

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO  
I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Politechnika Wrocławska  
Biblioteka Wydziału Chemicznego  
Wybrzeże St. Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław  
Tel. (071) 320-35-15

ROCZNIK 23

ORAZ

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU  
CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO  
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

ROCZNIK 14



BIBLIOTEKA  
Instytutów Chemicznych  
Uniwersytetu i Politechniki  
we WROCŁAWIU

Nr. Inz. 2157.

## Pamiętaj o Pomocy Zimowej!

TREŚĆ:

|   |    |
|---|----|
| Inż. TADEUSZ NOWICKI. Reakcje chemiczne, zachodzące w czasie stapiania drewna z wodorotlenkiem sodu . . . . .       | 25 |
| S. MOLIŃSKI, F. NOWOTNY i W. CAŁUS. Ciężar właściwy i refrakcja wodnych roztworów fufurołu . . . . .                | 30 |
| STEFAN POZNAŃSKI. W sprawie jodometrycznego oznaczenia reszt dwutlenkowych celulozoksantogianu w wiskozie . . . . . | 32 |
| ZDZISŁAW TOMASIK. Paliwa lotnicze przeciwstukowe . . . . .  | 36 |
| St. KRAJEWSKI. Przemysł aluminium i magnezu w Japonii . . . . .   | 47 |
| JERZY PFANHAUSER. Korozja międzykrystaliczna w stopach i stalach . . . . .  | 50 |
| Wiadomości bieżące . . . . .  | 51 |
| Książki i czasopisma nadesłane do redakcji . . . . .  | 56 |

SOMMAIRE:

|   |    |
|---|----|
| Ing. TADEUSZ NOWICKI. Les réactions chimiques dans le processus de la dissolution du bois dans l'hydroxyde sodique fondu . . . . .        | 25 |
| S. MOLIŃSKI, F. NOWOTNY i W. CAŁUS. Les poids spécifiques et la réfraction des solutions aqueuses de fufurole . . . . .                   | 30 |
| STEFAN POZNAŃSKI. Sur la détermination iodométrique de groupes dithiocarboniques de xanthogénate de cellulose dans la viscosité . . . . . | 32 |
| ZDZISŁAW TOMASIK. Sur les essences d'aviation indétonnantes . . . . .   | 36 |
| St. KRAJEWSKI. L'industrie de l'aluminium et du magnésium au Japon . . . . .  | 47 |
| JERZY PFANHAUSER. Sur la corrosion intercrystalline des alliages et des aciers . . . . .  | 50 |
| Nouvelles du jour . . . . .   | 51 |
| Livres et journaux reçus par la rédaction . . . . .   | 56 |



# LIGNOZA SPÓŁKA AKCYJNA KATOWICE

OGŁASZA

## KONKURS NA PRACĘ CHEMICZNA

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

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

Nadesłane prace ocenione będą przez Sąd Konkursowy w składzie:

**Inż. Leopold Szefer,**

Gener. Dyr. Lignozy S. A. jako przewodniczący

**Prof. Dr Karol Dziewoński**

**Prof. Dr Leon Marchlewski**

**Prof. Stanisław Pilat**

**Prof. Kazimierz Smoleński**

**Inż. Janusz Barcikowski,**

Starszy Dyrektor Lignozy S. A.

**Dr Jerzy Pochwałski,**

Główny Chemik Lignozy S. A.

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

Do konkursu przedstawione być mogą tylko prace dotychczas nieogłoszone.

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

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



# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO  
 WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XXIII

LUTY

2

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR LECH SUCHOWIAK

## Reakcje chemiczne, zachodzące w czasie stapiania drewna z wodorotlenkiem sodu<sup>1)</sup>

Les réactions chimiques dans le processus de la dissolution du bois dans l'hydroxyde sodique fondu

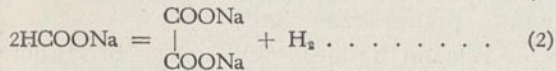
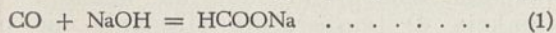
Inż. TADEUSZ NOWICKI

Zakład Chemii Ogólnej S. G. G. W.

Nadeszło 8 czerwca 1938

Stapianie drewna z mieszaniną ługu sodowego i potasowego, jako sposób otrzymywania kwasu szczawiowego, zostało wprowadzone do przemysłu patentem Th. Robertsa, J. Daale i Pritscharda w roku 1857<sup>2)</sup>.

Sposób ten w ostatnich latach jest wypierany przez metodę syntetyczną otrzymywania kwasu szczawiowego po przez reakcję:



Jednak metoda Roberta zasługuje na zwrócenie na nią uwagi z następujących powodów:

- 1) przez stapianie drewna z wodorotlenkami alkaliów oprócz kwasu szczawiowego tworzą się znaczne ilości kwasu octowego (25—30%);
- 2) nie wymaga skomplikowanej aparatury;
- 3) daje duże wydajności kwasu szczawiowego (do 90% w przeliczeniu na trociny absolutnie suche);
- 4) daje duże możliwości w uzyskaniu całego szeregu kwasów alifatycznych i aromatycznych o różnej wielkości cząsteczki w zależności od warunków przeprowadzonego stapiania.

Zagadnienie stapiania jest szczególnie ważne w naszych warunkach, ponieważ nie produkujemy dotąd wystarczających ilości kwasu szczawiowego, sprowadzamy go natomiast za około pół miliona złotych (Rocznik Handlu Zagranicznego r. 1935).

Zadaniem niniejszego artykułu jest podanie charakterystyki procesu z punktu widzenia reakcyj chemicznych, zachodzących w czasie stapiania oraz stwierdzenie na tej podstawie, jakie warunki są najodpowiedniejsze do otrzymywania wartościowych produktów stopu, do których według dzisiejszego stanu badań należą: 1) kwas szczawiowy, 2) kwas octowy, 3) kwas mrówkowy, występujące w stopach soli sodowych. Naturalnymi zanieczyszczeniami tych produktów są:

1) węglany, 2) pochodne rozkładu ligniny, to jest kwasy ligninowe i fenole. Ilość tych zanieczyszczeń zależy od umiejętnego przeprowadzenia stapiania.

Za podstawę tej charakterystyki wzięto dotychczasowe badania nad stopami alkalicznymi oraz własne spostrzeżenia.

Istniejącą literaturę w tym przedmiocie można podzielić na prace nad stapianiem drewna<sup>3)</sup> celulozy<sup>4)</sup> i ligniny<sup>5)</sup>.

<sup>3)</sup> Gay-Lussac. Ann. chim. phys. 41. 398 (1829) — Th. Roberts. J. Daale i Pritschard. Dinglers polytech. J. 145. 239 (1856) — Z. P. Socz. Dinglers. polytech. J. 150. 127, 382 (1858) — W. Thorn tamże 210 (1873). — Fleck. Wagn. Jahrb. chem. Techn. str. 515 (1862) — Capitaine i Hertlings Ber. 28. 1080 (1895) — pat. niem. 84230 — S. A. Mahood i D. E. Cable. J. Ind. Eng. Chem. 11. 651 (1919) — W. Qvist. Acta Acad. Aboensis Mat. Phys. 3. (1924) — E. Hägglund. Holzchemie. 1928. str. 239. — Commercial Solvents Corp. Pat. am. 1869948; Chem. Zentr. 1928. II. 2748 — Consortium für elektrochemische Industrie, Chem. Zentr. 1933. I. 126; i 1932. II. 3168; pat. niem. 561180 kl. 120; pat. niem. 559330 kl. 120; pat. niem. 559330 (dod.). — Kemikal Ins Isadore Sidney pat. am. 1681156, Chem. Zentr. 1931. I. 3058 — pat. franc. 660143;

<sup>4)</sup> A. v. Hendenström: Chem. Ztg. 69. 613 (1910) i 93. 853 (1911) — C. F. Cross i E. Bevan, J. F. v. Isaac. J. Soc. Chem. Ind. 11. 966 (1892); — E. Heuser, F. Hermann, Cellulosechem. 5. 1 (1924) — E. Heuser, A. Winsfold: Ber. 56. 902 (1923); — P. Derivaux, pat. franc. 563 747.

<sup>5)</sup> E. Heuser, H. Roeschi L. Gunkel. Cellulosechem. 2. 13 (1921). — E. Heuser, A. Wins-

<sup>1)</sup> Artykuł ten jest uzupełnieniem pracy autora, wykonanej w Zakładzie Chemii Ogólnej S. G. G. W. i wydanej przez Instytut Badawczy Lasów Państwowych w serii A Nr. 27 pt. „Stapianie drewna z ługiem sodowym, jako sposób otrzymywania kwasu szczawiowego i octowego”.

<sup>2)</sup> Reports of Patent Inventions r. 1857 str. 495.



Przy tych badaniach stosowano różne warunki tak, co do czasu stapiania, jak ilości i rodzaju użytych alkaliów. Nic też dziwnego, że wahania wydajności kwasu szczawiowego, octowego i mrówkowego są bardzo znaczne. Nie mniej jednak drogą porównania uzyskiwanych wyników nad wydajnością tych kwasów i warunków zastosowanych można w pewnej mierze wyrobić sobie zdanie o przebiegu procesu stapiania.

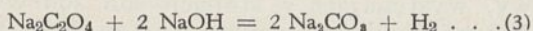
Do czynników mających wpływ na przebieg procesu, należą:

I) temperatura, II) czas stapiania, III) rodzaj alkaliów, IV) wpływ powietrza lub tlenu, V) dodatek utleniaczy, VI) ilość ługu, VII) początkowe stężenie ługu.

I. Temperatura powinna być taka, aby z jednej strony następował łatwy rozpad substancji drzewnej, z drugiej zaś, aby wytworzone produkty stapiania nie podlegały rozpadowi. Dla tworzenia się kwasu szczawiowego optymalna temperatura wynosi:

- 220° — w stopach z NaOH<sup>6)</sup>.
- 240° — „ z NaOH + KOH<sup>6)</sup>
- 260° — „ z KOH<sup>6)</sup>

*Szczawian sodu*, znajdujący się w stopie, powyżej optymalnej temperatury rozpada się w myśl równania:

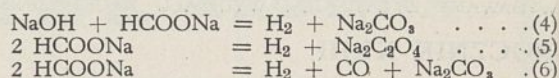


Reakcja ta zachodzi w substancjach czystych w temperaturze 270°—280°<sup>7)</sup>.

*Kwas octowy* obecny w stopie jako octan sodu, w temperaturze nie przekraczającej 260°, według badań przeprowadzonych przez autora, nie podlega rozpadowi w środowisku stapianym. Badania te przeprowadzono w ten sposób, że stapiano równolegle dwie próby, jedną bez dodatku octanu sodu, a drugą z dodatkiem. W wyniku analizy tych dwu stopów nie stwierdzono ubytku kwasu octowego, gdyż ilość kwasu, otrzymana w drugim stopie, odpowiadała ilości uzyskanej z pierwszego przy zaliczeniu ilości dodanej w octanie.

*Kwas mrówkowy* istniejący w stopie w postaci mrówczanu sodu, występuje w największych ilościach w temperaturach poni-

żej 170°<sup>8)</sup>. Powyżej tej temperatury rozpada się w myśl równań:



Reakcja (4) ma miejsce już w 205°<sup>9)</sup>. W 270—275° raptownie zachodzi<sup>10)</sup> z wydzielaniem wodoru.

Reakcja (5) zachodzi raptownie z wydzielaniem wodoru w 460—500° z wydajnością do 75,73%<sup>11)</sup>. W kilkakrotnie wymienianych badaniach Mahooda i Cable'a, w miarę dłuższego stapiania drewna z ługiem sodowym, ubywa mrówczanu sodu, a zwiększa się ilość szczawianu sodu w temperaturach od 170°—200°. Fakt ten nasuwa przypuszczenie, że mrówczan przechodzi na szczawian już poniżej 200°. Również Koepp<sup>12)</sup> stwierdził przechodzenie mrówczanu w szczawian w temperaturze 290° (wobec dodatku 1% NaOH).

Reakcja (6) ma miejsce<sup>13)</sup> w około 360°.

Z badań tych wynika, że w temperaturze stapiania w granicach 200—260° rozkład mrówczanu sodu na węglan sodu będzie zachodził w silniejszym stopniu niż na szczawian sodu. Ze względu na łatwość rozpadu szczawianu sodu na węglan sodu (reakcja 4) temperatura stapiania nie powinna przekraczać 200°.

Własne badania wykazały, że stapianie w temperaturze 260—270°, uzyskanej skutkiem stopniowego podwyższenia temperatury, jest najodpowiedniejsze dla otrzymania dużej wydajności kwasu octowego (25—30% w przeliczeniu na trociny absolutnie suche). Otrzymuje się przy tym niedużą wydajność kwasu szczawiowego (do 40%) i minimalną kwasu mrówkowego (1—2%).

II. Czas stapiania. Dowolne przedłużanie czasu stapiania, prowadzonego w temperaturze optymalnej dla związku, o który chodzi, wpływa dodatnio na zwiększenie jego wydajności. Autor, przeprowadzając stapianie (220°), nawet po 14 godz. otrzymywał wzrastające wydajności kwasu szczawiowego i octowego, a zmniejszające się ilości kwasu mrówkowego. Jest to zupełnie zrozumiałe, gdy się zważy, że proces rozkładu w czasie stapiania odbywa się nie raptownie, a stopniowo, przechodząc cały

fold. Cellulosechem. 9, 113 (1921)—E. Heuser A. Winsfold. Cellulosechem. 5, 49 (1923)—P. Zickmann pat. niem. 418219 kl. 12q. — E. Heuser. pat. niem. 424542 kl. 12q. i 412115 kl. 12q.—E. Hägglund i C. Björkman. Biochem. Z. 147, 74 (1924).—E. Hägglund. Cellulosechem. 4, 73 (1923).—E. Hägglund Arkiv för Kemi 7, 1 (1920)—B. Holmberg i F. Winzell. Ber 54, 2417 (1921)—M. Honigi W. Fuchs Chem. Zentr. 1920, I. 423;

<sup>6)</sup> Mahood, Cable, Hendenström, Thorn, Heuser, Cross, Bevan. l. c.

<sup>7)</sup> Bruner, Haber. Z. Elektrochem. 10, 707 (1904).

<sup>8)</sup> Mahood i Cable. l. c.

<sup>9)</sup> Haber i Bruner, Gmel. Handb. der anorg. Chem. S—N. 21 str. 212 (1928).

<sup>10)</sup> Tibirica; Boswell i Dickson, Gmel. Hand. der. anorg. Chem. S—N. 21. str. 212 (1928).

<sup>11)</sup> W. Dominik i St. Janczak. Roczniki chem. 11. 746 (1931).

<sup>12)</sup> Koepp. pat. niem. 161512 kl. 12 (1903).

<sup>13)</sup> Merz i Weith. Ber: 15, 1507 (1882).



szereg faz rozkładu celulozy, ligniny i hemielulozy.

III. Rodzaj alkaliów. Chociaż celem niniejszego artykułu jest omówienie reakcyj, zachodzących w czasie stapiania drewna z ługiem sodowym, nie od rzeczy będzie, w celu nawiązania do całości badań nad stopami, przytoczyć wyniki badań nad stapianiem drewna z ługiem potasowym i mieszaniną ługu sodowego i potasowego. Z prac wyżej przytoczonych jedynie badania Thorna<sup>14)</sup> dają nam odpowiedź na pytanie, jaki rodzaj alkaliów wpływa najlepiej na wydajność kwasu szczawiowego. Z badań tych wynika, że najlepsze wydajności daje mieszanina ługu sodowego i potasowego (87% w przeliczeniu na drewno abs. suche), gorsze czysty ług potasowy (84,23%), a najgorsze—czysty ług sodowy (52,14%). Nad wpływem rodzaju alkaliów na wydajność kwasu octowego żadnych prac dotąd nie opublikowano. Brak nowszych operujących doskonalszymi metodami badań nad wydajnością kwasu szczawiowego oraz innych produktów stopu, jak kwas octowy, węglowy, zanieczyszczenia w postaci niezupełnie rozłożonej ligniny,—nie daje podstaw do wyprowadzania dostatecznie pewnych wniosków, co do wpływu rodzaju alkaliów na przebieg procesu stapiania.

IV. Dopyływ powietrza wpływa dodatnio na wydajność wysoko utlenionych produktów rozpadu drewna, jakimi są kwas szczawiowy i mrówkowy, a w małym stopniu przyczynia się do zwiększenia wydajności kwasu octowego. Topienie, przeprowadzone w zamkniętym naczyniu bez dostępu powietrza, nie daje zwiększonej wydajności kwasu octowego<sup>15)</sup>. W tym wypadku proces przebiega inaczej, gdyż tworzą się znaczne ilości kwasu węglowego, kosztem tlenu zawartego w drewnie, a oprócz tego wydzielają się produkty redukcji, to jest węglowodory aromatyczne i alifatyczne<sup>16)</sup>.

Fakty te dowodzą, że proces stapiania jest reakcją utleniającą. Na potwierdzenie tego posiadamy jeszcze i ten dowód, że produkty reakcji otrzymane przy stapianiu zawierają w sumie więcej tlenu, niż materiał wyjściowy<sup>17)</sup>.

V. Dodatek utleniaczy takich, jak  $Fe_2O_3$ ,  $KNO_3$ ,  $MnO_2$ ,  $KMnO_4$ <sup>18)</sup>, wpływa dodatnio na tworzenie się kwasu

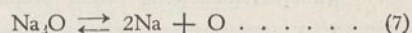
szczawiowego i octowego. Wpływ ten jest nieznaczny dla kwasu szczawiowego a silny dla kwasu octowego. Przeprowadzone dawniej badania Crossa i Bevana niestety nie potwierdzone w nowszych czasach, dały wydajność kwasu octowego do 43%, w przeliczeniu na celulozę, przez stapianie jej z ługiem potasowym, wobec dodatku  $Fe_2O_3$  i  $KNO_3$ . Badania nad stapianiem utleniającym, jako mogące mieć znaczenie praktyczne dla otrzymywania kwasu octowego, powinny być kontynuowane.

VI. Ilość ługu. W badaniach dotychczasowych przyjęła się zasada, że ilość ługu w stosunku do drewna jest najodpowiedniejsza, gdy na 1 część drewna w postaci trocin weźmiemy 2—3 krotną ilość ługu. Autor w swoich doświadczeniach stosował ilość ługu, nie przekraczającą stosunku ług: drewno = 1:1 i stwierdził, że nawet przez długotrwałe stapianie (ponad 14 godz.) w stopie znajduje się jeszcze 20—30% ługu użytego, jako wolny NaOH, co dowodzi, że stosowany nadmiar ługu, przy stosunku 1:(2—3), jest zbyteczny i obciąża znacznie koszty procesu związane z regeneracją ługu.

Teoretycznie rzecz biorąc ilość ługu powinna być taka, aby po związaniu się z produktami rozpadu w postaci soli sodowych pozostała jeszcze pewna część jako wolny NaOH w ilości 10—20%.

Wolny ług, znajdujący się w stopie, w ciągu całego czasu trwania procesu odgrywa rolę przenośnika tlenu. Proces ten możnaby sobie wyobrazić w ten sposób, że tlenek lub nadtlenek sodu redukuje się do metalu lub tlenku, oddając tlen substancji utlenianej. Po zetknięciu się z powietrzem w czasie mieszania znów się utlenia na tlenek lub nadtlenek.

Zjawisku temu można przypisać reakcję:



VII. Początkowe stężenie ługu. Brak danych w odnośnej literaturze, co do wpływu stężenia ługu na przebieg stapiania, skłonił autora do przeprowadzenia całego szeregu prób z różnymi początkowymi stężeniami ługu. Wyniki dadzą się streścić w następujący sposób: im bardziej jest rozcieńczony początkowy roztwór ługu (począwszy od 0,5 n), tym reakcja w końcowej fazie procesu przebiega łatwiej; stop trudniej się zwęglą przy podwyższeniu temperatury powyżej 280° mniej jest produktów nierozłożonych lub mało rozłożonych; zwiększa się wydajność kwasów szczawiowego i octowego. Fakty te dowodzą, że w czasie długotrwałego odparowywania wody i stopniowego zwiększania się stężenia ługu

<sup>14)</sup> Thorn. l. c.

<sup>15)</sup> Mahood i Cable l. c.

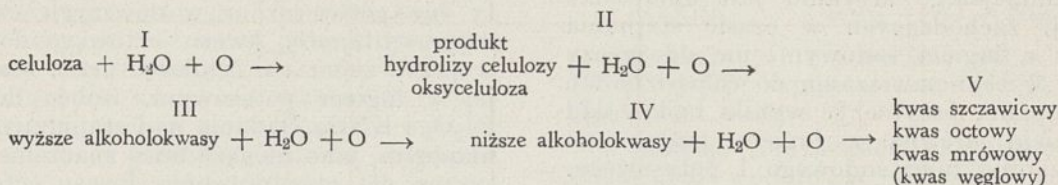
<sup>16)</sup> Fry, Otto J. Am. Chem. Soc. 50. 1138 (1928)

<sup>17)</sup> E. Heuser. F. Herman Cellulosechem. 1. 1 (1924)

<sup>18)</sup> Droste. pat. niem. 199 583; — Hendenström, Cross i Bevan l. c.



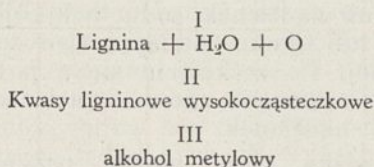
następuje daleko idący rozpad części składowych drewna. Celuloza rozpada się według etapów następujących:



Etap V w nieznacznym stopniu zachodzi w roztworach wodnych ługu, a w silnym stopniu zaznacza się dopiero w czasie właściwego stapiania. (Na potwierdzenie, że w czasie działania ługu w roztworach wodnych tworzą się alkoholokwasy, mamy cały szereg prac, omawiających procesy chemiczne, zachodzące w czasie gotowania drewna (i celulozy) z ługiem, jako metody otrzymywania sodowej celulozy<sup>19</sup>).

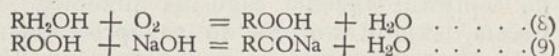
Znacznie posunięty rozpad drewna przed właściwym stapianiem, to jest w czasie ługowego gotowania, ułatwia w drugiej fazie procesu tworzenie się produktów daleko idącego rozpadu, jakimi między innymi są: kwas szczawiowy, octowy i mrówkowy. Powoduje to również, że stop nie ulega zwęgleniu, gdyż wytworzone produkty utlenienia trudniej poddają się zwęgleniu, niż celuloza i drewno.

Lignina w czasie długotrwałego odparowywania wody, a następnie w czasie stapiania podlega zmianom, które możnaby przedstawić następująco:



Kwasy ligninowe o mniejszej cząsteczce aż do jednopierścieniowego kwasu protokatechowego

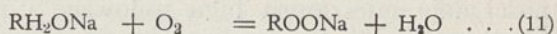
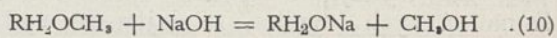
Innymi słowy: jednocześnie z utlenieniem duża cząsteczka rozpada się na mniejsze; w myśl reakcyj ogólnych:



W tym czasie wydziela się alkohol metylowy w nieznacznym stopniu w czasie gotowania, a w silnym w czasie stapiania

(0,7% w czasie gotowania, 2,2 — 2,3% w czasie stapiania (w przeliczeniu na drewno)<sup>20</sup>).

Rozpad ten odbywa się w myśl reakcji ogólnej:

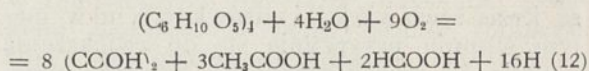


(R — oznacza rdzeń ligniny).

Ogólne uwagi dotyczące stapiania.

Wyniki otrzymane przez różnych autorów zestawione są w tablicy 1.

Z tablicy tej wynika, że najwięcej procentowo otrzymuje się kwasu szczawiowego, mniej octowego, a najmniej kwasu mrówkowego. Stosunki te odtwarza ogólne równanie na rozpad węglowodanów, zawartych w drewnie (lignina tworzy nieznaczne ilości kwasu szczawiowego, octowego i mrówkowego).



Równanie to wyraża końcowy etap utlenienia węglowodanów. Wykazuje ono również, że jednocześnie z utlenieniem odbywa się hydrolytyczny ich rozpad.

W przeliczeniu na wydajność, że 100 g celulozy, w myśl tego równania wydajności wynosiłyby dla:

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| kwasu szczawiowego (bezwodny) | 125% |
| kwasu octowego                | 28%  |
| kwasu mrówkowego              | 14%  |

Tablica 2 przedstawia dane co do zawartości węglowodanów w drewnie według J. Königa i E. Beckera<sup>21</sup>).

<sup>19</sup> Heuser. *Lehrbuch d. Cellulosechemie* str. 39 (1927)—Heuser. *Chem. Zentr.* 1930. II. 1065—Berl. Biebescheimer. *Ann.* 504, 38, 62 (1933);—Pietrów. *Ber.* 63. 75 (1930)—Hess, Katon. *Ann.* 455. 214 (1927);—Hintikka. *Chem. Zentr.* 1923. I. 296;—Schwalbe i Becker. *Ber.* 54. 545 (1921);—Heuser, Stockigt. *Cellulosechem.* 3 61 (1922)—Kalb, Falkenhausen; *Ber.* 60. 2514 (1927);—Tollens Faber. *Ber.* 32. 2591 (1899)—Vignon. *Bull. soc. chim.* [3] 19. 790 (1898);—Compt. rend. 136. 969 (1904)—E. Häg-

glund, *Cellulosechem.* 5. 87 (1924).—Tauss-Dinglers polytech. *J.* 216. 411 (1890)—Hoppe-Seyler. *Z. physik. Chem.* 13. 76 (1889)—Nencki Sieber *J. prakt. Chem.* 24. 498 (1881).—Nef. *Ann.* 357, 301 (1907); 376. 1 (1910).—Klason. *Arkiv Kemi mineral. geol.* [4] 5. 17 (1910)—Kiliani. *Ber.* 15. 701. 295 (1882). 17. 1302 (1889); 26. 1649 (1893); 35. 3528 (1902); 37. 1196. 3612 (1904); 40. 1238, 2999 (1907).

<sup>20</sup> Mahoodi Cable. *l. c.*

<sup>21</sup> *Z. angew. Chem.* 32. 155 (1919).



T A B L I C A 1.

| A u t o r                          | Rodzaj preparatu |                    | Rodzaj alkaliów | Ilość alkaliów<br>Ług<br>drewno | Wydajność kwasów: |            |          |
|------------------------------------|------------------|--------------------|-----------------|---------------------------------|-------------------|------------|----------|
|                                    | Rodzaj drewna    | Rodzaj celulozy    |                 |                                 | szczawiowy        | octowy     | mrówkowy |
| Thorn . . . . .                    | jodła            | —                  | KOH+NaOH        | $\frac{5}{2}$                   | 87,0              | —          | —        |
|                                    | topola           | —                  | KOH+HaOH        | $\frac{2}{1}$                   | 75,1              | —          | —        |
|                                    | jodła            | —                  | KOH             | $\frac{2}{1}$                   | 84,2              | —          | —        |
| Mahod i Cable . . .                | sosna            | —                  | NaOH            | $\frac{3}{1}$                   | 67,4÷74,0         | 12,6÷14,7  | 6,7÷20,0 |
|                                    | dąb              | —                  | NaOH            | $\frac{3}{1}$                   | 40,4÷62,5         | 11,4÷18,9  | 1,0÷18,9 |
| Heuser i współpracownicy . . . . . | drewno świerka   | celuloza świerkowa | KOH             | $\frac{10}{1}$                  | 90,9÷91,4         | 21,0÷21,6  | 1,6÷2,1  |
|                                    |                  | KOH                | $\frac{10}{1}$  | 59,0÷65,3                       | 15,4÷18,0         | 0,5÷2,3    |          |
| Qvist . . . . .                    | drewno           |                    | KOH             | $\frac{2,5}{1}$                 | 71,4              | —          | —        |
| Hendenström . . . . .              | dąb              |                    | KOH             | $\frac{4}{1}$                   | 83,0              | —          | —        |
| Nowicki . . . . .                  | wierzba          |                    | NaOH            | $\frac{1}{1}$                   | 40,0              | 14,3÷25,10 | 7,7÷10,9 |

Wydajność kwasów teoretyczna, wyliczona według wzoru (12), przedstawiałaby się następująco: (tablica 3).

Z porównania wydajności teoretycznych, zawartych w tablicy 3, z wydajnościami rzeczywistymi (tablica 1) wynika:

1) Że ilość kwasu octowego odpowiada ilości teoretycznej. Stąd wniosek, że kwas octowy nie podlega rozkładowi w czasie stapienia.

2) Mniejsza od teoretycznej rzeczywista ilość szczawianu dowodzi, że ten częściowo rozpada się na węglan w myśl równania:  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2$ . Jednak maksymalne wydajności kwasu szczawiowego (Thorn, Hendenström, Qvist) nie wiele odbiegają od teoretycznej wydajności.

3) Duże wahania w wydajności kwasu mrówkowego, uzyskane przez różnych badaczy, nie pozwalają tutaj uczynić porównania. Według najbardziej szczegółowych danych Mahooda i Cable'a przeciętna wydajność mrówczanu wynosi ok. 10%, co również odpowiadało by wydajności teoretycznej.

Reasumując badania nad stapieniem drewna z wodorotlenkiem sodu dochodzimy do następujących spostrzeżeń:

1) Chcąc uniknąć zwęglania stopu w razie przekroczenia 260°, należy temperaturę podnosić stopniowo, stale mieszając stop.

2) Użycie do stapienia ługów rozcieńczonych pozwala na przeprowadzenie stapienia z mniejszą ilością ługu (ług: drewno = 1:1) przy jednoczesnym uzyskaniu dobrych

T A B L I C A 2.

| Rodzaj drewna    | Pentozany | Heksozany | Celuloza | Razem węglowodany |
|------------------|-----------|-----------|----------|-------------------|
| Sosna . . . . .  | 10,80     | 12,78     | 41,93    | 65,51             |
| Jodła . . . . .  | 11,63     | 13,00     | 44,05    | 68,69             |
| Topola . . . . . | 22,71     | 2,60      | 47,36    | 72,67             |
| Buk . . . . .    | 24,30     | 4,36      | 45,41    | 74,07             |
| Jesion . . . . . | 23,68     | 5,70      | 40,24    | 69,62             |

T A B L I C A 3.

| Rodzaj drewna    | Wydajności kwasów |        |          |
|------------------|-------------------|--------|----------|
|                  | szczawiowy        | octowy | mrówkowy |
| Sosna . . . . .  | 81,88             | 18,34  | 9,17     |
| Jodła . . . . .  | 85,86             | 19,03  | 9,61     |
| Topola . . . . . | 90,83             | 20,34  | 10,17    |
| Buk . . . . .    | 92,50             | 20,73  | 10,36    |
| Jesion . . . . . | 87,00             | 19,48  | 9,74     |

wydajności wartościowych produktów, to jest kwasu szczawiowego i octowego.

3) Stapienie drewna jest procesem hydrolytyczno-utleniającym, w czasie którego węglowodany zawarte w drewnie rozpadają się w myśl reakcji ogólnej (12).

4) W naszych warunkach gospodarczych sposób stapienia drewna z alkalicami



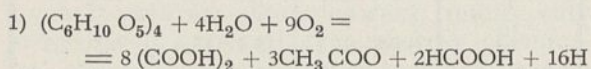
powinien znaleźć zastosowanie praktyczne z uwagi na to, że:

a) nie produkujemy potrzebnych ilości kwasu szczawiowego i importujemy go za poważne kwoty.

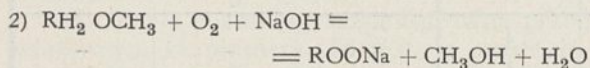
b) stapianie jest procesem prostym nie wymagającym dużych inwestycji.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

1. Die Verarbeitung von Holz in der Alkalischemelze ist ein hydrolytischer Oxydationsprozess, bei dem die im Holz gegebene Zellulose in kleinere Molekeln von saurem Charakter aufgespalten wird. Die Spaltung der Kohlenwasserstoffe gibt die summarische Gleichung 1, wieder:



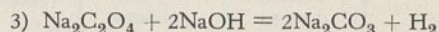
Die Spaltung des Lignins erfolgt nach:



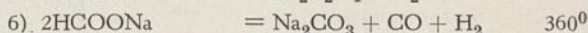
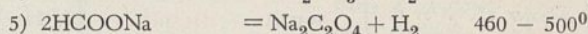
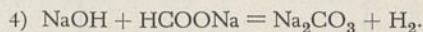
2. Ausser diesen beiden Spaltungsreaktionen der Zellulose und des Lignins haben noch Nebenprozesse statt, welche auf der Zersetzung von wertvollen im Schmelzprozess entstehenden Spaltungsprodukten, als da

sind Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure bis zum wertlosen Koheendioxyd beruhen.

Zu solchen Reaktionen sind zu rechnen:

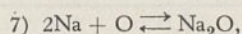


Reaktionstemperatur 270 – 280<sup>0</sup>



Daraus geht hervor, dass die optimale Temperatur für die Bildung von Oxalsäure unterhalb 270<sup>0</sup> und von Ameisensäure unterhalb 205<sup>0</sup> liegen muss. Nach Feststellungen des Verfassers erleidet die Essigsäure bei Temperaturen unter 260<sup>0</sup> keine Zersetzung.

3. Der Umstand, dass die Einwirkung der Natriumhydroxydschemelze eine Spaltung zur Folge hat, kann seine Erklärung finden in der Reaktion:



die darin gipfelt, dass die Natronlauge in der Schmelze als Sauerstoffüberträger wirkt.

4. Die Spaltung des Holzes in der Schmelze erfolgt nicht plötzlich, sondern schrittweise nach folgendem Schema: Zellulose + H<sub>2</sub>O + O → Oxyzellulose → höhere Oxyssäuren + H<sub>2</sub>O + O → niedere Oxyssäuren + H<sub>2</sub>O + O → Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure (Kohlensäure).

## Ciężar właściwy i refrakcja wodnych roztworów furfurolu

Les poids spécifiques et la réfraction des solutions aqueuses de furfurol

S. MOLIŃSKI, F. NOWOTNY i W. CALUS

Zakład Technologii Chemicznej Przemysłu Rolniczego Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 12 sierpnia 1938

W związku ze wzrastającym w technice zastosowaniem furfurolu jako selektywnego rozpuszczalnika, oraz opracowywaną na skutek tego w naszym Zakładzie półtechniczną metodą fabrykacji, dał się odczuć brak prostej i szybkiej metody określenia stężenia wodnych roztworów furfurolu.

Metoda Tollensa, jakkolwiek dokładna, do celów ruchowych nie nadawała się i należało ją zastąpić prostszymi oznaczeniami, jak ciężar właściwy roztworów i współczynnik załamania światła.

W literaturze nie znajdujemy systematycznie ujętych danych o ciężarze właściwym i współczynnikach załamania światła wodnych roztworów furfurolu, gdyż praca F. Schwersa<sup>1)</sup>, która tym tematem się zajmuje uwzględnia zaledwie kilka dowolnie

wybranych stężeń, nie stosując oznaczenia w stałej temperaturze.

Przyczynkiem niniejszym chcieliśmy wypełnić istniejącą lukę opracowując tabelarycznie dla temperatury 20<sup>0</sup> ciężary właściwe i współczynniki załamania światła w roztworach furfurolu i wody. Z uwagi na to, że układ furfurol—woda należy do układów dwuskładnikowych nie mieszających się w temperaturze 20<sup>0</sup> nieograniczenie, oznaczenia wykonano w interwale od 0,5 do 8,0% furfurolu oraz od 95,5 do 100% furfurolu (przy stężeniach wzrastających co 0,5%), gdyż jak wiadomo<sup>2,3)</sup> przy stężeniu 8,3% następuje nasycenie fazy wodnej furfuolem, zaś przy ok. 95% następuje nasycenie fazy furfurolowej wodą.

<sup>1)</sup> F. Schwers, Bull. Acad. Belge, Classe des Sciences 5/8. 641 (1911).

<sup>2)</sup> G. H. Mains, Chem. Metal. Engin. 26, 779, 841. (1922).

<sup>3)</sup> V. Rothmund, Z. physik. Chem. 26, 454 (1898)



Do pomiarów używano furfurołu oczyszczonego przez wytrawianie kwasem siarkowym z dodatkiem chromianu potasowego<sup>4)</sup>, następnie wodą i kwaśnym węglanem sodowym<sup>5)</sup>, wreszcie oddestylowanego pod zmniejszonym ciśnieniem (ok. 8 mm Hg, t. wrz. 48—52°). Frakcji furfurołu o stałym punkcie wrzenia używano do pomiarów najwyżej w ciągu 3 dni, po czym podlegała ona ponownemu przekropleniu w próżni. Furfuroł oczyszczony w powyżej podany sposób wykazywał dane fizyko-chemiczne zestawione w tablicy 1, w której dla porównania zebrano również wyniki znane z literatury.

TABLICA 1.

| Ciężar właściwy w 20°             | Autor i rok                     |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1,1612                            | P. Landrieu, 1929 <sup>6)</sup> |
| 1,15933                           | F. Schwers, 1911 <sup>1)</sup>  |
| 1,1614                            | Pomiar własny                   |
| Temp. wrzenia °C                  |                                 |
| 160,9 (744 mm Hg)                 | W. V. Evans, 1926 <sup>7)</sup> |
| 160,5—160,7 (742 mm Hg)           | R. Schiff, 1883 <sup>8)</sup>   |
| 161,4—161,8 (754,5 mm Hg)         | J. W. Brühl, 1886 <sup>9)</sup> |
| 161,7 (760 mm Hg)                 | G. H. Mains, 1922 <sup>2)</sup> |
| 162,0 (?)                         | C. Völckel, 1853 <sup>10)</sup> |
| 160,6 (737 mm Hg)                 | Pomiar własny                   |
| Spółcz. załam. światła $n_D^{20}$ |                                 |
| 1,52608                           | J. W. Brühl, 1886 <sup>9)</sup> |
| 1,52610                           | P. Landrieu, 1929 <sup>6)</sup> |
| 1,52624                           | Pomiar własny (refr. Pulfr.)    |
| 1,52630                           | Pomiar własny (refr. Abbé.)     |

Jak widzimy wykonane przez nas oznaczenia ciężaru właściwego zbliżają się najwięcej do podanych przez P. Landrieu<sup>6)</sup>, zaś jeśli idzie o temperaturę wrzenia to wyznaczaliśmy ją przy ciśnieniu atm. 737 mm Hg, a zatem przeliczenie wyniku na ciśnienie normalne z krzywej prężności pary G. H. Mainsa<sup>2)</sup> dałoby  $K_p$  760 mm Hg = 161,75°. Podobnie jak ciężary właściwe, tak i współczynniki załamania światła zbliżają się własnościami nasz preparat do stosowanego przez P. Landrieu<sup>6)</sup>.

Z preparatu o wyszczególnionych właściwościach przygotowano wagowo, dla każdego stężenia kilka roztworów wodnych, poczem przeprowadzono trzykrotnie odpólny pomiar. Oznaczenia ciężaru właściwego wykonano piknometrycznie w termostacie wodnym w temperaturze  $20^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ , zaś współczynniki załamania światła refraktometrem

Pulfricha oraz technicznym refraktometrem A b b é g o (Zeiss) przy użyciu jednorodnego światła sodowego. Wyniki otrzymane w tych warunkach przedstawia tablica 2.

TABLICA 2.

| Stężenie wodnych roztw. furfurołu % | Ciężar właściw. w 20° | Współczynnik załamania światła |                 |
|-------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------|
|                                     |                       | Pulfrich $n_D^{20}$            | Abbé $n_D^{20}$ |
| 0,0                                 | 1,0000                | 1,33304                        | 1,3342          |
| 0,5                                 | 1,0008                | 1,33420                        | 1,3358          |
| 1,0                                 | 1,0016                | 1,33480                        | 1,3367          |
| 1,5                                 | 1,0027                | 1,33580                        | 1,3377          |
| 2,0                                 | 1,0036                | 1,33683                        | 1,3385          |
| 2,5                                 | 1,0045                | 1,33773                        | 1,3393          |
| 3,0                                 | 1,0054                | 1,33856                        | 1,3403          |
| 3,5                                 | 1,0063                | 1,33958                        | 1,3412          |
| 4,0                                 | 1,0073                | 1,34052                        | 1,3421          |
| 4,5                                 | 1,0081                | 1,34152                        | 1,3431          |
| 5,0                                 | 1,0091                | 1,34240                        | 1,3440          |
| 5,5                                 | 1,0099                | 1,34340                        | 1,3449          |
| 6,0                                 | 1,0109                | 1,34428                        | 1,3457          |
| 6,5                                 | 1,0118                | 1,34526                        | 1,3466          |
| 7,0                                 | 1,0127                | 1,34617                        | 1,3475          |
| 7,5                                 | 1,0137                | 1,34693                        | 1,3484          |
| 8,0                                 | 1,0145                | 1,34775                        | 1,3492          |
| 95,5                                | 1,1558                | 1,51632                        | 1,5178          |
| 96,0                                | 1,1563                | 1,51763                        | 1,5192          |
| 96,5                                | 1,1569                | 1,51890                        | 1,5202          |
| 97,0                                | 1,1574                | 1,52028                        | 1,5212          |
| 97,5                                | 1,1579                | 1,52120                        | 1,5222          |
| 98,0                                | 1,1585                | 1,52220                        | 1,5231          |
| 98,5                                | 1,1592                | 1,52301                        | 1,5240          |
| 99,0                                | 1,1599                | 1,52401                        | 1,5250          |
| 99,5                                | 1,1606                | 1,52490                        | 1,5261          |
| 100,0                               | 1,1614                | 1,52624                        | 1,5263          |

Średni błąd pomiarów dla roztworów rozcieńczonych (poniżej 8%) przy oznaczaniu gęstości wynosił  $e = \pm 0,0002$ , zaś średni błąd średniej gęstości  $E = \pm 0,0001$ ; przy oznaczeniach współczynnika załamania światła refraktometrem Pulfricha  $e = \pm 0,000017$  i  $E = \pm 0,00001$ , refraktometrem Abbégo  $e = \pm 0,0002$  i  $E = \pm 0,0001$ .

Analogicznie dla roztworów stężonych (powyżej 95% furfurołu) przy oznaczaniu gęstości błąd wynosił  $e = \pm 0,0001$  i  $E = \pm 0,0001$ , przy oznaczaniu współczynników załamania światła refraktometrem Pulfricha  $e = \pm 0,00065$  i  $E = \pm 0,00038$ , refraktometrem Abbégo  $e = \pm 0,0002$  i  $E = \pm 0,0001$ .

Techniczny refraktometr Abbégo, którym uzyskano wyniki wyższe aniżeli przyrządem Pulfricha wykazał dla czystej wody  $n_D^{20} = 1,3342$ , dla czystego benzenu  $n_D^{20} = 1,5028$ .

Na tym miejscu pozwalamy sobie serdecznie podziękować JWP. Prof. Dr. A. Joszto wi, kierownikowi Zakładu Technol. chem. przem. rolniczego P. L. za łaskawe umożliwienie nam wykonania tej pracy.

<sup>4)</sup> J. Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 156, 197 (1870)

<sup>5)</sup> H. Bredereck, Ber. 68, 2299, (1935)

<sup>6)</sup> P. Landrieu, F. Baylocq, J. R. Johnson, Bull. Soc. Chim. Mém. [4] 45, 36 (1929)

<sup>7)</sup> W. V. Evans, M. B. Aylesworth Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 24, (1926).

<sup>8)</sup> R. Schiff, Ann. 220, 103, (1883)

<sup>9)</sup> J. W. Brühl, Ann. 235, 1 (1886)

<sup>10)</sup> C. Völckel, Ann. 85, 65, (1853)



## Zestawienie wyników.

1) Oznaczono dla chemicznie oczyszczonego furfurołu ciężar właściwy w  $20^{\circ} = 1,1614$ , temperaturę wrzenia  $K_p$  737 mm Hg = 160,6<sup>o</sup> i współczynnik załamania światła  $n_D^{20^{\circ}} = 1,52624$ .

2) Wykonano w temperaturze  $20^{\circ}$  oznaczenie ciężaru właściw. i współczynnika refrakcji dla roztworów wody i furfurołu przy koncentracji od 0,5—8,0% i od 95,5—do 100,0% furfurołu, dla stężeń wzrastających o 0,5% furfurołu.

## ZUSAMMENFASSUNG.

Ueber das spezifische Gewicht und den Refraktionskoeffizienten wässriger Furfurolösungen.

1) Für reines Furfurol wurde das spezifische Gewicht zu 1,1614 bei  $n_D^{20^{\circ}}$ , der Siedepunkt bei 737 mm Hg zu  $K=160,6^{\circ}$ , der Refraktionskoeffizient zu  $n_D^{20^{\circ}} = 1,52624$  bestimmt.

2) Für Lösungen von Furfurol und Wasser wurden die spezifischen Gewichte und Refraktionskoeffizienten in den Grenzen der Furfurolkonzentration 0,5—8,0% und 95,5—100,0% bestimmt.

Politechnische Hochschule — Lwów  
Institut für Chemische Technologie  
der Landwirtschaftlichen Gewerbe.

## W sprawie jodometrycznego oznaczenia reszt dwutiowęglowych celulozoksantogenianu w wiskozy

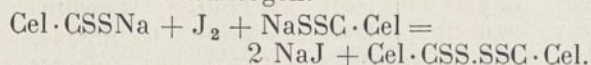
Sur la détermination iodométrique de groupes dithiocarboniques de xanthogénate de cellulose dans la viscose.

STEFAN POZNAŃSKI

Laboratorium Badawcze Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu S. A.

Nadeszło 21 sierpnia 1938

Celulozoksantogenian sodu reaguje z jodem w ten sposób, że powstaje jodek sodu i tzw. dwuksantogen:



„Cel” oznacza bliżej nieokreśloną resztę celulozową, odpowiadającą ogólnemu wzorowi  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \cdot \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4 \cdot \text{O}$ —. Reakcję tę oddawna starano się zastosować dla jodometrycznego oznaczania grup dwutiowęglowych zawartego w wiskozy ksantogenianu; wynik wyraża się zwykle jako „alkaliczność ksantogenową” lub „siarkę ksantogenową” wiskozy.

Jak i wielu dawniejszych badaczy, E. Berl i H. Dillenius<sup>1)</sup> również stosowali metodę jodometryczną. Wydzielali oni ksantogenian sodu w postaci błonek, wolnych od trójtiowęglanu sodu i innych domieszek, przez zanurzenie płytek szklanych z cienką warstwą odważonej wiskozy do nasyconego roztworu soli kuchennej, pozostawienie ich aż do zupełnego odbarwienia błonek skoagulowanej wiskozy, zdjęcie błonek z płytek i wielokrotne płukanie roztworem soli kuchennej. Rozpuszczali błonki w ługu sodowym i po zobojętnieniu roztworu kwasem octowym zadawali go w nadmiarze jodem, wreszcie po przereagowaniu odmiareczkowali pozostały wolny jod. Już wiele poprzednich prac<sup>2)</sup> zmie-

rzało do ustalenia odpowiedniej dla tej reakcji kwasowości; w ośrodku zbyt kwaśnym bowiem otrzymuje się wyniki zbyt niskie, a to z powodu rozkładu ksantogenianu. Przy próbach zastosowania tego przepisu znalazłem jednak dla siarki ksantogenowej wiskozy znacznie wyższy wynik, niż metodą wagową.

Metoda wagowa opisana jest w Berl—Lunge *Chemisch technische Untersuchungsverfahren*<sup>3)</sup>. Sposób oczyszczania błonek ksantogenianu jest ten sam, co przy metodzie jodometrycznej, natomiast oznaczenie grup dwutiowęglowych polega na utlenieniu do kwasu siarkowego i strąceniu siarczanu baru. Również w pracach K. Zieglera i W. Schaefera<sup>4)</sup> oraz J. D'Ansa i A. Jägera<sup>5)</sup> metoda płukania błonek obojętnym nasyconym roztworem soli kuchennej i oznaczania wagowego siarki przyjęta jest jako podstawowa. D'Ans i Jäger zauważają przy tym, że dla uniknięcia rozkładu ksantogenianu temperatura roztworu soli winna nie przewyższać znacznie 15<sup>o</sup>, czas zaś koagulacji i płukania winien nie przekraczać 45 minut.

Nasze własne doświadczenia doprowadziły do przyjęcia takiego samego postę-

*faserstoff-Industrie* (1923), str. 56;—Faust, Graumann i Fischer, *Cellulosechem.* 7, 175, (1926);—R. Bernhardt, *Kunstseide* 8, 164 (1926);—J. Eggert, *Die Herstellung und Verarbeitung der Viscose* (1926), 51.

<sup>3)</sup> 8 wyd., 5 tom, Berlin 1934, str. 741.

<sup>4)</sup> *Cellulosechem.* 15, 89 (1934).

<sup>5)</sup> *Cellulosechem.* 16, 22 i 29 (1935).

<sup>1)</sup> *Cellulosechem.* 13, 1 (1932).

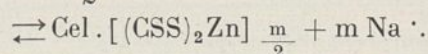
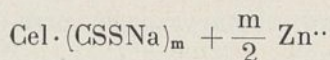
<sup>2)</sup> Cross i Bevan, *Ber.* 26, 1090 (1893); H. Jentgen, *Laboratoriumsbuch für die Kunstseide- und Ersatz-*



powania, jako jedynie dającego dokładne wyniki. Przepis opracowany przez inż. J. Winawera zaleca ograniczenie czasu koagulacji do około 5 minut, szybkie płukanie błonek możliwie chłodnym płynem, szybkie przesączanie wszystkich porcji płynu przez sączek z bibuły i dwukrotne przepłukanie sączka czystym roztworem soli (całkowity czas płukania ok. 15 minut), wreszcie traktowanie błonek wraz z sączkiem rozcieńczonym ługiem dla rozpuszczenia ksantogenu. Błonki z 2–3 g. wiskozy, rozartej na dwu płytkach szklanych o rozmiarze 9·12 cm, rozpuszcza się w 50 cm<sup>3</sup> wody i 5 cm<sup>3</sup> 8%-owego ługu sodowego, dodaje się 5 cm<sup>3</sup> 30%-owej wody utlenionej i pozostawia na 30 minut, po czym zadaje się 1-2 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego, zagotowuje, odsącza od wydzielonej celulozy i oznacza w przesączu wagowo siarkę jako siarczan baru. Rozbieżność oznaczeń nie przekracza  $\pm 1\%$ .

Niedawno metodą jodometryczną zajęli się D'Ans i Jäger<sup>5)</sup>. Rozpatrzyli oni metody zalecone w różnych dawniejszych pracach i zaproponowali, jako tzw. *Film-methode*, własną modyfikację. Polega ona na bezpośrednim miareczkowaniu jodem rozcieńzonego roztworu błonek ksantogenu w słabo kwaśnym ośrodku. Zdaniem autorów, w ośrodku alkalicznym lub nawet obojętnym następuje utlenienie siarki ksantogenowej do kwasu siarkowego, na skutek czego zużycie jodu jest nadmierne, wyniki więc wypadają za wysokie. Zalecają oni dla miareczkowania kwasowość, odpowiadającą stężeniu 0,05–0,1% wolnego kwasu octowego, uważając, że jeszcze zawartość 0,02% wolnego kwasu octowego nie zabezpiecza dostatecznie przed utlenieniem do kwasu siarkowego, o ile jod wprowadza się zbyt szybko, że natomiast przy kwasowości, dochodzącej nawet do 1%, nie zachodzi jeszcze hydroliza ksantogenu.

Jeszcze przed ukazaniem się pracy D'Ansa i Jägera doszedłem do wniosku, że działanie jodem na nierozpuszczone błonki ksantogenu sodowego (lub cynkowego) winno przebiegać bez tych reakcji ubocznych, które powodują zbyt wysokie zużycie jodu przy metodzie Berla i Dilleniusa. W jednej z poprzednich prac<sup>6)</sup> wykazałem, że dla reakcji między roztworem siarczanu cynku i siarczanu sodu a błoną ksantogenu sodu istnieje przy podstawieniu cynkiem stan równowagi między kationami w roztworze a tymiż jonami, związanymi z koloidalnym, wielowartościowym anionem ksantogenowym. Ten stan równowagi wyraża równanie:



Zależnie od stosunku stężeń obu jonów w roztworze i od stopnia dojrzałości wiskozy ustala się równowaga, dająca mieszaną ksantogenu o odpowiednim składzie. Jest więc oczywiste, że grupy dwutiowęgłowe są bardzo łatwo dostępne dla kationów. Nie trudno zdać sobie z tego sprawę, gdy nawiąże się do znanej micelarnej budowy ksantogenu. Stosunek mniej więcej pseudostechiometryczny (1 reszta dwutiowęgłowa na 2 grupy C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>), charakteryzujący świeżą techniczną wiskozę, tłumaczy się tym, że alkaliceluloza składa się z krystalitów, w których tylko mniej więcej połowa cząsteczek każdego krystalitu leży na jego powierzchni, i że tylko w tych powierzchniowych cząsteczkach następuje przy jednym atomie węgla każdego ogniw glukozowego reakcja z siarczkiem węgla. Jeśli przez  $\gamma$  oznaczmy ilość reszt dwutiowęglowych na 100 grup C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, to stosunek pseudostechiometryczny wyraża się przez  $\gamma = 50$ . W miarę dojrzewania wiskozy grupy dwutiowęgłowe ulegają stopniowemu odzepsianiu z powierzchni miceli ( $\gamma$  spada). Jeśli działaniem soli kuchennej wywołujemy koagulację ksantogenu, to micelle, poza odwodnieniem, zachowują bez zmiany budowę w chwili koagulacji. Dyfuzja jonów w przestrzeniach międzymicelarnych błonki następuje oczywiście z łatwością, dając opisane już zjawiska.

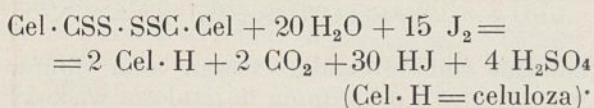
Jednak międzymicelarny charakter reakcji jonowych skoagulowanego ksantogenu nasuwa, dalsze refleksje. W skoagulowanym ksantogenie bowiem winny być łatwo dostępne zewnętrzne, heteropolarne wiązania (z atomami metalu) grup dwutiowęglowych, niezależnie od tego, czy w reakcji powstaje wiązanie jonowe, czy homeopolarne. Słuszność tego twierdzenia sprawdzono na przypadku niejonowej reakcji grup dwutiowęglowych, jaką jest reakcja z jodem.

Nadmierne zużycie jodu przez roztwór ksantogenu przypisałem reakcjom, zmieniającym sam micelarny anion ksantogenowy, a mianowicie utlenieniu zarówno samej celulozy, jak i siarki grup dwutiowęglowych. Zauważyć bowiem należy, że podczas gdy w powstawaniu dwuksantogenu woda udziału nie bierze, gdy więc zachodzi ono również w stanie nieuwodnionym ksantogenu, to już utlenienie dwuksantogenu do siarki i dwutlenku węgla, będące pierwszym etapem utlenienia do kwasu siarkowego, zajść może dopiero po shydrolizowaniu ksantogenu. Woda jest niezbędna również dla samego utlenienia jodem. Widoczne to

<sup>5)</sup> Przemysł chem. 22, 464 (1938).



jest z następującego sumarycznego przebiegu reakcji:



Można oczekiwać, że w odwodnionych błonkach micelle ksantogenianu nie posiadają otoczek hydratacyjnych, i że na skutek tego, mimo iż ośrodkiem reakcji jest woda, utlenienie grup dwutlenkowych nie zachodzi. To samo tyczy się utlenienia celulozy jodem.

Słuszność tego poglądu sprawdzono doświadczalnie przez oznaczenie ilości kwasów, powstających w różnych warunkach działania jodu na ksantogenian. Obojętny na fenoloftaleinę roztwór błonki ksantogenianu sodu w wodzie utleniano nadmiarem jodu, odmiareczkowany tiosiarczanem, zadawano znaną ilością wody barytowej i znowu jodem (we wszystkich doświadczeniach eliminowano starannie dwutlenek węgla). Mimo uprzedniego dokończenia reakcji dwuksantogenowej, następowało znaczne zużycie jodu, wraz z wydzielaniem się znacznej również ilości kwasów. Ilość powstałych kwasów odpowiadała na 1 g wiskozy aż 7,7 cm<sup>3</sup> 0,1 n roztworu. Gdy tę samą ilość jodu wprowadzono odrazu w ośrodku alkalicznym, nastąpiło przy jeszcze większym zużyciu jodu jeszcze silniejsze wytwarzanie kwasów: 14 cm<sup>3</sup> 0,1 n roztworu na 1 g wiskozy. Stwierdzono, że działanie nadmiarem jodu na rozpuszczony ksantogenian w ośrodku alkalicznym powoduje parokrotnie większe zużycie jodu, niż wymaga tego reakcja dwuksantogenowa, a także powstawanie znacznych ilości kwasów. W ośrodku obojętnym zużycie jodu i powstawanie kwasów było mniejsze.

W następnych doświadczeniach brano stale po 10 cm<sup>3</sup> 0,1 n jodu na 1 g wiskozy. Obok prób miareczkowanych wodą barytową po dodaniu tiosiarczanu, w innych próbach oznaczano siarczan w płynie, odsączonym od osadu dwuksantogenu i zawierającym nadmiar jodu. Przy metodzie Berla i Dilleniusa błonki przechodzą przez roztwór silnie alkaliczny, który jednak przed wprowadzeniem jodu zostaje zobojętniony. W tych warunkach przy ksantogenianie ze świeżej wiskozy nastąpiło mniej więcej dwukrotnie, w stosunku do reakcji dwuksantogenowej, zużycie jodu i powstało 1,6—2,1 cm<sup>3</sup> 0,1 n kwasów na 1 g wiskozy. Kwas siarkowy określono, jako odpowiadający 0,8 cm<sup>3</sup> 0,1 n roztworu, ponieważ jednak, jak to wynika z wyżej podanego równania, przy utlenieniu reszt dwutlenkowych jodem na 1 równoważnik kwasu siarkowego powstaje 3,75 równoważnika jo-

dowodoru, ilość ta byłaby nieco zbyt wysoka nawet w tym wypadku, gdyby utlenione zostały tylko reszty dwutlenkowe, tłumaczy się zaś to błędem doświadczenia. Przy rozpuszczeniu błonek w wodzie, a nie w ługu, wprowadzenie nadmiaru jodu powoduje niewielki tylko nadmiar jego zużycia i powstawanie niewielkich ilości kwasów: dla wiskozy świeżej stwierdzono o około 25% za wysokie zużycie jodu i powstawanie 0,7 cm<sup>3</sup> 0,1 n kwasów, z czego tylko 0,06 cm<sup>3</sup> przypada na kwas siarkowy, dla wiskozy zaś o liczbie Hottenrotha 8—mniej więcej o 15% za wysokie zużycie jodu i powstawanie zaledwie 0,2 cm<sup>3</sup> 0,1 n kwasów, wyłącznie organicznych i jodowodoru.

Z powyższego wynika, że nadmiar jodu w roztworze wodnym ksantogenianu zawsze powoduje pewne utlenienie celulozy; utlenianie się reszt dwutlenkowych do kwasu siarkowego może tu zachodzić tylko w nieznacznym stopniu. Gdy natomiast błonka ksantogenianu poddana została przejściowo działaniu ługu, następuje również silne utlenianie się reszt dwutlenkowych. Wreszcie w ośrodku alkalicznym reakcja ta przybiera bardzo znaczne rozmiary.

Istotnie więc należy oczekiwać, że można uniknąć utleniania ksantogenianu nadmiarem jodu, należy jednak działać nim na błonki nierozpuszczone, a więc na ksantogenian sodowy w nasyconym roztworze soli kuchennej, na cynkowy zaś w wodzie. Dla ksantogenianu sodu ze świeżej wiskozy stwierdzono w tych warunkach powstawanie kwasów w ilości zaledwie 0,06—0,1 cm<sup>3</sup> 0,1 n roztworu, co nie przekracza błędu doświadczenia.

Następujący przepis daje dla siarki ksantogenowej wiskozy wyniki najbardziej zgodne z otrzymywanymi metodą wagową. Błonki z 3—4 g wiskozy, roztartej na dwu parach płytek szklanych o rozmiarze 9·12 cm, otrzymane jak przy oznaczeniu wagowym, zadaje się w małym słoiku ze szklanym korkiem 50 cm<sup>3</sup> nasyconego roztworu soli kuchennej i dodaje się 10 cm<sup>3</sup> 0,1 n jodu. Po 1 godzinie wlewa się 3—4 cm<sup>3</sup> 0,1 n tiosiarczanu i miesza się aż do odbarwienia błonek, po czym, dodawszy skrobi, miareczkuje się jodem do trwałego zabarwienia.

Wyniki dla wiskozy o różnych liczbach Hottenrotha, w porównaniu do oznaczeń metodą wagową, podane są w tablicy 1 (na 100 g wiskozy).

Zgodność wyników otrzymanych metodą jodometryczną jest mniejsza, niż dla wzorcowej metody wagowej, jednak zgodność średnich wyników dla obu metod jest dobra.

Stwierdzono, że w analogicznych warunkach również ksantogenian cynkowy reaguje ilościowo z jodem, nie dając reakcyj



TABLICA 1.

Table 1.

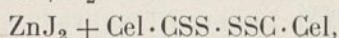
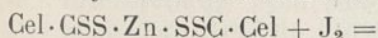
| Dojrzałość wiskozy<br>Viscose ripeness            | % siarki ksantogenowej — % of xanthate sulfur   |       |  |       |
|---|---|-------|--|-------|
|   | Jodometrycznie — Iodometric method<br>śr. aver. |       | Wagowo — Gravimetric method<br>śr. aver. |       |
| Świeża Unripened . . . . .                        | 1,332; 1,288                                    | 1,310 | 1,313                                    | 1,313 |
| Liczba Hottenrotha (Hottenroth n.) 11,0 . . . . . | 1,085; 1,036                                    | 1,060 | 1,050; 1,061                             | 1,056 |
| " " " 9,5 . . . . .                               | 0,970; 0,958                                    | 0,964 | 0,960; 0,954                             | 0,957 |
| " " " 7,6 . . . . .                               | 0,849; 0,843                                    | 0,846 | 0,824; 0,832                             | 0,828 |
| " " " 6,1 . . . . .                               | 0,718; 0,687                                    | 0,702 | 0,702; 0,696                             | 0,699 |

TABLICA 2.

Table 2.

| Dojrzałość wiskozy<br>Viscose ripeness | % siarki ksantogenowej — % of xanthate sulfur |  |                                    |      |            |      |
|--|---|--|------------------------------------|------|------------|------|
|  | D'Ans & Jäger<br>śr. aver.                    | Jodometr. w błonkach<br>Iodometric in films<br>śr. aver. | Wagowo<br>Gravimetric<br>śr. aver. |      |            |      |
| Świeża I Unripened I . . . . .         | 1,41; 1,40                                    | 1,40   | 1,37; 1,29                         | 1,33 | 1,35; 1,32 | 1,33 |
| " II " II . . . . .                    | 1,36; 1,34; 1,35                              | 1,35   | — —                                | —    | 1,32       | 1,32 |
| L. Hott. (Hott. n.) 12,5 . . . . .     | 1,06; 1,08                                    | 1,07   | 1,11; 1,18                         | 1,14 | 1,13; 1,14 | 1,13 |
| " " " 9,5 . . . . .                    | 0,92; 0,88                                    | 0,90   | — —                                | —    | 0,90; 0,90 | 0,90 |
| " " " " . . . . .                      | 0,93; 0,96                                    | 0,95   | — —                                | —    | 0,97; 0,97 | 0,97 |
| " " " 8,5 . . . . .                    | 0,87; 0,87                                    | 0,87   | 0,91; 0,89                         | 0,90 | 0,88; 0,87 | 0,88 |

ubocznych. Przygotowano w tym celu ksantogenian czysto cynkowy, działając na błonki ksantogenianu sodowego z zupełnie świeżej wiskozy roztworem, zawierającym 5% siarczanu cynku i 15% siarczanu sodu. Otrzymany produkt poddano analizie wagowej na celulozę, siarkę i cynk, oraz oznaczeniu jodometrycznemu. Cztery pary błonek zalano 200 cm<sup>3</sup> wody, dodano 30 cm<sup>3</sup> 0,1 n jodu, pozostawiono na dwie godziny i odmiareczkowano jod; wreszcie oznaczono wagowo cynk w płynie. Błonki o  $\gamma = 46,4$  były, praktycznie biorąc, czysto cynkowym ksantogenianem: podstawione w 96,8%. Zużycie jodu (26,2 cm<sup>3</sup> 0,1 n roztworu) było nieco tylko większe, niżby to odpowiadało zawartości cynku w roztworze, w myśl reakcji



przy uwzględnieniu poprawki na związany sól (25,3 cm<sup>3</sup>). I tu więc jodometria dała tylko o 3,6% za wysoki wynik dla reszt dwutioweglowych.

Wypróbowałem również przepis D'Ans a i Jägera. W szeregu prób nie stwierdziłem nadmiernego zużycia jodu w roztworach obojętnych. Tak czy inaczej, metoda D'Ans a i Jägera również daje wyniki zgodne z wagowymi. Istotnie stwierdzono że ani kwas siarkowy, ani inne kwasy tu nie powstają, oczywiście z tego powodu, że nie wprowadza się nadmiaru jodu. Dla wiskozy o różnej dojrzałości otrzymano w równole-

głych próbach, wykonanych obu metodami jodometrycznymi i metodą wagową, wyniki które podaje tablica 2.

## SUMMARY.

Notes on iodometric determination of dithiocarbonate groups of cellulose xanthate in the viscose,

Many efforts were made to employ the reaction of cellulose sodium xanthate with iodine for volumetric determination of dithiocarbonate groups contained in dissolved xanthate. Berl and Dillenius dissolved pure xanthate films in sodium hydroxide, neutralized the solution with acetic acid, added an excess of iodine, and titrated the unused iodine. This method, however, yields much higher results for xanthate sulfur of viscose than the gravimetric method (determination as barium sulfate). D'Ans and Jäger proposed a method consisting in direct titration with iodine of a diluted solution of xanthate films in a slightly acidic medium, as in alkaline or even neutral medium xanthate sulfur undergoes oxidation to sulfuric acid.

The intermicellar character of the reaction of undissolved cellulose sodium xanthate films with cations was shown previously. In the coagulated xanthate the external heteropolar linkages (with metallic atoms) of dithiocarbonate groups should be, however, easily accessible, irrespective of the ionic or homopolar character of the linkage formed in the reaction. Thus, the action of iodine on undissolved films of iodium xanthate, or zinc xanthate, should take place without the secondary reactions causing too high consumption of iodine in the method of Berl and Dillenius, this excessive consumption being attributed to reactions changing the micellar xanthate anion itself, viz. to the oxidation of both cellulose, as well as sulfur of



dithiocarbonate groups. The reaction of xanthate with iodine can take place in the state of dehydration. It is obvious that for any reaction of oxidation by iodine water is indispensable, and oxidation cannot occur in dehydrated films.

The correctness of this thesis was checked experimentally by determination of acids formed in different conditions of the action of iodine on xanthate. It was found that iodine excess in aqueous solution of xanthate always causes a certain oxidation of cellulose; the oxidation of dithiocarbonate groups up to sulfuric acid can occur in this case only in a moderate degree. When the xanthate film has been transiently subjected to the action of sodium hydroxides oxidation of dithiocarbonate groups takes place in a comparatively high degree. Finally, in an alkaline medium this reaction assumes considerable proportions.

In order to avoid oxidation of xanthate by iodine, the latter can be introduced in excess but it must react on undissolved films, i. e. on sodium xanthate in a saturated solution of sodium chloride, or on zinc xanthate in water. The results obtained for viscose with different Hottenroth

numbers, in terms of percent of viscose weight are given in table 1. The concordance of results obtained by the iodometric method is worse than for the standard gravimetric method, the concordance however, of average results of both methods is good. It has been found that zinc xanthate reacts under similar conditions likewise quantitatively with iodine, without giving rise to secondary reactions. Also in this case the result for dithiocarbonate groups obtained with the iodometric method was not more than by 3,6% too high.

The method proposed by D'Ans and Jäger was also tested, and no excessive iodine consumption in neutral solutions was found. With this method likewise results approximately concordant with those obtained by gravimetric method were found. It has been stated that in this case neither sulfuric acid nor other acids are formed, what is due to the introduction of iodine without any excess. The results obtained in parallel tests, carried out with both iodometric methods and with the gravimetric method, are given in table 2.

## Paliwa lotnicze przeciwstukowe

Sur les essences d'aviation indétonnantes.

ZDZISŁAW TOMASIK

Polmin P. F. O. M. Drohoheycz. Oddział Paliw

Nadeszło 16 listopada 1938

Poniżej podajemy materiał doświadczalny zebrany w ciągu kilku lat dorywczo prowadzonych studiów nad zestawieniem benzyn względnie paliw lotniczych, w szczególności z punktu widzenia odporności na stukanie.

Ciągły postęp techniki pogłębił poglądy na procesy spalania się paliw oraz przyniósł doniosły rozwój konstrukcji silników. Poza wpływem lotności paliw na pracę silnika zwrócono baczną uwagę na inne cechy cha-

czesnych silników idzie w kierunku zwiększenia stopnia sprężania. Wpływ stopnia sprężania na zwiększenie mocy silnika, łatwość startu (długość toru startowego) szybkość wzbijania się, ekonomii spalania, zasięgu samolotu itp., jest przedmiotem licznych prac obcych i polskich.

Jeszcze w r. 1932 obowiązywały w Polsce warunki dla benzyny lotniczej podane w kolumnie I poniższego zestawienia:

|                            |                 |  |
|----------------------------|-----------------|--|
| ciężar właściwy            | 0,720—0,730     | —  |
| destylacja normalna:       |                 |  |
| ilość destylatu: do 50°    | —               | nie więcej 5%                                      |
| „ 60                       | najwyżej 2%     | —  |
| „ 75                       | —               | nie mniej 5% <sup>1)</sup>                         |
| „ 100                      | —               | nie mniej 50%                                      |
| „ 105                      | co najmniej 60% | —  |
| „ 130                      | co najmniej 96% | —  |
| „ 140                      | —               | nie mniej 90%                                      |
| „ 165                      | —               | nie mniej 97%                                      |
| suchy punkt                | najwyżej 150°   | —  |
| pozostałość po oeparowaniu | —               | nie więcej niż 5 mg na 100 cm <sup>3</sup> benzyny |
| prężność par wg Reida, 38° | —               | nie wyżej 0,5 kg/cm <sup>2</sup>                   |
| liczba oktanowa            | —               | nie niżej 62                                       |
| odczyn (wyciągu wodnego)   | —               | obojętny   |
| zawartość siarki           | —               | nie więcej 0,1%                                    |

rakteryzujące paliwa, a w szczególności ich zdolność przeciwstukową. Budowa nowo-

<sup>1)</sup> Lotnictwo wojskowe ilość destylatu do 75° w mieszankach zawierających benzol, podniosło do 10%. Benzyna użyta do sporządzenia takiej mieszanki musi mieć co najmniej 15% destylatu do 75°.

W kolumnie II podano warunki obowiązujące obecnie<sup>2)</sup>. Warunki te, o ile idzie o lotność, zrównały się z normami większości benzyn lotniczych zagranicznych<sup>3)</sup>.

<sup>2)</sup> Polskie normy naftowe, grudzień 1937

<sup>3)</sup> Hü b n e r, National Petroleum News, July 28, 1937



TABLICA 1.  
Benzyna z rop parafinowych

| C. wł. | wydatek % | t. wrz. | Destylacja według Englera |     |     |     |     |      |      |      |      |      |      | CFR.<br>M. l.<br>oktan. |      |      |      |
|--------|-----------|---------|---------------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|-------------------------|------|------|------|
|        |           |         | 50°                       | 60° | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° | 120° | 130° | 140° | 150° |                         | 160° | 170° |      |
| 0,703  | 22        | 43      | 1                         | 12  | 38  | 86  | 88  | 96   | 99   |      |      |      |      |                         |      |      | 67,5 |
| 0,708  | 25        | 46      |                           | 6   | 30  | 60  | 85  | 95   | 98   |      |      |      |      |                         |      |      | 67   |
| 0,713  | 30        | 48      |                           | 3   | 20  | 48  | 76  | 93   | 98   |      |      |      |      |                         |      |      | 66   |
| 0,720  | 37        | 50      |                           | 1   | 12  | 37  | 69  | 91   | 98   |      |      |      |      |                         |      |      | 65   |
| 0,729  | 51        | 56      |                           |     | 2   | 15  | 37  | 64   | 85   | 95   | 98   |      |      |                         |      |      | 63   |
| 0,731  | 54        | 58      |                           |     | 2   | 12  | 31  | 57   | 79   | 92   | 97   |      |      |                         |      |      | 61   |
| 0,734  | 60        | 61      |                           |     | 1   | 8   | 26  | 48   | 70   | 86   | 95   | 98   |      |                         |      |      | 60   |
| 0,736  | 62        | 61      |                           |     |     | 8   | 24  | 44   | 66   | 83   | 93   | 98   |      |                         |      |      | 59   |
| 0,737  | 65        | 61      |                           |     |     | 7   | 22  | 42   | 63   | 61   | 93   | 98   |      |                         |      |      | 58   |
| 0,740  | 69        | 61      |                           |     |     | 6   | 19  | 37   | 56   | 74   | 87   | 95   | 98   |                         |      |      | 56   |
| 0,745  | 79        | 62      |                           |     |     | 3   | 11  | 27   | 60   | 73   | 83   | 91   | 96   |                         |      |      | 55   |
| 0,748  | 86        | 65      |                           |     |     | 2   | 10  | 23   | 51   | 64   | 75   | 85   | 92   | 96                      | 98   |      | 54   |

Benzyna z rop bezparafinowych

|       |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |      |
|-------|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|--|------|
| 0,700 | 10 | 44 | 2 | 25 | 60 | 85 | 94 | 97 | 98 |    |    |    |    |    |  |  | 71,5 |
| 0,715 | 15 | 51 |   | 11 | 18 | 69 | 90 | 96 |    |    |    |    |    |    |  |  | 71   |
| 0,720 | 17 | 60 |   |    | 16 | 65 | 88 | 95 | 97 |    |    |    |    |    |  |  | 68,5 |
| 0,730 | 28 | 66 |   |    | 1  | 29 | 73 | 93 | 97 | 98 |    |    |    |    |  |  | 67,4 |
| 0,735 | 37 | 75 |   |    |    | 9  | 55 | 86 | 96 | 98 |    |    |    |    |  |  | 64,5 |
| 0,740 | 47 | 75 |   |    |    | 3  | 28 | 65 | 96 | 98 |    |    |    |    |  |  | 62,5 |
| 0,743 | 56 | 77 |   |    |    | 2  | 22 | 51 | 74 | 88 | 95 | 98 |    |    |  |  | 57   |
| 0,750 | 80 | 80 |   |    |    |    | 7  | 24 | 43 | 61 | 74 | 86 | 93 | 97 |  |  | 57   |

Do roku 1933 przemysł rafineryjny w Polsce nie spotykał się z żadnymi żądaniem co do wysokości liczb oktanowych paliw. Kwestia ta stała się aktualna po raz pierwszy w *Challenge'u* zdobytym przez Żwirkę i Wigurę. Wówczas *Polmin* dostarczył paliwo o liczbie oktanowej 72 zestawione z benzyny z rop bezparafinowych i benzolu lotniczego.

W tym czasie obszerne badania nad benzynami krajowymi prowadził Instytut Badań Technicznych Lotnictwa, wyniki tych badań zostały ogłoszone przez inż. B. Mielnikową i inż. J. Tuszyńskiego<sup>4)</sup> w r. 1935. Autorzy przestudiowali m. in. kilkanaście najważniejszych rop polskich zarówno pod względem ich składu chemicznego jak i wysokości liczb oktanowych poszczególnych frakcji.

Interpretację tych interesujących wyników badań utrudnia nieco fakt, że porównywano benzyny wykazujące wyraźnie różnice lotności co oczywiście nie umniejsza wartości tej publikacji i wyciągniętych wniosków.

Doświadczenia te wymagały skontrolowania w jakim stopniu będą pokrywać się z praktyką w ruchu fabrycznym. Przeglądając tablice wspomnianych wyżej autorów, zauważamy, że na ogół benzyny z rop bezparafinowych wykazują wyższe liczby oktanowe od benzyn z rop parafinowych. Fakt ten szczęśliwym trafem zbiega się z schematem przerobczym rafinerii, które przerabiają ropy parafinowe oddzielnie od bezparafino-

wych. Do doświadczeń więc użyto benzyn surowych, odebranych osobno z obu gatunków rop. Poniżej podane są zestawienia własności frakcji benzyn otrzymywanych z aparatu rektyfikacyjnego, posiadającego kolumnę Deckmanowską (D=6,2  $\phi$  1,6 m) 30-półkową. Rektyfikację prowadzono z szybkością 500 litrów na godzinę.

Z cyfr podanych w tablicy I widać, że nie ma wielkich różnic pod względem własności przeciwstukowych pomiędzy benzynami z mieszaniny rop bezparafinowych a parafinowych. Pierwsze posiadają liczbę oktanową wyższą o 2—3 jednostek od drugich — o podobnej lotności. Zauważamy, że frakcje lżejsze mają liczbę oktanową wyższą od frakcji cięższych, co uwidocznia się spadkiem liczby oktanowej rektyfikatu w miarę zwiększenia się jego ilości w odbieralniku. Wreszcie na tablicy możemy śledzić zależność pomiędzy wysokością liczby oktanowej a wydajnością danej frakcji z benzyny surowej.

Z uzyskanych dat wynika, że możemy przygotować benzynę o liczbie oktanowej 70 (z rop bezparafinowych), która będzie spełniała normy zarówno co do lotności jak i prężności par, wydatek jej będzie jednakowoż niski. Ponieważ idzie o możliwie wysoką wydajność benzyny lotniczej, z benzyny surowej wycinamy frakcję, któraby posiadała około 50% destylatu do 100°. Benzyna frakcyjna spełniająca ten warunek z reguły spełnia warunki destylacji dla części wrzącej powyżej 100°. Co zaś do lotności poniżej 100°, to benzyny te w szczególności z rop bezparafinowych, wykazują za małą

<sup>4)</sup> Przemysł Naftowy. 1935. str. 102.



ilość destylatu do 75°. Jeżeli pominiemy kilka gatunków rop występujących w minimalnych zresztą ilościach, liczba oktanova 70 stanowi u nas górną granicę, którą mogą osiągnąć benzyny krajowe.

Poszukując benzyn odpornych na kompresję, przebadano szereg innych rop, jakkolwiek poszukiwania te nie przedstawiały większej wartości, zważywszy, że wszystkie ważniejszeropy zostały zbadane przez wspomnianych na wstępie autorów, a w grę

liwa wysoko-oktanowe. Benzyna surowa otrzymana z tej ropy, rektyfikowana na aparacie poprzednio wspomnianym, dała frakcje o własnościach niżej podanych (tablica 3).

Wysoka liczba oktanova przy trudnej lotności była nader cenna. Niestety wkrótce złożo uległo wyczerpaniu. Pogłębienie szymbów dało nieznaczną produkcję, jednakowoż benzyny otrzymywane z rop z niższych horyzontów posiadały zupełnie odmienne własności, które podano na końcu tablicy 3.

T A B L I C A 2

| Marka ropy   | C. wł. | t. wrz. | Destylacja według Englera |     |     |     |      |      |      |      |      |      |      | L. oktan |
|--------------|--------|---------|---------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|----------|
|              |        |         | 60°                       | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° | 120° | 130° | 140° | 150° | 160° |          |
| Urycz        | 0,735  | 50      | 2                         | 10  | 23  | 36  | 50   | 64   | 77   | 86   | 92   | 95   | 98   | 65 b. *) |
| Dolina       | 0,717  | 40      | 5                         | 12  | 22  | 37  | 49   | 63   | 73   | 83   | 89   | 93   | 98   | 56 p.    |
| Ustrzyki     | 0,735  | 60      |                           | 1   | 11  | 34  | 58   | 77   | 87   | 93   | 96   |      |      | 62 b.    |
| Poraż        | 0,744  | 70      |                           |     | 3   | 35  | 48   |      |      | 90   | 97   |      |      | 63 m. p. |
| Draganowa    | 0,719  | 39      | 6                         | 16  | 30  | 44  | 62   | 76   | 86   | 91   | 94   | 98   |      | 66 b.    |
| Górki        | 0,741  | 58      |                           | 1   | 5   | 18  | 35   | 53   | 72   | 80   | 87   | 93   | 97   | 58 p.    |
| Równe-Dukla  | 0,754  | 64      |                           | 1   | 5   | 22  | 51   | 74   | 84   | 91   | 95   | 97   |      | 72 b.    |
| Zagórz       | 0,744  | 56      |                           | 2   | 10  | 30  | 52   | 70   | 82   | 90   | 94   | 97   |      | 64 m. p. |
| Kłęczany     | 0,729  | 54      | 1                         | 2   | 11  | 26  | 45   | 62   | 74   | 83   | 89   | 93   | 97   | 59 p.    |
| Tarnowiec    | 0,728  | 42      | 4                         | 10  | 22  | 38  | 55   | 71   | 82   | 89   | 93   | 95   | 97   | 51 p.    |
| Głęboka      | 0,729  | 56      |                           | 3   | 12  | 30  | 51   | 69   | 82   | 90   | 94   | 96   | 97   | 50 p.    |
| Frankowa     | 0,725  | 54      | 1                         | 5   | 16  | 34  | 63   | 70   | 82   | 89   | 93   | 96   |      | 45 p.    |
| Mrażnica     | 0,728  | 54      | 1                         | 6   | 18  | 38  | 57   | 73   | 85   | 91   | 95   | 97   |      | 55 p.    |
| Bystra       | 0,735  | 55      | 1                         | 4   | 17  | 43  | 60   | 77   | 88   | 93   | 96   | 97   |      | 58 p.    |
| Dominikowice | 0,736  | 51      | 1                         | 5   | 14  | 33  | 55   | 74   | 88   | 91   | 95   | 97   |      | 58 p.    |
| Iwonicz      | 0,754  | 68      |                           | 1   | 3   | 17  | 43   | 67   | 81   | 90   | 94   | 97   |      | 60 b.    |
| Rajskie      | 0,729  | 46      | 3                         | 11  | 26  | 45  | 65   | 80   | 89   | 93   | 96   | 98   |      | 60 m. p. |
| Czarna       | 0,717  | 41      | 10                        | 23  | 36  | 52  | 67   | 79   | 87   | 92   | 95   | 97   |      | 70 m. p. |
| Lubatówka    | 0,753  | 63      |                           | 1   | 8   | 31  | 58   | 79   | 79   | 93   | 96   | 98   |      | 66 b.    |
| Lipie        | 0,753  | 58      |                           | 1   | 7   | 29  | 63   | 81   | 89   | 94   | 96   |      |      | 77 b.    |
| Targowiska   | 0,739  | 46      | 2                         | 8   | 19  | 37  | 60   | 77   | 88   | 93   | 95   | 98   |      | 77 b.    |
| Lipie C.     | 0,753  | 61      |                           | 1   | 4   | 19  | 49   | 71   | 84   | 91   | 96   | 97   |      | 72 b.    |
| Lipie 3.     | 0,736  | 57      |                           | 3   | 15  | 37  | 60   | 78   | 87   | 93   | 96   | 98   |      | 62 b.    |
| Lipie P.     | 0,741  | 64      |                           | 1   | 6   | 28  | 56   | 75   | 86   | 92   | 95   | 97   |      | 58 b.    |

\*) literami b, p, m. p. oznaczono kolejno ropy bezparafinowe, parafinowe i mało parafinowe.

T A B L I C A 3  
Benzyna z ropy Lipie

| C. wł. | t. wrz. | Destylacja według Englera |     |     |     |     |      |      |      |      |      |      |      |      |      | L. okt. |    |
|--------|---------|---------------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------|----|
|        |         | 50°                       | 60° | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° | 120° | 130° | 140° | 150° | 160° | 170° | 180° |         |    |
| 0,720  | 43°     | 2                         | 15  | 50  | 86  | 96  | 97   |      |      |      |      |      |      |      |      |         | 79 |
| 0,730  | 52°     |                           | 2   | 35  | 86  | 96  | 97   |      |      |      |      |      |      |      |      |         | 78 |
| 0,738  | 57°     |                           |     | 15  | 77  | 95  | 97   |      |      |      |      |      |      |      |      |         | 78 |
| 0,750  | 69°     |                           |     |     | 16  | 78  | 96   | 97   |      |      |      |      |      |      |      |         | 77 |
| 0,759  | 81°     |                           |     |     |     | 7   | 50   | 81   | 95   |      |      |      |      |      |      |         | 76 |
| 0,761  | 82°     |                           |     |     |     | 4   | 41   | 73   | 95   | 98   |      |      |      |      |      |         | 75 |
| 0,763  | 84°     |                           |     |     |     | 3   | 32   | 65   | 86   | 97   |      |      |      |      |      |         | 74 |
| 0,765  | 84°     |                           |     |     |     | 2   | 23   | 56   | 78   | 90   | 96   |      |      |      |      |         | 72 |
| 0,769  | 86°     |                           |     |     |     | 2   | 15   | 43   | 66   | 81   | 91   | 97   |      |      |      |         | 71 |
| 0,778  | 88°     |                           |     |     |     |     | 6    | 25   | 45   | 59   | 71   | 80   | 87   | 92   | 95   |         | 69 |

do 190° : 98%<sub>0</sub>

mogły wchodzić ropy występujące już tylko w niewielkich ilościach.

Poniżej podajemy wyniki tych badań.

Dane zestawione w tablicy 2 potwierdzają obserwowany poprzednio fakt, że benzyny z rop parafinowych posiadają liczby oktanova niższe od liczby oktanova benzyn z rop bezparafinowych. Przez krótki czas wielkie nadzieje pokładano w ropie Lipie odkrytej w r. 1936. W ropie tej spodziewano się początkowo znaleźć doskonały materiał na pa-

Brak benzyn wysoko-oktanowych w kraju zmusił do szukania możliwości rozwiązania problemu na drodze mieszania benzyn z pewnymi dodatkami, a mianowicie (porówn. prace inż. Mielnikowej i inż. Tuszyńskiego) gazoliną, benzolem, alkoholem, metanolem, etanolem, i-butanołem, n-butanołem, benzolem, acetonem, czterotylkiem ołowiu-eterem izopropilowym, izooktanem, benzyną polimeryzacyjną, aniliną, a także pewnymi kombinacjami tych dodatków



T A B L I C A 4.

|  | C. wł.<br>d 15/15 | t. wrz.<br>°C | t. krystal<br>°C | Prężność<br>par w/g<br>Reid'a<br>przy 38° | Wartości opalowe<br>dolne |         | Liczba<br>oktanowa<br>CFR<br>Motor M. |
|--|-------------------|---------------|------------------|---|---------------------------|---------|---------------------------------------|
|  |                   |               |                  |   | 1 kg                      | 1 litra |                                       |
| <b>Węglowodory nasycone</b>                      |                   |               |                  |   |                           |         |                                       |
| propan . . . . .                                 | 0,5089            | —44           | —189,9           | 14,00*)                                   | 11000                     | 5600    | 125                                   |
| n-butan . . . . .                                | 0,5824            | 0,5           | —135             | 4,00*)                                    | 10900                     | 6350    | 91                                    |
| i-butan . . . . .                                | 0,5665            | —10,2         | —145             | 5,60*)                                    | 10900                     | 6170    | 99                                    |
| n-pentan . . . . .                               | 0,632             | 36            | —129,9           | 1,18*)                                    | 10800                     | 6850    | 64                                    |
| 2,2dwumetylopropan . . . . .                     |                   | 9,5           | — 20             |   | 10800                     |         | 83                                    |
| 2,metylobutan (izopentan) . . . . .              | 0,625             | 28            | —160,5           | 1,4                                       | 10800                     | 6780    | 90                                    |
| n-hexan . . . . .                                | 0,663             | 69            | — 95,4           | 0,37*)                                    | 10670                     | 7070    | 59                                    |
| n-heptan . . . . .                               | 0,688             | 98            | — 91             | 0,12*)                                    | 10660                     | 7280    | 0                                     |
| n-oktan . . . . .                                | 0,719             | 126           | — 56             | 0,04*)                                    | 10450                     | 7330    | 0                                     |
| i-oktan (2,2,4. trójmetylopentan) techn. . . . . | 0,697             | 99            | —108             | 0,15                                      | 10450                     | 7300    | 100                                   |
| n-nonan . . . . .                                | 0,718             | 151           | — 51             |   |                           |         | —28                                   |
| <b>Węglowodory aromatyczne</b>                   |                   |               |                  |   |                           |         |                                       |
| benzen . . . . .                                 | 0,879             | 80            | 6                | 0,22                                      | 9590                      | 8400    | powyż. 100                            |
| toluen . . . . .                                 | 0,867             | 110           | — 95             | 0,09                                      | 9680                      | 8390    | „ 100                                 |
| etylobenzen . . . . .                            | 0,876             | 136           | — 94             | 0,05*)                                    | 9740                      | 8550    | „ 96                                  |
| ksyleny . . . . .                                | 0,785             | 140           | — 25             | 0,035                                     | 9740                      | 8530    | „ 100                                 |
| <b>Alkohole</b>                                  |                   |               |                  |   |                           |         |                                       |
| metanol . . . . .                                | 0,796             | 65            | — 98             | 0,37                                      | 4600                      | 3670    | 98**                                  |
| etanol . . . . .                                 | 0,794             | 78            | —114             | 0,19                                      | 6400                      | 5080    | 9)**                                  |
| n-butanol . . . . .                              | 0,804             | 117           | — 80             |   | 7890                      | 6320    |                                       |
| i-butanol (drugorzędny) . . . . .                | 0,809             | 100           | — 89             |   | 7890                      | 6380    |                                       |
| <b>Inne</b>                                      |                   |               |                  |   |                           |         |                                       |
| eter izopropilowy . . . . .                      | 0,729             | 69            | — 87             | 0,37                                      | 8660                      | 6270    | 98                                    |
| aceton . . . . .                                 | 0,792             | 56            | — 94             | 0,53                                      | 6740                      | 5340    | 100                                   |
| metyloetyloketon . . . . .                       | 0,805             | 80            | — 86             | 0,32                                      | 7450                      | 6000    | 100                                   |
| cykloparafiny: metylocyklopentan . . . . .       |                   | 72            |                  |   |                           |         | 82                                    |
| cyklohexan . . . . .                             | 0,778             | 81            | 8                | 0,25*)                                    |                           |         | 77                                    |

\*) przy 40°

\*\*) podane cyfry są zdaje się za wysokie. Prawdopodobnie l. oktan. obu alkoholi leży ok. 92. Dokładne oznaczenie było utrudnione ze względu na wysokie ciepło parowania alkoholi i trudność utrzymania temp. grzejnika motoru CFR.

## G a z o l i n a

Fracje benzyn z rop parafinowych o c. wł. 0,733 i rop bezparafinowych o c. wł. 0,743 (tablica 1) odpowiadające warunkom benzyny lotniczej, posiadają ilość destylatu do 75° za małą, oraz prężność par około 0,15 kg/cm<sup>2</sup> według Reida.

Wynika stąd konieczność uzupełnienia w tych benzynach lekkich frakcji przez dodatek gazoliny. Gazolina podwyższa jednocześnie liczbę oktanową mieszanki. Granica, do której możemy pójść z dodatkiem gazoliny określona jest warunkiem, aby prężność par nie przekraczała 0,5 kg/cm<sup>2</sup>. Oczywiście ilość gazoliny, którą możemy dodać zależy od jej prężności par. Wysokość liczby oktanowej mieszanki gazolinowej zależy od ilości dodanej gazoliny i prężności par. Im wyższa posiada gazolina prężność, tym jej liczba oktanowa jest wyższa. Poniżej podajemy liczby oktanowe gazolin o różnych prężnościach par.

Na wykresie 1 podano zależność liczby oktanowej od dodatku dwóch gazolin o p. p. według Reid'a 1,0 kg/cm<sup>2</sup> i 1,8 kg/cm<sup>2</sup>.

|                             |                         |                  |    |
|-----------------------------|-------------------------|------------------|----|
| Gazolina o p. par wg Reid'a | 2,10 kg/cm <sup>2</sup> | posiada l. oktan | 80 |
|                             | 1,80                    | „                | 78 |
|                             | 1,55                    | „                | 76 |
|                             | 1,12                    | „                | 72 |
|                             | 1,00                    | „                | 70 |
|                             | 0,70                    | „                | 65 |

Przez dodatek gazoliny możemy podnieść liczbę oktanową normalnej benzyny lotniczej o około 4 jednostki. Podwyższając granicę prężności par do 0,7 kg/cm<sup>2</sup> moglibyśmy na tej drodze liczbę oktanową mieszanki podnieść o około 6 jednostek.

## B e n z o l

Wpływ benzolu na normalną benzynę z rop bezparafinowych o liczbie oktanowej 62 i benzynę z rop bezparafinowych o liczbie oktanowej 70 podano w wykresie 1. Zauważamy, że skuteczność benzolu jest lepsza dla benzyny o niższej liczbie oktanowej. Granicą dla dodatku benzolu jest temp. krystalizacji mieszanki, która nie powinna przekraczać — 50°. Praktycznie granica ta leży przy 20% dodatku „benzolu lotniczego”. Z tego względu korzystniej byłoby zamiast benzolu używać toluolu, który obok niskiej temp. krystalizacji posiada wyż-



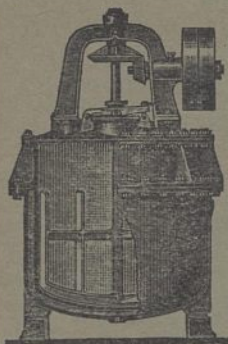
# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

(INDUSTRIE CHIMIQUE)

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

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

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



Wysokokwasoodporne i wytrzymałe na gorąco  
emaliowane naczynia i aparaty

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

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

**GEBLER-WERKE AKT.-GES. RADEBEUL-DRESDEN**

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

## Jest do odstąpienia patent,

względnie licencja z patentu polskiego H. Th. Böhme A. G.

Nr 19513 na: „Sposób wytwarzania alkoholu czterohydrofurylowego“.

Oferty: Warszawska Agencja Reklamy, Warszawa, ul. Sienkiewicza 2 dla „Patent“

## Jest do odstąpienia patent,

względnie licencja z patentu polskiego New York Hamburger Gummi-Waaren Company

Nr 19502 na: „Urządzenie do fabrycznego otrzymywania produktów  
chlorowania kauczuku i sposób chlorowania w tym urządzeniu“.

Oferty: Warszawska, Agencja Reklamy, Warszawa, ul. Sienkiewicza 2 dla „Patent“.

## Jest do odstąpienia patent,

względnie licencja z patentu polskiego Böhme Fettchemie—Gesellschaft m.b.H.

Nr 19654 na: „Sposób wytwarzania środków zwilżających“.

Oferty: Warszawska Agencja Reklamy, Warszawa, ul. Sienkiewicza 2 dla „Patent“.

## **Chemik dypl.**

z długoletnim doświadczeniem zagranicznym w praniu, bieleniu, farbowaniu i dru-  
ku materiałów ze wszystkich włókien, w wyrobie barwików syntetycznych oraz  
ich półproduktów, **poszukuje odpowiedniej posady** w poważnej firmie.

Świadectwa i referencje do usług

Oferty pod Dr. W. B. Kraków, ul. Grabowskiego 3 m. 2.

# PATENTY

## Inż. Wacław ADOLF

Rzecznik patentowy

WZORY, ZNAKI TOWAROWE

Warszawa, ul. Słupecka Nr 2a, tel. 8-57-07



# IV KONKURS

## Fundacji Stypendialnej im. S. A. „RADOCHA“

Sąd Konkursowy Fundacji Stypendialnej im. S. A. Fabryk Chemicznych „Radocha“, przy Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej przyzna nagrodę w sumie zł. 10.000.— (dziesięć tysięcy) za wykonaną samodzielnie pracę z zakresu chemii czystej lub chemii stosowanej. Kandydaci, ubiegający się o nagrodę, wnoszą podania i prace bezpośrednio do Sądu Konkursowego pod adresem przewodniczącego Sądu, Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Kandydaci muszą być obywatelami polskimi. Do nagrody mogą być przedstawione prace lub cykle prac, drukowane w języku polskim w ostatnim pięcioleciu lub jeszcze nie drukowane. Wszystkie prace muszą być przedstawione w trzech egzemplarzach. Prace przedstawione na konkurs winny być zaopatrzone w życiorys autora oraz zaświadczenie kierownika zakładu, w którym praca była wykonana. Nie mogą być zgłaszane prace już gdziekolwiek nagrodzone. Sąd Konkursowy może podzielić sumę na dwie lub większą ilość nagród. Termin zgłaszania prac i składania egzemplarzy upływa dnia 28 lutego 1939 r. o godz. 12.

Przewodniczący Sądu Konkursowego  
Dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej

(—) *Prof. Dr T. Urbański*

Warszawa, dnia 29 listopada 1938 r.

## T O W A R Z Y S T W O Z A K Ł A D Ó W C H E M I C Z N Y C H

### „STREM“ S. A.

Zarząd: Warszawa, ul. Mazowiecka Nr 7  
T e l e f o n y : N N o . 635-36, 584-30, 303-20.

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

Klej kostny i skórný w najwyższych gatunkach — w tabliczkach, perełkach i proszku, **Elasticol**—specjalny klej do fabrykacji gumy, **Tucol** — specjalny wodoodporny klej do fornierowania w prasach hydraulicznych na gorąco, klej do pasów, **żelatyna techniczna**, **Spumol**—środek przeciwko pienieniu się kleju, **gliceryny** farmaceutyczna, destylowana i dynamitowa, **oleina**, **acidum oleicum**, **redestillatum**, **stearyna** — zwykła i kosmetyczna, **steracid** — do mieszanek gumowych, **stearyniany**: cynku, magnezu, glinu, wapnia i ołowiu, **steglicyd** — podkład do suchych kremów, **olej kopytkowy**, **olej kostny**, **mączki kostne nawozowe**.

#### O D Z N A C Z E N I A :

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

## ANGIELSKIE PAPIERY FILTRACYJNE

(BIBUŁA, SĄCZKI)

## W H A T M A N ' A

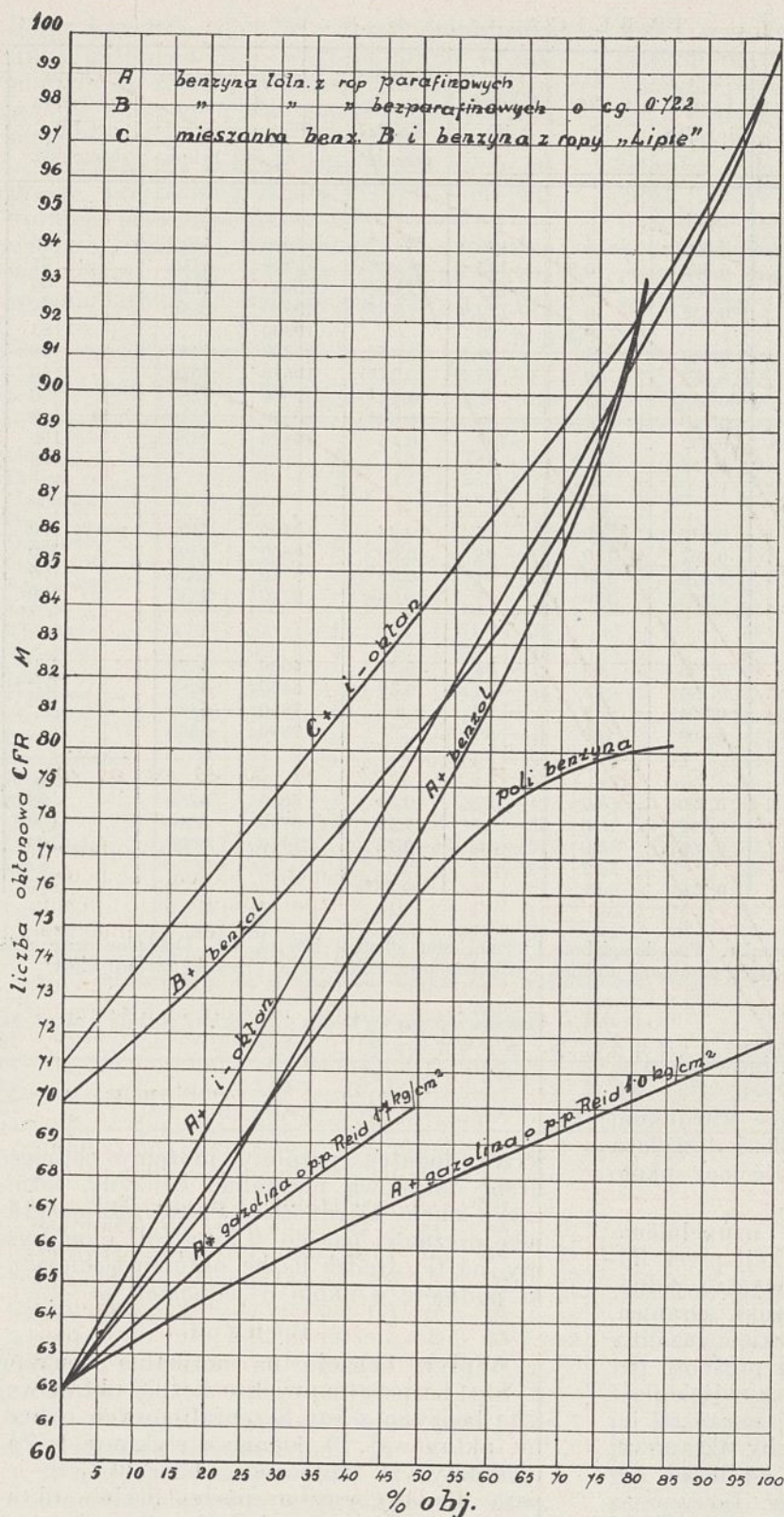
SZCZEGÓLNA UWAGĘ ZWRACAMY  
NA BEZPOPIOŁOWE SĄCZKI,  
ODPORNE NA KWASY I ŁUGI

PRZEDSTAWICIELSTWO NA POLSKĘ:

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

PRÓBK I KATALOGI  
WYSYLA SIĘ NA ŻĄDANIE





szą liczbę oktanową niż benzol. Niestety produkcja toluolu jest ograniczona a poza tym cena jego jest znacznie wyższa od benzolu.

## Alkohole

Na wykresie 2 przedstawiono zależność liczby oktanowej benzyny z rop parafinowych od dodatku metanolu, etanolu, n-butanolu i i-butanolu. Ze względu na rozwarstwianie się mieszanki benzyny z metanolem zamiast benzyny czystej posługiwano się benzyną zawierającą 15% benzolu. Skoro weźmiemy pod uwagę, że mieszanina benzyny z benzolem posiadała liczbę oktanową 65,5, musimy stwierdzić, że metanol nie podwyższa tak silnie liczby oktanowej benzyny jak etanol. i-Butanol podwyższa liczbę oktanową słabiej niż etanol, n-butanol jeszcze słabiej niż i-butanol. Słabą stroną alkoholi jest niska wartość opałowa oraz łatwość rozwarstwiania się pod wpływem wody tym silniejsza, im lżejszy alkohol. Jednocześnie zauważamy, że skuteczność alkoholi maleje w miarę wzbogacania zawartości alkoholu w mieszaninie.

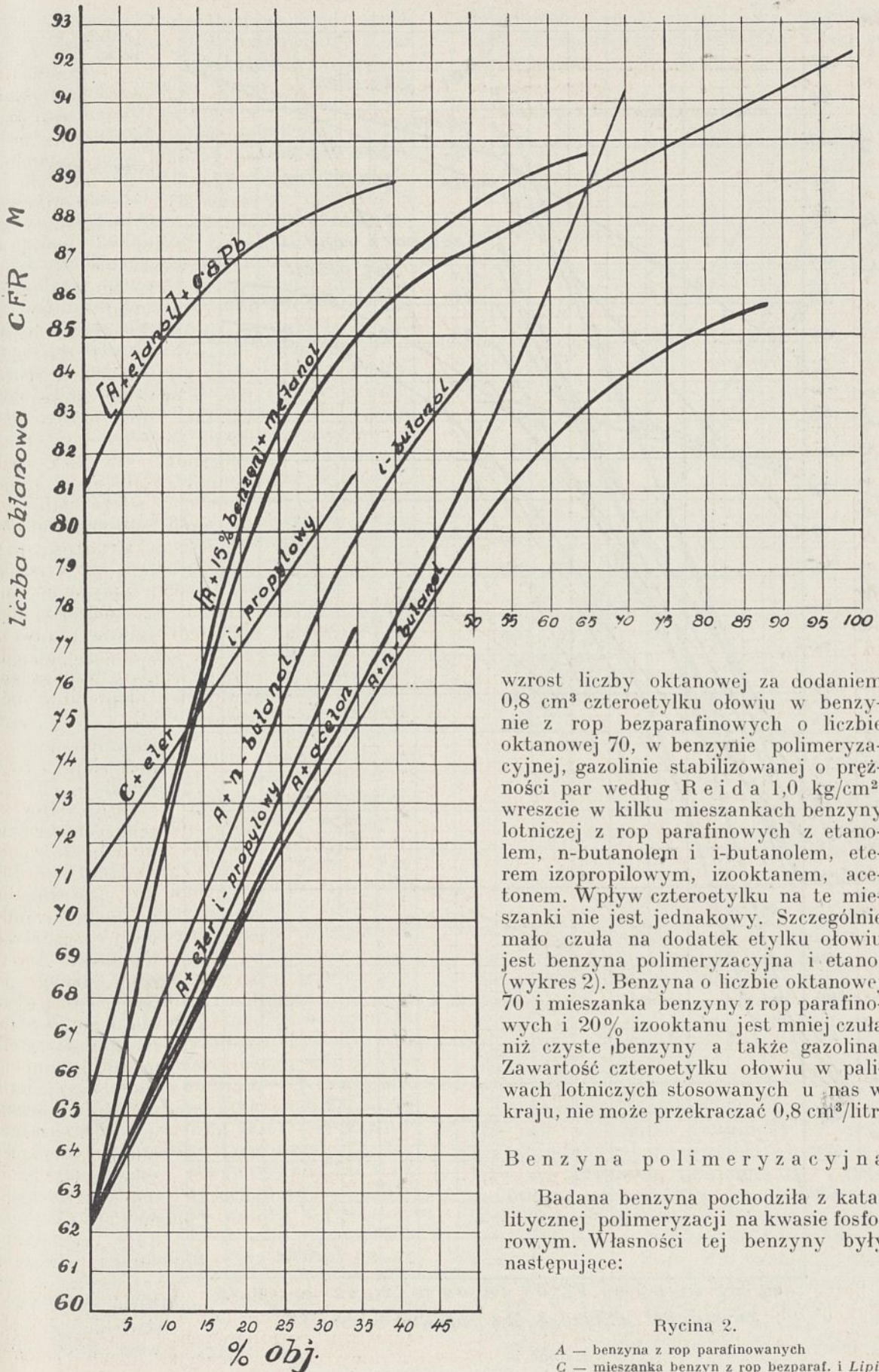
## Aceton

Aceton zrazu podwyższa liczbę oktanową słabiej od etanolu jednakowoż wzrost tego działania jest wykreślony niemal linią prostą. Mieszanki z acetonem nie ulegają tak łatwo rozwarstwieniu jak z etanolem. Aceton posiada wyższą czułość na inne czynniki podnoszące liczbę oktanową. Jego wartość opałowa jest niemal równa wartości opałowej etanolu. Wpływ acetonu na liczbę oktanową normalnej benzyny lotniczej z rop parafinowych — podano na wykresie 2, a przy równoczesnym dodatku 0,8 cm<sup>3</sup> czteroetyliku ołowiu na wykresie 4.

## Czteroetylek ołowiu.

Na wykresach 3 i 4 podano zależność liczby oktanowej normalnej benzyny lotniczej z rop parafinowych i bezparafinowych od zawartości czteroetyliku ołowiu; ponadto





wzrost liczby oktanowej za dodaniem 0,8 cm<sup>3</sup> czteroetylku ółowiu w benzynie z rop bezparafinowych o liczbie oktanowej 70, w benzynie polimeryzacyjnej, gazolinie stabilizowanej o prężności par według Reida 1,0 kg/cm<sup>2</sup>; wreszcie w kilku mieszankach benzyny lotniczej z rop parafinowych z etanolem, n-butanolem i i-butanolem, eterem izopropilowym, izooktanem, acetonem. Wpływ czteroetylku na te mieszanki nie jest jednakowy. Szczególnie mało czuła na dodatek etylku ółowiu jest benzyna polimeryzacyjna i etanol (wykres 2). Benzyna o liczbie oktanowej 70 i mieszanka benzyny z rop parafinowych i 20% izooktanu jest mniej czuła niż czyste benzyny a także gazolina. Zawartość czteroetylku ółowiu w paliwach lotniczych stosowanych u nas w kraju, nie może przekraczać 0,8 cm<sup>3</sup>/litr.

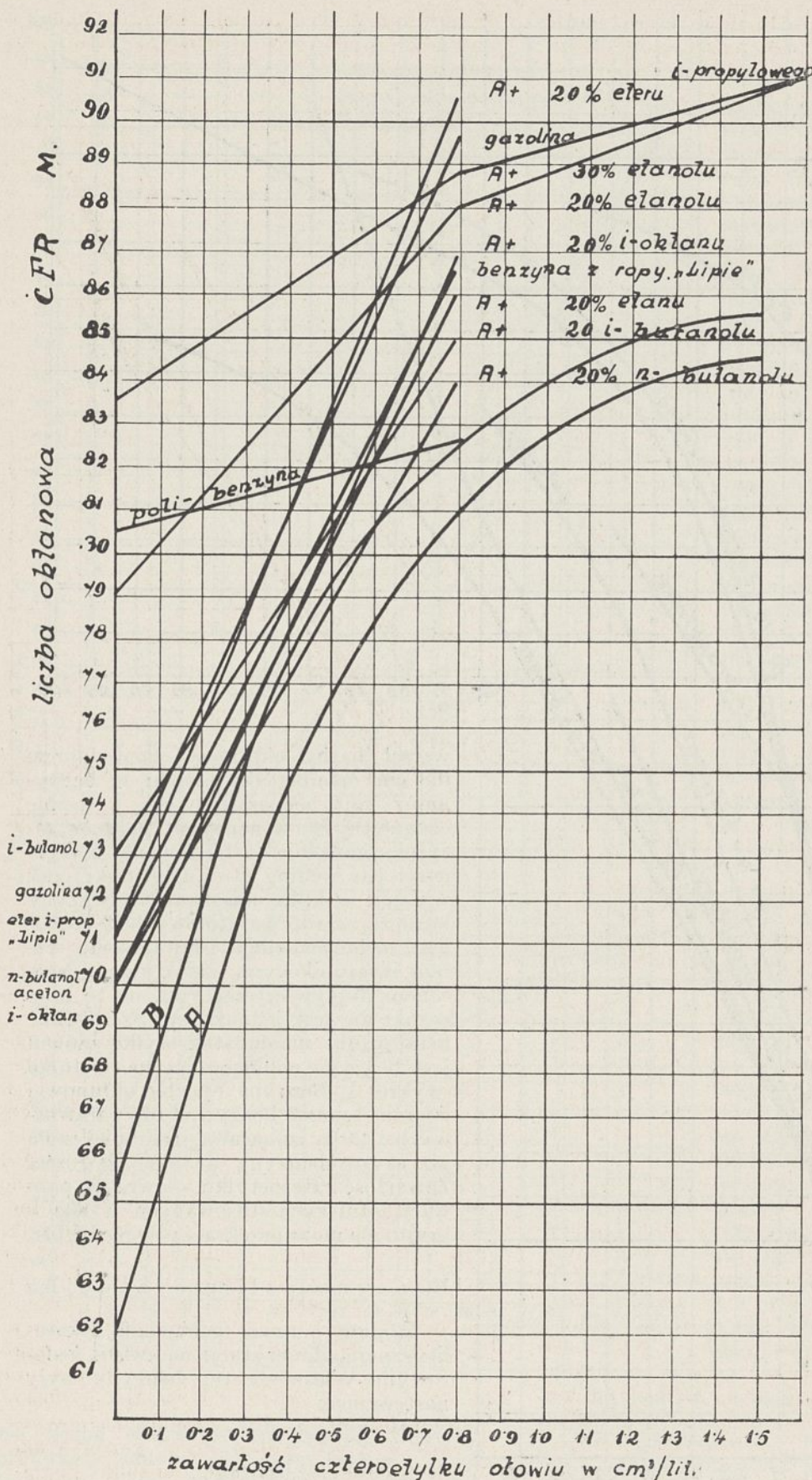
**Benzy na polimeryzacyjna**

Badana benzyna pochodziła z katalitycznej polimeryzacji na kwasie fosforowym. Własności tej benzyny były następujące:

Rycina 2.

A — benzyna z rop parafinowanych  
C — mieszanka benzyn z rop bezparaf. i Lipia





Rycina 3.

A — benzyna z rop parafinowych B — benzyna z rop bezparafinowych.

C. wł. 0,705,  
prężność par według  
Reida 0,96 kg/cm<sup>2</sup>  
destylatu

destylacja wg Englera:

10% przechodzi do 45°  
50% „ „ 100°  
90% „ „ 179°  
koniec wrzenia 228°

Benzyzna polimeryzacyjna ze względu na znaczną zawartość nienasyconych węglowodorów oraz małą czułość na czteroetylnik ołowiu, nie nadaje się do sporządzania paliwowych mieszanek lotniczych.

Eter  
izopropilowy  
(dwiizopropilowy)

W ostatnich latach mówi się wiele o możliwości stosowania eteru dwuizopropilowego do sporządzania paliw wysoko - oktanych. Dane dotyczące użycia eteru izopropilowego są dość skąpe i to zarówno jeżeli idzie o stosowanie w praktyce jak i próby w hamowniach, na silnikach. Próby laboratoryjne na jednocylindrowych motorach wykazały, że eter izopropilowy pod względem odporności na sprężanie posiada dostateczne kwalifikacje do sporządzania paliw wysoko - oktanych. Eter izopropilowy posiada wysoką czułość na dodatek czteroetylniku ołowiu, nie powoduje zamarzania silnika; mieszanki z benzyną są odporne na rozwarstwienie pod wpływem wody. Sto-

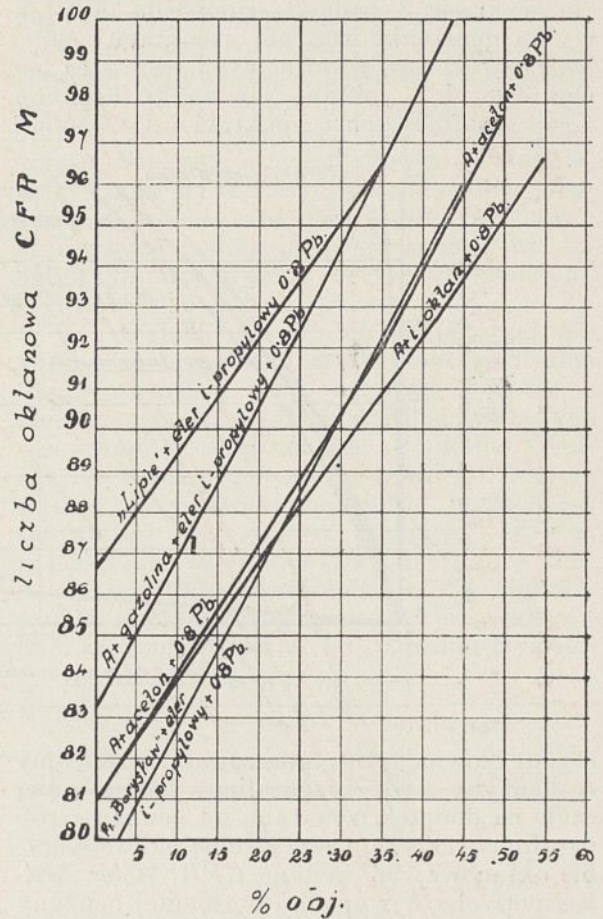


sunkowo niska wartość opałowa eteru może być skompensowana przez odpowiedni dobór stosunku powietrza. Skłonność do wybuchów w czasie długotrwałego magazynowania daje się ominąć przez dodatek inhibitorów.

Eter dwuizopropilowy otrzymać można z propilenu przy pomocy kwasu siarkowego. Metodę tę opracowało Tow. Shell-Co w Kalifornii. Możliwości produkcyjne tego środka w St. Zjednoczonych są olbrzymie i oblicza się je na 930000 ton rocznie. Mimo tego, eter izopropilowy jest produkowany w Ameryce tylko w nieznacznych ilościach, ze względu na konkurencję i-oktanu. Propilen z gazów krakowych przerabia się (zresztą na takiej samej aparaturze, jaka może służyć do produkcji eteru) na alkohol izopropilowy, a ten katalitycznie utlenia się na aceton, znajdujący zbyt w fabrykach sztucznego jedwabiu. Podobno eterem izopropilowym żywo interesuje się Japonia. Dübner<sup>4)</sup> podaje, że eter izopropilowy może być użyty w razie potrzeby w lotnictwie wojskowym, szczególnie do aparatów myśliwskich a także do bombowców, w wypadku gdy zużycie paliwa nie ma większego znaczenia, a zatem gdy nie jest wymagany wielki zasięg. Co do lotnictwa cywilnego, dla którego ekonomia paliwa jest bardziej ważna, wydaje się, że eter odegra rolę dopiero wówczas, gdy cena jego zostanie obniżona poniżej ceny i-oktanu. W tym wypadku eter izopropilowy znajdzie zastosowanie jako paliwo w okresie wznoszenia się, albo w lotach krótko dystansowych, gdy obciążenie aparatu paliwem na niekorzyść ładunku towarów nie jest zbyt drastyczne. Produkcja eteru izopropilowego w kraju jest możliwa, wprowadzie brak u nas gazów krakowych, posiadamy jednak w gazach ziemnych propan, z którego można otrzymać propilen, a z niego przejść do eteru izopropilowego — jak wyżej.

Wpływ eteru izopropilowego na liczbę oktanową normalnego paliwa lotniczego z rop parafinowych i benzyny o liczbie oktanowej 71 z rop bezparafinowych podano w wykresie 2. Na wykresie 4 podano wartości liczby oktanowej mieszanek eteru izopropilowego z benzyną frakcyjną o liczbie oktanowej 60 (bez gazoliny) z rop parafinowych, z tą samą benzyną z dodatkiem gazoliny stabilizowanej, wreszcie benzyny z ropy Lipie. W każdym przypadku mieszanek etylizowano 0,8 cm<sup>3</sup> etylku ołowiu na 1 litr mieszanki. Jak z powyższego widać, do sporządzenia paliwa o liczbie oktanowej 96 według *CFR Motor Method* co mniej więcej odpowiada liczbie oktanowej 100 według *Army Method*, potrzeba od 35—45% eteru izopropilowego. Jednocześnie zauważamy, że benzyna z rop pa-

rafinowych jest bardziej czuła na dodatek eteru izopropilowego od benzyny z rop bezparafinowych.



Rycina 4.

A — benzyna z rop parafinowych  
„Pb” — cm<sup>3</sup> czteroetylku ołowiu na 1 litr mieszanki.

### I z o o k t a n

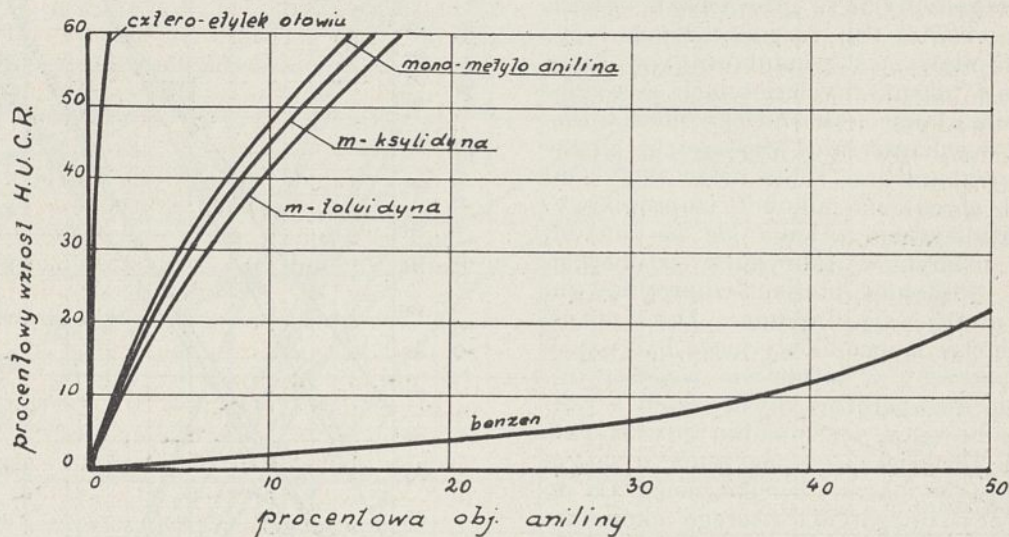
Stosuje się powszechnie do składania paliw o liczbie oktanowej 100. Izooktan w Ameryce produkuje się z butylenów występujących w gazach krakowych w drodze polimeryzacji, czy to przy pomocy katalizatora fosforowego metodą *U. O. P.* czy też kwasu siarkowego metodą *Shella*. Otrzymane w ten sposób i-oktany poddaje się łagodnemu uwodornieniu, przy czym powstaje i-oktan lub mieszanina i-oktanów. Wysokość liczby oktanowej powstałych i-oktanów zależy od stosunku i-butenu do n-butenu w mieszaninie poddawanej polimeryzacji. Izo-oktan dzięki wysokiej wartości opałowej, czułości na dodatek etylku ołowiu, nie miesza się z wodą itp. nadaje się doskonale do produkcji paliw wysoko-oktanowych. U nas w kraju wobec braku gazów krakowych produkcję i-oktanu można by oprzeć o butany występujące w gazach ziemnych.

<sup>4)</sup> Oil and Gas Journal March 31, 1938.



Na wykresie 1 podano wpływ technicznego i-oktanu o liczbie oktanowej 99,5 na liczbę oktanową benzyny lotniczej z rop parafinowych i benzynę z rop bezparafinowych. Na wykresie 3 podano czułość na dodatek etylku mieszanki 20% obj. izooktanu i 80% benzyny z rop parafinowych, wreszcie na wykresie 4 i. oktan. mieszanki benzyny z rop parafinowych z izooktanem i z 0,8 cm<sup>3</sup>

kiem przeciwstukowym. Z pomiędzy toluidyn m-toluidyna działa nieco silniej od pozostałych, podobnie zachowują się ksylidyny. Na wykresie 5 mamy przedstawione własności przeciwstukowe amin, przy czym dla porównania umieszczono czterotylek ołowiu i benzen. Wartości przeciwstukowe wyrażone są w jednostkach H.U.C.R. (Wykres 5. Anilina stosowana jest tylko



Rycina 5.

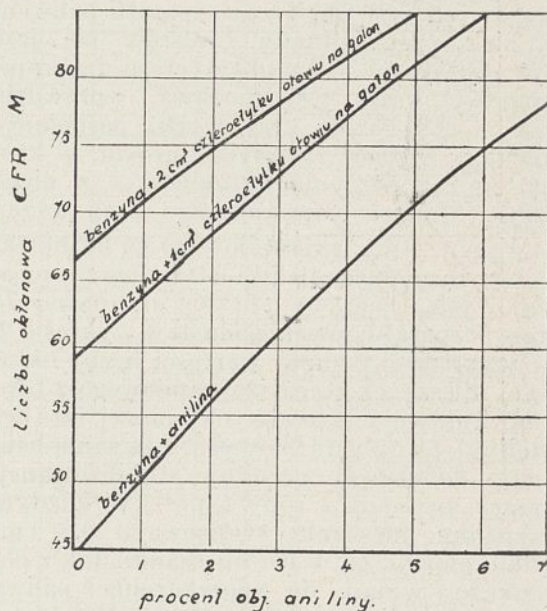
etylku ołowiu na liter mieszanki. Zauważamy że benzyny z rop bezparafinowych są mniej czułe na dodatek izooktanu od benzyn z rop parafinowych. Do sporządzenia paliwa o liczbie oktanowej 96 według CFR Motor Method potrzeba w wypadku normalnej benzyny lotniczej z rop parafinowych 55% obj. izooktanu i 0,8 cm<sup>3</sup> etylku ołowiu na liter mieszanki, a więc zdecydowanie więcej niż eteru izopropilowego.

### Anilina

Poszukując możliwości poprawy zdolności przeciwstukowej naszych benzyn, podjęto próby stosowania w tym celu aniliny. Wpływ aniliny na zwiększenie odporności na kompresję w motorze jest znany od dawna. Już w r. 1922 M i d g l e y i B o y d<sup>5)</sup> zaproponowali oznaczenie wartości przeciwstukowych paliw przez porównanie H.U.C.R. badanego paliwa z paliwami o znanej zawartości aniliny.

Własności przeciwstukowe wykazują również i inne aminy aromatyczne i to zarówno podstawione w pierścieniu jak i w grupie aminowej. Interesującym jest, że jednoetyloamina posiada własności przeciwstukowe o połowę słabsze od aniliny, ta zaś wywołuje słabszy efekt niż jednometyloamina. Dwumetyloanilina jest bardzo słabym środ-

w ograniczonej ilości do poprawienia liczb oktanowych. Ze względu na trudną rozpuszczalność aniliny tylko niewielką ilość



Rycina 6.

możemy domieszać do benzyny. Firma Fuel Developm. Corporation opatentowała środek Anilol będący roztworem aniliny w alkoholu. Częściowo ze względu na trudną rozpuszczalność aniliny w benzynie, anilol jest

<sup>5)</sup> I. S. A. E. 1922 (10) (14)



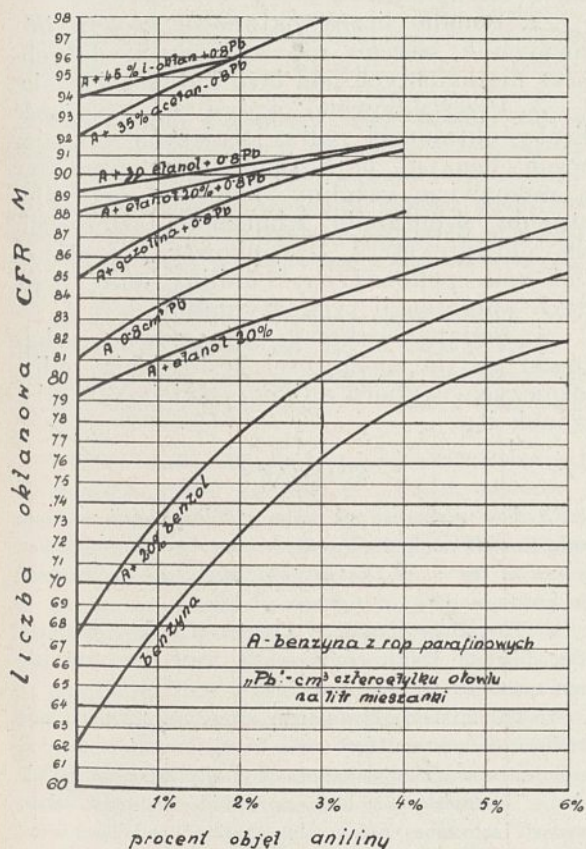
wprowadzany do silnika przez specjalne, dozujące urządzenie. Anilol odgrywa jednocześnie rolę jako czynnik zapobiegający zamarzaniu gaźnika oraz jako środek przeciwstukowy w czasie wznoszenia się samolotu, a także gdy w wielomotorowym aparacie jeden z motorów zawiedzie.

Tongberg, Quiggle, Try i Fensbø<sup>6)</sup> studiując działanie aniliny na benzynę, stwierdzili, że anilina działa najsilniej na benzynę naturalne, wzrost liczby oktanowej w zależności od dodatku aniliny wyraża się niemal linią prostą. Szczególnie interesującym było stwierdzenie, że anilina działa niemal równie skutecznie na benzynę czystą jak i etylizowaną. To spostrzeżenie ilustruje wykres 6, pochodzący od tychże autorów. Wobec aktualności sprawy zbadano wpływ aniliny na benzynę lotniczą z rop parafinowych krajowych a także na rozmaite mieszanki tej benzyny a mianowicie z benzolem, etanolem

benzyny. Jak widać z wykresu 7 czułość benzyny na dodatek aniliny powyżej 3% znacznie spada. Benzyna etylizowana 0,8 cm<sup>3</sup> na litr etylku ołowiu wybitnie słabiej reaguje na anilinę od czystej benzyny.

Poza tym stwierdzono, że obecność benzolu nie wpływa na aktywność aniliny, natomiast etanol poważnie czułość benzyny obniża. Jeszcze mniejsza jest czułość mieszanin benzyny, etylku ołowiu i etanolu. Mało czuła na anilinę jest mieszanka benzyny z izooktanem. Mieszanki acetonowe etylizowane wykazują niezłą czułość na dodatek aniliny, wyższą od czystej benzyny etylizowanej (wykres 7).

Ze względu na trudną rozpuszczalność aniliny w benzynach szczególnie w niskich temperaturach i przy wyższych dodatkach aniliny zachodzi potrzeba stabilizowania tych roztworów, do czego nadaje się alkohol i benzol. W tabelicy 5 podano zależność temperatury, przy której następuje wydzielanie się aniliny w roztworze benzyny czystej, w benzynie z dodatkiem 20% benzolu w końcu w benzynie zawierającej 20% etanolu. Działanie stabilizujące etanolu jest, jak widać, znacznie silniejsze od działania benzolu.



Rycina 7.

acetonem, izooktanem, czteroetylkim ołowiu i pewnymi kombinacjami tych środków. Wyniki podano na wykresie 7. Otrzymane wyniki różnią się od spostrzeżeń wspomnianych wyżej autorów, co niewątpliwie stoi w związku z innym charakterem badanej

<sup>6)</sup> Ind. Eng. Chem. 28 792 (1) 1936.

TABLICA 5

| Zawartość aniliny w % obj. | Temperatury odmieszania się aniliny |                 |                 |
|----------------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------|
|                            | z benzyny A                         | A + 20% benzolu | A + 20% etanolu |
| 1                          | - 29                                | - 65            |                 |
| 2                          | - 18                                | - 45            |                 |
| 3                          | - 7                                 | - 35            |                 |
| 4                          | - 0,5                               | - 30            |                 |
| 5                          | + 5,5                               | - 23            |                 |
| 6                          |                                     | - 19            | - 41            |

Przestudiowany materiał, jakkolwiek nie przynosi żadnych fawelacji posiada pewną wartość ze względu na ułatwienie orientacji co do możliwości sporządzania paliw lotniczych z krajowych surowców ropnych, lub w oparciu o różne domieszki.

Dla przykładu przyjrzyjmy się, jakie drogi mogą doprowadzić do sporządzenia paliw o liczbie oktanowej 86/87. Mogą tutaj wchodzić w grę paliwa etylizowane i nieetylizowane. Rozpatrzmy wpieryw paliwa etylizowane, oparte na najszerszej bazie surowcowej, a więc na frakcji benzynowej z rop parafinowych, posiadającej około 50% destylatu do 100°.

Mieszanki tej benzyny z 15—18% etanolu, 20—25% acetonu, 22% i-butanolu, 26% n-butanolu, 20% i-oktanu, 15% eteru izopropilowego, zetylizowane 0,8 cm<sup>3</sup> „Pb” dają paliwa o liczbie oktanowej 86/87. Zwiększając zawartość „Pb” lub wzbogacając benzynę w lekkie frakcje możemy obniżyć dodatek podanych wyżej czynników. Trudno oczywiście przejść wszystkie możliwe tutaj kombinacje, zatrzymamy się tylko na kilku in-



teresujących z tego względu, że dają możliwość wyeliminowania alkoholi z tych mieszanek, przy tym opierają się tylko na surowcach węglowodorowych z wyłączeniem izooktanu, którego na razie w kraju nie produkujemy. Mieszanka benzyny A z 50% gazoliny stabilizowanej i z 0,8 cm<sup>3</sup> Pb posiada l. okt. 85, skoro zamiast 0,8 Pb weźmiemy 1,0 Pb liczba oktanowa tej mieszanki wzrośnie do 87. Jeżeli w mieszanice pierwszej zamiast 10% benzyny weźmiemy 10% benzolu, liczba oktanowa mieszanki wyniesie 86, wreszcie zamiast zwiększenia zawartości czteroetyliku ołowiu możemy dodać 1% aniliny, która podnosi liczbę oktanową mieszanki o 2,3 jednostek, a więc na 87,3. We wszystkich wypadkach prężność par według Reida wynosić będzie około 0,6 kg/cm<sup>2</sup>, będzie więc nieco wyższa niż to przewidują normy.

Jeżeli idzie o paliwa o liczbie oktanowej 86/87 nieetylizowane, sprawa jest bardziej prosta ale też i mniej korzystna. Stosowanie wyłączenie benzolu, alkoholu albo acetonu odpada, ze względu na łatwość krystalizacji pierwszego, oraz niską wartość opałową pozostałych. Z tej także przyczyny odpada zapewne i eter i-propilowy, którego musielibyśmy do benzyny A dodać 60—65%. W grę wchodzi zatem tylko i-oktan, którego do benzyny A trzeba byłoby dodać około 70%, zważywszy jednak jego niską prężność par 0,15, do sporządzenia mieszanki zamiast benzyny A moglibyśmy użyć benzyny bogatej w gazolinę i wówczas konieczny dodatek i-oktanu spadłby do 45%, przy tym warunek co do prężności par byłby spełniony.

Szukając możliwości wytwarzania paliw wysokooktanowych powyżej 88 zwrócono uwagę specjalnie na benzol, etanol, etylek ołowiu i anilinę, jako materiały w obecnej chwili najłatwiej u nas dostępne, w związku z tym zbadano wpływ czteroetyliku ołowiu na mieszanki benzyn z etanolem. Zależność tę podano na wykresie 2. Ponadto określono liczbę oktanową całego szeregu mieszanek o składzie podanym niżej (tablica 6).

Jak z poniższego zestawienia wynika, możliwości nasze w tym kierunku są bardzo ograniczone, uderza fakt, że w kombinacjach tych względnie znaczne zwiększenie jednego ze składników, a więc benzolu, spirytusu, czteroetyliku ołowiu i aniliny wywołuje bardzo słaby efekt podniesienia odporności na stukanie.

T A B L I C A 6

| benzyna      | etanol | benzol | czteroetylek ołowiu | anilina | l. oktan. |
|--------------|--------|--------|---------------------|---------|-----------|
| A            | 20%    | —      | 0,8 „Pb”            | —       | 88,5      |
| „            | 20     | —      | 1,6 „               | —       | 91,5      |
| „            | 30     | —      | 0,8 „               | —       | 89,0      |
| „            | 30     | —      | 1,6 „               | —       | 91,0      |
| „            | 20     | 20     | 0,8 „               | —       | 89,2      |
| „            | 20     | 20     | 1,6 „               | —       | 91,8      |
| „            | 20     | 20     | 0,8 „               | 1%      | 90,2      |
| „            | 20     | 20     | 0,8 „               | 4       | 91,6      |
| „            | 30     | 20     | 0,8 „               | 1       | 90,0      |
| „            | 30     | 20     | 0,8 „               | 4       | 92,0      |
| „            | 30     | 20     | 0,8 „               | —       | 89,0      |
| bezp. C. wł. |        |        | „                   |         |           |
| 0,715        | 30     | 20     | 0,8 „               | —       | 89,0      |

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

1. Podano własności szeregu frakcji benzynowych z mieszaniny rop parafinowych i bezparafinowych oraz zależności liczb oktanowych od wydajności tych benzyn licząc na benzynę surową.

2. Podano liczby oktanowe benzyn lotniczych z szeregu rop krajowych, dotychczas nie badanych pod tym kątem widzenia.

3. Przystudowano wpływ na wysokość liczby oktanowej paliw lotniczych z krajowych benzyn, najrozmaitszych czynników a mianowicie gazoliny, benzolu, metanolu, etanolu, n-butanolu, i-butanolu, czteroetyliku ołowiu, eteru i-propilowego, acetonu, i-oktanu, polibenzyny i aniliny, oraz pewnych kombinacji tych czynników.

4. Podane wykresy dają pewne wskazówki co do możliwości zestawienia paliw lotniczych, wyboru najkorzystniejszych mieszanek itp.

## SUMMARY

1. The properties of some gasoline fractions from both paraffin and paraffinless crudes have been studied as well as the connection between the octane number and the yields of these fractions.

2. The octane number of a series of aviation gasolines from different Polish crudes which have not previously been examined are now submitted.

3. The influence of different admixtures on the octane number of aviation fuels was investigated i.e. natural gasoline, benzol methylalcohol, ethyl alcohol, n-buthyl alcohol, i-buthylalcohol, lead tetraethide, iso-propylether, acetone, iso-octane, poli-gasoline aniline, and also some mixtures of these components.

4. The attached charts give certain indications concerning the selection of the most favorable mixtures as aviation fuels.



PRZEMYSŁ ALUMINIUM I MAGNEZU (W JAPONII<sup>1)</sup>).

L'industrie de l'aluminium et du magnésium (au Japon

St. KRAJEWSKI

Nadeszło 14 lipca 1938

## I. Aluminium.

Japonia, jako jedna z ostatnich, dopiero w roku 1934 weszła w krąg państw produkujących aluminium. W roku tym towarzystwo Nippon Denki Kogyo Kaisha wyprodukowało w swej fabryce w Omachi 600 ton metalicznego aluminium z tlenku wytworzonego na fabryce w Jokohamie.

Ówczesny japoński przemysł przetwórczy aluminium stał już dość wysoko; pewne pojęcie o jego skali i dynamice rozwojowej daje ujęte w tab. 1 zestawienie produkcji i wwozu aluminium.

TABLICA 1.  
Aluminium w tonach.

| R o k     | 1933 | 1934  | 1935  | 1936  |
|-----------|------|-------|-------|-------|
| Produkcja | —    | 600   | 4300  | 6700  |
| W w ó z   | 7240 | 10200 | 13400 | 10240 |
| Łącznie   | 7240 | 10800 | 17700 | 16940 |

Obok metalu pierwotnego rynek japoński zużywa znaczne ilości metalu wtórnego, dochodzące do 25% całkowitego zapotrzebowania, co wpływa w pewnym stopniu hamując na rozwój hutnictwa aluminium; z drugiej strony produkcja doznaje poparcia rządu, a szczególnie armii, przy czym pewien nacisk wywierany jest w kierunku stosowania surowców krajowych.

Surowca właściwego, boksytu—poza złożami wysp Palau, które decydującej roli odegrać nie są w stanie — Japonia nie posiada, obfituje natomiast w surowce zastępcze: bogate gliny, łupki glinowe (Mandżuria i Korea), alunity (Korea).

Włożono wiele wysiłków w wypracowanie stosownych dla przemysłu metod przeróbki posiadanych surowców—wysiłków uwieńczonych do pewnego stopnia powodzeniem.

Wzmiankowane już towarzystwo Nippon Denki Kogyo Kaisha stosuje częściowo dotąd w swej tlenkowni w Jokohamie metodę przerobu alunitów koreańskich ( $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ ), zawierających w stanie surowym do 25%  $Al_2O_3$ . Zasada procesu jest następująca<sup>2)</sup>: na przeprażoną rudę działa się roztworem ługu sodowego, przez co większość tlenku glinu przechodzi do roztworu w postaci glinianu. Z roztworu przez hydrolizę wydziela się wodorotlenek glinu. Koszt uzyskiwanego tlenku glinu zmniejszają otrzymywane ubocznie sole potasowe.

Fabryka w Higashi Iwase — machi (prefektura Toyama) towarzystwa Nichiman Aluminium Co przerabia mandżurskie i koreańskie łupki glinowe (zawierające 50—60%  $Al_2O_3$ )<sup>2)</sup> oraz gliny według metody opatentowanej przez dr T. Suzuki, H. Tanaka i T. Kurita. Jest to proces

elektrotermiczny<sup>3)</sup>, polegający na redukcji zanieczyszczonej rudy węglem w wysokiej temperaturze pieca elektrycznego.

Uzyskaną, po separacji elektromagnetycznej, szlakę  $Al_2O_3$  oczyszcza się od resztek Si i Fe działaniem chloru i wzgl. HCl gazowego w temperaturze 200—400° w obecności substancji redukujących, jak węgiel lub CO; otrzymany produkt ma posiadać zaledwie 0,06% tlenku żelaza i 0,02%  $SiO_2$ .

Rentowność powyższych metod<sup>4)</sup> jest dość wątpliwa, o czym świadczy przejście wielu fabryk całkowicie lub częściowo na boksyt i to wbrew naciskowi wywieranemu przez czynniki państwowe.

W obecnej chwili przemysł aluminium Japonii opiera się przede wszystkim na boksycie importowanym: z Indii Holenderskich, Angielskich, Malakki (gdzie wiele kopalń znajduje się w posiadaniu Japończyków) i Grecji.

Japoński przemysł aluminium znajdował się do roku 1937 wyłącznie w ręku następujących towarzystw akcyjnych:

1. Towarzystwo Nippon Denki Kogyo Kaisha (Japan Electro—Chemical Industry Co), które jest w posiadaniu tlenkowni w Jokohamie, przerabiającej obok boksytu alunity, oraz huty w Omachi (pref. Nagano). Początkowa produkcja (1934 r.) wynosiła 600 t została jednak bardzo szybko podniesiona do 3000 t, a następnie do 6000 t rocznie.

2. Towarzystwo Sumitomo Aluminium Co, które rozpoczęło pracę również w roku 1934 na doświadczalnej fabryce w Niichama (pref. Ehime) o zdolności produkcyjnej 150 t. W r. 1936 produkcja wyniosła 1500 t, na 1938/9 projektuje się 10000 t przy pomocy fabryki w Araiama. Jako surowiec służy boksyt z wysp Palau<sup>5)</sup>.

3. Towarzystwo Nichiman Aluminium Co<sup>6)</sup> (Japan—Manchoukou Aluminium Co), które posiada zbudowaną w 1935 r. fabrykę w Higashi Iwase—machi (pref. Toyama), połączoną z fabryką elektrod. Fabryka pracuje na importowanym czerwonym boksycie greckim oraz łupkach glinowych według metody Suzuki—Tanaki—Kurita.

Obecna zdolność produkcyjna wynosi 7000 t Al rocznie; planuje się jej powiększenie najprzód do 12000 t, a następnie do 20000 t rocznie.

4. Towarzystwo Nippon Aluminium Co (założone przez znane koncerny Mitsui i Mitsubishi), zbudowało przy współpracy niemieckich fachowców fabrykę w Takao na wyspie Taiwan (Formoza). Fabryka przerabia

<sup>2)</sup> I. B. Fajnbaim, l. c.; Gmelings, Handbuch (1934), Al. B str. 74.

<sup>4)</sup> W literaturze spotyka się opisy jeszcze innych metod jak np.:

Proces przerobu glin opracowany przez prof. Akiyamę, polegający na ogrzewaniu gliny w piecu elektrycznym w mieszaninie z koksem, wapnem i niewielką ilością „topnika” (Metallwirtschaft XVI (1937) Nr. 36).

<sup>5)</sup> Według The Times, Trade & Engineering XL (1937) Nr. 877 str. XXXVII—również alunity.

Wg. Aluminium 1938 Nr 12 str. 904 przerabia się wyłącznie alunity koreańskie wg. procesu Sumitomo i Asadu.

<sup>6)</sup> Według Aluminium 1938 Nr. 4 str. 293 towarzystwo nosi nazwę: Nichiama Aluminium Co; fabryka w Iwase ma przerabiać głównie boksyty, obok tego jednak łupki i gliny.

<sup>1)</sup> Przy opracowaniu posilkowano się, po za literaturą wymienioną w tekście, artykułami inż. W. Schilliga, ogłoszonymi w Metallwirtschaft: 16. 891 (1937); 17. 29 (1938); 17. 215 (1938).

<sup>2)</sup> I. B. Fajnbaim: Alumiowy przemysł japoński. Legkije mietalły 1936 Nr. 6.



boksyty z Indii Holenderskich według metody Bayera. Czystość uzyskiwanego metalu 99,8–99,9%.

W roku 1937 zdolność produkcyjna fabryki wynosiła 2 500 t, przy czym jeszcze w tym samym roku miała być ukończona rozbudowa do 6000 t rocznie, w pierwszej połowie 1938 r. na 8 000 t na rok, a następnie do 12 000 t Al na rok. Fabryka ma posiadać najzdrowsze podstawy ekonomiczne ze wszystkich tego rodzaju wytwórni japońskich.

5. Towarzystwo Nippon Soda Co postawiło fabrykę w Takaoka (pref. Toyama). Tlenkownię na przerób czerwonych boksytów indyjskich (o 56%  $Al_2O_3$ ) wg. metody Bayera zbudowano bez pomocy fachowców zagranicznych. Produkcję rozpoczęto w maju 1937. Zdolność produkcyjna fabryki 2500 t. na rok ma zostać wkrótce zwiększona. Czystość wytwarzanego metalu wynosi 99,6%.

6. Towarzystwo Manchou Light Metal Co (założone przez Towarzystwo Kolei Południowo Mandżurskiej przy poparciu Armii Kwantuńskiej), posiada w stadium budowy fabrykę w Fushun (Bujun) w Mandżurii<sup>7)</sup>, na roczną produkcję 4 000 t Al. Jako surowiec służyć ma wyłącznie tamtejszy łupek glinowy; metoda przerobu rzekomo norweska<sup>8)</sup>. Główna fabryka ma stanąć w Kirin w Mandżurii z siłownią na rzece Sungari.

Plany rozbudowy japońskiego przemysłu aluminiowego obejmują jeszcze następujące przedsiębiorstwa:

Chosen Riken Industrial Co, które ma

<sup>7)</sup> Według Chem. Ind. 6, 477 (1937) fabryka w Fushun miała być gotowa w jesieni 1937.

<sup>8)</sup> Według Aluminium 729 (1938) fabryka w Fushun przerabia gliny metodą Pedersena (stosowaną przez tlenkownię w Höyanger, Sognefjord, Norwegia).

podjąć produkcję na Korei (Chozen) z tamtejszych łupków glinowych.

Tohoku Aluminium Co, które ma zbudować fabrykę w Konohama (pref. Fukushima) z początkową produkcją 3 000 t Al rocznie.

Chosen Chisso Hiryo, zamierzające budowę fabryki w Hongu z produkcją 10 000 t Al rocznie.

Nitto Kagaku Kogyo, które od końca 1936 prowadzi instalację próbną.

Nasu Aluminium Co, którego plany obejmują produkcję 2 000 t Al na rok.<sup>9)</sup>

Tablica 2 podaje rzeczywistą i zamierzoną produkcję aluminium w Japonii.

Urządowe plany rozbudowy przewidują produkcję 70–80 000 ton Al rocznie w Japonii i 40–50 000 ton Al rocznie w Mandżurii.

Zaopatrzenie przemysłu aluminiowego Japonii w syntetyczny kriolit jest pokrywane drogą przeróbki fluorytów koreańskich.

Zapotrzebowanie tego przemysłu na elektrody jeszcze w roku 1935 pokrywano całkowicie importem. Rok 1936 przynosi już produkcję 7 500 t elektrod, z czego połowa przypada na fabryki towarzystw Nichiman i Sumitomo. Z końcem 1937 roku zdolność produkcyjna fabryk elektrod wyniosła ok. 20 000 t.

<sup>9)</sup> Niektóre źródła, jak np. Metallwirtschaft XVI (1937) Nr. 36, str. 892, Aluminium 1938 Nr. 4 podają jeszcze towarzystwo Osaka Yogyo Cement Co, które zamierza podjąć produkcję aluminium z glin chińskich, znajdujących się na wschód od Wielkiego Muru, a zawierających podobno 70–75%  $Al_2O_3$  (?). Metodę przerobu opracował prof. Akiyama.

TABLICA 2.

| L. p. | Nazwa Firmy                | P r o d u k c j a t o n A l |      |      |                    |                     |                 |                 |
|-------|----------------------------|-----------------------------|------|------|--------------------|---------------------|-----------------|-----------------|
|       |                            | R z e c z y w i s t a       |      |      |                    | Z a m i e r z o n a |                 |                 |
|       |                            | 1934                        | 1935 | 1936 | 1937               | początek 1938       | następne        | dalsze          |
|       |                            |                             |      |      |                    | rozszerzenie        |                 |                 |
| 1     | Nippon Denki K. K. . . .   | 600                         | 2300 | 2700 | 3500*)             | 6000                | 10000           | —               |
| 2     | Sumitomo Al Co . . . . .   | —                           | 1000 | 1500 | 2000               | 2500                | 10000<br>(1939) | —               |
| 3     | Nichiman Al Co . . . . .   | —                           | 1000 | 2500 | 4000               | 7000                | 12000<br>(1938) | 20000<br>(1940) |
| 4     | Nippon Al Co . . . . .     | —                           | —    | —    | 1000 <sup>1)</sup> | 6000                | 8000<br>(1938)  | 12000           |
| 5     | Nippon Soda Co . . . . .   | —                           | —    | —    | 1500 <sup>1)</sup> | 3000                | 6000            | 10000           |
| 6     | Manchou Light Metal Co .   | —                           | —    | —    | —                  | 1000                | 4000            | 20000           |
| 7     | Chosen Riken Ind. Co . . . | —                           | —    | —    | —                  | —                   | 6000<br>(1940)  | —               |
| 8     | Tohoku Al Co . . . . .     | —                           | —    | —    | —                  | —                   | 3000            | —               |
| 9     | Chosen Chisso Hiryo . . .  | —                           | —    | —    | —                  | —                   | 10000<br>(1939) | —               |
| 10    | Nitto Kagaku Kogyo . . .   | —                           | —    | —    | —                  | —                   | ?               | —               |
| 11    | Nasu Al Co . . . . .       | —                           | —    | —    | —                  | —                   | 2000            | —               |
|       | Łącznie . . . . .          | 600                         | 4300 | 6700 | 12000*)            | —                   | —               | —               |

\*) Według Aluminium 20, 293 (1938) zdolność produkcyjna w połowie 1937 r. wynosiła: Nippon Denki K. K. 5000 t  
 „ Al Co 2500 t  
 „ Soda Co 2000 t  
 a całkowita produkcja japońska 15500 t



Magnez.

Z surowców do produkcji metalicznego magnezu posiada Japonia obok wody morskiej (1,05%  $Mg_2Cl_2$ ), bardzo poważne złoża magnezytu na Korei (np. obok Hakugon i Nankei na linii kolejowej Kisshu—Keisanlei, oceniane na 100 milionów ton i eksploatowane przez towarzystwo Nippon Magnesite Kogyo) i w Mandżurii (np. obok Tashihkiao, oceniane na 5 000 milionów ton).

Początki produkcji magnezu w Japonii sięgają roku 1931, w którym towarzystwo Riken Magnesium Co na fabryce w Kashiwasaki (pref. Ehige) rozpoczęło wytwarzanie tego metalu z wody morskiej). Początkowa produkcja 3 t w 1932 r. urosła po zbudowaniu fabryki w Naetsu (pref. Niigata) do 141 t w roku 1934, a następnie do 250 t. Fabryka w Naetsu, jako przestarzała, dzisiaj już jest nieczynna.

Obecnie producentami magnezu metalicznego w Japonii są:

1. Nichiman Magnesium Co: (Japan—Mandchourian Magnesium Co) które przejęło tow. Riken Magnesium Co. Towarzystwo posiada fabrykę w Ube (pref. Iamaguchi) czynną od roku 1935. W roku 1936 produkcja została zwiększona z 350 t do 800 t, a w roku 1937 do 1 000 t Mg rocznie<sup>10</sup>). Fabryka przerabia magnezyt i wodę morską.

2. Towarzystwo Nippon Magnesite Kogyo (Japanese Magnesite Industrial Co)<sup>12</sup>), wytwarzające głównie materiały ceramiczne z magnezytu koreańskiego. Towarzystwo rozpoczęło w roku 1937 produkcję magnezu z magnezytu według procesu Kubo, charakteryzującego się, jakoby, wielką ekonomią energii elektrycznej i zamierza budowę fabryki w Sasatsu (pref. Toyama) na produkcję 10 t na dobę.

3. Towarzystwo Asahi Denkwa Kogyo (Asahi Electro—chemical Industrial Co) od roku 1936 produkujące magnez w Ogu (Tokyo). W roku 1937 produkcja miała być zwiększona z początkowej 0,5 t do 1 t na dobę.

Zamierzają w najbliższym czasie podjąć, względnie już rozpoczęły produkcję magnezu następujące towarzystwa:

Nippon Soda Co, które ukończyło we wrześniu 1937 r. budowę fabryki w Toyama dla przeróbki magne-

zytów koreańskich<sup>13</sup>); zdolność produkcyjna fabryki wynosi 350 t rocznie.

Południowo Mandżurskie Mining Co (zależne od kolei połud. mandżurskiej), zajmujące się w pierwszym rzędzie produkcją cegieł magnezytowych, zamierza budowę fabryki w Liaoyang lub Mukdenie (Mandżuria) na produkcję 2 000 t Mg rocznie z magnezytu;

Nippon Magnesium Metal Industry Co, w którym zainteresowane są kapitały amerykańskie, będzie produkować magnez z koreańskich magnezytów.

Tablica 3 przedstawia prawdopodobne udziały poszczególnych firm w japońskiej produkcji magnezu metalicznego.

TABLICA 3.

| L. p.         | Firma                     | zdolność produkcyjna Mg w tonach |                      |
|---------------|---------------------------|----------------------------------|----------------------|
|               |                           | koniec 1937 r.                   | planowane na 1938 r. |
| 1             | Nichiman Magnesium Co     | 1000                             | 1000                 |
| 2             | Nippon Magnesite Kogyo    | 100                              | 350                  |
| 3             | Nippon Soda Co . . .      | —                                | 350                  |
| 4             | Asahi Denkwa Kogyo .      | 200                              | 350                  |
| 5             | Płd. Mandżurska Mining Co | —                                | 2000                 |
| Łącznie około |                           | 1300                             | 4050                 |

Tablica 4 daje pewną charakterystykę rozwoju japońskiego rynku magnezu.

TABLICA 4.

| Rok         | Produkcja własna t.  | Wywóz t. | Zużycie t. | Uwagi                  |
|-------------|----------------------|----------|------------|------------------------|
| 1931        | 3,2                  | —        | 11,1       | Pierwszy rok produkcji |
| 1934        | 141                  | 3,5      | 121        | Pierwszy rok wywozu    |
| koniec 1937 | 1200 <sup>14</sup> ) | —        | 600—700    |                        |

Japoński przemysł magnezu, opierając się o potężne złoża surowców w postaci magnezytów i wody morskiej, ma przed sobą dobre perspektywy rozwoju. Wobec wolniejszego tempa wzrostu konsumpcji wewnętrznej pracuje dotychczas w znacznej części na eksport — przede wszystkim do Anglii; podjęcie przez tę ostatnią produkcji magnezu na szerszą skalę u siebie może, w pewnym stopniu, zahamować rozbudowę tego przemysłu w Japonii.

<sup>13</sup>) Chem. Ztg. 61, 822 (1937) podaje, że metoda produkcji polega na elektrolizie prażonego magnezytu.

<sup>14</sup>) Stosunki produkcyjne w końcu roku, przeciętna roczna niższa.

<sup>10</sup>) Według Aluminium 1937 Nr. 8 tow. Nichiman ma posiadać fabrykę magnezu w Tashihkiao (Mandżuria).

<sup>11</sup>) Metallwirtschaft XVII (1938) Nr 48 str. 1290.

<sup>12</sup>) Według L'industrie chimique 23, 802 (1936) ma istnieć firma pod nazwą „Nippon Magnesium Konziku K. K., posiadająca fabrykę w miejscowości Koman. Wobec wielkiej niezgodności danych literaturowych możliwa jest identyczność powyższej firmy z Towarzystwem Nippon Magnesite Kogyo.

Również Chem. Ztg. 61, 822 (1937) oraz Metallwirtschaft 17. 1290 (1938) wymieniają Nippon Magnesium Konziku K. K. które ma prowadzić w Konan (Korea) próby otrzymania magnezu z magnezytu na drodze termicznej redukcji (metoda austriacka).

XIX Kongres Chemii Przemysłowej odbędzie się w końcu września 1939 r. w Warszawie. Zwracamy uwagę Czytelnikom na artykuł wstępny w załączonych Wiadomościach

Przemysłu Chemicznego z dn. 15 stycznia 1939 r., w którym znajdują się bliższe informacje.



# Korożja międzykrystaliczna w stopach i stalach.

Sur la corrosion intercrystalline des alliages et des aciers.

JERZY PFANHAUSER

Nadeszło 16 stycznia 1939

Z pomiędzy licznych tematów, poruszanych w siedemdziesięciu paru referatach na pierwszym międzynarodowym zjeździe walki z korożją w Paryżu (*Journées de la lutte contre la corrosion*, zorganizowany w czasie 19 — 25 listopada ub. roku przez *Société de chimie industrielle et le centre de perfectionnement technique*, w Maison de la chimie w Paryżu), szczególnym zainteresowaniem cieszyło się zagadnienie korożji międzykrystalicznej w stalach i stopach i sposobów skutecznej z nim walki.

Niniejsza wzmianka ma na celu przedstawienie w sposób jak najbardziej ogólny dzisiejszego stanu pojęć i doświadczeń zdobytych w tej dziedzinie.

Z pomiędzy 3 typów korożji lokalnej:

- 1) powierzchniowa — nagryzienia, bruzdy
- 2) powstawanie rys — (rysy, które penetrują, najczęściej rozgałęziają się i otaczają ziarna. Żelazo-nikle wystawione na działanie pary ulegają tego typu korożji),
- 3) międzykrystaliczna

najniebezpieczniejszą jest tzw. korożja międzykrystaliczna, tworząca się na granicy kryształów i postępująca w głąb po obwodzie ziarn. Wskutek tego materiał traci swą zwięzłość, gdyż zmienia się w skupisko niezależnych luźno związanych kryształów. Typowym przykładem takiej korożji jest np. atakowanie niklu w atmosferze redukcyjnej siarczynowej, atakowanie stopów w ośrodku alkalicznym (niesłusznie zwane *grafitacją*), korożja stali 18/8 nawilżonych i atakowanych przez zakwaszony siarczan miedzi itd.

Korożja międzykrystaliczna była początkowo zwana *kruchością kaustyczną* (*fragilité caustique*), charakterystyczną np. dla mosiądzu, u którego podobne fenomeny określano nazwami *gerçure*, *fissuration par corrosion*, *season cracking*, *Aufreißen*. Według F. Müllera nie posiadamy jeszcze zadawalającej teorii tego zjawiska, mimo 10 tysięcy prac traktujących w tej materii. Są to prace za okres ostatnich 20 lat.

Zjawiska starzenia się stali miękkich i ich wrażliwości na korożję międzykrystaliczną, Fry<sup>2)</sup> wyjaśnia wytrącaniem się na granicy ziarn subtelnego osadu tlenków i azotków — osadu niedającego się stwierdzić mikroskopowo.

Jako środki zasadnicze, poleca:

- 1) eliminację takich składników drogą dezoksydacji stali przy pomocy aluminium,
- 2) regularną repartycję tychże osadów przez gwałtowne schładzanie, względnie odpuszczanie stali miękkich,
- 3) aglomerację, przez wygrzewanie w 7300 substancji osadzonych między ziarnami.

Odnosnie stali nierdzewnych jest rzeczą znaną, iż korożja międzykrystaliczna prowokowana jest wydzielaniem węglików na granicy ziarn.

Jako środki zabezpieczające stosować należy:

- 1) obniżenie zawartości węgla poniżej granicy rozpuszczalności (0,07%),
- 2) chemiczne wiązanie węgla pod postacią stałą, np.

przez dodatek tytanu, gdyż węgliki tytanu nie mają tendencji do wydzielania się na peryferii ziarn.

Dla zabezpieczenia mosiądzu stosuje się w praktyce od dawna wygrzewanie przy 280°.

Odnosnie do osadów międzykrystalicznych istnieje wiele rozbieżności. Wielu autorów twierdzi, że nie są one niezbędne dla korożji międzykrystalicznej mosiądzu.

Również rozbieżności istnieją odnośnie zależności między powstawaniem osadów międzykrystalicznych i napięć przy pracy na zimno. Większość badaczy twierdzi, że fasowanie na zimno sprzyja powstawaniu korożji międzykrystalicznej.

Niektórzy wyrażają przekonanie, iż można czasami stłumić korożję międzykrystaliczną, wywołując powierzchniowy atak w silnie korodującym ośrodku, gdyż zapobiegać ma to atakowi chemicznemu na granicy ziarn.

W odniesieniu do procesów chemicznych i elektrochemicznych oraz ich wpływu na korożję międzykrystaliczną stwierdzono, że makroskopowe osady na dużych powierzchniach (jak np. osady w stalach nierdzewnych lub osady w mosiądżach), nie powodują międzykrystalicznej korożji.

Wykazano w wielu pracach, że temperatura studzenia odgrywa dużą rolę. I tak: stale austeniczne studzone w 600—700° (kiedy osad na granicy ziarn jest jeszcze niedostrzegalny mikroskopowo) są narażone w o wiele większym stopniu na korożję międzykrystaliczną, aniżeli stale studzone w temperaturach wyższych (900°). To samo dotyczy aluminium.

Do nader szkodliwych, sprzyjających korożji międzykrystalicznej czynników należy zaliczyć np. gorące gazy, które mogą penetrować drogą dyfuzji (tlen, azot, siarka) w sferę peryferyczną ziarn, lub przez wytrącanie się w czasie chłodzenia substancji penetrujących.

Wyszomirski podaje, jako najlepszy ośrodek do badań korożji międzykrystalicznej metodą lewaru lub pętli następujący płyn: 600 g azotanu wapnia, 50 g azotanu amonu, 350 g wody. Próby przeprowadza się w temp. 100—105°. W tych warunkach, o ile występuje korożja, to tylko pod postacią korożji międzykrystalicznej. Próbkę wytrzymującą w takich warunkach co najmniej 200 h należy uważać za odporne. Na ogół próbę lewarową należy uważać za bardziej surową (ostrzejszą) od pętlicowej.

Porównanie stali miękkiej normalnej (normalizowanej — *normalisé*) o drobnym ziarnie ze stalami miękkimi rekrystalizowanymi o ziarnie grubym (co się osiąga np. przez walcowanie na zimno, wyżarzanie 24 h w 800° z chłodzeniem w piecu) wykazuje, że te ostatnie o wiele wrażliwsze są na korożję międzykrystaliczną.

Zestawiając dane z literatury należy stwierdzić, że w zagadnieniu korożji międzykrystalicznej brano następujące czynniki pod uwagę:

- 1) wytrzymałość na długotrwałe mechaniczne naprężenia (*de longue durée*),
- 2) wytrzymałość na mechaniczne naprężenia zmienne,
- 3) budowa atomowa granicy ziarn
- 4) zmęczenie korozyjne,
- 5) rekrystalizacja,
- 6) zawartość składników gazowych,
- 7) deformacja na zimno,
- 8) napięcia

<sup>1)</sup> Z. Ver. deut. Ing. 82. (1938)

<sup>2)</sup> Krupp. Monatsh. 7. (1926)



elastyczne, 9) agresywność czynnika korodującego, 10) czynniki elektrochemiczne.

Aby dać pewną syntetyczną całość związanych z powyższymi czynnikami fenomenów korozji międzykrystalicznej, należy stwierdzić schematycznie, co następuje:

1) Sfera granicy ziarn z punktu widzenia chemicznego i mechanicznego stanowi „punkty słabe” tworzywa.

2) Większość wypadków destrukcji międzykrystalicznej w obecności czynników chemicznych lub elektrochemicznych należy zaliczyć do zjawisk korozji międzykrystalicznej.

3) Z powyższego wynika, że czynniki chemiczne (lub mechaniczne) łatwiej dyfundują lub naruszają przestrzeń międzykrystaliczną i granice ziarn, aniżeli partie centralne ziarn — nawet w nieobecności ciał obcych w przestrzeni międzykrystalicznej.

4) Jeżeli w partiach centralnych i peryferycznych ziarn istnieją różnice natury chemicznej, zachodzi obawa korozji elektrolitycznej na granicy ziarn pod wpływem ogniw lokalnych. Przyczyny różnic natury chemicznej mogą leżeć w segregacji, osadach w roztworach ciekłych i osadach w roztworach stałych,

5) Jeżeli na granicy ziarn istnieje warstwa osadu, elektrochemicznie mniej szlachetnego od ziarna, gęstość prądu ogniw lokalnych w strefie peryferycznej przybiera dużą wartość i postęp korozji międzykrystalicznej jest wówczas bardzo przyspieszony.

6) Międzykrystaliczna korozja elektrolityczna jest przeważnie wynikiem działania słabo agresywnych elektrolitów, wywołujących na granicy ziarn destrukcję selektywną, odwrotnie przy elektrolitach silnych, selektywny atak na granicy ziarn jest stłumiony i w efekcie ostatecznym obserwujemy powierzchniowe rozpuszczanie.

7) W zasadzie trwałe deformacje na zimno wywołują korozję międzykrystaliczną. W wypadku deformacji lokalnych, sfera przejściowa części zdeformowanej i niezdeformowanej jest zawsze bardzo narażona na korozję międzykrystaliczną.

Skuteczne środki walki z korozją międzykrystaliczną dają następujące wytyczne:

I. Od konstruktora wymaga się czuwania, które części aparatury nie mogą lub nie powinny być poddawane niebezpiecznym (z punktu widzenia korozji międzykrystalicznej) napięciom mechanicznym.

II. Aby uniknąć niepożądanych napięć wewnętrznych, materiał należy wyżarzać w temperaturach leżących nieco poniżej (w sąsiedztwie) temperatury rekrytalizacji danego materiału.

III. W pewnych wypadkach można się zabezpieczyć przy pomocy powłok zabezpieczających (parkeryzacja, galwanotechnika, metalizacja pistoletowa, lakiery), lub przez dodatek zabezpieczających substancji do ośrodka korozyjnego (dodatek chromianów do kotłów parowych, olejów przeciwkorozyjnych do wód chłodniczych itd.).

IV. Czasami należy się uciekać do sztucznego wywołania korozji powierzchniowej, aby uniknąć w ten sposób niebezpieczniejszej międzykrystalicznej.

V. Niebezpieczne osady peryferyczne na granicy ziarn mogą być zwalczane przez:

a) zmniejszenie wydzielanego osadu, zachowując stężenie składników osadowych poniżej granicy rozpuszczalności, lub podwyższając sztucznie tę granicę rozpuszczalności,

b) nagle schładzanie, przez co następuje repartycja osadu w postaci wysoce rozdrobnionej i równomiernej,

c) długotrwałe wyżarzanie (aglomeracja rozpylnych cząstek osadowych),

d) przemiana chemiczna osadów w trwałe połączenia chemiczne,

e) unikanie działań termicznych, sprzyjających tworzeniu się osadów peryferycznych.

Jak z powyższych uwag wynika, korozja międzykrystaliczna może występować z przyczyn nader różnorodnych. Jest jednak rzeczą ważną, by orientować się w czynnikach elementarnych tej korozji, gdyż tylko w ten sposób uda się w wielu wypadkach zabezpieczyć przed jej niszczącymi skutkami, lub przynajmniej przewidzieć je.

## Wiadomości bieżące

### Nouvelles du jour

**Inż. Michał Nikiel.** Dnia 1 lipca ub. r. na fabryce Sztucznego Kauczuku w Dębicy zakończył życie ś.p. inż. Michał Nikiel.

Ś.p. inż. Michał Nikiel urodził się 11 kwietnia 1883 r. w Wilanowicach w pow. bielskim. Po ukończeniu gimnazjum odbył z odznaczeniem studia techniczne w Wyższej Szkole Przemysłowej w Bielsku w latach 1900—1904, na oddziale mechanicznym.

W czasie blisko 34 letniej pracy zawodowej, pracuje inż. Michał Nikiel kolejno: jako technik konstruktor w fabryce wagonów *Staudinger Waggonfabrik* w Stauding na Morawach, od dnia 15 VIII 1904 do 31 XII 1904.,—w fabryce Maszyn Rolniczych M. Peterseina w Krakowie od 2 I 1905 do 15 I 1907.,—w fabryce Kotłów Gwarectwa *Witkowitz Bergbau und Eisenhütten-Gesellschaft* w Witkowicach na Morawach od 21 I 1907 do 30 IX 1908.,—w fabryce

urządzeń kopalnianych *Elberzhager Glassner* w Morawskie Ostrawie od 1 X 1908 do 28 VI 1910.,—w fabryce maszyn *Ernst Machold* w Morawskiej Ostrawie jako kierownik biura technicznego od 1 VII 1910 do 30 IV 1916.,—w rafinerii nafty *Galicja* jako kierownik ruchu od 1 V 1916 do 31 I 1919.,—oraz w fabryce maszyn rolniczych *Oświęcim* w Oświęcimiu w tym samym charakterze od 1 IX 1919 do 30 VII 1920 r.

Od 1 VIII 1920 do 28 II 1926 pracował ś. p. inż. Nikiel w Tow. *Metan* we Lwowie pod kierunkiem Pana Prof. Ignacego Mościckiego. W zakres Jego pracy wchodziło konstrukcyjne rozwiązywanie pomysłów obecnego Pana Prezydenta Rzeczypospolitej, dotyczących urządzeń ciągłej destylacji ropy naftowej,—aparatów do czyszczenia emulsji ropnych, destylacji węgla, fabryki gazoliny oraz pieców obrotowych.



Dalsze lata przechodzą zmarłemu na pracy w Firmie *L. Zieleniewski, Fitzner-Gamper* w Krakowie od 1 III 1926 do 31 X 1931 r. oraz w Firmie *Babcock-Zieleniewski* w Sosnowcu od 1 XI 1931 do 30 IX 1933 r., gdzie jest czynny jako konstruktor kotłów.

W roku 1934 zostaje zaangażowany do *Centrali Doświadczeń Aparatury przy Chem. Inst. Badawczym* od 21 IV 1934



Ś.p. inż. M. Nikiel

do 20 I 1935 r., by znowu wrócić do *Firmy Zieleniewski Fitzner-Gamper* w Krakowie na stanowisko konstruktora biura gazowego od 1 II 1935 do 30 V 1936 r.

Z dalszej pracy ś.p. inż. Nikiel musiał zrezygnować wskutek choroby.—Już w czasie pracy w Warszawie, zdrowie Mu nie dopisywało, lecz teraz zaczęło się psuć w sposób zatrważający. Wieloletnia wytrwała praca bez urlopów i wypoczynków, z których korzystał bardzo mało, spowodowała silne wyczerpanie i rozstrój nerwowy. Blisko roczna kuracja przywróciła utracone siły, lecz była to tylko poprawa chwilowa.

Po ukończeniu kuracji w maju 1937 r. pełen zapału i pozołnego zdrowia przystąpił ś.p. inż. Nikiel do pracy nad projektowaniem mającej się budować fabryki Kauczuku Sztucznego.

Tej swojej ostatniej pracy oddał ś.p. inż. Nikiel wszystko co zdobył sam przez swoją długą i wielostronną praktykę, całą swoją wiedzę fachową, giętkość umysłu, wygimnastykowanego w pracach konstrukcyjnych, pracowitość i całkowite oddanie powierzonej Mu sprawie.

W krótkim okresie czasu pracując z zapałem, opracowuje Zmarły większą część aparatów i urządzeń dla fabryki Kauczuku Sztucznego, które w praktyce, po uruchomieniu, wykazały swoją celowość i dobre opracowanie.

Prowadzona w ostrym tempie praca przy projektowaniu i budowie fabryki, zapewne miała swój wpływ na powrót poprzedniej choroby. Zamknięty w sobie charakter Zmarłego, Jego nadzwyczajna obowiązkowość, nie pozwalały Mu na wyjawienie swego stanu zdrowotnego i psychicznego, każąc Mu stale odmawiać propozycji wzięcia urlopu wypoczynkowego.

Przy pracy tej ś.p. inż. Nikiel wyczerpał swoje zapasy zdrowia i energii psychicznej. Smutny los zechciał by na kilka dni przed uruchomieniem fabryki śmierć zabrała tego, który dał jej swój może największy wysiłek życia. Nie dał nam Mu było oglądać własnych wyników pracy, nie zobaczył już w ruchu maszyn i aparatów przez siebie projektowanych.

Ta cicha, lecz wielka tragedia jednostki twórczej i jakże lubianej i dobrej ciężko dotknęła towarzyszy pracy i nowo powstałą fabrykę.

Bezsilny żal znajduje tylko jedną otuchę w fakcie, że twórcza myśl Zmarłego nie zginie, że powstałe z Jego współpracą aparaty i urządzenia, żyją i pracują ku chwale myśli polskiej i pożytkowi Narodu.

W. Sz.

**Normy naftowe przetwory naftowe i normalne metody ich badań.** Pierwszy projekt Norm przetworów naftowych i metod ich badań, opracowany przez Podkomisję smarów i oliwienia, ustanowioną uchwałą I. Zjazdu Chemiczków Polskich, wydany został w roku 1927 przez Krajowe Towarzystwo Naftowe we Lwowie w formie broszury, która w braku właściwych norm, była w swoim czasie jedną podstawą do oceny właściwości produktów naftowych.

W następnych latach Podkomisja smarów i oliwienia, wcielona w ramy P. K. N., opracowała systematycznie „Normy właściwości przetworów naftowych i normalnych metod ich badań”, które ukazały się w listopadzie 1933 r.

To pierwsze wydanie Norm naftowych zostało wyczerpane w ciągu kilku miesięcy.

Postępy w przeróbce ropy naftowej oraz rozwój przemysłów, stosujących przetwory naftowe, sprawiły, że Normy naftowe, zawarte w I wydaniu, zaczęły domagać się nowelizacji. Z tego powodu, zorganizowana w międzyczasie Komisja Przetworów Naftowych P. K. N., stanęła wobec konieczności gruntownego zrewidowania zarówno norm właściwości przetworów jak i metod ich badań. Do planowanego nowego wydania norm trzeba było włączyć pominięte w I wydaniu normy dla smarów stałych, wazelin i asfaltów oraz normę na olej izolacyjny, opracowaną wspólnie z Komisją Olejów Izolacyjnych przy Stowarzyszeniu Elektryków Polskich.

Do pracy nad nowym wydaniem norm Komisja Przetworów Naftowych wyłoniła 32 Podkomisje, złożone ze specjalistów, którzy przygotowali projekty poszczególnych norm i metod analitycznych. Projekty te zostały opracowane przez Komitet Redakcyjny, a następnie przedyskutowane i przyjęte na plenarnych posiedzeniach Komisji Przetworów Naftowych P. K. N. w dniach 16 i 17 grudnia 1935 r. we Lwowie oraz 10 maja 1936 r. w Borysławiu.

Projekt Norm właściwości przetworów naftowych został ogłoszony w zeszytach 19 i 20 (1936) „Przemysłu Naftowego”, uznanego za oficjalny organ Komisji Przetworów Naftowych P. K. N., zaś Metody badań były wyłożone do przejrzania—zgodnie z przepisami—w Sekretariacie Generalnym P. K. N.

Wydane obecnie normy składają się z dwu odrębnych działów. W pierwszym dziale zgrupowano wszystkie przetwory naftowe codziennego użytku z wyznaczeniem t.zw. „właściwości minimalnych”, tj. cech, jakim musi dany przetwór odpowiadać, jeżeli nie ma być uznany, jako nienadający się do danego zastosowania.



W tym dziale ukazały się po raz pierwszy oryginalne Polskie Normy dla tak ważnych przetworów, jak oleje samochodowe, olej izolacyjny, asfalty drogowe itp.

W drugim dziale zebrano w Normach szczegółowych opis normalnych metod badania przetworów naftowych. Tutaj zamieszczono m. in. oryginalne polskie metody badania sulfokwasów naftowych i ich mydeł i uporządkowano metody pobierania próbek do analiz rozjemczych.

Ta druga część norm przedstawia się, jako wyczerpujący podręcznik laboratoryjny, napisany w sposób przystępny dla chemika ze średnim wykształceniem.

W wielu miejscach normy są nagięte do tendencji, jakie w chwili obecnej panują w dziedzinie międzynarodowej normalizacji przetworów naftowych. Gdzie tylko było wskazanym, nawiązano do tradycji technicznej naszego przemysłu naftowego. Całość norm uzupełniają liczne tablice, nomogramy specjalne, stanowiące ważną pomoc w pracy laboratoryjnej, oraz kilkadziesiąt oryginalnych, bardzo przejrzystych rysunków.

Wzorową pracę wykonała Komisja Przetworów Naftowych, w porozumieniu z Głównym Urzędem Miar, w dziale uporządkowania termometrów specjalnych.

Nowe Normy wprowadzają ład w całą dziedzinę zastosowania przetworów naftowych, stwarzając możność łatwego porozumienia się pomiędzy poszczególnymi laboratoriami.

Należy stwierdzić, że świeżo wydane Normy Naftowe posiadają wysoką wartość naukową i techniczną. Zapelniają one lukę w naszym piśmiennictwie technicznym, odczuwaną dotkliwie zarówno przez przemysł naftowy, jak i przez ogół konsumentów przetworów naftowych.

Nowe wydanie Norm jest wynikiem wysiłku grona polskich inżynierów i naukowców, którzy zadaniu temu poświęcili kilka lat bezinteresownej pracy, osiągając ten rezultat, że nowe Normy Naftowe nie tylko dorównują najlepszym wzorom zagranicznym, ale je w pewnych działach przewyższają.

W skład Komisji Przetworów Naftowych, która opracowała Normy wchodził: *Przewodniczący*: Prof. dr St. Piłat—Politechnika we Lwowie. *Sekretarz*: Inż. W. Junosza Piotrowski—Rafineria „Galicja” w Drohobyczu. *Komitet Redakcyjny*: Pracami Komitetu Redakcyjnego kierowali: Dr H. Burstin—Rafineria „Galicja” w Drohobyczu. Inż. W. Grossman—Wydz. Techniczny Twa „Karpaty” w Warszawie. *Członkowie*: Inż. J. Sereda—Katedra Techn. Nafty Politechniki we Lwowie. Inż. B. Żmudzki—Min. Komunikacji, Pracownia do Badań Przetworów Ropnych PKP w Drohobyczu. Inż. F. Rosenkranz—Raf. „Galicja” w Drohobyczu. *Poza tym współpracowali z Komitetem Redakcyjnym*: Inż. F. Chierei—Raf. „Galicja” Karp. Naft. Tow. Akc. w Jedliczu. Inż. M. Flecker—Raf. „Vacuum Oil Co.” w Czechowicach. Dr Z. Łahociński—P. F. O. M. „Polmin” w Drohobyczu. *Członkowie Komisji Przetworów Naftowych*: Dyr. Z. Biluchowski—P. F. O. M. „Polmin” w Drohobyczu. Inż. T. Brzozowski—Instytut Badań Uzbrojenia w Warszawie. Dyr. Inż. E. Davidson—Raf. „Gazy-Ziemne” we Lwowie. Inż. F. Grossman—Biuro Badań Techn. Broni Panc. w Warszawie. Dr W. Kasperowicz—Główny Urząd Miar w Warszawie. Inż. B. Konorski—Ska Akc. „Wola” w Warszawie. Dyr. Dr J. Kozicki—Koncern Naft. „Małopolska” we Lwowie. Inż. F. Limbach—P. F. O. M. „Polmin” w Drohobyczu.

Inż. F. Lindner—Ska Akc. „Giesche” w Katowicach. Inż. A. Lutze-Birk—Warsztaty Autobusów Miejskich w Warszawie. Inż. T. Marcinkiewicz—Tow. Naft. „Galicja” we Lwowie. Inż. M. Mączyński—Drogowy Instytut Badawczy w Warszawie. Inż. B. Mielnikowa—Inst. Techniczny Lotnictwa w Warszawie. Dł. T. Mikucki—Krajowe Tow. Naft. we Lwowie. Inż. S. Niementowski—Raf. „Galicja” Karp. Naft. Tow. Akc. w Jedliczu. Mjr. Inż. J. Obłoczyński—Ministerstwo Spraw Wojskowych, Inż. A. Olakowski—Raf. „Standard-Nobel” w Libuszy. Inż. F. Reicher—Centr. Labor. Cukrow. w Warszawie. Dr. J. Roliński—Główny Urząd Miar w Warszawie. Dł. S. Suknarowski—Raf. „Galicja” Karp. Naft. Tow. Akc. w Jedliczu. Dł. Inż. W. Skalmowski—Min. Komunikacji (Dep. Dróg Kołowych). Inż. J. Tuszyński—Inst. Techniczny Lotnictwa w Warszawie. Dyr. Inż. D. Wandycz—Polski Eksport Naftowy we Lwowie. Prof. Dr. R. Witkiewicz—Politechnika we Lwowie. Ś.p. Dyr. Inż. S. Zarzecki—Związek Polskich Produc. i Rafinerów. Kom. ppor. Inż. Wielogórski—Kierownictwo Marynarki Wojennej.

Ponadto brali udział w pracach Komisji Przetworów Naftowych P. K. N. Inż. Z. Fleszarówna—P. F. O. M. „Polmin” w Drohobyczu. Inż. R. Glaser—Stacja Doświadczalna w Boryslawiu. Dł. Inż. S. Rachwał—„Petrola” w Boryslawiu. Dr. Inż. Z. Tomasiak—P. F. O. M. „Polmin” w Drohobyczu.

**VI Międzynarodowy Kongres Technologii i Chemii Przemysłów Rolnych, Budapeszt, lipiec 1939.** W dniach od 10 do 20 lipca 1939 roku pod Wysokim Protektoratem J. E. Regenta Węgier odbędzie się w Budapeszcie VI Międzynarodowy Kongres Technologii i Chemii Przemysłów Rolnych.

Historia poprzednich Międzynarodowych Kongresów Przemysłów Rolnych jest w krótkich słowach następująca:

Inicjatywa wskrzeszenia Międzynarodowych Kongresów Przemysłów Rolnych po Wielkiej Wojnie należała do Związku Chemików Przemysłu Cukrowniczego, Gorzelniczego i Przemysłów Rolnych Francji z Koloniami. Dzięki staraniom Związku zorganizowany był w Paryżu w roku 1934 III Międzynarodowy Kongres Związku Przemysłów Rolnych. Na tym Kongresie powołana była do życia Międzynarodowa Komisja Przemysłów Rolnych z siedzibą w Paryżu. Następny IV Kongres Przemysłów Rolnych odbył się w roku 1935 w Brukseli. V zaś Kongres—w roku 1937 w Scheveningen koło Hagi w Holandii.

Przed niedawnym czasem powstał w Polsce i rozpoczął swą działalność Stały Komitet Współpracy z Międzynarodową Komisją Przemysłów Rolnych. W skład prezydium Komitetu wchodzi:

P. Profesor Kazimierz Smoleński—jako Przewodniczący Komitetu.

P. Minister Jerzy Gościcki—jako Delegat Związku Izb i Organizacji Rolniczych.

P. Dr Jerzy Damazy Tilgner—jako Delegat Związku Izb Przemysłowo-Handlowych.

P. Dr Stanisław Grzybowski—jako Delegat Przemysłu Cukrowniczego.

P. Inż. Stanisław Skibiński—jako Delegat Przemysłu Mięsnego.



P. Dyr. Inż. Józef Milewski — jako Delegat Przemysłu Ziemiaczanego.

P. Mieczysław Romanowicz — jako Sekretarz

P. Mieczysław Porowski — w charakterze Zastępcy.

P. Henryk Romanowicz — jako Sekretarz Komitetu

Ogólne zainteresowanie poszczególnych państw działalnością Międzynarodowej Komisji Przemysłów Rolnych z biegiem lat stopniowo wzrasta; zakres tematów i zagadnień, obejmowanych przez Prace Kongresów, rozszerza się stopniowo i przewidywać należy, że nadchodzący Kongres w Budapeszcie zgromadzi licznych przedstawicieli i uczestników ze wszystkich krajów rolniczych.

Organizacja Kongresu z punktu widzenia naukowego i technicznego zależy od Międzynarodowej Komisji Przemysłów Rolnych; organizacją Kongresu na miejscu zajął się Węgierski Komitet Krajowy Przemysłów Rolnych. J. E. Dr Miklas Kallay, były Minister Rolnictwa Węgier, mianowany został Prezesem Kongresu.

Prace Kongresu obejmują trzy główne działy, z których każdy podzielony jest na poszczególne grupy i sekcje, a mianowicie:

#### Dział I. Ogólne prace naukowe i przemysłowe.

1. Biologia. 2. Metody analityczne i przyrządy laboratoryjne. 3. Rolnictwo (selekcja roślin, choroby i szkodniki roślin, stosowanie nawozów itp.) 4. Prace i badania związane z powstawaniem nowych gałęzi przemysłów rolnych.

#### Dział II. Przemysły rolne.

Grupa 1-wsza: Cukrownictwo.

5. Cukrownictwo buraczane. 6. Cukrownictwo trzcinowe. 7. Rafinowanie cukru.

Grupa 2-ga: Przemysły fermentacyjne.

8. Gorzelnictwo przemysłowe, drożdżownictwo, fabrykacja octu. 9. Alkoholowe przetwory owocowe, wódki, rumy itp. 10. Winiarstwo, wyrób jablecznika oraz win i soków gronowych. 11. Słodownictwo i piwowarstwo.

Grupa 3-cia: Przemysły spożywcze.

12. Młynarstwo, piekarstwo, wyrób kasz i ciast. 13. Skrobiarstwo, krochmalnictwo, produkcja cukru gronowego. 14. Mleczarstwo, wyrób masła i serów. 15. Wyrób czekolady i biszkoptów. 16. Przemysł tłuszczowy. 17. Przemysły owocowe i jarzynowe (konserwy i soki).

Grupa 4-ta: Przemysły różne.

18. Przemysły podzwrotnikowe. 19. Przemysły namiastek i inne.

#### Dział III. Prace ekonomiczne, prawodawstwo, i porozumienia międzynarodowe.

20. Produkcja, rozpowszechnienie i spożycie. 21. Prawodawstwo i porozumienia międzynarodowe.

Na wyszczególnione powyżej tematy mogą być zgłaszane komunikaty przez poszczególnych członków Kongresu.

Tytuły komunikatów i uwagi, dotyczące prac poszczególnych sekcji, winny być nadesłane do Sekretariatu Kongresu (Secrétariat Général du VI Congrès Technique et Chimique des Industries Agricoles, Budapest V, Mária Valéria utca 10) przed dniem 1 stycznia 1939 r. Streszczenia komunikatów, zaopatrzone w tłumaczenia na język francuski, winny być przesłane w trzech egzemplarzach do Sekretariatu Kongresu na dzień 1 lutego 1939 r. Streszczenia te mogą obejmować

co najwyżej 15 wierszy druku o 62 literach w każdym wierszu. Całkowite teksty komunikatów winny być przesłane w trzech egzemplarzach do Sekretariatu Kongresu przed dniem 28 lutego 1939 r. Całkowite teksty komunikatów wraz z tablicami i rysunkami obejmować mogą co najwyżej 10 stron druku (strona à 40 wierszy).

Oficjalnymi językami Kongresu będą: francuski, niemiecki, angielski, włoski, hiszpański i węgierski (ze względu na odbywanie się Kongresu w Budapeszcie). Komunikaty winny być zredagowane w jednym z wymienionych języków.

Zgłaszane mogą być tylko komunikaty, które poprzednio jeszcze nigdzie nie były ogłaszane drukiem. Zastrzeżone jest przyszłe ogłaszanie drukiem przedstawionych komunikatów. Streszczenia komunikatów ogłoszone będą drukiem w sprawozdaniach z prac Kongresu.

Poza wyżej przytoczonym programem zwykłych prac i komunikatów Międzynarodowych Komisja ustaliła szereg tematów o znaczeniu bardziej ważnym i palącym w dobie obecnej (*questions de priorité* oraz *communications provoquées*). Opracowanie referatów i komunikatów na te tematy powierzone zostało wybitnym specjalistom w danej dziedzinie. Referaty te będą miały pierwszeństwo na porządku dziennym Kongresu i ogłoszone będą drukiem przed rozpoczęciem Kongresu. Referaty, mające pierwszeństwo na porządku dziennym Kongresu, obejmować będą między innymi tematy następujące: fabrykacja produktów spożywczych o wysokiej zawartości witamin; normalizacja metod analitycznych; zużytkowanie nowych źródeł celulozy o pochodzeniu nie leśnym; ustalenie spólczynników do przeliczania zużyciu pary zależnie od gatunku produkowanego cukru; zjawiska fizyczne i chemiczne przy siarkowaniu soków itd.

Poza tym Międzynarodowa Komisja stworzyła szereg podkomisji, zadaniem których będzie wspólne opracowanie ważniejszych zagadnień, jak np. sprawa wydajności w gorzelnictwie, sprawa normalizacji produktów, służących do walki ze szkodnikami roślin, sprawa normalizacji produktów pomocniczych, używanych w cukrownictwie itd.

Poza programem prac Kongresu przewidziany jest obszerny program zwiedzania instytucji naukowych i przemysłowych, wycieczek specjalnych, pokazów praktycznych itp. Przewidziany jest również szereg zebrań oficjalnych.

Członkami Kongresu będą: członkowie Międzynarodowej Komisji Przemysłów Rolnych, oficjalni delegaci państw reprezentowanych na Kongresie, Osoby, które zgłoszą swój udział w Kongresie i wpłacą 40 pengő (1 pengő ok. 1 zł. 56 gr.) do Sekretariatu Kongresu, stowarzyszenia lub zrzeszenia, które zgłoszą swój udział w Kongresie i wpłacą 200 pengő do Sekretariatu Kongresu. Uczestnicy Kongresu mogą zgłaszać udział najbliższych członków rodziny w charakterze członków towarzyszących; opłata wpisowa dla członków towarzyszących wynosi 20 pengő.

We wszystkich sprawach związanych z Kongresem, należy zwracać się do:

Secrétariat Général du VI Congrès Technique et Chimique des Industries Agricoles, Budapest V, Mária Valéria utca 10.

Po bliższe informacje można się zwracać do p. Henryka Romanowicza, Sekretarza Stałego Komitetu Współpracy z Międzynarodową Komisją Przemysłów Rolnych, Związek Izb i Organizacji Rolniczych, Warszawa, Kopernika 30.



**Fundacja imienia Feliksa Wiślickiego**, Prezesa Zarządu Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu, ma na celu stworzenie podniety do prac naukowych we wszystkich dziedzinach chemii, w szczególności zaś chemii koloïdów i technologii włókna sztucznego.

Komitet Fundacji, w skład którego wchodzi kilkunastu przedstawicieli chemii teoretycznej i przemysłowej, rozporządza dochodem, osiąganym przez Fundację.

Dochód Fundacji za rok bieżący wyniesie przeszło dwadzieścia tysięcy złotych i będzie wydatkowany na subsydiowanie prac naukowych, na wydanie drukiem już wykonanych prac, oraz na stypendia dla osób, przygotowujących się do zawodowej pracy naukowej lub technicznej.

Poniżej podajemy bilans Fundacji na dzień 31 XII 37 roku.

**Rachunek wpływów i wydatków Fundacji imienia Feliksa Wiślickiego**

**Sprawozdanie za czas od 1.8.36 do 31.12.37 roku.**

W p ł y w y :

| za 1936 rok:  |           | Zł.       | Zł |
|---|-----------|-----------|----|
| Wpłata p. Feliksa Wiślickiego do dyspozycji Komitetu Fundacji . . . . . | 16 099,45 |           |    |
| Wpływy za kupony . . . . .  | 11 730,06 |           |    |
| Procenty z rku bieżącego . . . . .                                      | 476,48    |           |    |
| Pozostałość z funduszu zł. 300.005—                                     | 5.—       |           |    |
| Wpływy netto z domu . . . . .   | 1 533,50  | 29 844,49 |    |

| za 1937 rok:  |          | Zł.              | Zł |
|---|----------|------------------|----|
| Wpływy brutto z domu . . . . .  | 12 830,— |                  |    |
| Subsydium z Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu . . . . .                         | 16 000.— |                  |    |
| Wpłata pracowników umysłowych biura Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu . . . . . | 434,80   |                  |    |
| Wpływ za kupony . . . . .   | 1 298,90 |                  |    |
| Procenty z rachunku bieżącego . . . . .   | 1 341,43 | 31 905,13        |    |
|   |          | <u>61 749,62</u> |    |

W y d a t k i :

| za 1936 rok:  |          | Zł.              | Zł |
|---|----------|------------------|----|
| Koszty bankowe ! . . . . .                                |          | 192,99           |    |
| za 1937 rok:  |          | Zł.              | Zł |
| Koszty bankowe . . . . .                                  | 151,12   |                  |    |
| Stypendia wypłacone . . . . .                             | 24 400,— |                  |    |
| Odpisano na częściowe pokrycie różnic kursowych . . . . . | 4 654,—  |                  |    |
| Odpisano na amortyzację nieruchomości . . . . .           | 15 21,25 |                  |    |
| Koszty eksploatacji domu . . . . .                        | 29 27,60 | 33 663,97        |    |
|   |          | 33 856,96        |    |
| Nadwyżka wpływów . . . . .                                |          | 27 892,66        |    |
|   |          | <u>61 749,62</u> |    |

**Bilans Zamknięcia Fundacji imienia Feliksa Wiślickiego na 31. 12. 1937 roku.**

| A k t y w a.  |             | Zł.               | Zł |
|---|-------------|-------------------|----|
| Kasa . . . . .  |             | 699,91            |    |
| Bank Handlowy w Warszawie rachunek bieżący . . . . .                    |             | 30 783,—          |    |
| Bank Handlowy w Warszawie rachunek depozytowy . . . . .                 |             | 84 357,—          |    |
| Nieruchomość: . . . . .   |             |                   |    |
| plac . . . . .  | Zł 25,500,— |                   |    |
| dom . . . . .   | 152,125.—   | 177 625,—         |    |
| Różnica kursowa powstała na realizacji papierów wartościowych . . . . . |             | 40 664,—          |    |
| Dłużnicy . . . . .  |             | 149,—             |    |
|   |             | <u>334 277,91</u> |    |

P a s y w a.

|  |                       |
|--|-----------------------|
| Majątek Fundacji . . . . .                                 | Zł. 300 000,—         |
| Kapitał amortyzacji nieruchomości . . . . .                | 1 521,25              |
| Rezerwa na pokrycie różnicy kursowej . . . . .             | 4 664,—               |
| Rezerwa na ułożenie płyt betonowych . . . . .              | 200,—                 |
| Nadwyżka wpływów do dyspozycji Komitetu Fundacji . . . . . | 27 892,66             |
|  | <u>Zł. 334 277,91</u> |

**Zarząd Główny Związku Chemików Polskich** komunikuje wszystkim Członkom Organizacji, oraz Sympatykom, że w dniu 8 grudnia r. b. powstała placówka Z. Ch. P. na terenie Łodzi.

Zarząd Główny Związku Chemików Polskich składa tą drogą serdeczne podziękowanie Wszystkim Kolegom Łódzkim za współpracę przy organizowaniu Nowej Placówki, a Zarządowi Oddziału Łódzkiego i Wszystkim Członkom z tego terenu życzy owocnej pracy dla dobra całej Społeczności Chemicznej Polskiej.

**I Polski Zjazd spawalniczy.** Stowarzyszenie dla Rozwoju Spawania i Cięcia Metali w Polsce, Stowarzyszenie Hutników Polskich, Stowarzyszenie Inżynierów Mechaników Polskich i Związek Polskich Inżynierów Budowlanych postanowiły zorganizować I Polski Zjazd Spawalniczy. Zjazd odbędzie się w dniach 20—22 kwietnia 1939 r. w Warszawie. W Zjeździe mogą brać udział wszyscy interesujący się zagadnieniami spawalnictwa. Termin nadsyłania prac na Zjazd—10 luty 1939 r.

Opłaty za uczestnictwo w Zjeździe ustalono w wysokości następującej: członkowie Stowarzyszeń organizujących Zjazd 5 zł, inni uczestnicy 10 zł, słuchacze Politechnik 3 zł, członkowie wspierający (osoby prawne) minimum 100 zł. Ci ostatni z prawem delegowania 4 przedstawicieli, którzy będą mieli wszystkie prawa zwykłych członków Zjazdu.

Zgłoszenia należy przesyłać do Biura Komitetu Organizacyjnego I Polskiego Zjazdu Spawalniczego Warszawa, Zgoda 10 m. 3 (tel. 650-47, wewn. 13).

**IX Achema.** Dechema, Deutsche Ges. f. chem. Apparatesen, zadecydowała ostatecznie, że IX Achema odbędzie się we Frankfurcie nad Menem w dniach od 28 czerwca do 7 lipca 1940 równocześnie z Kongresem Chemików Niemieckich (Reichstreffen der deutschen Chemiker) oraz z II Międzynarodowym Kongresem Inżynierii Chemicznej, który również obradować będzie w Niemczech.

**Pierwsza Wystawa Wynalazków** odbędzie się w Łodzi 7—9 maja 1939 r. Informacje: Łódź, Sienkiewicza 40 tel. 241-70, Polskie Stowarzyszenie Popierania Wynalazków.

**B. I. F. Angielskie Targi Przemysłowe.** British Industrial Fair 1939 odbędą się w Londynie i Birmingham w dniach od 20 lutego do 3 marca. Następne odbędą się w dniach od 19 lutego do 1 marca 1940. Informacje dla Polski: J. Mitcheson, Warszawa, Wiejska 15. Skróty dla telegramów „Commintell“ Warszawa.

**„Bezpieczeństwo i Higiena Pracy“** Organ Publikacyjny Koła Bezpieczeństwa Pracy przy Stowarzyszeniu Techników Polskich w Warszawie umieścił w zeszytce 11—12 „Ryzyko zawodowe w malarstwie i lakiernictwie“.





Czasopismo to prosi nas o zaznaczenie, że zainteresowani mogą otrzymać bezpłatny zeszyt okazowy tego numeru po nadaniu zgłoszenia pod adresem wydawnictwa Warszawa, Polna 40-36.

**II Zjazd Inżynierii Chemicznej** odbędzie się w Berlinie 23 - 29 czerwca 1940 r., jako część ogólnego Kongresu Światowej Konferencji Energetycznej i ma na celu kontynuowanie prac pierwszego londyńskiego Zjazdu Inżynierii Chemicznej z 1936 r.

Program Zjazdu obejmuje: I tworzywa; II urządzenia, aparaty i technika postępowania; III zaopatrzenie w energię przemysłu chemicznego; IV podstawy bezpieczeństwa i ochrona ludzi; V kierownictwo ludźmi i kształcenie.

Termin nadsyłania tytułów referatów upływa dn.

1 kwietnia 1939(!), referaty zaś, najlepiej w jednym z języków światowych, nadsyłać należy do dnia 15 sierpnia 1939 r.

Szczegółowy program podany będzie w następnym zeszycie Przemysłu Chemicznego.

**Zjazd Sekcji Inżynierii Chemicznej** odbył się 1 i 2 lutego we Lwowie w Związku Inżynierów Chemików R. P. Zgłoszono 15 referatów na tematy związane z obliczaniem i projektowaniem aparaty chemicznej. Duże zainteresowanie wzbudziły odczyty sprawozdawcze wygłoszone przez przedstawicieli kilku krajowych wytwórni aparatów dla przemysłu chemicznego. W ożywionej dyskusji poruszano oprócz zagadnień szczegółowych sprawy ogólne dotyczące roli inżyniera-chemika przy projektowaniu i wykonaniu aparaty chemicznej.

## Książki i czasopisma nadesłane do redakcji

Livres et journaux reçus par la rédaction

**Einheitsverfahren der physikalischen und chemischen Wasseruntersuchung.** Wydali Stoof i Haase z ramienia Fachgruppe für Wasserchemie V. d. Ch. Nakł. Verlag Chemie. Berlin 1936. 70 luźnych kart do wpięcia. Cena zagr. 6.60 RM.

Z uwzględnieniem istniejących norm niemieckich, podano: Pobranie próby, badanie na zapach, smak, barwę i przezroczystość, badania fizykalne i fizykalno-chemiczne, badania chemiczne a to: aniony, kationy, nieelektrolity, rozpuszczone gazy i ciała wywiązujące gazy, oznaczenia całkowite niektórych grup substancyj.

**Vom Wasser, ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik.** Wydany przez Fachgruppe für Wasserchemie einschliesslich Abfallstoffe- und Korrosionsfragen. V. d. Ch. Tom XI. 1936. Nakł. Verlag Chemie, str. VIII + 293. Cena zagr. 15.—RM.

Prócz wspomnień (L. Fresenius, K. Thumm) i recenzji z wydawnictw zawiera ten tom: Sierp: Tłuszcz w technice wód odpadkowych. Heilmann: Odprowadzanie wód, oczyszczanie i użytkowanie wód odpadających w r. 1935. i tenże: Zaopatrzenie w wodę w r. 1935. Peter: Próby użycia węgla aktywnego do czyszczenia wód. Bruus: O sposobie wykazania *bact. coli* w wodzie i jego znaczeniu. Bruns i Tänzler: Ocena wód zamkniętych basenów pływakich pod względem higieny. Haase: Z chemizmu chlorowania wód. Lüers: Rola wody w przygotowaniu zacieru browarniczego. Strell: Wody odpadowe w przemyśle fermentacyjnym, ich własności, oczyszczenie i użytkowanie. Furkert: W sprawie czyszczenia wód z gorzelnii. Splittgerber: Przyczynek do gospodarki cieplnej i traktowania wód kotłowych i zasilających w przemyśle chemicznym Niemiec. Naumann: Ekonomiczne korzyści z wody miękkiej.

Wichers: Ochrona rur zakopanych. Mahr: Badania nad samooczyszczaniem się wód. Milbauer: O wpływie siarczkowych ługów pocelulozowych na czyszczenie się wód rzecznych. Demmering: Zastosowanie absorpcyjnej analizy widmowej do badania i nadzoru zanieczyszczonych wód powierzchniowych. Pfeilstricker: Analiza widmowa w chemii wody. Ruff: Badania nad dynamiką adsorpcji roztworów mieszanin. Splittgerber: Tonizator. Haas: Skład wskaźników uniwersalnych.

**Physikalische Methoden im chemischen Laboratorium.** Verlag Chemie. Berlin 1937, str. VIII + 267. Cena zagr. 2,70 RM.

Jest to zbiór 13 prac drukowanych w Z. angew. Chem. a to Brill-Halle: Zastosowanie metod rentgenograficznych do zagadnień chemicznych. Schmid: Ultradźwięki i ich działanie chemiczne. Hesse: Analiza chromatograficzna i jej zastosowanie. Schwab-Jackers oraz Schwab-Dattler: Chromatografia nieorganiczna I i II. Dadiou: Efekt Ramana w chemii organicznej. Rhode-Wulff-Schwindt: Oznaczenie straty dielektrycznej jako metoda badań fizykalno-chemicznych. Scheibe-Rivas: Nowa metoda widmowej emisyjnej analizy ilościowej, którą można stosować też jako mikroanalizę. Badum-Leilich: Przyczynki do ilościowej analizy widmowej. Winkel-Proske: O laboratoryjnych możliwościach zastosowania polarografii. Massen: Zastosowanie polarografu w laboratoriach hut żelaza do ilościowych oznaczeń Cu, Ni, Co w stalach obok siebie. Kortüm: Fotoelektryczna widmowa fotometria. Juza-Langheim: Kolorymetria roztworów koloidalnych.

L. S.

## SPROSTOWANIE.

W zeszycie 9-10, 1938, Przemysłu Chemicznego na str. 202 zamiast „dr M. Michałskiemu, docentowi Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie”, winno być „dr

M. Michalskiemu, adiunktowi Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie”.