiem 1934:

Metale	Cu	Zn surowy	Zi oczyszczony	Al	Pb
Wzrost spożycia w roku 1935 w % . . .	- 6	+ 15	+ 20	+ 120	+ 10

Zmniejszenie spożycia miedzi tłu naczyć należy obowiązującą od zeszłego roku na terenie Niemiec ustawą ograniczającą zastosowanie do pewnych celów niektórych metali (względnie ich stopów) np. miedzi, niklu, chromu i innych. Na podstawie przybliżonych obliczeń przewiduje się zmniejszenie rocznego spożycia miedzi na około 15000 t, którą w znacznej części nastąpi się odpowiednimi stopami glinu.

Produkcja i spożycie glinu surowego na terenie Niemiec za lata 1929 — 1935.

Rok	Produkcja w t	Nadwyżka przywozu nad wywozem w t	Spożycie w t
1929	—	—	39 000
1930	—	—	28 000
1931	26 900	716	27 616
1932	19 000	—	19 000
1933	18 400	212	18 612
1934	37 200	+ 5 811	43 011
1935	60 000 ²⁾	+ 20 531	80 531

Rozwój produkcji glinu surowego w Z. S. R. R.

Rok	1932	1933	1934	1935
Produkcja w t	— ³⁾	5 000	15 000	24 500

Światowa produkcja glinu za lata 1928 — 1932.

Rok	Produkcja w 1000 t
1928	221
1929	282
1930	273
1931	230
1932	153
1933	142
1934	170
1935	220

Największym producentem glinu są obecnie Niemcy (60000 t na rok — według innych źródeł 70700 t na rok); drugie miejsce zajmują Stany Zjednoczone A. P. z produkcją 45000 t na rok; trzecie Z. S. R. R. z produkcją około 25000 t na rok.

Wwóz boksytu (i kryolitu) do Niemiec za lata 1931 — 1935.

Rok	Przywóz w 1000 t
1931	211
1932	201
1933	239
1934	326
1935	505

Na 1 tonnę glinu zużywa się około 4 t boksytu. Niemcy całą więc swoją produkcję glinu opierają na importowanym boksycie.

Produkcja glinu w Japonii: Równolegle niemal z rozwojem przemysłu Al w Z. S. R. R. kroczy przemysł japoński. W roku 1933 wyprodukowano w Zakładach *Nippon Denki Kogyo* około 650 t. W roku 1934 produkcja miała wynieść 3000 t. W roku 1935 całkowita produkcja wszystkich hut na terenie Japonii miała wynieść około 18500 t. Według oceny *Aluminium Co of America* zdolność produkcyjna Japonii w końcu 1936 roku wyniesie 25000 t Al na rok.

Wiadomości Związku Chemików Polskich

I (1937)

Warszawa, Marszałkowska 88 m. 4 tel. 729-40

Nr. 1

III ZJAZD DELEGATÓW ZWIĄZKU CHEMIKÓW POLSKICH

Dnia 4 kwietnia w lokalu własnym odbyło się otwarcie III-go Zjazdu Delegatów Związku Chemików Polskich. Zjazd otworzył dr Z. Ledóchowski, który zaprosił na przewodniczącego Prof. Dr T. Miłobędzkiego. Po odczytaniu sprawozdania z działalności Związku za rok 1936 przez mgr Stanisława Błażewskiego został wygłoszony referat Prezesa Zarządu Głównego Dr Antoniego Morawieckiego na temat *Dążenia i zadania Związku Chemików Polskich*. Oto główne wytyczne referatu:

1) Związek dąży do konsolidacji zawodowego ruchu

¹⁾ zebrane z czasopism: *Revue d'Aluminium*, *Die Chemische Industrie*, *Aluminium*, *Metall und Erz*, *Legkije Metally*.

²⁾ Zdolność produkcyjna niemieckich hut glinu wynosiła pod koniec 1935 roku około 71 000 t na rok.

chemicznego i stworzenia jednej ogólnopolskiej organizacji chemicznej.

2) Związek uważa, że wszyscy chemicy winni się skupić dookoła sprawy państwa i poświęcić wszystkie swe wysiłki w tym kierunku w granicach im dostępnych.

3) Związek uważa, że powinna być zawarta umowa zbiorowa, względnie system umów zbiorowych, zapewniający chemikom minimum płac, ustawowo przewidziany czas pracy i przestrzeganie dotychczasowych zdobyczy społecznych.

4) Dążeniem Związku jest wywalczenie uznania za minimum wynagrodzenia zł. 400 miesięcznie, oraz ustalenie specjalnego dodatkowego wynagrodzenia za funkcje specjalne przez chemików piastowane.

³⁾ Do roku 1932 glinu nie produkowano.

5) Związek dąży do wywalczenia dla chemików urlopu 6-tygodniowego na rok kalendarzowy oraz 5 dni wolnych od zajęć w okresie Bożego Narodzenia i 5 dni wolnych od zajęć w okresie Wielkiej Nocy.

6) Związek uważa, że studia na wyższych uczelniach winny być upraktycznione i wyeliminowane z nich winny być rzeczy, z którymi chemicy w praktyce zbyt rzadko się spotykają.

Związek liczy na poparcie całego społeczeństwa w swych zamierzeniach.

W drugim dniu obrad uchwalono następujące wnioski:

1) Zjazd Delegatów poleca Zarządowi Głównemu w najbliższym czasie zwołanie konferencji, poświęconej specjalnie sprawom zawodowym chemicznym, w szczególności w odniesieniu do opracowania projektu umów zbiorowych.

2) Doceniając znaczenie wiedzy chemicznej, a stojąc na stanowisku obronności państwa Zjazd Delegatów poleca Zarządowi Głównemu Z. Ch. P. wyłonienie komisji, któraby w porozumieniu z Min. W. R. i O. P. i z senatami akademickimi opracowała plan nauczania chemii, dostosowany do wymagań życia i aby komisja na zasadzie opracowanego planu dążyła do ujednostajnienia wykształcenia chemicznego z tym, iż w planowanym projekcie dominować winien kierunek naukowo-badawczy.

3) Zjazd Delegatów stwierdza ubolewania godny fakt zatrudniania w przemyśle chemicznym chemików obcokrajowców, w szczególności na Śląsku i Pomorzu gdzie zatrudnienie obcokrajowców sięga niepokojących rozmiarów. W związku z tym Zjazd Delegatów wyraża opinię, że stan ten jest szkodliwy dla najżywniejszych interesów państwa, w szczególności dla bezpieczeństwa i obrony granic.

4) Zjazd Delegatów poleca Zarządowi Głównemu stworzenie Komisji Informacyjnej dla spraw przemysłowo-handlowych (rynku zbytu, importu, eksportu itd.).

5) Zjazd Delegatów stwierdza fakt niedostatecznego zatrudnienia chemików w przygotowaniach O. P. L. G. i zobowiązuje Zarząd Główny do energicznej interwencji u czynników kompetentnych w celu zatrudnienia chemików na stanowiskach związanych z pracami nad O. P. L. G. w kraju.

6) Zjazd Delegatów zaleca Zarządowi Głównemu przeprowadzenie, przez rozpoczęciem roku szkolnego 1937/38 akcji mającej na celu umożliwienie chemikom uniwersyteckim wykładanie chemii, fizyki i matematyki we wszystkich typach szkół średnich i licealnych.

7) Zjazd Delegatów przyjmuje do wiadomości przedłożone stanowisko Zarządu Głównego w sprawie solidaryzowania się z tezami deklaracji ideowo-politycznej O. Z. N. i w zupełności je zatwierdza, wyrażając nadzieję, że akcja powyższa przyczyni się do całkowitego zjednoczenia narodu.

Zjazd Delegatów uchwalił wysłanie depesz hołdowniczych do Pana Prezydenta, Marszałka Edwarda Śmigłego-Rydza, Wicepremiera inż. E. Kwiatkowskiego i Ministra W. R. i O. P. Wojciechy Świętosławskiego treści następującej:

Najdostojniejszy Pan Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej
Prof. Dr h. c. Ignacy Mościcki
Warszawa-Zamek

III Zjazd Delegatów Związku Chemików Polskich w Warszawie składa wyrazy hołdu Panu Prezydentowi Rzeczypospolitej, Pierwszemu Chemikowi Polski i prosi o przy-

jęcie zapewnienia swego niesłabnącego wysiłku w kierunku przyczynienia się do rozwoju wiedzy i techniki w Ojczyźnie.

Pan Marszałek Polski Edward Śmigły Rydz
Warszawa-Gł. Insp. Sił Zbrojnych

III Zjazd Delegatów Związku Chemików Polskich w Warszawie składa hołd Naczelnemu Wodzowi, Marszałkowi Polski, Generalnemu Inspektorowi Sił Zbrojnych Edwardowi Śmigłemu Rydzowi i melduje posłusznie: „Chemicy zjednoczeni w Związku Chemików Polskich dążą w kierunku przyczynienia się do podniesienia Polski wzwyż, w zakresie chemii, stojąc na niewzruszonym stanowisku: życie i wszystkie siły dla Ojczyzny”.

Pan Wicepremier Inż. Eugeniusz Kwiatkowski
Warszawa-Prezyd. Rady Min.

III Zjazd Delegatów Związku Chemików Polskich w Warszawie wyraża Panu Wicepremierowi inż. Eugeniuszowi Kwiatkowskiemu, Członkowi Honorowemu Związku, swą wdzięczność za niestrudzoną pracę nad rozwojem ojczystego przemysłu chemicznego, stanowiącego niezbędny i pierwszy czynnik rozwoju innych gałęzi przemysłu krajowego, dobrobytu ogólnego i najistotniejszych potrzeb Państwa.

Pan Minister W. R. i O. P.
Prof. Dr. Wojciech Świętosławski.
Warszawa—Min. W. R. i O. P.

III Zjazd Delegatów Związku Chemików Polskich w Warszawie wyraża Panu Ministrowi W. R. i O. P. Prof. Dr. Wojciechowi Świętosławskiemu, Członkowi Honorowemu Związku Chemików Polskich, swą wdzięczność za wyteżoną pracę, zdążającą ku rozwojowi nauki i szkolnictwa w ogóle, a w szczególności w zakresie chemii.

Nowe Władze Związku wybrane na III Zjeździe Delegatów Związku.

Zarząd:

Prezes—Dr Inż. Juliusz Lisiecki.
Wiceprezesi—Dr Antoni Morawiecki, Doc. Dr Jan Wiertelak.

Sekretarz—Dr Marian Lewandowski.

Skarbnik—Dr Antoni Bromirski.

Członkowie Zarządu: Mgr H. Łopieńska, Mgr Iwanowska, Dr A. Sporzyński, Mgr K. Sporzyńska, Mgr W. Dmowska, Dr Z. Ledóchowski, Mgr A. Abstemborski, Mgr K. Borodziński, Mgr Z. Jaworski, Mgr M. Pałęcki.

Komisja Rewizyjna:

Przewodniczący—Dr K. Kapitańczyk.

Członkowie: Dr H. Becker, Dr T. Pierzchalski.

Zastępcy: Dr Sz. Prebendowski, Dr J. Wojciechowska.

Sąd Koleżeński:

Przewodniczący—Prof. Dr S. Przyłęcki.

Członkowie: Prof. Dr A. Dorabalska, Inż. M. Kowalski,

Dr J. Leśkiewicz, Mgr Z. Czapska.

Zarząd Oddziału Warszawskiego Związku Chemików Polskich. Na Walnym Zgromadzeniu Oddziału Warszawskiego Związku Chemików Polskich, które odbyło się w lokalu własnym przy ul. Marszałkowskiej 83 m. 4, w dniu 6 marca ukonstytuował się Zarząd w osobach: dr M. Łobanow—prezes, mgr M. Fałęcki—wiceprezes, mgr K. Marek—sekretarz, mgr H. Grochowska—skarbnik.

Komisja Rewizyjna: dr H. Becker, dr J. Iwiński.

WYDAWNICTWO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

POD REDAKCJĄ PROF. DR BOGDANA KAMIEŃSKIEGO

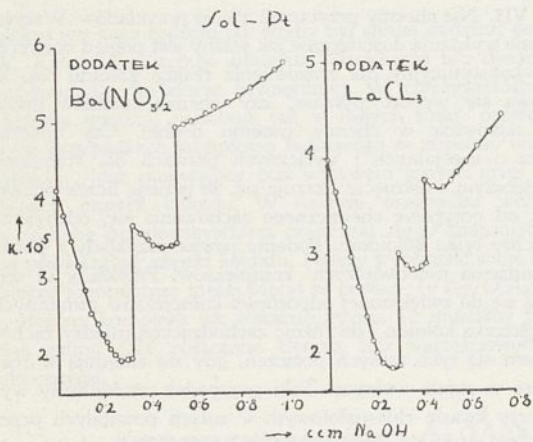
ADRES REDAKCJI: ZAKŁAD CHEMII FIZYCZNEJ I ELEKTROCHEMII
UNIwersytetu Jagiellońskiego ul. Grodzka 53. KRAKÓW

Wolfgang Pauli (Wiedeń).

O NAJCZYSTSZYCH KOLOIDACH I ZWIĄZKU MIĘDZY ICH BUDOWĄ ELEKTROCHEMICZNĄ I WŁASNOŚCIAMI KOLOIDALNYMI.*)

Tłumaczyła Inż. K. Kasprzykówna.

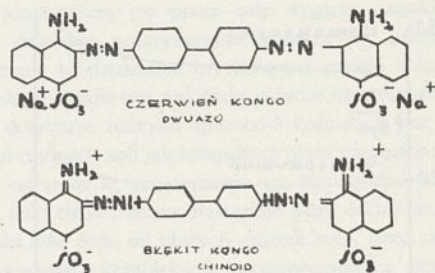
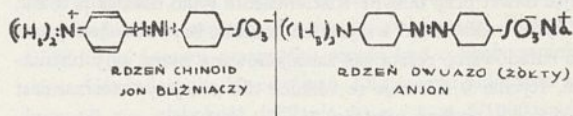
VI. Z pośród zoli barwników zbadano bliżej barwniki kongo, gdyż przeprowadzone one zostały w formy bardzo czyste przez E. Dek. i E. D.¹⁹⁾. Przy tym oczyszczeniu przechodzą barwniki czerwone jak czerwień kongo i benzo-purpuryna, kongorubina i kongokorynt w formy ciemno niebieskie. Tę zmianę barwy tłumaczymy podobnie jak przy oranżu metylowym, który po raz pierwszy został określony



Rycina 6

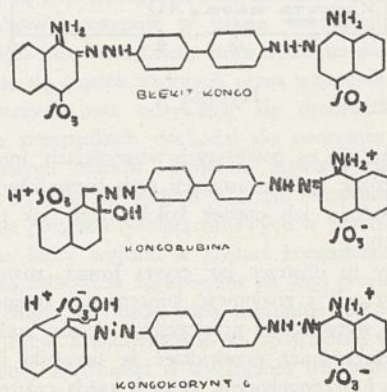
pod względem fizyko-chemicznym przez E. Kustera w 1894 r. We wszystkich przypadkach tego rodzaju chodzi o kwasy aminosulfonowe typu $NH_2.RSO_3^- Na^+$ (I), które w środowisku kwaśnym (lub przy E. Dek.) przechodzą w formę bliźniaczą lub w sól wewnętrzzną $^+NH_3.RSO_3^-$. To przejście jest równocześnie połączone z przemianą formy azoidowej—przy oranżu metylowym żółtej, przy barwnikach kongo czerwonej—w formę chinoidową—przy oranżu metylowym czerwoną, przy barwnikach kongo niebieską. Rycina 7 poucza o tym przegrupowaniu. Naogół bliźniacza postać naładowana na biegunach sprzyja asocjacji cząstek, zaś przejście w formę polarną w tych samych warunkach sprzyja desasocjacji, gdyż w pierwszym przypadku łączenie się cząstek jest możliwe przez siły wzajemne międzyjonowe, w drugim zaś tylko przez siły van der Waalsa, którym nadto do pewnego stopnia przeciwdziałają siły odpycha-

jące grup sulfonowych. Zmiana stopnia asocjacji idzie w parze z wewnętrznym przegrupowaniem drobiny, z którym połączone są zmiany jonowe w cząstce, wywołujące silną



• Rycina 7

zmianę barwy. Czerwona azoidowa forma barwnika kongo jest równocześnie silniej rozdrobniona niż forma niebieska chinoidowa, bliźniacza. Ładującym jonotwórczym komplek-



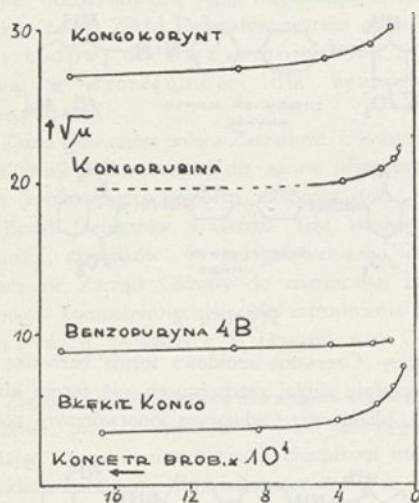
Rycina 8

sem jest tutaj silna grupa sulfonowa. Następna rycina 8 przedstawia konstytucyjny związek między barwnikami: błękitem kongo, błękitem kongorubiny i błękitem kongoko-

*) Odczyt wygłoszony w Warszawie 5 marca 1936 r. na zaproszenie Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

ryntu. Te dwa ostatnie są izomeryczne i w przeciwieństwie do błękitu kongo mają jedną tylko grupę aminową, ponad to w jednej połowie cząstki kwaśną grupę OH , natomiast dwie grupy sulfonowe tak jak błękit kongo.

Tutaj może tylko jedna część cząstki tworzyć jon bliźniaczy, druga grupa sulfonowa będzie zawsze wolna. Kwaśny więc i polarny charakter będzie silniej zaakcentowany przy kongorubinie i kongokoryncie, jak również silniej wystąpi skłonność do przechodzenia w formę czerwoną silniej rozdrobnioną, przy ogrzewaniu lub rozcieńczaniu. W drobinie kongokoryntu ujawnia się to jeszcze silniej niż przy izomerycznej kongorubinie z powodu odsłoniętej grupy OH^- . Po określeniu stężenia cząsteczkowego tych barwników, możemy oznaczyć również ich cząsteczkowe przewodnictwo elektryczne. Ponieważ wszystkie barwniki tej grupy posiadają dwie grupy sulfonowe musi μ_{∞} przy rozcieńczeniu dążyć do wartości krańcowej, charakterystycznej dla ruchliwości jonów dwuzasadowych kwasów $2H+Au''\mu_{\infty}=850$. Tak jest w przypadku kongokoryntu; kongorubina daje dokładnie połowę tej wartości zaś błękit kongo i pokrewna benzopurpuryna, których każda cząstka może tworzyć dwie sole wewnętrzne, nie wpływające na przewodnictwo, wykazując nawet przy dużym rozcieńczeniu tylko ułamek μ t. zn., że tylko mała część wszystkich cząstek barwnika jest jonowo naładowana, reszta zaś zasocjonowana przez jony bliźniacze. Rycina 9 ilustruje te różnice dla przejrzystości zamiast wartości μ podano wartości $\sqrt{\mu}$.

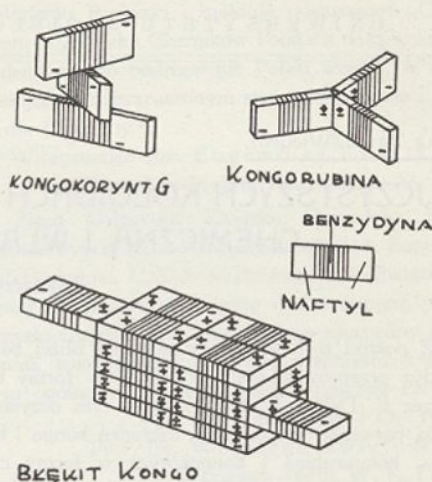


Rycina 9

Opierając się na powyższych własnościach, można wypracować różne rodzaje asocjacji tych barwników, a więc schematy budowy ich cząstek koloidalnych jak to widać na rycinie 10.

Możemy tu dostrzec jak czysta forma, znany ciężar cząsteczkowy zoli i znajomość koncentracji antyonów H' prowadzi do wytworzenia przejrzystego obrazu budowy koloidu. Można również przewidzieć że barwniki takie jak kongorubina lub kongokorynt, których każda cząsteczka ma jeden lub dwa wolne ładunki, będą złączone w asocjowane zespoły. Odpowiadają one w zupełności obrazowi jonowych miceli określonych po raz pierwszy przez Mc Baina dla mydeł. Ich równoważnik koloidalny K jest 1 lub $\frac{1}{2}$. Natomiast błękit kongo i benzopurpuryna mają wartość K o wiele

wyższą np. $40 \div 50$. Ich zachowanie odpowiada w zupełności liofobom, koloidom elektrokratycznym. Biorąc jeszcze pod uwagę, że barwniki kongo wykazują podobieństwo do białek z powodu obecności jonów bliźniaczych, można zole tych barwników uważać w dziedzinie koloidów za punkt węzłowy od którego rozchodzą się drogi prowadzące do najrozmaitszych typów koloidów.

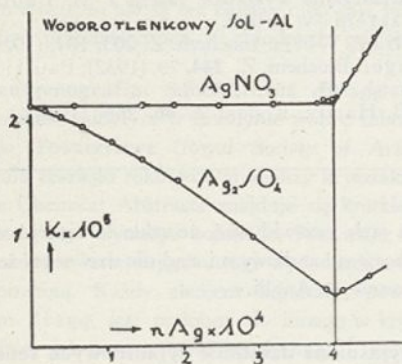


Rycina 10

VII. Nie chcemy przytaczać więcej przykładów. Wszystkie one wykazują dostatecznie jak ważny jest pogląd chemiczno-konstytutyjny dla zrozumienia reakcji koloidu tak, że nasuwa się wprost pytanie, czy chemia koloidów przejdzie całkowicie w chemię systemu drobiu. Czy upadnie nauka o specjalnych i wyłącznych prawach dla koloidów? Po głębszym wniknięciu okazuje się, że istnieją liczne odchylenia od gotypowe chemicznego zachowania się, odchylenia właściwe tylko koloidom. Podamy pewne przykłady z punktu widzenia jonotwórczych kompleksów. Przykłady te odnoszą się do zwiększonej odporności kompleksów związanych z cząsteczką koloidu i do różnic zachodzących między zachowaniem się tych samych połączeń, gdy się znajdują w roztworze w stanie wolnym. Taki przypadek omówiliśmy wyżej przy kwasie chlorozłotowym w zolach powstałych przez rozproszenie, który jako kompleks ładujący jest trwały a uwolniony przechodzi w kompleks złotowy. To samo można stwierdzić na połączeniach plato- przy Pt. Innym przykładem jest zol tlenku Al , którego kompleksy ładujące, mimo, że są bardzo dobrze rozpuszczalne nie dają się oddzielić podobnie jak jon siarczanu, który utwardza się na zolu po wymianie z Cl jako antyonem podczas miareczkowania $RgSO_4$. Rycina 11 przedstawia takie miareczkowanie przez przewodnictwo²⁾.

Całkowite inaktywowanie dwuwartościowego jonu siarczanu, znajdującego się w ścisłej równowadze z antyonami Cl' przemawia za zwiększeniem międzyjonowego wzajemnego oddziaływania w porównaniu z wolnym siarczanem Al lub zwiększeniem dodatniego ładunku jonowego kompleksu. W ten sam sposób zachowują się także dodatnie zole tlenków metali. Pozornie inne, w rzeczywistości jednak pokrewnie zjawisko występuje w przypadku ujemnego zolu srebra. Zol ten tworzy się przez rozpylenie w bardzo czystej wodzie dopiero w chwili, gdy po 45 min przepuszczania prądu przechodzi do roztworu dostateczna ilość elektrolitycznie utworzonego tlenku srebra w postaci wodorotlenku. Można również

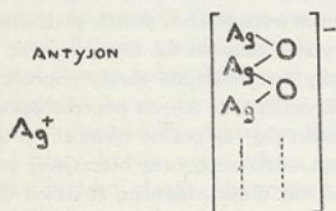
rozprasać w roztworze $AgOH$. Jest rzeczą ciekawą, że do stworzenia kompleksów ładujących srebro (*Argentatkomplexe*) służy OH' , a nie dodatni jon Ag^+ powstały z $Ag_2O \rightarrow Ag^+ + OH'$ i że Ag^+ tworzy antijon ujemnie naładowanego zolu. Jego skład w obliczeniu na jeden ładunek daje się wyrazić wzorem: $(xAg_2O \cdot AgO) - Ag^+$. Można więc stwierdzić, że antijon Ag nie jest inaktywowany przez połączenie się z ładującym kompleksem AgO' na Ag_2O , lecz widocznie wolny Ag^+ i Ag związany kompleksowo nie mają tych samych własności. I znów zachowanie się centralnego atomu kom-



Rycina 11

pleksu jest tego rodzaju jak gdyby był silniej dodatni; podług W. Kossela następuje silniejsze odpychanie lub dysocjacja antijonu Ag^+ ku sferze zewnętrznej. W rzeczywistości nie możemy uważać, podobnie jak w innych tutaj przytoczonych przypadkach kompleksu ładującego za zupełnie niezależny, lecz pozostający pod wpływem innych grup obojętnych cząstek koloidu. W naszym przypadku wchodzi w rachubę przede wszystkim cząsteczki Ag_2O znajdujące się na powierzchni cząstki koloidu. Należy wyobrazić sobie kompleksy jonotwórcze mniej więcej w postaci $(y Ag_2O \cdot AgO)^-$, a złożony kompleks jak wskazuje rycina 12 musiałby posiadać grupy OH połączone tlenem lub wartościowościami ubocznymi.

KOMPLEKS TWORZĄCY JON $(x Ag_2O \cdot AgO)^-$



Rycina 12.

Można jednak ten wpływ uważać za efekt polaryzacji grup jonotwórczych działający na sąsiadujący dwu-biegunowy tlenek. W obu przypadkach przez zwiększone oddziaływanie atomu centralnego mogło się zwolnić jądro dodatnie jonu kompleksowego w swym działaniu elektrostatycznym, co może się przejawiać większą trwałością w sferze koordynacyjnej wewnętrznej i wzmocnionym odpychaniem w sferze zewnętrznej. W podobny sposób można rozpatrywać

stosunki przy bardzo czystych zolach As_2S_3 i $Sb_2S_3^{20}$), które swe kompleksy jonotwórcze, a więc tlenokwasy arsenu i antymonu mogą zatrzymywać, oczywiście w podobny sposób jak kompleksy wyższego rzędu.

Z tego wynikałoby, że wzajemne oddziaływanie kompleksów jonotwórczych i części obojętnej cząstki koloidu jest podstawową własnością specyficzną koloidów. Równocześnie nasuwa się pytanie jak daleko w głąb cząsteczki sięga to działanie, które można uważać za wzrost sił spójności. Wydaje się, że ta głębokość może być bardzo duża. W związku z tym uważamy doświadczenie wybitnego angielskiego fizyka koloidów W. B. Hardy'ego²¹) nad filmami smarów za bardzo ważne. Hardy zamrażał smary między cylindrem stalowym ułożonym na płycie i potrafił wykazać, że płaszczysta złomu jako następstwo obciążenia wystąpiła na granicy jakiejś warstwy krystalicznej, która sąsiadowała z warstwą inną nie krystaliczną grubości 4-6 a więc 6 000 $m\mu$. utwierdzonej na płaszczyźnie stalowej. Tak głęboko działały siły wychodzące z powierzchni stali, a nadające cząsteczkom pewien kierunek i przewyciężające ich ciśnienie krystalizacji.

W naszym pojęciu musimy się z tym liczyć, że działanie kompleksów jonotwórczych sięga nie tylko do cieczy i do sfery antyjónów, lecz również w głąb cząstki koloidu, jeżeli ona składa się z cząstek ulegających polaryzacji. Błękość działania w naszym przypadku mogła być o wiele mniejsza niż w doświadczeniu Hardy'ego. Dla cząstki koloidu o średnicy 60 $m\mu$, głębokość działania 30 $m\mu$ t. z. 5/1000 wartości Hardy'ego wystarczyłaby na oddziaływanie na warstwę jonotwórczą po przez całe wnętrze cząstki koloidu. Takie działanie polaryzacyjne mogłoby się przejawiać jako zaburzenie w strukturze krystalicznej cząstki zolu.

Na tę możliwość wskazują jedynie niektóre doświadczenia⁹) dotyczące różnych sposobów koagulacji bez dodatków bardzo czystych zoli jak koagulacja przez zamrożenie, wytrąsanie, ogrzewanie, zagęszczanie itp. Naprzykład przy zamrażaniu zolu tlenku żelaza następuje ostre oddzielenie się środowiska jako lodu od zbitych cząstek zolu, przy czym następuje przemiana kompleksów jonotwórczych na tlenek żelaza, przy równoczesnym przechodzeniu do cieczy kwasu powstałego przez hydrolizę, co można łatwo stwierdzić. W ten sposób umożliwiono krystalizację zbiorową (*Sammelkrystallisation*) która objawia się przez wywołanie wsplaniących krystalicznych smug w zamrożonej cieczy. W ten sam sposób zachowują się zole tlenków Al i Th lub zole siarczków As i Sb . Inny objaw występuje w czasie koagulacji pod wpływem ciepła lub wstrząśnień, która dochodzi do skutku przez tworzenie się cząstek wtórnych przez włączenie kompleksów jonotwórczych oraz odrywanie się drobnitkich cząstek. W tych przypadkach dochodzi do tworzenia gąbczastych i kłębiastych osadów. Podobne zjawiska zachodzą przy osadach Pt i Ag powstałych w czasie zamrażania. Zawierają one wiele połączeń powierzchniowych w przeciwieństwie do zolu Au , który wypada w postaci krystalicznej, wyrzucają przy tym całkowicie zgrupowane na jego powierzchni kompleksy. Mimo, że i tutaj, wiele zagadnień czeka na rozwiązanie, to jednak z dotychczasowych spostrzeżeń widać że trzeba wielkiej ostrożności w wyciąganiu wniosków z doświadczeń rentgenograficznych nad gelami.

Wyłaniają się tu nowe problemy chemii koloidów, które otwierają wprawdzie nowe widnokregi, równocześnie jednak wskazują nam jak dalecy jeszcze jesteśmy od ostatecznego rozwiązania idąc drogą przez nas obraną.

Literatura.

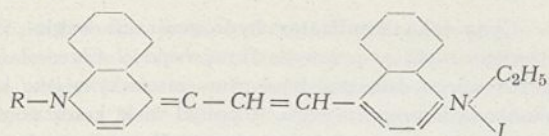
1. Pauli—Valko, Elektrochemie der Kolloide. 1929.
2. Pauli i E. Schmidt. Z. physik. Chem. **129**, 199, (1927).
3. F. Muttone i Pauli. Kolloid. Z. **57**, 312, (1931).
4. Pauli i M. Spiegel-Adolf. Kolloid Z. **29**, 281, (1921).
5. Pauli i A. Peters. Z. physik. Chem. **135**, 1, (192).
6. F. Blank i E. Valko. Biochem. Z. **195**, 220, (1928).
7. M. Samec. Kolloidchemie der Stärke 1927, podaje dalszą literaturę.
8. Paul i E. Valko. Kolloid. Z. **36**, (Erg. Bd.) 334, (1925), **38**, 289, (1933).
9. H. Neurath i Pauli. Z. physik. Chem. A. **163**, 351, (1929).
10. Doświadczenia wspólnie z M. Alpernem, w druku.
11. Pauli i R. Neurath. Kolloid. Z. **70**, 135, (1935).
12. H. Freundlich. Kapillarchemie, 5 wyd., część I. Lipsk, 1930 także Zsigmondy Thioisson, Das Kolloide Gold. 1925, str. 16 .
13. F. Eirich i Pauli. Kolloid-Beih **30**, 113, (1930).
14. Pauli i Ed. Risser. Kolloid Z. **58**, 22, (1932); uprzednio: E. Dek z A. v. Pirquetem, wykonane na zolach otrzymanych przez redukcję. Dysertacja nie ogłoszona.
15. Pauli, Ed. Russer i Ed. Brunner. Kolloid Z. **72**, 26, (1935).
16. Pauli i Th. Schild. Kolloid. Z. **72**, 165, (1935).
17. S. W. Ponnycuick. J. Chem. Soc. 2108 (1928) i tamże 623, (1929), Kolloid Z. **49**, 407, (1929), Z. physik. Chem. **148**, 413, (1930).
18. Doświadczenia wykonane razem z Baczewskim—w druku.
19. Doświadczenia wykonane razem z M. Laubem i E. Russerem—w druku.
20. Pauli i E. Weiss. Biochem. Z. **203**, 104, (1928); Pauli i Singer. Biochem. Z. **244**, 76, (1932); Pauli i F. Lang. Monatsh. **67**, 159, (1936).
21. W. B. Hardy. Kolloid Z. **46**, 268, (1928).

Szkoło elastyczne. Zaledwie minęło kilka miesięcy od tego czasu jak na zjeździe chemików niemieckich w Monachium w lecie ubiegłego roku poruszono kwestię szkła optycznego wyrabianego z organicznych połączeń, a już w pierwszych dniach lutego b. r. towarzystwo *Combined Optical Industries* w Londynie przedstawiło pozytywne rezultaty wynalazku A. Kingstona z tej dziedziny. Rezultaty są bardzo interesujące. Materiał syntetyczny otrzymuje się w postaci cienkich płyt, które się kraje na drobne kawałki i poddaje wysokiemu ciśnieniu oraz zupełnie określonej temperaturze. W tych warunkach następuje „starzenie się” materiału. Niezupełnie jednolity materiał staje się optycznie homogeniczny, co jest niebywałym sukcesem technicznym i naukowym. Materiał zwany „Perspex” jest idealnie przezroczysty, dwa razy lżejszy niż szkło koronne i nie łamie się. Soczewka sporządzona z tego materiału przez ciśnienie w odpowiedniej formie w temperaturze podwyższonej nie pęka rzucona silnie na marmurową płytę stołu. Łatwo sobie wyobrazić jak duże może mieć zastosowanie taki materiał w przemyśle automobilowym i lotniczym. Jedno jednak zastrzeżenie miałbym tutaj z powodów optycznej natury. Materiał ten ma duży współczynnik załamania światła podczerwonego i co równocześnie się z tem wiąże, duży współczynnik absorpcji światła podczerwonego. Stąd łatwo przewidzieć grzanie się materiału w świetle słonecznym. Współczynnik absorpcji światła jest mały bardzo w zakresie od 2700 Å aż do światła podczerwonego. Soczewki przepuszczają zatem znaczną część światła ultrafioletowego, a zatrzymują światło podczerwone. Te własności pozwalają przewidzieć, że zastosowanie soczewek może być ogromne w niektórych dziedzinach wedle mego przekonania. Tak np. dadzą się sporządzić z tego materiału obiektywy do tanich aparatów o ogromnej sile światła, gdyż światło ultrafioletowe przechodzi przez taki obiektyw i działa w sposób szczególnie intensywny na kliszę. Można przewidzieć zastosowanie tego szkła do okularów, do szkieł powiększających, do małych lornetek. Słowem handlowa strona przedstawia się ogromnie dodatnio, gdyż materiał ten obrabia się łatwiej niż szkło. Zachodzi pytanie, czy nowe, to szkło nadawać się będzie także do naukowych przyrządów optycznych. Wprawdzie szeroki przedział przezroczystości dla rozmaitych długości fali świadczy o wielkich zaletach „szkła”, ale zachodzi pytanie, czy znajdują się „organiczne szkła” o rozmaitym współczynniku załamania światła, które pozwolą konstruować soczewki skorygowane achromatycznie. Można

w każdym razie przewidywać, że szkło to cieszyć się będzie dużym sukcesem handlowym i stąd nic dziwnego, że znalazło zainteresowanie w Anglii.

B. K.

Niewyjaśnione działanie cyjaninowych sensybilizatorów w fotografii promieniami infraczerwonymi. Wśród barwnych ciał chemii organicznej cyjaniny zajmują wyjątkowe stanowisko. Istnieje wiele ciał o podobnej barwie i podobnym widmie absorbcyjnym jak cyjaniny, ale tylko te związki odznaczają się tak wybitną zdolnością uczulania klisz na promienie infraczerwone. Zwykła klisza czuła jest na promienie do 5000 Angstroemów. Dłuższe fale nie działają na kliszę fotograficzną. Z chwilą gdy Abney sfotografował widmo słoneczne do długości fal 10 000 Å w r. 1880 i Vogel zastosował w r. 1875 cyjaniny do uczulania płyt fotograficznych dokonano wielkiego dzieła w zastosowaniu fotografii. Dalszych postępów dokonano dopiero wtedy, kiedy zastosowano zdobycze optyki koloidów do fotografii. Dopiero w roku 1925 zastosowano neocyjaninę, przy pomocy której można fotografować falami o długości 11634 Å, ostatnio zaś od roku wprowadzono pentacarbocyjaninę dzięki której rozszerzono zasięg do 13 000 Å. Zastosowania fotografii podczerwonej części widma są bardzo obszerne. Tak np. zdjęcia topograficzne, rekonesanse wojskowe, zdjęcia mniejszych zjyatek i komórek zwierzęcych i roślinnych, fotografie gwiazd dokonuje się w pewnych wypadkach w świetle podczerwonym odcinając przez filtry inne długości fal. Otrzymuje się w ten sposób nowe szczegóły oraz dokładne obrazy poprzez mgłę. Nie trzeba jednak zapominać, że zdjęcia poprzez gęstą mgłę wielkomięjską (angielska *fog*) są prawie niemożliwe. Zawiesiny popiołu i kwasu siarkowego oraz otaczającej powłoki wodnej odznaczają się tak dużym ziarnem, że nawet długość fali 13 000 Å nie jest wystarczająca, by promienie przebiły taką zawiesinę koloidalną. Natomiast można fotografować ze wspaniałym skutkiem szczegóły ukryte [za warstwą mgły złożonej z pary wodnej (angielskie *mist*)]. Cyjaniny są ciałami o złożonej budowie i składają się z dużych drobin. Im większa drobina tym uczulenie sięga dłuższych fal. Jednakże cięższe pochodne cyjaninów są nietrwale. Jest istotnie niewyjaśnioną kwestią, dlaczego jednomolekularna warstwa cyjaninów pokrywająca kryształy bromku srebra uczula je na światło podczerwone, podczas gdy ciała o podobnej absorbcji światła nie mają, tak niepospolitych własności. Schemat wzoru cyjanin jest następujący:



Trójkarbocyjanina (Kryptocyjanina)

Zdolność uczulania płyty, którą wykazują cyjaniny wydaje się zależna w wysokim stopniu od długości łańcucha dzielącego atomy azotu. Pomiędzy pierścieniami może być 3, 5, 7, 9 a nawet 11 atomów węgla. Najbardziej działają cyjaniny o długim łańcuchu ale są też bardzo nietrwałe tak, że klisze muszą być przechowywane w chłodnych miejscach. B. K.

Roentgenografia. Sir William Bragg przedstawił na posiedzeniu odbytym w Londynie wobec zebranego Królewskiego Towarzystwa (*Royal Society of Arts*) w dniu 16 grudnia zeszłego roku rozwój analizy kryształów. W czasopiśmie *Chemical Abstracts* znajduje się krótkie streszczenie referatu tego słynnego uczonego. Pozwalam sobie przytoczyć niektóre interesujące uwagi wypowiedziane z niesłychaną prostotą. Każdy element kryształu, powiedział Sir William Bragg, jest podobny do innego w kryształach, tak w składzie, jak wewnętrznej strukturze, i jest jednakowo zorientowany w przestrzeni. Element ten składa się zazwyczaj z niewielkiej ilości drobin i atomów. Rozmiary tej powtarzającej się jednostki przestrzeni są tysiące razy mniejsze aniżeli długość fali światła widzialnego. Stąd sięgnąć trzeba do fal Roentgena które odznacza się około 10 000 razy krótszą falą, by za pośrednictwem tych fal zobaczyć jak zbudowany jest jednostkowy element przestrzeni. Obraz jaki dają promienie Roentgena przeszedłszy poprzez elementy kryształu przyrównać można do cienia składników elementu przestrzennego kryształu. Można powiedzieć, mówił Sir William Bragg, że ten obraz, który się otrzymuje, jest jakby cieniem jaki obserwuje się na płaszczyźnie ekranu jeżeli rzucić promienie Roentgena na elementy kryształu, jest cieniem elektronów tylko, a nie jąder atomów, gdyż te są za ciężkie i za małe w stosunku do naboju elektrycznego, ażeby były dostrzegalne przy pomocy promieni Roentgena. Gęstość projekcji na ekranie zmienia się od punktu do punktu, zaś rozmieszczenie ich można przedstawić rysując linie konturowe. W rysunku w ten sposób otrzymanym każda linia konturowa przechodzi przez punkty o tej samej gęstości elektronów na objętość jednego sześciennego Angstroema. (10^{-8} cm). Różnicę gęstości pomiędzy dwiema liniami konturowymi stanowi jeden elektron na jednostkę powierzchni. W przypadku kwasu szczawowego mamy do dyspozycji w jednostce objętości kryształu dwie drobinę kwasu szczawowego i cztery drobinę wody. Można to jasno wydedukować z postaci projekcji chmury elektronów otaczających rozmaite atomy. Elektron zaś drga ciągle wokoło średniej pozycji równowagi. W ostatnich latach analizowano wiele obrazów elektronowych, choć praca jest mrowcza; głównym jej zaś, ale dalekim jeszcze celem jest wyznaczyć o ile to jest możliwe zależność pomiędzy konstrukcją i własnościami: pracę tę nazywa Bragg inżynierią drobin. Dokładność pomiarów jest dosyć znaczna. Odległości dzielące atomy oznaczać można z dokładnością 1%. Tak np. odległość obydwóch atomów węgla w kwasie szczawowym może być oznaczona z dokładnością 0,03 Å. Wynosi ona 1,43 Å. Dzięki tej dokładności można szukać zależności pomiędzy naturą wiązania atomu węgla z węglem a odległością atomów. Dzięki tym badaniom

potwierdzono w sposób niezbitą czterowartościowość węgla. Tak np. odkryto ponad wątpliwość, że atom diamentu jest w pewnej bardzo prostej relacji w stosunku do sąsiadujących atomów znajduje się w środku czworościanu, zaś sąsiadujące atomy węgla znajdują się w tegoż narożach w odległości 1,54 Å. Znacznie dokładniej można mierzyć rozmiary elementu przestrzennego kryształu, niż odległość atomu od atomu. Nie rzadko uzyskuje się dokładność jednostki w tysiącu. Bardzo interesujący jest wpływ małych ilości zanieczyszczeń na wymiary elementu kryształu. Nawet małe ilości zanieczyszczeń zmieniają w sposób dostępny pomiarom wymiary elementu przestrzennego kryształu. Ma to doniosłe znaczenie analityczne, gdyż ilość substancji potrzebna do pomiaru jest bardzo drobna i wynosi około jednej dziesiątej miligramu. Poza to substancja nie ulega zniszczeniu w czasie pomiaru. W ostatniej dobie używa się tej metody do badań czystości organicznych połączeń. Jak wiadomo bowiem badanie czystości organicznych połączeniach jest bardzo trudne, a zanieczyszczenia są bardzo pospolite. Na podstawie badań proteinów okazało się, że podstawą zasadniczą ich budowy jest zygag dwóch atomów węgla i jednego atomu azotu. Każdy z atomów azotu łączy się z jednym atomem wodoru. Po każdej stronie azotu znajduje się atom węgla, z których jeden łączy się z tlenem podwójnym wiązaniem, a drugi wiąże się z jednej strony z wodorem, z drugiej strony z łańcuchem o rozmaitych formach, dając w ten sposób początek rozmaitym gatunkom proteinów. W naturalnym jedwabiu łańcuch ten stanowi grupa metylowa. W wełnie zaś i rogu łańcuch boczny jest dłuższy, a najważniejszym typem jest cystynowy zawierający jak wiadomo siarkę prawdopodobnie działającą utrwalająco. Proteiny mięśni i substancji nerwów nie zawierają cystyny. Własności elastyczne włosów, wełny i mięśni zdają się pochodzić stąd, że łańcuch proteinów jest zwinięty w pewien szczególny sposób. W dalszym ciągu mówił Bragg o zastosowaniach rentgenografii do problemów metalurgicznych, do badań nad korozją, i do badań nad zachowaniem się różnych farb ochronnych po zmianach, jakich doznają farby chemicznie jednakowe pod względem składu, wreszcie do badań przyczyn rozmaitego zachowania się i połysku chromu osadzanego elektrolitycznie. B. K.

Sprawa syntetycznych benzyn i ich znaczenie.

Minął przeszło jeden rok od tego czasu jak w Anglii zastanawiano się nad ekonomią syntezy benzyn z węgla w związku z fabryką, która powstała w Billingham. Naogół zdawało się wówczas przeważać w Anglii zdanie, że ekonomia tego procesu nie usprawiedliwia dalszego rozszerzania fabryki w Billingham. Od tego czasu jednak wiele się zmieniło w konfiguracji politycznej i nowy prąd zaczyna objawiać się w imperium brytyjskim, mimo, że posiada ono wielkie zapasy ropy w swych granicach. W Billingham w Anglii zrobiono w roku zeszłym 112000 ton benzyn. Ale wedle zdania fachowców angielskich jest to zaledwie około 3 procent zużycia angielskiego. W Niemczech pracuje już pięć fabryk nad otrzymywaniem benzyny syntetycznej, a pięć fabryk jest w budowie. Na tej podstawie zamierzają w Niemczech otrzymać milion ton rocznie. Na zebraniu, które odbyło się 26 lutego b.r. w Londynie wyrażono się, że po zbudowaniu tych fabryk Niemcy będą w okresie maksymalnej siły uderzenia floty powietrznej. To też mimo wielkich zapasów olejów rozproszonych po rubieżach imperium brytyjskiego nie tylko myśli się o budowie fabryk syntetycznej benzyny, ale rozpoczęto

już budowę fabryki w południowej Afryce. Budowę rozpoczęła *Anglo-Transvaal Consolidated Investment Co Ltd* wedle patentów Fischera—Tropscha. Przyjęto tę metodę produkcji po dokładnym studium fabryki niemieckiej produkującej wedle tego patentu w Oberhausen-Holten. Niektórzy przypuszczają, że sama produkcja fabryk pracujących wedle metody Fischera-Tropscha wyniesie w Niemczech niezadługo 700 milionów litrów rocznie. Firma *Kuhlman* we Francji wykończyła już prawie fabrykę wedle systemu Fischera-Tropscha. W Japonii i Australii zamierza się budować w najbliższym czasie również fabryki wedle tego systemu.

Nie od rzeczy będzie przypomnieć pewne szczegóły fabrykacji, które w międzyczasie ukazały się w literaturze o katalizatorach używanych w metodzie wspomnianej. Katalizatorem jest w zasadzie kobalt zawierający miedź, która obniża temperaturę konwersji, ziemia krzemkowa (*Kieselguhr*), która przeszkadza rekrytalizacji katalizatora i tor, który jest promotorem reakcji. Produktem wyjściowym jest mieszanina jednej drobinny tlenku węgla i dwóch drobin wodoru. Są to gazy, o które nie trudno przy dzisiejszym rozwoju metod syntezy amoniaku. Z tej mieszaniny ma reagować 65 do 75% po przepuszczeniu nad katalizatorem. Po oddzieleniu wody powstającej przy reakcji produkty zawierają 4% gazów, 62% benzyn, 23% olejów, 7% parafin i 4% stałych parafin o bardzo wysokim punkcie topnienia, które pozostają na katalizatorze. Nie jest rzeczą jasną, jak usuwa się te ostatnie, by nie dopuścić do zakrycia katalizatora. B. K.

Zawiodły wielkie nadzieje stosowania berylu. Profesor Desch z *National Physical Laboratory* miał dnia 14 stycznia referat w Londynie w Królewskim Towarzystwie aeronautycznym. Beryl jeden z najlżejszych metali o gęstości 1,84, odznaczający się dużym modulem elastyczności oraz wysoką temperaturą topnienia 1278° zainteresował przed kilku laty prawie że każdego chemika i metalurga. Rozpoczęto tak w Berlinie jak w Londynie bardzo poważne badania, nad własnościami stopów berylowych. Dotychczasowe badania nie usprawiedliwiają pokładanych nadziei. Wydawało się, że najlżejszy z możliwych stopów, stop berylu i magnezu stworzy nowe możliwości konstrukcyjne. Jednakże teoria pozwala przewidzieć, że wskutek dużej różnicy średnic atomów tych pierwiastków trudno o spoiście tworzywo: stop taki nie odpowiada warunkom wymaganej spoiściowości, gdyż tak różne atomy nie mogą być ciasno ułożone koło siebie. Problemy metalurgiczne coraz częściej rozwiązują się ogólnymi zasadami geometrii przestrzennej atomów, choć rzecz oczywista w wypadkach bardziej skomplikowanych stopów trudno o ścisły geometryczny obraz układania się atomów w stopie. Mimo niezbyt obiecujących wyników dotychczasowych dużo uwagi poświęca się obecnie poraz drugi stopom berylu i glinu. Beryl okazał się korzystnym dodatkiem do stopów niklu i miedzi, ale znacznie więcej zastosowania znaleźć może magnez i jego stopy z glinem, kadmem, wapniem, cerem, niklem, kobaltem i magnezem w rozmaitych kombinacjach i stosunkach. Stopy te odlewają się bardzo dobrze, gdyż magnez nie posiada zdolności łatwego rozpuszczania gazów i wydzielania ich w czasie zestalania się. Niema dużej trudności powiada prof. Desch w otrzymywaniu stopów magnezowych w najrozmaitszych postaciach. Niestety jest pewna trudność w kuciu i walcowaniu nawet wtedy, gdy zmiana postaci w poszczególnych stadiach kucia lub walcowania jest nieznaczna.

B. K.

Cyna jako katalizator hydrogenizacji węgla. Poszechnie znana w przemyśle firma *Imperial Chemical Industries* wprowadziła przed pewnym czasem cynę jako katalizator hydrogenizacji węgla. Z pośród wielu katalizatorów stosowanych prawie wszystkie ulegają silnemu zatruceniu przez siarkę zawartą w węglu. Jedynie cyna nie ulega temu zatruciu. Wobec tego w wspomnianych zakładach przemysłowych zastosowano najpierw płyty żelazne pokryte cyną, ale po pewnym czasie zmieniono ten system na inny, a mianowicie na ciągłe wstrzykiwanie małych bardzo ilości organicznych związków cyny do przestrzeni reakcyjnej. Później zauważono, że dodatek chlorowodoru do naczyń reakcyjnych przyczyniał się w dalszym ciągu do przyspieszenia hydrogenizacji.

B. K.

Aluminogel zastępuje bardzo skutecznie Silcagel. W ostatnich czasach wchodzi w użycie coraz bardziej gel preparowany ze strąconego wodorotlenku glinu. Wodorotlenek otrzymany przez strącenie z roztworów chlorku lub siarczanu glinu amoniakiem dekantuje się kilka razy, wymywa gorącą wodą i suszy. Te dwie ostatnie operacje winno się wykonać szybko, by nie dopuścić do starzenia się koloidu i tem samem do kystalizacji struktury gelu. Suszenie można wydatnie przyspieszyć używając alkoholu metylowego lub etylowego. Aluminogel jest masą napół przezroczystą, która traci większą część wody przez ogrzewanie parogodzinne (3) w granicach temperatury od 200° do stopniowo podwyższonej 600°. Zagrzanie do 800° nie zmienia znacznie struktury gelu. W temperaturze ponad 1200° przechodzi gel w korund. Zależnie od temperatury suszenia (aktywacji) gel adsorbuje rozmaite ilości pary wodnej, a mianowicie gel adsorbuje od 32 do 35% wody licząc w stosunku do masy gelu jeśli zmieniać temperaturę suszenia od 200 do 600°. Nasycanie wodą trwało w tych warunkach przez 200 godzin. Interesującym jest pewien szczegół w zachowaniu się gelu, a mianowicie najlepsze rezultaty otrzymuje się susząc gel w temperaturze nie wyższej niż 500°. Powyżej tej temperatury zmienia się gel powoli, ale w sposób widoczny tracąc swe optymalne własności adsorpcji. Procent adsorpcji dochodzi tu do 39% masy gelu. Dane te odnoszą się do nieprasowanego gelu. W handlu istnieje też prasowany gatunek, który adsorbuje mniejwięcej około 40% gorzej niż gatunek opisany. Suszące własności aluminogelu są w początkowych stadiach suszenia tak doskonałe, że chlorek wapniowy użyty po suszeniu aluminogelem niczego nie poprawiał w stopniu wysuszenia.

B. K.

Zaopatrzenie cywilnej ludności angielskiej w maski gazowe. Niepokojący jest fakt, że opanowany naród angielski, niezdolny do hysterji czyni niesłychane przygotowania do obrony narodowej. Nie są to przygotowania nastroju, ale najbardziej pozytywne praca, jaką można sobie wyobrazić. W styczniu b. r. otwarto „formalnie” dawniej już czynną montownię masek gazowych dla ludności cywilnej. Części składowe sprowadzane są do fabryki (montowni) w Blackburn, gdzie montuje się obecnie pół miliona masek tygodniowo. Zamierzono złożyć w najbliższych miesiącach conajmniej 30 milionów masek. Nad składaniem części pracuje 436 osób. Dowiadujemy się tego z ust „oficjalnych” *Geoffrey Lloyd* podsekretarza parlamentarnego ministerstwa spraw wewnętrznych. Rząd angielski zamierza na wypadek wojny wydać każdemu obywatelowi za darmo maskę gazową. W tym celu two-

rzy składy masek rozsiane po kraju. W osobnym miejscu w atmosferze gazu obojętnego przechowuje się części gumowe, by nie zetlały. Maski te wedle prób wytrzymywać mają ciągłe użycie przez 36 do 48 godzin i zapewniają bezpieczeństwo przed wszelkimi gazami znanymi fachowcom angielskim. Jeżeli sobie uprzytomnić ogromne zmiany nastrojów w Anglii, które zaszły w przeciągu roku, jeżeli przypomnieć sobie, że zaledwie rok temu Anglicy z wielką niechęcią wyrażali się o niezbyt ekonomicznej metodzie syntezy benzyn dokonywanej w Billingham, jeżeli uprzytomnić sobie olbrzymie sumy przeznaczone na zbrojenia, jeżeli zwrócić na to uwagę, że w rozmaitych częściach imperium brytyjskiego rozpoczęto (Afryka południowa) lub zamierzono (Australia) budować „nieekonomiczne” fabryki służące do syntezy benzyn, wówczas doznaje się bardzo „pozytywnego” wyobrażenia o groźbie nowej wojny światowej. Interesującą jest rzeczą wiedzieć ile wydano pieniędzy w Anglii na maski gazowe dla ludności cywilnej. Maski te są zaopatrzone w pochłaniacze, działanie ich zatem polega na działaniu adsorpcyjnym. Nie są to maski tlenowe. Ponieważ, wcześniej czy później, także i u nas będzie musiało dojść do zaopatrzenia ludności cywilnej w maski, interesującym jest znać wydatki związane z zaopatrzeniem 30 milionów ludzi w maski. Na ten cel wydano w Anglii w roku 1937 103 miliony złotych (3,996000 £), zaś w poprzednim roku wydano 32,3 miliony zł. (1,240 000 £). Koszty sporządzenia takiej maski wynoszą zatem w Anglii cztery złote pięćdziesiąt groszy. Cena jest niesłychanie niska, nawet przy tak masowej produkcji. Trzeba jednak pamiętać o tem, że ceny artykułów technicznych w Anglii są istotnie kilka razy niższe, niż na naszym rynku handlowym. Odnosi się to tak do narzędzi jak części automobili itd. B. K.

Koszty produkcji benzyn do motorów z węgla metodą Bergiusa. W Billingham w Anglii zbudowano — jak wiadomo — fabrykę pracującą wedle specjalnie zmodyfikowanej metody Bergiusa. W czasie dyskusji w Swansea poruszono także kwestię kosztów produkcji jednego galona benzyn pędnych w fabryce w Billingham i kosztów jednego galona benzyn loco port w Anglii. Porównanie bardzo niekorzystne dla syntetycznej benzyny, gdyż koszt jednego galona nie licząc procentów od kapitału włożonego wynosi 7 pensów (76 groszy), zaś koszt gallona sprowadzonego z rafinerji nafty loco port w Anglii wynosi 27 groszy. Przed rokiem podawano koszty 65 groszy i 41 gr. za gallon (4,54 l). Profesor J. S. S. Brame z *Royal Naval College* (Królewska Szkoła Morska) wygłosił zdanie, że produkcja syntetycznych benzyn ma jedynie uzasadnienie w obronie narodowej. Stąd też mimo kompletnego braku ekonomji zamierza się budować nowe fabryki syntetycznych benzyn w imperium brytyjskiem. Tym razem zamierza się budować fabryki wedle metody Fishera i Tropscha. Wydaje się, że istotnie ta metoda jest właściwsza, moim zdaniem, z tego względu, że produktem wyjściowym jest tu koks. Zanim zaś otrzyma się koks, otrzymuje się cały szereg związków aromatycznych, mających ogromne znaczenie tak dla fabrykacji amunicji jak dla fabrykacji żywic syntetycznych, jak wreszcie do fabrykacji leków i barwników. Koks zaś jest podstawą rozmaitych gałęzi produkcji hutniczej, produkcji wodoru i tlenku węgla, które są podstawą nie tylko metody Fischera, ale też podstawą przemysłu azotowego. B. K.

Chromowanie żelaza przez wymianę atomów metali między fazą gazową i stalą. (C. Becker, E. Hertel

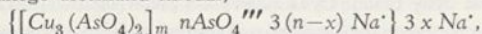
i C. Kaster, Bonn). Jeżeli strumień wodoru zawierający chlorek chromu przepuścić ponad powierzchnią żelaza w 950⁰, to zachodzi następująca reakcja: $Fe + CrCl_x = FeCl_x + Cr$ (x równe dwa lub trzy). Reakcji przebiegającej na granicy faz gaz-metal towarzyszy dyfuzja chromu w głąb żelaza oraz żelaza ku powierzchni. W ten sposób proces nie kończy się na utworzeniu jednomolekularnej warstwy chromu, lecz w rezultacie powstaje powłoka, w której istnieje spadek koncentracji chromu od powierzchni ku wnętrzu. Wymieniona temperatura procesu okazała się optymalną z dwóch względów: rdzeń przedmiotu nie ulega jeszcze trwałym przekształceniom oraz szybkość dyfuzji osiąga dostateczną wartość. Chromowanie nie powoduje zmiany objętości przedmiotu, ani też kształtu jego powierzchni, a otrzymana warstwa jest w pełni odporna na działanie kwasu azotowego. Blacha po wytrawieniu rdzenia zawiera ok. 25% Cr i wykazuje znaczną wytrzymałość na zgięcie. Rentgenograficzne badanie potwierdziło przewidywaną strukturę krystaliczną warstwy. Okazało się, że składa się ona z kubicznych kryształów, prawdopodobnie eutektyku, o składzie 90% Fe, 5% Cr i 5% C. Obecność znacznej ilości węgla w kryształach eutektyku wytłumaczyć można ubytkiem węgla w warstwie zewnętrznej, gdzie ilość jego spada poniżej wartości, którą można oznaczyć analitycznie. Warstwa eutektyku, której grubość zależy od procentowej zawartości C w żelazie oraz od długości trwania procesu, zmniejsza zdolność dyfuzji żelaza z rdzenia do powierzchni, umożliwiając wzbogacenie w chrom warstwy zewnętrznej. Podobne badania przeprowadzono stosując nikiel i kobalt. W tych wypadkach stwierdzono również choć mniej wyraźnie obecność warstwy eutektyku. B. Z.

Z badań nad trądem cynowym. Sprawa przemiany cyny białej na szarą jest w dalszym ciągu przedmiotem licznych prac. Okazało się, że już samo działanie mechaniczne i ciepłe wywierają znaczny wpływ na szybkość tego procesu. Przechodząc do zbadania wpływu domieszek innych metali na szybkość przemiany, stosowali E. Cohen i A. v. Lieshout (Utrecht) próbki cyny o identycznej przeszłości mechanicznej i cieplnej. Stwierdzili oni, że pewne metale jak np. Bi, Sb, Pb, Cd i Ag opóźniają, podczas gdy inne jak Zn i Al przyspieszają przemianę. Niektóre z metali wykazują wspomnianą aktywność nawet w bardzo małych koncentracjach, tak np. stop cyny Banca zawierający 0,001% Bi ulega trądowi po 25 dniach, gdy cyna Banca w podobnych warunkach fizycznych przechodzi w cynę szarą już po 5 dniach. W większych koncentracjach bizmut znacznie podwyższa trwałość cyny białej. Cynk należy do pierwiastków przyspieszających przemianę i osiąga maksimum działania w koncentracji 0,05%. Maksimum występuje tak w temperaturach niższych (–50⁰) jak i w bliskości 0⁰. Jak widać nawet nieznaczne ilości pewnych zanieczyszczeń wpływają decydująco na zjawisko trądu cynowego. Doniosłości tego faktu nie trzeba podkreślać, jeśli się uwzględni, że w technice niezmierznie rzadko spotykamy chemicznie czyste metale. B. Z.

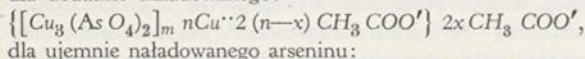
Ostatnio opublikowano dalszy ciąg badań nad szybkością przemiany cyny białej w szarą (E. Cohen i A. v. Lieshout, Utrecht). Z pracy tej wynika, że również Co, Mn i Te w ilościach do 0,1% zwiększają silnie szybkość omawianej przemiany. Metale takie jak: Fe, Ni i Cu praktycznie biorąc nie wywierają wpływu na przebieg tego procesu, natomiast Au zmniejsza wybitnie jego szybkość. Badanie sto-

pu cyny zawierającego metale o przeciwnym działaniu jak: Bi (0,05%) i Al (0,05%) wykazało, że działanie opóźniające bizmutu jest silniejsze od działania glinu przyspieszającego przemianę, gdyż stop powyższy jest trwalszy od cyny Banca poddanej tym samym procesom cieplnym i mechanicznym. Trwałość stopów o zawartości 99,95% Sn niepoddawanych deformacji mechanicznej jest również zgodna z obecnością w nich odpowiednich metali; Al i Zn przyspieszają a Bi opóźnia pojawienie się trądu cynowego. B. Z.

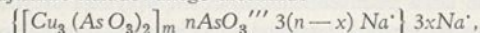
Synteza hydrosoli arsenianu i arseninu miedzi na drodze elektrolizy. Metoda elektrolizy w odpowiednich warunkach pozwala na otrzymanie hydrosoli: ujemnie i dodatnio naładowanego arsenianu miedzi, oraz arseninu miedzi o ujemnym naboju. Problem ten jest ważny ze względu na zastosowanie wymienionych preparatów jako środków trujących przeciw owadom, szkodnikom świata roślinnego, oraz ze względu na to, że droga elektrolizy umożliwić może rozwiązanie tak bardzo aktualnego w obecnej chemii koloidów zagadnienia budowy cząstek koloidalnych. Na drodze szeregu doświadczeń ustalono optymalne warunki syntezy trwałych hydrosoli arsenianu i arseninu miedzi. W przestrzeni anodowej umieszczano elektrodę miedzianą ($4,0 \times 1,1$ cm) i 0,005 n roztwór Na_3AsO_4 , względnie Na_3AsO_3 —klucz elektrolityczny napełniony kwasem krzemowym stanowił połączenie z przestrzenią katodową, w której była elektroda platynowa w roztworze chlorku potasowego. Zastosowanie: temperatury 80° , natężenia prądu 40–80 mA, czasu trwania elektrolizy 20 min, oraz mieszania, okazało się najkorzystniejsze dla otrzymania hydrosoli o odpowiedniej dyspersji i odpowiednim zapewniającym trwałość ładunku. Do syntezy dodatnio naładowanych hydrosoli zastosowano jako katodę elektrodę ze stopionej soli $Zn_3(AsO_4)_2$, dostarczającej anionu AsO_4''' . Jako elektrolitu użyto roztworów soli miedzi, przy czym stwierdzono, że poszczególne sole mają różną zdolność tworzenia hydrosolu według szeregu: $CuCl_2 - Cu(NO_3)_2 - CuSO_4 - Cu(CH_3COO)_2$. Ślady jonów Cl' hamują powstawanie, zaś obecność jonów CH_3COO' pozwala na syntezę soli. Przy sporządzaniu hydrosoli pH ośrodka odgrywa wybitną rolę, wzrost kwasowości przeszkadza, lub uniemożliwia tworzenie się soli. Określony badaniem elektroferezy potencjał elektrokinetyczny dla soli $Cu_3(AsO_4)_2$ o koncentracji 0,185 g/l przy wartości koagulacyjnej 0,177 mmol/l KCl, wynosił—60,5 mV. Przypuszczalny skład otrzymywanych miceli wyrazić można schematycznie następująco: dla ujemnie naładowanego arsenianu miedzi;



dla dodatnio naładowanego:



dla ujemnie naładowanego arseninu:



Próby zastosowania tych preparatów jako trucizn niszczących owady robiono w SAISR (Środkowo azjatycki Instytut ochrony roślin), skrapiając liście bawełny. Dodatnio naładowany hydrosol arsenianu miedzi o stężeniu 0,004% niszczył 16% owadów (*Tetranichus telarium*), zaś ujemnie naładowany tylko 6%. Przy założeniu, że włókna rośliny mają ujemny nabój powierzchniowy, zrozumiałe jest silniejsze działanie hydrosolu arsenianu miedzi naładowanego dodatnio. Otrzy-

mane rezultaty są jednak niskie. Należy się spodziewać, że zwiększenie stężenia hydrosolu, które można osiągnąć przez zastosowanie koloidu ochronnego, niewątpliwie zwiększy trujące działanie. J. I.

O oznaczaniu SO_4'' jako $BaSO_4$ w obecności różnych kationów i anionów. Według pracy Z. Karaoglanowa ogłoszonej w Z. phys. Chem. A. 178, wpływ kationów i anionów na oznaczenie SO_4'' w postaci $BaSO_4$ związany jest z ubocznymi reakcjami chemicznymi. Wytrącanie powolne (10 min) wobec kwasu solnego daje dobre wyniki, natomiast szybkie wytrącanie daje rezultaty na SO_4 bardzo rozbieżne i zależne od szeregu czynników, stężenia, temperatury itd. W wyniku ubocznych reakcji, które zachodzą przy wytrącaniu SO_4'' , w obecności różnych kationów i anionów znajdują się w osadzie obok $BaSO_4$ połączenia kompleksowe typu $(BaX)_2SO_4$ i $Ba(MSO_4)_2$ —X oznacza anion, M kation—jednowartościowy. Te połączenia powodują błędy w oznaczeniu SO_4'' . Zależy to od ich ilości w osadzie i zachowania się podczas prażenia. Wytrącanie w czasie jednakowym wobec różnych kationów i anionów wykazuje różny ich wpływ na oznaczenie SO_4'' , co widać z doświadczalnie ustalonych szeregów dla kationów jednowartościowych: $K' > Na' > NH_4' > Rb' = Cs' = Li'$, dla dwuwartościowych: $Ca'' > Mg'' = Zn'' = Cd'' = Hg''$, i dla trójwartościowych $Fe''' > Al'''$, oraz dla anionów $BrO_3' > Fe(CN)_6''' > NO_3' > ClO_3' > -MnO_4' > Fe(CN)_6''' > ClO_4' > Cl' > Br' > J' > > CNS' > CH_3CO_2'$. Różne działanie poszczególnych jonów tłumaczy autor pracy różnicą rozpuszczalności utworzonych kompleksowych połączeń. O rozpuszczalności tych połączeń wnosić można z rozpuszczalności soli, które je tworzą. To też znajomość rozpuszczalności siarczanów odpowiednich kationów, oraz soli barowych odpowiednich anionów pozwala wnioskować o ich wpływie na oznaczenie SO_4'' . Przegląd rozpuszczalności siarczanów badanych kationów i rozpuszczalności soli barowych badanych anionów potwierdza doświadczalnie ustalone szeregi. Mało rozpuszczalny K_2SO_4 wskazuje, że jon K' ma większy wpływ na oznaczenie SO_4'' , aniżeli Na' lub Li' , których siarczany są lepiej rozpuszczalne. Także najmniejsza rozpuszczalność soli $Ba(BrO_3)_2$ wskazuje na największy wpływ jonu BrO_3' , zgodnie z otrzymanym doświadczalnie szeregiem anionów. J. I.

Chemiczna obrona przed paraliżem dziecięcym. Paraliż dziecięcy jest chorobą rozpowszechniającą się za pośrednictwem błon nosa do centralnego systemu nerwowego. Wedle doświadczeń dokonanych niedawno w Instytucie Rockefellera na małpach można zarazić małpy przez wcieranie emulsji zawierającej zarazek paraliżu w błony śluzowe. Około 75% zwierząt ulega wówczas zakażeniu. Jeśli jednak użyć prostego środka chemicznego jakim jest niewinny roztwór 4% ałunu sodowego albo też taniny i zapuścić błony śluzowe nosa kilka dni przed zakażeniem wirusem, wówczas tylko 5% małp zapada na paraliż. Metoda jest bardzo prosta i nieszkodliwa, środki wspomniane działają widocznie jako ochrona przeciw wtargnięciu zarazka do ciała i potem do systemu nerwowego. Dr. Sabin, Olitsky i Cox sądzą że doświadczenia te można śmiało przenieść na ludzi. B. K.

Od Redakcji. Nadesłane i przyjęte do druku referaty będą honorowane w wysokości 17 groszy od wiersza szpaltowego.

¹⁾ B. G. Saprometow i S. P. Kamsilow (Taschkent). Kolloid—Z. 46, 76 (1936).