

PRZEGŁĄD CHEMICZNY

organ Związku Inżynierów Chemików R. P.

Komitet Redakcyjny: **Brudzewski Kazimierz, Brzozowski Tadeusz, Doliński Jarosław, Giziński Bronisław, Hilczer Juliusz, Karpiński Bohdan, Kuczyński Tadeusz, Skrowaczewska Zofia, Stanisław Zbigniew.**

Doc. Dr JAN WIERTELAK

Zakład Chemii Ogólnej U. P.
Zakład i Muzeum Towaroznawstwa W. S. H. w Poznaniu

Surowce celulozowe w Polsce niewyżyskane lub niedoceniane

(Odczyt wygłoszony dnia 3 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Rys statystyczny.

Nie ulega wątpliwości, że celuloza dla nowoczesnej gospodarki państwa jest jednym z najważniejszych surowców. Wystarczy wspomnieć o roli jej przy wyrobie papieru, tektury, sztucznego jedwabiu, lakierów celulozowych, celofanu i bawełny strzelniczej, jeśli o jej chemicznym uszlachetnieniu jest mowa; a trzeba jeszcze pamiętać, że przy wytwarzaniu przędzy i nici zużywa się ogromne ilości celulozy w stanie prawie nieprzerobionym w postaci bawełny, lnu, konopi, juty, sisalu, ramii, konopi manilskich i innych.

Interesujące będzie na wstępie zestawienie bilansu gospodarki celulozowej w Polsce. Postawimy pytanie, jakie surowce celulozowe mamy w kraju, jakich jest nadmiar i jakie wreszcie musimy sprowadzać.

Jeśli chodzi o surowce celulozowe włókiennicze, napotykamy tu od razu na poważny niedobór. Przyroda poskąpiła nam włókien przędzalnych w znacznym stopniu. Jedynie lnu i konopi wywozimy więcej niż przywozimy; nadwyżka wywozu lnu wynosiła np. w r. 1927 ok. 17 500 ton¹⁾. Wszystkie inne włókna przędzalne musimy sprowadzać i bilans handlowy w tej dziedzinie kształtuje się w znacznej mierze na naszą niekorzyść. Nadwyżka przywozu nad wywozem dwóch najważniejszych surowców celulozowych przędzalniczych, mianowicie bawełny i juty, wyraża się np. w 1925 r. sumą ok. 190 000 000 złotych, a jeszcze w r. 1935 przywóz bawełny i innych

surowców włókienniczych celulozowych sumą 125 000 000 złotych.

Jak przedstawia się sprawa surowca celulozowego dla przeróbki chemicznej (papier, sztuczny jedwab, lakiery itp.)?

Nie licząc słomy zbóż, której przetwarzanie byłoby, ze względu na zapotrzebowanie w rolnictwie oraz na produkcję rozrzuconą po całym kraju, kosztowne i uciążliwe, pozostaje jako najważniejszy polski materiał celulozowy drewno.

Producentem jego są lasy. Ale powierzchnia tych lasów, wbrew powszechnie utartemu mniemaniu, jest mała, bo wynosi zaledwie (1936 r.) 8 322 000 ha, czyli 22% całkowitego obszaru państwa. Ponieważ z jednego hektara zbior drewna wynosi u nas średnio 2,39 m³ można stąd wyliczyć, że ogólna produkcja drewna wynosi ok. 19 000 000 m³ rocznie, czyli ok. 10 000 000 ton, jeśli przyjmiemy, że pozorny ciężar właściwy drewna wynosi 0,54

10 000 000 ton jest cyfrą poważną, jeśli ją porównamy z produkcją węgla kamiennego, wynoszącą obecnie ok. 30 000 000 ton. A trzeba pamiętać, że produkcja tych 10 milionów ton przy racjonalnej gospodarce leśnej jest zniwem rocznego przyrostu masy drzewnej, a nie eksploatacją wyczerpującej się kopalni.

Poważną część tej produkcji stanowi idealny surowiec do wyrobu mas celulozowych, jakim jest świerk i jodła, ogólnie nazywana papierówką. Według danych Ministerstwa Rolnictwa i Dóbr Państwowych powierzchnia lasów świerkowych w Polsce wynosi ogółem 766 282 ha, a roczny przyrost drewna papierniczego szacowany jest na ok. 1 300 000 m³.

Takie bogactwo w surowiec papierniczy narzuca przypuszczenie, że surowiec ten przerabiany jest w kraju całkowicie lub choćby tylko w takiej

¹⁾ Dane statystyczne, cytowane w niniejszej pracy, wzięto z odpowiednich tomów Rocznika Statystycznego lub Małego Rocznika Statystycznego, wydanych nakładem Głównego Urzędu Statystycznego w Warszawie.

ilości, by rynek wewnętrzny mógł być nasycony krajowymi przetworami papierniczymi. Przegląd danych o transakcjach papierówką, a też o ruchu przetworów celulozowych według źródeł Głównego Urzędu Statystycznego, odsłania niestety nieoczekiwane szczegóły, które zasługują nie tylko na baczność uwagę, ale również wymagają planowej a skutecznej interwencji czynników miarodajnych.

Analiza eksploatacji papierówki¹⁾ wykazuje, że konsumpcja krajowa i wywóz papierówki rośnie w daleko szybszym tempie, niż wynosi naturalny jej przyrost. I tak zużyto w kraju i wyeksportowano zagranicę:

w r. 1925 — 1 827 126 m³ papierówki,

„ „ 1926 — 2 701 536 „ „

„ „ 1927 — 3 181 804 „ „

„ „ 1928 — 3 201 516 „ „

Z różnych powodów uważać należy 1928 r. jako kulminacyjny punkt w zużyciu papierówki i należy przypuszczać, że dziś eksploatacja jej jest mniejsza. Jednakże porównanie powyższych znanych liczb z szacowanym przyrostem naturalnym papierówki 1 300 000 m³ nasuwa poważne obawy, że zasób jej w krótkim czasie zmniejszy się tak dalece, że będziemy skazani na import tego cennego surowca celulozowego.

Pewnym odciążeniem świerczyny jako surowca papierniczego może się stać użycie sosny do wyrobu mas celulozowych, o czym mowa nieco później.

Drugim i najważniejszym szczegółem, wynikającym z danych statystycznych, jest niewspółmierny wywóz papierówki w stosunku do przetwarzania jej w kraju.

Tabela 1.

Zużycie i wywóz papierówki.

| w roku | zużyto w kraju | wywieziono z kraju |
|--------|------------------------|--------------------------|
| 1925 | 446 000 m ³ | 1 381 126 m ³ |
| 1926 | 450 000 „ | 2 251 536 „ |
| 1927 | 636 000 „ | 2 545 804 „ |
| 1928 | 765 000 „ | 2 436 516 „ |
| 1934 | ok. 900 000 „ | |

Równocześnie sprowadzono do kraju duże ilości półfabrykatu, otrzymanego z tejże papierówki, to jest masy celulozowej, oraz innych surowców do wyrobu papierów, jak szmat, zużytego papieru tzw. makulatury itp., a jeszcze większe ilości gotowych papierów i tektury, jak to wynika z tabeli 2.

Zamieszczone liczby wykazują poważną nadwyżkę przywozu wyrobów i półfabrykatów papierniczych, która szczególnie od r. 1927 jest przytłaczająca.

¹⁾ Według T. Czerniejewskiego: Przemysł Papierniczy, Warszawa 1929 r.

Tabela 2.

Obrót przetworów papierniczych
Polski.

| Rok | Przywóz | Wywóz | Nadwyżka przywozu |
|------|------------|------------|-------------------|
| 1925 | 46 188 ton | 23 292 ton | 22 896 ton |
| 1926 | 41 700 „ | 24 033 „ | 17 667 „ |
| 1927 | 81 788 „ | 16 374 „ | 65 414 „ |
| 1928 | 90 221 „ | 16 941 „ | 73 280 „ |
| 1929 | 77 412 „ | 16 717 „ | 60 695 „ |
| 1930 | 74 406 „ | 20 149 „ | 54 257 „ |

Liczyby te nie dają jednak wystarczającego obrazu o stosunku przywozu do wywozu materiałów celulozowych, gdyż nie uwzględniają wcale jakości transportów. Np. przywóz r. 1929 wyraża się sumą 72 827 000 zł, wywóz tylko sumą 8 769 000 zł. Tak więc w samych materiałach papierniczych bilans z zagranicą wyraża się w tymże roku niedoborem aż 64 058 000 zł, a podobnie w roku 1928 niedoborem 77 278 000 zł. Niedobór ten dziś jest mniejszy (21 000 000 zł w roku 1935), lecz pamiętać należy, że również w przypadku innych materiałów celulozowych, głównie bawełny i juty, obroty nasze z zagranicą są deficytowe, jak to wykazano na wstępie.

W tej nieszczególnej sytuacji, jaka się wytworzyła w naszej gospodarce celulozowej, nie należy bynajmniej winić producenta drewna, to znaczy lasów, których zadaniem nie może być troska o dalszy los wyprodukowanego przez siebie surowca, a którym jako zasługę należy zaliczyć wyprodukowanie surowca drzewnego w takiej jakości, że daje się go korzystnie ulokować na rynkach zagranicznych.

Niemniej sytuacja jest niezwykła i ze względów gospodarczych nad wyraz szkodliwa. Narzuca się wręcz pytanie, gdzie leżą niedomagania naszej gospodarki celulozowej i czy nie dałoby się podnieść produkcji masy celulozowej bodaj do takiej ilości, aby nasycić tym cennym surowcem rynek wewnętrzny.

Niedomagania polskiej gospodarki celulozowej.

Istniejące niedociągnięcia w produkcji surowców papierniczych dają się streścić w czterech następujących punktach.

1. Wytwarzamy zbyt małą ilość masy celulozowej, siarczynowej i masy sodowej,

2. Niektóre zakłady produkujące masę celulozową są niekorzystnie położone,

3. Nie wykorzystuje się surowca taniego i łatwo dostępnego, jakim jest sosna, a niewystarczająco wykorzystuje się drewno gatunków liściastych.

4. Nie docenia się papieru zużytego, tzw. makulatury, pozwalając mu niszczyć bezużytecznie.

1. Niewystarczająca produkcja.

Że produkcja jest za mała, świadczy o tym przywóz gotowych przetworów papierniczych oraz makulatury, wzrastający z poprawą ogólnej koniunktury (po roku 1932) z roku na rok, jak to wynika z załączonego zestawienia:

Sprowadzono papierów i wytworów papierniczych:

| | | | |
|-----------|------------|---------|---------------|
| w r. 1928 | 80 000 ton | za sumę | 84 000 000 zł |
| " 1929 | 62 000 " | " " | 67 000 000 " |
| " 1931 | 40 000 " | " " | 40 000 000 " |
| " 1932 | 31 000 " | " " | 24 000 000 " |
| " 1933 | 34 000 " | " " | 22 000 000 " |
| " 1934 | 36 000 " | " " | 19 000 000 " |
| " 1935 | 41 000 " | " " | 21 000 000 " |

O zbyt niskiej produkcji mas papierniczych świadczy dalej poziom zużycia papieru na głowę ludności w Polsce. Zużycie papieru wyraża się produkcją oraz nadwyżką przywozu i wzrasta u nas z każdym rokiem. Produkcja zaś jest uwarunkowana z jednej strony wzrostem liczby ludności, a z drugiej wzrostem zapotrzebowania przez poszczególnego człowieka. Tym samym staje się zużycie papieru wskaźnikiem kultury. Ilościowo zapotrzebowanie na przetwory papiernicze w Polsce wynosiło:

| | |
|-------------|-------------------|
| w roku 1923 | około 157 000 ton |
| " 1926 | " 199 000 " |
| " 1928 | " 326 000 " |
| " 1929 | " 328 000 " |

Widać z powyższego, że zapotrzebowanie w kraju na przetwory papiernicze stale wzrasta i nie można powiedzieć, by osiągnęło szczyt swój, czego dowodem jest choćby bardzo niska konsumpcja przetworów papierniczych na głowę ludności, mniej więcej 13 razy niższa niż w Stanach Zjednoczonych A. P., a więcej niż sześciokrotnie niższa niż w Niemczech. Ilustruje te stosunki tabela 3.

Tabela 3.

Zużycie przetworów papierniczych na 1 mieszkańca w różnych krajach w 1936 r.

| Kraje | kg |
|----------------------------|------|
| 1. Stany Zjednoczone A. P. | 56,7 |
| 2. Anglia | 37,0 |
| 3. Belgia | 36,0 |
| 4. Dania | 35,5 |
| 5. Niemcy | 29,8 |
| 6. Francja | 20,0 |
| 7. Czechosłowacja . . . | 11,8 |
| 8. Włochy | 9,0 |
| 9. Polska | 4,6 |

Jak wynika z tabeli 3, poziom zużycia papieru jest u nas bardzo niski i przekroczony zostaje w Europie w dół tylko przez Jugosławię i Rosję, kraje o wielkim procencie analfabetów. Zjawisko to tłumaczy się znanym faktem, że ten sam kawałek papieru służy jako lektura (gazeta), i może kilkakrotnie do opakowania, wreszcie jako podpałka itp. Wreszcie wiadomo, że wieś polska, szczególnie w Polsce B używa papieru bardzo rzadko. Przywóz makulatury w dosyć dużych ilościach należy tłumaczyć niskim poziomem zużycia papieru.

Pewnym pocieszeniem będzie stwierdzenie, że powoli, ale stale wzrasta zużycie papieru na głowę ludności i np. w roku 1925 wynosiło 3 kg a w 1936 roku już 4,6 kg. Jest więc prawdopodobne, że zapotrzebowanie na papier wzrastać będzie nadal, w miarę podnoszenia się kultury i liczby ludności kraju. Przemysł papierniczy z tego względu może się spodziewać coraz większego zbycia swych przetworów w kraju.

Wspomniano już, że i poza przemysłem papierniczym sprowadzamy bardzo pokaźne ilości produktów celulozowych, głównie bawełny i juty. Wiadomo, że bawełna i jej odpadki, tzw. linter-sy, są głównym surowcem w przemyśle wojennym do fabrykacji prochu strzelniczego. Import bawełny może w razie zawikłań wojennych z łatwością być podcięty, a wtedy surowcem krajowym do wyrobu prochu może być masa siarczynowa, specjalnie przygotowana. Przemysł papierniczy w obecnym stanie nie sprost takiemu zapotrzebowaniu, gdyż będzie zmuszony pokrywać wzmożone zapotrzebowanie na krajowe wyroby papiernicze, spowodowane zamknięciem granic. Rozwój przemysłu celulozowego w czasie pokoju będzie zatem rękojmą obronności państwa na wypadek wojny.

Przy rozpatrywaniu zagadnienia celulozowego Polski należy mieć jeszcze na uwadze względy społeczne. Przemysł papierniczy i pokrewny dysponował w roku 1928 (odtąd niewiele się zmieniło) 27 papierniami z 49 maszynami papierniczymi, 3 fabrykami masy celulozowej (siarczynowej i sodowej), 26 fabrykami tektury, 11 fabrykami masy drzewnej. Zatrudniał on wtedy 13 600 ludzi, w tym 200 inżynierów, techników i majstrów oraz 500 sił administracyjnych, przy ogólnej produkcji 252 520 t półproduktów i końcowych wyrobów papierniczych. Rozszerzenie produkcji przyczyniłoby się do wydawnego zmniejszenia bezrobocia wśród kwalifikowanych robotników, którzy przecież w przemyśle papierniczym szczególnie są poszukiwani, oraz wśród poszukujących pracy inżynierów czy innych fachowców.

Powyższe uwagi dowiodły, że zaistniał w Polsce paradoksalny stan, gdyż wysyła się za granicę duże ilości doskonałego surowca celulozowego, jakim jest świerczyna, tzw. papierowka, a równocześnie sprowadza się gotowe przetwory i półfabrykaty celulozowe. Szkodzi się tym samym w pierwszym rzędzie interesom państwa, a to przez ujemne oddziaływanie na bilans handlowy, przez obniżenie prestiżu państwa, oraz jego obronności, a dalej szkodzi się interesom ogółu przez udaremnienie pracy polskiemu robotnikowi i fachowcowi.

2. Niekorzystne położenie fabryk.

Szereg fabryk celulozowych na Śląsku znajduje się w bliskim sąsiedztwie granicy państwa. Nie ulega kwestii, że fabryki takie powinny powstać na terenach teoretycznie mniej zagrożonych, więc w trójkącie bezpieczeństwa, czy też w mniej dostępnych okolicach górskich.

3. Przetwarzanie sosny.

Wspomniano już, że poważnym odciążeniem zapotrzebowania na papierówkę może być zużycie sosny na materiał papierniczy. Z powodu zbyt wysokiej zawartości żywicy (do 20%), sosny jednakże nie można przetwarzać ani na masę mechaniczną, ani na masę celulozową siarczynową, choć z innych względów włókno sosny jest równorzędne włóknu świerkowemu.

Znaleziono jednak sposób na wytwarzanie masy celulozowej ze sosny, a to znakomitym procesem siarczanowym. Produkcja masy papierniczej przy pomocy procesu siarczanowego wzrasta za granicą gwałtownie z roku na rok, głównie z powodu większych wydajności masy, a przede wszystkim z powodu znakomitej wytrzymałości mechanicznej tektury i papierów z niej otrzymywanych. W roku 1914 np. produkcja masy siarczanowej w Stanach Zjednoczonych A.P. wynosiła 52 000 ton, a już w 1922 r. wzrosła do 243 000 ton. Podobnie w innych krajach, np. Francji i Niemczech ostatnimi czasy daje się zauważyć silny wzrost produkcji masy celulozowej metodą siarczanową. Ponieważ jest ona mniej znana, opisano poniżej nieco obszerniej jej technikę, zalety i ograniczenia.

Zastosowanie tego procesu prawie zupełnie ograniczone jest do gatunków iglastych, niema jednak powodów zasadniczych, żeby nie można gotować tym procesem również drzew liściastych.

Najważniejszą zaletą tego procesu pod względem surowca jest to, że można nim przerabiać gatunki, zwykle w procesach papierniczych nie stosowane np. sosnę. Ponieważ żywica rozpuszcza się gładko w ługu siarczanowym, obecność jej

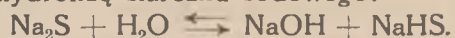
w drewnie nie tylko nie przeszkadza, ale jest nawet pożądana, gdyż ułatwia spalanie pozostałości po odparowaniu ługu posiarczanowego. Również podrzędne sortymenty zwykłej papierówki np. nagięte, nadpalone lub pochodzące z wyrębów posówkowych, dają łatwo dobrą masę siarczanową i w dalszej przeróbce doskonałe papiery, jak to później zostanie wyszczególnione.

Długość włókien jest tutaj nadzwyczaj ważnym czynnikiem, gdyż od masy wymaga się przede wszystkim dużej wytrzymałości. Nie szkodzi natomiast barwa drewna, gdyż masy tej do białych papierów prawie się nie używa, a pozostawia jej naturalny kolor brązowy.

Jak u reszty procesów chemicznych, drewno przed gotowaniem tnie się na wióry. W tym szczególnym wypadku wióry mogą być nieco większe niż w innych procesach chemicznych; wielkość ich zależy od długości trwania gotowania i od gatunku drewna gotowanego.

Proces siarczanowy jest modyfikacją procesu sodowego i tak jak tam w procesie siarczanowym czynnikiem działającym ługu jest wodorotlenek sodowy, jednakże przy obecności siarczku sodowego. Jak w procesie sodowym masę gotowaną myje się, a ług zużyty odparowuje i spala, aby usunąć organiczne części rozpuszczone z drewna podczas procesu. Nazwa procesu „siarczanowego” pochodzi stąd, że straty alkaliu, powstałe na skutek reakcyj chemicznych z drewnem, uzupełnia się dodatkiem siarczku sodowego, który drogą prażenia redukcyjnego przechodzi w siarczek sodowy.

W ten sposób ług sodowy, chociaż nie dodawany, w ługu siarczanowym zostaje wytwarzany przez hydrolizę siarczku sodowego:



Ilość siarczku sodowego w ługu siarczanowym jest zwykle $\frac{1}{4}$ do $\frac{1}{3}$ całej ilości alkaliów. Masa wytworzona jest daleko wytrzymalsza na zerwanie i zginanie i prawdopodobnie powodem wytrzymałości tej masy jest to, że ług sodowy nie działa podczas gotowania od razu całą ilością, lecz powoli, wytwarzając się z siarczku w miarę zużycia się ługu.

Po załadowaniu warników, takich samych jak w procesie sodowym, wiórami i wpuszczeniu ługu siarczanowego następuje gotowanie, zwykle obecnie przez ogrzewanie parą pośrednią (za pomocą systemu rur), w ciągu 2–6 godz. Następuje, jak zwykle, odsączenie, skrupulatne mycie i dalsza przeróbka, jak rozcieńczenie, przepuszczanie przez sito i przenoszenie na maszynę papierniczą. Jak wspomniano, ług posiarczanowy odparowuje się i po spaleniu części organicznych regeneruje do-

dając siarczanu sodowego i redukując siarczan na siarczki w obecności węgla. W trakcie gotowania tworzą się z siarczków i reszty ligniny cuchnące związki organiczne, tzw. merkaptany, które są główną wadą procesu, utrudniając prace obsłudze. Fabryki masy siarczanowej muszą więc być ze względów higienicznych położone daleko od osiedli.

Masa celulozowa siarczanowa daje bardzo wytrzymały, żółty papier, nazwany potocznie papierem „kraft” (od niem. słowa Kraft = siła), znajdujący zastosowanie do opakowań, do wyrobu worków, jako papier specjalny do wyrobu szmergli, kabli, papy dachowej itp., wreszcie do wyrobu doskonałej tektury „kraft”.

Jak dalece lepsze są własności masy celulozowej siarczanowej w porównaniu do sodowej, wykazuje tabela 4. gdzie porównano obie masy otrzymane z tej samej sosny:

Tabela 4.

Wytrzymałość mechaniczna masy sodowej i siarczanowej.

| | Masa sodowa | Masa siarczanowa |
|----------------------------------|-------------|---------------------------------|
| Seria 1. | | |
| Wytrzym. na rozdarcie | 174 g | 214 g |
| „ „ rozerwanie | 3 500 m | 3 600 m |
| „ „ zginanie (podwójnych zgięć) | 220 | 1 776 |
| Przy czasie gotowania masy przez | 3 g | 2 ¹ / ₂ g |
| Seria 2. | | |
| Wytrzym. na rozdarcie | 185 g | 211 g |
| „ „ rozerwanie | 4 100 m | 5 170 m |
| „ „ zginanie (podwójnych zgięć) | 530 | 2 373 |
| Przy czasie gotowania masy przez | 7 g | 4 g |

Z tabeli 4 wynika, że z tego samego surowca otrzymuje się w krótszym czasie materiał mechanicznie bardziej wytrzymały metodą siarczanową niż sodową, gdyż wytrzymałość na rozdarcie jest ok. 20%, a na zginanie ok. 500% wyższa u mas siarczanowych. Jasne jest że papier z takiej masy specjalnie nadawać się musi do opakowania. Wydajność metody siarczanowej jest zawsze wyższa niż sodowej i dochodzi do 50%, podczas gdy to samo drewno (iglaste), metodą sodową gotowane, daje wydajność masy do 42%. Zawartość ligniny jest mniej więcej równa w obu metodach.

W Polsce dotychczas niema żadnej fabryki masy celulozowej, pracującej procesem siarczanowym. Jak z powyższego wynika metoda siarcza-

nowa daje produkt doskonale nadający się do specjalnych celów. Ponieważ surowiec drzewny tj. sosna w tym procesie przerabiana stoi u nas do dyspozycji w nieograniczonej wprost ilości¹⁾, ponieważ dalej, procesem tym dałoby się przerabiać opadnięte przez sówkę drzewostany, a nawet drewno nadpalone i nagięte. Wreszcie chemikalia stosowane w tym procesie są dostępne w kraju. Należałoby dążyć ze wszechmiar do zainicjowania tej gałęzi przemysłu celulozowego. Rzucenie na rynek krajowy papierów „kraft”, odciążałoby zapotrzebowanie na papierówkę — świerczynę, nadmiernie eksploatowaną, a przede wszystkim jakością ich uniemożliwiłoby w zupełności import papierów pakowych i tektury.

4. Gatunki liściaste.

Zaoszczędzenie papierówki dałoby się przeprowadzić jeszcze inną drogą, mianowicie przez wydawniejsze przetwarzanie drewna gatunków liściastych na masę celulozową.

Wiadomo, że metodą sodową przetwarza się gatunki liściaste, jak osikę, topolę, brzozę i inne gatunki o jaśniejszym drewnie. Dają one masę celulozową sodową o dużych właściwościach chłonnych, przerabianych na bibuły oraz znakomity papier drukowy. Metodą siarczynową nie przerabiano do niedawna drewna gatunków liściastych wogóle, wychodząc z założenia, że ma ono zbyt krótkie włókna (długość 0,7 do 1,7 mm), a przez to papiery z takiej masy wyrabiane wykazywałyby zbyt małą wytrzymałość mechaniczną. Przy tym niektóre gatunki np. buk, z powodu barwy dawałyby masę zbyt trudno bielną.

Ponieważ jednak dla otrzymania sztucznego jedwabiu długość włókien nie gra żadnej roli, a tylko długość miceli celulozy, można było przypuszczać, że na tym polu włókna drzew liściastych, choć krótsze, mogą być z powodzeniem stosowane.

Przypuszczenie to okazało się słuszne. Wystarczyło opracować technicznie i zmodyfikować metodę gotowania procesem siarczynowym, by masa otrzymana z gatunków liściastych mogła być łatwo w produkcji sztucznego jedwabiu zastosowana. W całym tym zagadnieniu chodziło głównie o drewno bukowe, którego i u nas mamy pod dostatkiem do dyspozycji, a które przeważnie bywa użyte na opał w braku lepszego przeznaczenia.

Gotowanie drewna bukowego na masę siarczynową, przeznaczoną do wyrobu jedwabiu sztucznego (włókna ciętego) jako pierwsi zastosowali Niemcy, zaoszczędzając tym samym duże sumy,

¹⁾ Powierzchnia obsiana sosną wynosi 60% całej powierzchni lasów polskich.

wydawane dotąd na przywóz świerczyny¹⁾. Włókna cięte i u nas znajdują coraz szerszy zbytny w przemyśle włókienniczym i zastępują tam bawełnę, sprowadzaną jak wiemy, w ogromnych ilościach. Włókno cięte, wytwarzane z drogiej masy świerkowej byłoby jednak za drogie, aby wyprzeć bawełnę lub też musiałyby być sprzedawane po tak niskiej cenie, że produkcja jego nie opłacałaby się fabrykom sztucznego jedwabiu. Jeśliby jednak, jak to w Niemczech przymusowo przeprowadzono, włókno cięte musiało być dodawane do przędzy bawełnianej, przemysł sztucznego jedwabiu musiałby mieć surowiec tani, a takim jest masa siarczynowo bukowa, wyrabiana z kolei z taniego surowca, drewna bukowego. Należałoby zatem ze wszechmiar dążyć do powstania fabryki celulozy siarczynowej, przerabiającej drewno bukowe, a może i innych gatunków liściastych.

Poza metodą siarczynową, zastosowaną do gotowania drzew liściastych, wzbudza szczególne zainteresowanie metoda wyodrębniania celulozy ze słomy przy pomocy chloru, rozwiązana w skali technicznej i wielokrotnie zastosowana w zakładach fabrycznych przez włoskiego badacza Umberto Pomilio. Zastosowanie jej dla drewna gatunków liściastych pozwoliłoby na racjonalną rozbudowę produkcji i zużycia chloru w czasie pokojowym, co nie jest bez znaczenia dla obrony kraju. Dla tej podwójnej korzyści wartoby zapoczątkować intensywne prace badawcze nad tym problemem.

5. Problem makulatury.

Wspomniano już, że zużycie papieru w Polsce jest niskie i tym należy tłumaczyć, że sprawie zużytego papieru poświęcono dotąd bardzo mało uwagi. Wzrastające jednak z roku na rok zużycie przetworów papierniczych a również fakt przywożenia dużej ilości makulatury z zagranicy (Niemiec i Czechosłowacji) nasuwa myśl, by jednak zorganizować przynajmniej w większych miastach, zbiórke tego cennego surowca. (Papier zużyty bowiem jest znowu surowcem papierniczym). Należy odpowiednio przygotować młodzież szkolną, wytyczyć punkty centralne zbiórki i zorganizować łatwy i częsty odbiór papieru, aby sprawa zbierania tego tak często bezmyślnie niszczonego surowca celulozowego znalazła się na właściwym torze. Przykładem mogą nam świecić Niemcy, gdzie dzięki umiejętnej propagandzie uzyskano bardzo poważny wynik. Z ilości 1 800 000 ton zużywanych rocznie przetworów papierniczych wraca do fabryk, po speł-

nieniu swej roli, 360 000 ton makulatury czyli 20% całej konsumpcji. Niewątpliwie wynik ten w miarę pogłębiania się idei oszczędnościowej zostanie w dalszych latach poprawiony. Gdyby w Polsce 20% zużytego papieru wracało do fabryk, zaoszczędzenie surowca wyraziłoby się poważną cyfrą ok. 100 000 m³ drewna. Nie trzeba podkreślać, że o tyle zaoszczędzono by lasów, ozdoby i bogactwa naszego kraju.

Zakończenie.

Tych kilka uwag zdołało może zobrazować niedomagania naszej gospodarki celulozowej. Za ten nienormalny stan nie można jednak w całości winić ani producenta drewna, ani wreszcie placówek przemysłowych, które i tak w krótkim czasie potrafiły z ruin wojennych podnieść produkcję do wysokich stosunkowo rozmiarów. Wspomnieć tu należy przede wszystkim fabryki sztucznego jedwabiu, jako uszlachetniające półprodukt celulozowy, otrzymywany z drewna. Główną przeszkodą silniejszego rozrostu produkcji celulozy, moim zdaniem, są z jednej strony niezmiernie wielkie inwestycje potrzebne w nowoczesnych placówkach przemysłu celulozowego, z drugiej strony brak centralnych organów technicznych oraz naukowych, któreby wytyczyły plan postępowania, oparty nie tyle na koniunkturze chwilowej i gustach konsumenta, lecz oparty na głębszej racji gospodarczej i z myślą o potrzebach państwa na wypadek jakichkolwiek zawiązań, zostawiając przy tym szerokie pole prywatnej inicjatywie. I. Ogólnopolski Zjazd Inżynierów Chemików, zwołany pod szczytnymi hasłami obrony kraju i samowystarczalności w dziedzinie surowców zechce zatem uchwalić następującą rezolucję:

I. Ogólnopolski Zjazd Inżynierów Chemików stoi na stanowisku, że wykorzystanie tak ważnego surowca celulozowego, jakim jest drewno, jest w Polsce niewystarczające i wzywa wobec tego czynniki miarodajne:

1. Do ustanowienia maksymalnych, możliwie niskich, kontyngentów wywozu papierówki.

2. Do poparcia inicjatywy przy budowie nowych zakładów przemysłu celulozowego, a przede wszystkim do zbudowania i puszczania w ruch fabryki, produkującej masę celulozową ze sosny.

3. Do opracowania planu gospodarczego i programu badań w dziedzinie celulozowej z celem uniezależnienia się od przywozu bawełny na wypadek wojny.

4. Do zorganizowania centralnego instytutu badań nad materiałami celulozowymi, z uwzględnieniem istniejących warsztatów przy szkołach akademickich.

¹⁾ Porównaj: Hans Dominik, *Das weisse Gold Deutschlands*, Leipzig 1936, str. 147.

WACŁAW KĄCZKOWSKI

W ł ó k n o s z t u c z n e

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Technika wyrobu jedwabiu sztucznego, a raczej, jak go już powszechnie nazywają w krajach anglosaskich i we Francji, rayon albo rayonne, posunęła się w ostatnich czasach bardzo silnie naprzód i w pełni zasługuje na to, aby omówić ją między tematami poruszonymi na Zjeździe.

Do znanych już wszystkim czterech rodzajów jedwabiu sztucznego, jedwabiu kolodionowego, miedziowego, wiskozowego i octanowego — przed dwoma laty dołączył się przedstawiciel jedwabiu sztucznego białkowego, jedwab sztuczny sernikowy, pospolicie zwany „z mleka”. Ubył coprawda jeden, jedwab kolodionowy, którego wyrób przestał się opłacać ze względu na stosunkowo drogie materiały potrzebne do jego fabrykacji i niebezpieczeństwo jego wytwarzania.

Jedwabiu miedziowego, który był wytwarzany w Myszkowskiej fabryce, obecnie nie wyrabiamy wogóle. Również nie wyrabiamy jedwabiu octanowego. Te dwa rodzaje jedwabiu mają jednak swe odrębne cechy, wynoszące je ponad inne rodzaje: jeden daje doskonale cienkie i mocne włókno, drugi zaś jest niezastąpiony w efektach włókienicznych i daje włókno bardzo odporne na wilgoć. Szkoda, że w niewielkich wprowadzie ilościach, musimy je sprowadzać z zagranicy, a nie możemy się poszczycić produkcją krajową. Jeżeli do tego wspomnę, że i w fabrykacji płyt, imitujących nie-
tłukące się szkło, oraz octanów celulozy przy fabrykacji lakierów (lakiery celonowe i pokrewne) ogromną odgrywają one rolę, tym bardziej wypadnie żałować, że ich nie wyrabiamy.

Jedwab sernikowy, jak sama nazwa wskazuje, ma za podstawę sernik, ciało białkowe, w odróżnieniu od celulozy, ciała węglowodanowego. Z tego też względu jedwab sernikowy ma własności zbliżone do wełny, barwi się barwnikami kwasowymi, ale również ma własność dużej nasiąkliwości dla wody.

Sam wynalazek przygotowania sztucznego włókna z sernika nie jest nowy. Już około roku 1900 proponowano użycie w tym celu sernika, kondensowanego z formaliną, wszakże już wówczas okazał się jedwab sernikowy bardzo kruchy, należy się domyślać, z powodu niedoskonałej jeszcze techniki wyrabiania jedwabiu. I teraz jeszcze był on nieco łamliwy, dopóki właścicielka patentu Snia Viscosa, nie zaczęła go włosić w grubości odpowiadającej sortymentowi A, a nawet 3A dla

wełny, a więc nie przenoszącej kilkunastu mikronów. Zresztą i obecnie brak jest jeszcze w wielu kierunkach dostatecznej trwałości i wytrzymałości. Tak np. Plail w połowie roku ubiegłego określa, że lanital (a raczej polan, gdyż tak się ma podobno nazywać to włókno, wytwarzane w Polsce) jest podobny do wełny, dzięki miękkości włosa przypomina raczej wełnę królika angorskiego, jest koloru lekko kremowego, słabo matowanego, o przekroju w zasadzie okrągłym. Wytrzymałość na zerwanie jest znacznie mniejsza, niż wełny — 3,2 g, a w wełnie 9,4 g. Rozciągliwość przy zerwaniu jest znacznie większa, niż u wełny, mianowicie 63,6%, a u wełny tylko 37,7%. W wodzie pęcznieje około 16%. W wilgotnym stanie traci na mocy mniej więcej tyleż, co i wełna, 20%, ale za to przy gotowaniu w wodzie trwale traci na mocy 25%, zaś przy gotowaniu w słabo kwaśnym albo alkalicznym środowisku pęcznieje i po wysuszeniu staje się gąbczasty, traci przy tym na elastyczności i mocy. Na zimno znosi dobrze kwasy i ługi. Podczas farbowania, w temp. wrzenia, w kwaśnym środowisku fioletem kwasowym 4BNS lanital staje się kruchy i łamliwy. Natomiast farbowany poniżej temperatury wrzenia rodaminą B lub błękitem alkalicznym 3R niewiele traci na mocy (6% i 9%), przy czym rozciągliwość zmienia się: w pierwszym przypadku zwiększa się o 7%, a w drugim zmniejsza się o 52,6%.

Jasne jest, że lanital jest włóknom o swoistych cechach, co nie byłoby wadą, ale nie są one jeszcze ustalone i podlegają znacznym zmianom na przestrzeni zaledwie pół roku. Śmiem przypuszczać, że nie wyszedł on jeszcze ze stadium prób i tym się prawdopodobnie tłumaczy rezerwa, jaką w stosunku do lanitalu zachowują duże koncerny jedwabiu sztucznego. Zresztą już sześć państw zaangażowało się w kupnie patentów od com. Ferietti'ego, definitywnie jednak, o ile mi wiadomo, kupiła tylko Francja. I ona jednak nie produkuje jeszcze lanitalu, pomimo, że ma kazeinę w dobrym gatunku i po bardzo niskiej cenie. Inne natomiast państwa są dopiero w pertraktacjach, dotychczas, o ile mi wiadomo, nie zakończonych.

Specjalnie u nas istnieje jeszcze kwestia wyrobu sernika; nie wiem, czy produkujemy go w należytej jakości i równości i czy w dostatecznej ilości. Jest rzeczą charakterystyczną, że Niemcy jakoby doszli do wniosku, iż lanital musi się w swych własnościach zmieniać stosownie do paszy,

którą są żywione krowy, gdyż w zależności od niej otrzymujemy sernik o różniących się nieco własnościach, co wpływa na jakość wytworzonego z niego lanitalu. Wreszcie i cena sernika odgrywa dużą rolę w kalkulacji, a o ile mi wiadomo, w swoim czasie producenci sernika stawiali zbyt wysoką cenę.

Ale nie tylko nad lanitałem usilnie pracują chemicy. Również i w dziedzinie innych rodzajów włókna sztucznego, a w szczególności nad najbardziej obecnie rozpowszechnionym jedwabiem wiskozowym prowadzi się prace bardzo intensywnie. Naturalnie najbardziej nas interesuje surowiec dla otrzymania wiskozy, celuloza, którą jeszcze do niedawna całkowicie sprowadzaliśmy z zagranicy. Miło mi jest stwierdzić, że obecnie Włocławska Fabryka Celulozy Steinhagen i Saenger wyrabia celulozę co najmniej nie ustępującą zagranicznej, dzięki czemu i w tej dziedzinie dorównaliśmy zagranicy.

Nawet minimalne różnice w produkcji, odchylenia w temperaturze lub w innych warunkach reakcji, wreszcie w czasie i nawet w wilgotności pomieszczenia prowadzą do otrzymania nieco odmiennego produktu, tak, iż można nawet powiedzieć, że jedwab sztuczny wiskozowy otrzymuje się w każdej fabryce różny i są nawet uchwytne różnice, charakteryzujące produkt poszczególnych fabryk. Główną troską wszystkich fabryk jest jednak pocienienie poszczególnych nitek włosionych i wyrównanie ich w stosunku do siebie. Jest zresztą rzeczą wiadomą, że już w obecnej chwili włókno sztuczne jest bez porównania bardziej wyrównane, niż jakiekolwiek włókno naturalne.

Gdy pierwsze próby matowania zbytowego polysku jedwabiu sztucznego miały za cel upodobnienie go do jedwabiu naturalnego, to jednak następnie oderwał się on od włókien naturalnych, zresztą z pożytkiem dla siebie i zaczął kroczyć swoją własną drogą rozwojową. Stał się włóknem sztucznym swoistym, z którym musi się liczyć zarówno przędzalnik jak i tkacz i wreszcie wykończalnik. Całą tę burzę rozpętał Borzykowski, gdyż jego patent na otrzymywanie włókna matowego zdaje się być pierwszym w tej dziedzinie (2. VII. 1926). Setki patentów były następnie wydane na sposoby matowania jedwabiu sztucznego. Dzielą się one na kilka grup: tworzenie emulsji wiskozy, dodatki innych rodzajów wiskozy, wprowadzenie gazów do włókien wiskozowych, wreszcie dodatek ciał obcych, jak tłuszczów, ciał organicznych i nieorganicznych. Otrzymano jedwab od lekko zmatowanego do intensywnie matowego. Naturalnie obok tych sposobów matujących samo włókno jedwabiu — były jeszcze środki do tzw. avivage'u jedwabiu, nadające mu matowość już po włosieniu, a więc zupełnie powierzchowną, dającą się zmyć.

W tym dążeniu do opanowania rynku, zaskoczenia go czymś nowym, jeszcze niewidzianym, przemysł jedwabiu sztucznego nie mógł i nie może spocząć na laurach. Przy tych olbrzymich sumach zainwestowanych w przemysł jedwabiu sztucznego musi on zawsze być „na wysokości zadania”.

Włókno jedwabiu sztucznego musiało być wypuszczane jako przędza z fabryk sztucznego jedwabiu, gdyż będąc bardzo długie nie dało się prząść na maszynach bawełnianych ani wełnianych. Innymi słowy przędzalnik, jeżeli nie był przędzalnikiem jedwabiu szlachetnego, nie miał z nim co robić: efekty w tkaninach mógł wywoływać tylko tkacz i to efekty zazwyczaj grube. Chodziło o zainteresowanie przędzalnika. Ten cel osiągnął przemysł jedwabiu sztucznego tnąc jedwab na włókna o długości odpowiedniej dla maszyn bawełnianych, wełnianych i lnianych, robiąc je zatem uchwytymi dla przędzalnika i umożliwiając mu robienie wielkiej ilości pięknych efektów, przedtem nieosiągalnych. Z drugiej strony znakomicie to zabezpieczyło na wypadek wojny kraje ubogie w surowce włókiennicze, do jakich i my należymy, pozwalając im na przedzenie włókien mieszanych, w których domieszka włókna naturalnego byłaby elementem umacniającym. Włókno cięte stało się bardzo rozpowszechnione w Niemczech i we Włoszech, gdzie kładzie się na nie duży nacisk prawny. Niestety nie wiem, jak się przedstawia jego kalkulacja, gdyż o ile mi wiadomo, ceny na nie są do tego stopnia zredukowane, że zaledwie opłaca się fabrykacja. Niemcy i Włochy w tym dziale produkcji zajmują pierwsze miejsce, w ślad za nimi podąża Japonia. Włókna cięte robione są na ogół podług dwóch typów: bawełnianego i wełnianego. Niektóre fabryki już otrzymały włókna, które w swym charakterze przędzalniczym są zbliżone do wełny, chociaż oczywiście nie są zdolne do spłśniania się ani nie są nasiąkliwe, jak wełna. Są to szczególnie włókna otrzymane z jedwabiu octanowego.

W samym sposobie włosienia jedwabiu zrobiono też w ostatnim dziesięcioleciu duży krok naprzód, mianowicie powstało włosienie wirówkowe, oraz przemywanie jedwabiu na cewkach, wreszcie nauczono się omijać kłopotliwe przewijanie i motanie jedwabiu, tak że wprost z cewek przędzalniczych przewija się na szpule handlowe.

Wykańczanie jedwabiu sztucznego również nie pozostało w tyle. Obecnie farbujemy materiały z jedwabiu sztucznego równie dobrze, jak przędzę i ten rodzaj farbowania zyskuje sobie zwolenników. Przejściowo nawet było stosowane matowanie jedwabiu w sztukach, a nawet częściowe zmydlanie jedwabiu octanowego również w sztukach. Wreszcie na uwagę zasługuje dążenie do zwiększenia odporności na wodę oraz zwiększenie

odporności na załomy w tkaninach z jedwabiu sztucznego. Obydwa te skutki osiąga się głównie przez zastosowanie środków odpychających wodę, a więc głównie przez zastosowanie środków emulgujących, gdyż w razie ich obecności tłuszcze się zmywają. W tym tkwi właściwa trudność zagadnienia.

Zupełnie innego rodzaju jest przędza, otrzymywana z wąskich paseczków celofanu samego, lub z innymi włóknami, albo nawet z płytkami metalicznymi. Naturalnie przekrój ich jest znaczny, przytem bardzo urozmaicony. Są tam zarówno zwykłe zmięte paski, jak i spiralnie zwinięte, wreszcie płytki z metalu z dwóch stron zatopione w celofanie; nie rzadkie są wreszcie wzory ciśnione mechanicznie lub składające się z zadrukowanych lub w inny sposób ozdobionych pasków celofanowych. Wszystkie te tzw. paski od dwóch lat zjawiały się na rynku zagranicznym i fabryki współubiegają się o wynalezienie wciąż nowych modeli.

Wreszcie zwrócić należy uwagę na inne zastosowania surowców służących do wyrobu sztucznego jedwabiu. Z nitrocelulozy wyrabia się celuloid,

filmy, lakiery, triolin, trolit i inne. Z acetylocelulozy robi się cellon, lakiery celonowe, błony, płyty i szyny nietłukące się, masy prasowane itp. Z wiśkozy wyrabia się celofan (u nas tomofan). Wreszcie z innych estrów celulozy wyrabia się różne masy plastyczne.

Ze wszystkich tych rodzajów produktów pochodnych celulozy na czoło wysuwają się celony, które dają niezastąpione dotychczas lakiery, używane w lotnictwie i dla których byłoby bardzo celowe, aby powstał przemysł jedwabiu octanowego na gruncie polskim.

Również tomofany, względnie celofany, są prawdopodobnie artykułem przyszłości, jeżeli uwzględnimy, że stanowią one bardzo higieniczny środek opakowania dla bardzo wielu produktów — a oprócz tego, być może, niedługo już i książki i dokumenty ujrzymy wykonane na matowym celofanie, znacznie trwalszym od papieru, gdyż już obecnie dużo energii wkłada się w umiejętność zadrukowywania celofanu, a ze względu na jego moc i higieniczność. Produkt ten ze wszech miar nadawałby się do zastąpienia papieru trwałego.

JAN LIWOWSKI

Produkcja sztucznych włókien celulozowych

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Tematem referatu jest wytwarzanie włókien ciągłych „bez końca” czyli tzw. sztucznego jedwabiu, oraz włókien ciętych o długości kilkudziesięciu do kilkuset milimetrów, na wzór włókien naturalnych — bawełny, wełny, lnu.

Nić sztucznego jedwabiu, o długości kilku do kilkudziesięciu tysięcy metrów, już w czasie jej wytwarzania, które praktycznie nazywa się przędzeniem, nastawiona jest na żadaną grubość przędzy; po odpowiednich operacjach wykańczalniczych, które szczegółowiej opisane będą we właściwym miejscu, nić otrzymuje skręt odpowiedni i staje się przędzą — tj. materiałem wyjściowym dla tkalni, dziewalni itp., natomiast wytworzone (wyprzędzone) włókno cięte, po szeregu operacji wykańczalniczych, staje się przędziwem, z którego dopiero, podobnie jak z bawełny, wełny, lnu, w przędzalniach wytwarza się przędza.

Zasadnicza różnica zatem między przędzą sztucznego jedwabiu, a przędzą ze sztucznych włókien ciętych jest ta, że pierwsza tj. sztuczny jedwab posiada włókno ciągłe „bez końca” — podobnie jak jedwab naturalny — podczas gdy przędza z włókien ciętych składa się z włókieńek o długości, jak już wzmiankowano, od kilkudziesięciu do kilkuset milimetrów, jak przędza z włó-

kien naturalnych, bawełny, wełny, wzgl. lnu.

Referat obejmuje wytwarzanie sztucznych włókien celulozowych.

Materiałem wyjściowym dla tej produkcji jest celuloza z drzewa lub bawełniana. Celulozę bawełnianą w formie luźnych włókien (tzw. lintersów) lub w formie arkuszy otrzymuje się z włókien bawełnianych krótkich oraz z tzw. kurzu bawełnianego, które nie nadają się do bezpośredniego przędzenia na przędzę bawełnianą.

Lintersy przygotowane dla produkcji sztucznych włókien zawierają alfacelulozy 98—99%, popiołu 0,05—0,1%, żywicy, tłuszczów i wosków ok. 0,5%.

Celuloza drzewna stanowi podstawowy surowiec dla wytwórni sztucznych włókien, otrzymuje się ją z drzewa świerkowego sposobem sulfitowym (siarczynowym).

Normy przewidziane dla celulozy do produkcji sztucznych włókien są mniej więcej następujące:

| | |
|------------------|---|
| alfa celuloza | 89,5—91% |
| hemiceluloza | do 10% |
| popiół | poniżej 0,2% (żelazo w popiele nie więcej 0,001%; miedź — dopuszczalne ślady) |
| żywice, tłuszcze | 0,5% |

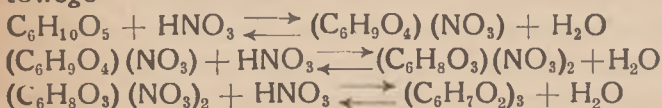
Wytwarzanie włókien sztucznych celulozowych polega na przeprowadzeniu celulozy względnie jej pochodnej do roztworu; otrzymany koloidalny roztwór przetłacza się przez otworki, a powstałe niteczki zostają utrwalone bądź przez szybkie odparowanie rozpuszczalnika lotnego, bądź przez wytrącenie z roztworu — celulozy, przy zastosowaniu odpowiedniej kąpieli koagulacyjnej.

Sposób kolodionowy (nitracyjny).

Jest to pierwszy sposób, który zyskał praktyczne zastosowanie. Wynalazcą jego jest hr. de Chardonnet, który w r. 1884 po raz pierwszy otrzymał nić kolodionową. Surowcem dla tego sposobu jest bawełna — lintersy.

Rozpulchnione i wysuszone lintersy poddaje się działaniu mieszanek nitrującej, składającej się z kwasu siarkowego i azotowego.

Teoretycznie możliwe są do przewidzenia jedno, dwu i trój-podstawione estry kwasu azotowego



Estrowi zawierającemu jedną cząsteczkę kwasową — odpowiada zawartość azotu 6,76%, dwie cząsteczki — 11,13% N, trzy cząsteczki — 14,17% N.

W rzeczywistości przebieg reakcji jest o wiele bardziej skomplikowany i uzyskanie bezpośrednie w czystej formie jedno — czy dwunitratu jest nieosiągalne, praktycznie otrzymuje się mieszaninę wszystkich trzech nitratów.

Dla produkcji sztucznego jedwabiu nadają się estry o zawartości azotu w granicach 11–12%, ściślej jeszcze określając granicę, najodpowiedniejsze okazały się estry o zawartości 11,6–11,9%. Nie tylko zawartość azotu jest decydującym czynnikiem przydatności tzw. pospolicie nitrobawelny (nazwa fałszywa) do wytwarzania sztucznego jedwabiu, w grę wchodzi jeszcze czynniki następujące: rozpuszczalność i lepkość roztworu o odpowiednim stężeniu. Przy zastosowaniu ściśle określonych warunków nitrowania, a więc składu mieszanek nitrującej, stosunku wagowego mieszanek do bawełny, temperatury i czasu nitrowania, otrzymuje się materiał przydatny do dalszej przeróbki. Po oddzieleniu „nitrobawelny“ (rozumiejąc przy tym terminie ester, a nie nitroprodukt) od nadmiaru kwasu przez odwirowanie, resztki kwasu usuwa się płuczając wielokrotnie wodą. Następnie nitrobawelnę poddaje się tzw. stabilizacji przez wielogodzinne gotowanie w lekko zakwaszonej wodzie. Po końcowym, bardzo dokładnym wypłukaniu, osusza się bawelnę przez wirowanie do zawartości ok. 20% wilgoci. Produkt z taką zawartością wody w odpowiednich mieszadłach roz-

puszcza się w mieszaniu alkoholowo-eterowej do zawartości ok. 20% suchej substancji, otrzymując roztwór klarowny o dużej lepkości tzw. kolodion. Przefiltrowany kilkakrotnie przez coraz to subtelniejszy materiał filtracyjny pod ciśnieniem ok. 40–50 atm. przeciska się przez szklane kapilarki.

Znane są dwa sposoby przędzenia: 1) suchy, 2) mokry.

Praktycznie stosowany był niemal wyłącznie sposób suchy, tzn. wyciska się przez kapilarę roztwór nitrobawelny w powietrze o temp. nie niższej od 25°C i dobrze wentylowane. Rozpuszczalnik odparowuje b. szybko i wytwarza się włókienko o konsystencji stałej. Łącząc razem kilka do kilkadziesiąt na raz takich włókienek otrzymuje się nić. Wyprzędzona nić po skręceniu staje się przędzą surową.

Otrzymana w ten sposób surowa przędza jest jeszcze półproduktem nie nadającym się do praktycznego zastosowania ze względu na właściwości wybuchowe, dopiero przez zmydlenie estru otrzymuje się zregenerowaną celulozę. Zmydlenie dokonuje się wodorosiarczkiem sodu.

System kolodionowy nie jest dziś praktycznie stosowany głównie z powodu wysokich kosztów produkcji.

W kraju system kolodionowy stosowany był w Tom. Fabryce Sztucznego Jedwabiu w latach 1911–1931.

Sposób octanowy.

Sposób octanowy wykazuje podobieństwo do sposobu kolodionowego, gdyż w obu sposobach powstają estry, w jednym ester kwasu azotowego, w drugim kwasu octowego — i na tym tylko kończy się podobieństwo.

Bawelnę — lintersy — poddaje się działaniu mieszaniny acetylującej składającej się z bezwodnika kwasu octowego i bezwodnego kwasu octowego, poza tym niezbędne są w tym procesie katalizatory. W literaturze patentowej znajduje się cała moc najróżnorodniejszych katalizatorów mających pomagać acetylowaniu, praktyczne zastosowanie znajduje tylko stężony kwas siarkowy i rzadziej chlorek cynku.

Podług patentu Eichengrüna DRP 159524 mieszanina acetylująca posiada skład następujący: na 100 części wag. celulozy — 400 części bezwodnika octowego, 400 części lodowatego kwasu octowego i 10 części wag. monohydratu.

Przebieg reakcji uzmysławia równanie:

$$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 3(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{CH}_3\text{CO})_3 + 3\text{CH}_3\text{COOH}$$
 otrzymuje się w tej reakcji trój-octan celulozy (teoretycznie 62,51% kwasu octowego).

Otrzymany w pierwszej fazie trójactan jest rozpuszczalny w chloroformie (oraz czterochlorku acetylenu, chlorku metylenu i gorącym kwasie octowym), nierozpuszczalny w acetonie. Z powodu małej stabilności, a zwłaszcza złych własności mechanicznych (kruchosc) nie nadaje się do wytwarzania włókien i filmów. Dopiero dzięki pracom Eichengrüna i Milesa przez hydratację trójactanu $C_6H_7O_5 (CH_3CO)_3 + H_{10} \longrightarrow C_6H_8O_5 (CH_3CO)_2 + CH_3COOH$ otrzymuje produkt dwupodstawiony ester celulozy kwasu octowego o zawartości ok. 56% kwasu octowego.

Produkt ten jest nierozpuszczalny w chloroformie, natomiast rozpuszcza się w acetonie, w kwasie octowym — lodowatym — na zimno, mieszaninie alkoholobenzolowej i innych — jest trwały i posiada dobre mechaniczne własności.

Częściowemu zmydleniu poddaje się albo wydzielony trójactan, przez traktowanie go kwasem mineralnym lub 95% kwasem octowym albo też bez wytrącania trójactanu, po skończonym procesie acetylowania zawartość rozcieńcza się odpowiednią ilością wody i pozostawia się na kilka godzin w tem. poniżej 50°. Im wolniej przebiega proces zmydlenia tym bardziej jednorodny produkt otrzymuje się.

Następnie po zakończonym procesie zmydlenia, produkt reakcji wytrąca się przez rozcieńczenie wodą, odwirowuje, przemywa wodą wielokrotnie dla usunięcia resztek kwasu octowego. Z kolei poddaje się go stabilizacji, polegającej na wielogodzinym gotowaniu w wodzie zakwaszonej kwasem siarkowym, poczem płucze się wodą, odwirowuje i suszy. Dobrze stabilizowany produkt powinien zawierać poniżej 0,1% kwasu siarkowego.

Dalsze operacje podobne jak przy otrzymywaniu włókien sposobem kolodiovym. Acetylcelulozę rozpuszcza się w odpowiednim rozpuszczalniku (przeważnie benzol i aceton), filtruje i przetłacza przez kapilarne otworki.

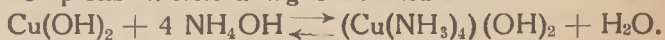
Praktyczne zastosowanie znalazł tzw. suchy sposób przędzenia, tzn. włókienka wyciskane są w powietrze; przez szybkie odparowanie rozpuszczalnika włókienko zestala się. O rentowności tej produkcji decyduje racjonalna regeneracja kwasu octowego i rozpuszczalnika.

Własności włókna otrzymanego systemem octanowym są inne od pozostałych sposobów; podczas gdy produkt końcowy przy wytwarzaniu sztucznego włókna sposobem kolodionowym, miedziowo-amoniakalnym i wiskozowym jest regenerowaną celulozą, to włókno otrzymane sposobem octanowym przedstawia acetylcelulozę.

Sposób miedziowo-amoniakalny.

Jak wiadomo celuloza rozpuszcza się tylko w bardzo nielicznych rozpuszczalnikach, między innymi w tzw. rozpuszczalniku Schweizera, który otrzymuje się przez rozpuszczenie wodorotlenku miedziowego w stężonym amoniaku.

Działając na świeżo wytrącony wodorotlenek miedziowy nadmiarem stężonego amoniaku otrzymuje się ciemnoniebieski roztwór, tworzy się przy tym kompleks Wernera wg schematu



Według nowszych badań (Hessa, Messmera i innych) rozpuszczanie celulozy w odczynniku Schweizera jest również powstawaniem kompleksu wernerowskiego. Nie wgłębiając się w szczegóły, które by za daleko zaprowadziły, należy nadmienić, że wg najnowszych badań celuloza rozpuszczona w odczynniku Schweizera nie podlega hydrolitycznemu rozpadowi.

Pozornie prosty sposób przygotowania miedziowoamoniakalnego roztworu celulozy praktycznie napotyka na bardzo duże trudności. Obecny sposób przemysłowy otrzymywania miedziowoamoniakalnego roztworu celulozy jest następujący.

Oczyszczone i wybielone lintersy w specjalnych szarpaczach miele się na mokro; następnie zmieloną masę celulozy zadaje się siarczanem miedzi, a po dobrym wymieszaniu równoważnikową ilością ługu sodowego dla wytrącenia wodorotlenku miedzi.

Dobre wymieszanie i utrzymanie niskiej temperatury jest warunkiem nieodzownym.

Mieszanie celulozy i wodorotlenku miedzi oddziela się od ługu macierzystego przez odpraszanie do 150 atm. Wytłoczony rozdrabnia się w odpowiednich mieszadłach i zadaje stężonym (25%) amoniakiem dobrze chłodząc. Otrzymuje się jednorodny ciemnoniebieski roztwór. Następnie dodaje się b. ostrożnie niewielkie ilości ługu sodowego, który jak praktyka wykazała ułatwia potem przędzenie. Przy wprowadzeniu ługu należy zachować daleko idącą ostrożność, ażeby nie spowodować koagulowania celulozy. Nakoniec roztwór rozcieńcza się wodą, filtruje przez tkaninę z drutu niklowego i odpowietrza.

Proces otrzymywania włókien rozpada się na dwie fazy. W pierwszej fazie ma miejsce koagulacja; wytrącanie z roztworu plastycznego żelu zachodzi w chwili wytłoczenia roztworu celulozy poprzez szklane filierki o otworze ok. 0,5 mm do przepływającej wody o temp. ok. 50° C. W tej części nić plastyczną poddaje się rozciąganiu, zachodzi wówczas oprócz pocienienia włókna również i zmiana w strukturze wewnętrznej, następuje orientowanie micel wzdłuż osi, co

ma wpływ na wytrzymałość włókna. Druga część procesu wytwarzania polega na przeprowadzeniu nici wyprzędzonej przez roztwór kwasu siarkowego, gdzie są wymywane resztki miedzi i nie zostaje utwardniona.

Proces wiskozowy.

Materiałem wyjściowym dla sztucznych włókien, otrzymywanych systemem wiskozowym, jest wyłącznie celuloza drzewna siarczynowa, a tylko nieliczne fabryki sztucznego jedwabiu dla przędz specjalnych stosują mieszaną celulozę bawełnianą z celulozą drzewną. Celulozę w arkuszach poddaje się działaniu ługu sodowego o stężeniu 18—18,5% w specjalnych prasach. Po określonym czasie cyrkulowania ługu o stałej temperaturze, ług zostaje spuszczonej z prasy i po odprowadzeniu do pierwotnej koncentracji zawraca z powrotem do produkcji. Spęczniałe i nasiąknięte ługiem arkusze celulozy poddaje się ciśnieniu kilkudziesięciu atmosfer odprasowując masę ok. 3-krotnej wagi użytej celulozy (100 kg wyjściowej celulozy do ok. 300 kg).

Wyciśnięty ług jest brunatno zabarwiony i zawiera w postaci roztworu kolodionowego tzw. hemicelulozę, tj. zanieczyszczenia celulozy, które wynoszą w materiale wyjściowym 10—11%. Zawartość hemiceluloz w ługu odprasowanym dochodzi do 2%. Praktyka wykazała, że zawartość hemiceluloz w ługu merceryzacyjnym nie powinna przenosić 0,5%. Ług z większą ilością rozpuszczonych hemiceluloz nie nadaje się do merceryzacji. Zanieczyszczony ług z pras należy uwolnić od rozpuszczonych w nim zanieczyszczeń o ile ma być zawrócony z powrotem do produkcji. Oczyszczanie ługu z pras skutecznia się przez dializę.

Racjonalna gospodarka ługiem jest bodaj najważniejszym czynnikiem w samokoszcie.

Produkt po wyprasowaniu, zwany alkalicełulozą, jest wg nowszych badań związkiem celulozy z ługiem sodowym, z pewnym nadmiarem wolnego ługu. Alkalicełuloza w szarpaczach szczękowych o podwójnych ściankach zostaje poszarpana, po czym przechowywana jest w stałej temperaturze (od 20—25° C) przez określony czas (przeważnie 2—3 dni). W tym czasie alkalicełuloza „dojrzeć”. Dojrzwianie alkalicełulozy polega na zmniejszaniu się wielkości micel, a zarazem samych cząsteczek celulozy.

Micele jak wiadomo, są to związki równoległe — łańcuszkowate, składające się z bardzo dużej ilości cząstek celulozy.

Efekt dojrzwiania jest zmniejszenie lepkości roztworu wiskozy.

Dojrzałą celulozę zadaje się siarczkiem węgla, powstaje wtedy celulozoksantogenian sodowy o wzorze



Związek ten uważany jest jako ester kwasu dwutlenowego, przy czym zestryfikowaniu podlega co drugi pierścień glukozowy.

Produkt reakcji siarczowania jest koloru pomarańczowego; kolor pochodzi od ubocznie tworzącego się związku trójtlenianu Na_2CS_3 .

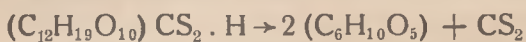
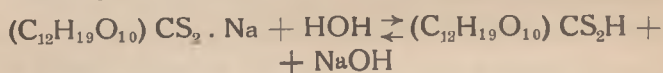
Ksantogenian rozpuszcza się następnie w rozcieńczonym ługu, otrzymując koloidalny roztwór zwany wiskożą.

Przeciętnie wiskoza zawiera 7—8% celulozy i od 5—7% niekiedy 8% NaOH.

Wiskożę poddaje się wielokrotnej filtracji, a następnie odpowietrzeniu.

Świeżo przygotowana wiskoza nie nadaje się w zwykłych warunkach do bezpośredniego przędzenia, należy ją z kolei poddać procesowi dojrzwiania.

Dojrzwianie wiskozy zachodzi w ciągu 2—3 dni przy temperaturze ok. 15° C. Dojrzwianie wiskozy jest prawdopodobnie polimeryzacją; zachodzi przy tym pewnego rodzaju hydroliza, którą możemy sobie wyobrazić wg schematu:



Pewien nadmiar wolnego ługu jest jak wiadać z powyższych równań niezbędny, ług gra tutaj rolę stabilizatora. Praktyka potwierdza, że wiskozy z większą zawartością ługu odznaczają się wyższą trwałością.

Świeża wiskoza koaguluje zbyt wolno, co utrudnia wytworzenie równego włókienka, dlatego wiskożę poddaje się uprzedniemu dojrzwianiu. Po osiągnięciu odpowiedniego stopnia dojrzałości, ściśle określonego dla danych warunków koagulacji, wiskożę przetłacza się przy pomocy odpowiednich pompek, regulatorów objętości, po przez otwory w tzw. filierce do kąpieli koagulacyjnej, składającej się w odpowiednim stosunku z kwasu siarkowego, siarczanu sodowego z domieszką innych soli, obecnie przeważnie siarczanu cynku, rzadziej siarczanu magnezu.

Proces koagulacji przebiega w dwóch właściwych fazach; w pierwszej fazie, pod wpływem soli w kąpieli, zostaje wytrącony żel ksantogenianu celulozy, który następnie, pod wpływem kwasu zostaje rozłożony na wolną celulozę i siarczan sodu. Obecny w wiskozie trójtlenian pod wpływem kwasu zostaje rozłożony na wolny siarczek, siarkowodór i siarczan sodowy.

Do momentu przedzenia przygotowanie wiskozy zasadniczo jest takie same dla sztucznego jedwabiu, jak dla włókien ciętych, różnice polegają na różnej dojrzałości alkalicelulozy i wiskozy. Niteczki — włókienka jedwabiu sztucznego, biegnące z filierki o zmiennej ilości otworków, w zależności od rodzajów produkowanego jedwabiu, prawie że równolegle, zbierane są w pewnym punkcie razem i nawijane bądź na szpulę aluminiową, dziurkowaną, bądź wprowadzane do wirówki.

Są więc dwa sposoby przedzenia jedwabiu: 1. sposób szpulowy, 2. wirówkowy. Na szpule nawijana jest nić składająca się z pewnej ilości włókienek równolegle ułożonych; przedzenie sposobem wirówkowym daje od razu nić skręconą.

Wyprzedzony jedwab jest kwaśny, zawiera pewną ilość kwasu i soli zabranej przez nić z wanny, poza tym przeważną część siarczku węgla z rozkładu ksantogenu w formie zemulgowanej z wodą.

Jedwab odkwasza się, przy czym odkwaszanie (płukanie) połączone jest z regeneracją siarczku węgla.

Odkwaszony „wygazowany“ jedwab suszy się, następnie, jeśli to był jedwab szpulowy, skręca się na odpowiednich skręciarkach, wreszcie mota w motki (pasma).

Otrzymany w ten sposób surowy jedwab jest koloru szaro-żółtawego, bez połysku. Na powierzchni włókienek znajduje się siarka, pochodząca z częściowego utlenienia siarkowodoru, powstającego przy rozkładzie tiowęglanów kwasem. Zawartość siarki wynosi ok. 0,4—0,5% na suchą substancję.

Następuje z kolei wykańczanie jedwabiu, polegające na rozpuszczeniu osadzonej na włóknie siarki, wybieleniu włókna i na odpowiednim natłuszczeniu. Wreszcie wysuszone motki poddaje się sortowaniu i pakowaniu.

Jako medium odsiarkowujące włókno celulozowe stosuje się siarczki sodu, wodorosiarczki lub siarczyny sodowej; stosowany też bywa do tego celu siarczki amonu.

Sztuczne włókna cięte przedzie się przez filierki zawierające od 500—1000 otworków, przy czym nici ze wszystkich filierek na całej maszynie łączy się razem w formie taśmy składającej się z kilkudziesięciu tysięcy włókienek. Taśmę w ruchu ciągłym odkwasza się i gazuje, następnie tnie się na odcinki żądanej długości od 28 mm do ok. 200 mm i na specjalnych maszynach wykańcza się podobnie zresztą jak sztuczny jedwab (odsiarkowanie, bielenie, natłuszczenie), lub też najpierw wykonuje się wszystkie operacje wykańczalnicze, a dopiero na końcu tnie się taśmę na krótkie

włókna. W ten czy inny sposób pocięte włókna poddaje się końcowej operacji polegającej na sfryzowaniu pojedynczych włókienek i na rozluźnieniu ich — po czym suszy się w suszarkach taśmowych, nawilża i pakuje w bele.

Dużą trudność przedstawiało takie przygotowanie włókna ciętego, ażeby można je było przerobić na maszynach przedziałniczych, bawełnianych czy też wełnianych. Wiadomo, że włókno naturalne np. bawełna czy wełna posiada już z natury formę umożliwiającą szczepianie się włókien między sobą, mianowicie włókno bawełny posiada formę spirali, zaś włókno wełny posiada na powierzchni rodzaj łuski, natomiast włókno sztuczne jest gładkie, wskutek czego czepliwość włókien jest mała. Należało tedy włókna w sposób sztuczny sfryzować, skądierzawić. Dopiero gdy osiągnięto praktyczne sposoby kędzierzawienia włókna można je było przerabiać na maszynach przedziałniczych.

Dziś wszystkie trudności przeróbcze przędziwa ze sztucznych włókien ciętych są opanowane i przeróbka przędziwa ze sztucznych włókien nie przedstawia większych trudności od przeróbki bawełny lub wełny.

Omówiwszy w zarysie produkcję sztucznego włókna należy podkreślić, że zarówno jak przędza sztucznego jedwabiu przestała być uważana za namiastkę jedwabiu naturalnego, lecz zdobyła sobie w przemyśle włókienniczym stanowisko niezależne jako nowy — odmienny rodzaj przędzy o swoich własnościach, tak samo należy uważać sztuczne włókna cięte jako nowy rodzaj przędziwa, a nie jako namiastkę włókna naturalnego z okresem życia ograniczonym na czas utrudnień importu włókien naturalnych w pierwszym rzędzie bawełny.

Sztuczne włókna cięte przetworzone na przędzę dają przemysłowi włókienniczemu produkt nowy o specyficznych własnościach odmiennych od przędzy z innych włókien. Następnie przędziwo sztuczne połączone w tzw. mieszankach z przędziwem naturalnym nadaje przędzy mieszanej dodatkowe własności, jakich przędza niemieszana nie posiadała.

Błąd zasadniczy popełnia ten, kto np. porównuje jedną tylko cechę charakterystyczną przędzy z włókien naturalnych i z włókna sztucznego np. wytrzymałość przędzy bawełnianej i z włókien ciętych. Wiadomo, że włókno sztuczne, na skutek zmian w strukturze i rozbudowie cząsteczki przy zachodzących reakcjach koloidochemicznych, posiada moc niższą od włókna naturalnego, lecz nie tylko jedna z wielu cech charakteryzuje i nadaje wartość produktowi. Dla przykładu zaznaczamy iż sztuczne włókno celulozowe w mieszance z bawełną nadaje przędzy miękkość, połysk,

żywość wyfarbowań, zwiększa chłonność np. potu itp.

Rozpowszechnianie się i zastosowanie sztucznego włókna celulozowego, zarówno jako przędzy sztucznego jedwabiu jakoteż włókien ciętych, stale się rozszerza; w związku z tym wzrasta światowa produkcja i należy wnioskować, że będzie dalej się rozwijać w tempie niezmińszonym.

Należy sobie uprzytomnić, że dopiero w r. 1884 hr. Chardonnet otrzymał po raz pierwszy nić sztucznego jedwabiu kolodionowego, że w r. 1891 Cross i Bevan opatentowali wytwarzanie włókien sposobem wiskozowym, zaś w r. 1936 ogólna produkcja sztucznych włókien wyniosła prawie 600 000 ton. Szczególniej silny wzrost produkcji sztucznych włókien celulozowych datuje się po wojnie, zwłaszcza od r. 1926/27 i wzrasta stale mimo kilkuletniego okresu kryzysowego.

Jeśli rozpatrywać oddzielnie produkcję sztucznego jedwabiu i sztucznych włókien ciętych, to spostrzega się dla sztucznego jedwabiu systematyczny, równy, stały wzrost, natomiast sztuczne włókna cięte wykazują wzrost raptowny.

Produkcja światowa jedwabiu sztucznego za ostatnie kilka lat kształtowała się jak następuje:

Tabela 1.
Produkcja sztucznego jedwabiu
w tonach.

| Rok | światowa | europejska | polska |
|------|----------|------------|--------|
| 1920 | 25 000 | — | 12 |
| 1929 | 190 100 | — | 2 700 |
| 1930 | 192 850 | — | 2 800 |
| 1931 | 224 600 | 125 300 | 3 320 |
| 1932 | 240 200 | 133 000 | 3 300 |
| 1933 | 302 500 | 164 750 | 3 700 |
| 1934 | 358 800 | 193 450 | 4 390 |
| 1935 | 420 000 | 200 000 | 5 300 |
| 1936 | 462 000 | 202 600 | 5 500 |

Produkcja sztucznych włókien ciętych rozpoczęła się później niż sztucznego jedwabiu i można je uważać jako produkt powojenny.

Wprawdzie już przed przeszło 25 laty Pellerin uzyskał patent na wyrób sztucznych włókien sposobem wiskozowym, jednak próby i usiłowania zastąpienia włókien bawełnianego i wełnianego sztucznym były bez rezultatu z racji trudności technicznych i nie wyszły z laboratoriów.

Dopiero w czasie Wielkiej Wojny państwa centralne, na skutek odcięcia od źródeł surowca naturalnego, przystępują do realizacji pomysłu sztucznych włókien ciętych.

Produkowane wówczas w Niemczech sztuczne włókna zwane „Stapelfaser“ były tak mało doskonałe, że stanowiły prawdziwą namiastkę wojenną, która do tego stopnia zraziła publiczność, że przez długie lata nie można było przekonać konsumentów, ba, nawet przetwórców do nowego produktu.

Dopiero po wieloletnich kosztownych próbach poczynając od r. 1925 udało się koncernowi niemieckiemu I. G. Farben Industrie wyprodukować produkt wartościowy, nadający się do dalszej przeróbki. Produkt ten pod nazwą Vistra z trudnością i powoli zaczął się rozpowszechniać. Równocześnie i producenci włoscy lansowali produkt Sniafil ustępujący Vistrze, dopiero w kilka lat później Włosi wypuścili na rynek nowy produkt pełnowartościowy Sniafiocco.

Obecnie sztuczne włókna cięte znajdujące się w handlu znane są pod różnymi nazwami: Vistra, Fliro, Cuprama, Sniafiocco, Fibro, Tekstra i wiele innych.

Wprowadzenie do przemysłu włókienniczego nowego włókna — już pełnowartościowego — napotykało na duże trudności, jak już wzmiankowano wyżej głównie z tego powodu, że zarówno konsument, jak i przetwórcą, nauczony doświadczeniem z lat wojny, uważali je za namiastkę.

Jeśli jeszcze dziś, nawet u fachowców włókienników, można się spotkać z mniemaniem, jakoby włókna cięte były namiastką włókien naturalnych, to wytłumaczyć można to tylko tym, że sztuczne włókna cięte pod względem właściwości zostały dostosowane do istniejących już maszyn, używanych w przemyśle przędzalniczym bawełnianym lub wełnianym, ażeby bezpośrednio na posiadanych maszynach przędzalnie mogły produkować przędzę, bądź z włókien sztucznych, bądź naturalnych bez potrzeby jakichkolwiek przeróbek maszyn. Podkreślić należy raz jeszcze, że traktowanie sztucznych włókien ciętych jako namiastki jest fałszywe; sztuczne włókno cięte jest surowcem nowym, pełnowartościowym, o swoistych charakterystycznych cechach, podobnie zresztą jak sztuczny jedwab nie jest namiastką jedwabiu naturalnego.

Z tabeli 2 zauważyć można tempo rozwoju produkcji sztucznych włókien.

Pierwsze miejsce zajmują Włochy z produkcją 50 000 ton w r. 1936, następnie Niemcy, potem Japonia.

Jakie są zamierzenia i możliwości Japonii trudno przewidzieć, wiadomo tylko, że gdy przed kilkoma laty w produkcji sztucznych włókien Japonia zajmowała skromne miejsce gdzieś na końcu, obecnie szybko wysunęła się zajmując w r. 1936 w produkcji sztucznego jedwabiu drugie miejsce

Tabela 2.
Produkcja światowa włókna ciętego w tonach.

| Lata | 1929 | 1930 | 1931 | 1932 | 1933 | 1934 | 1935 | 1936 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|
| Włochy | 700 | 320 | 640 | 4 255 | 5 000 | 10 000 | 35 000 | 50 000 |
| Niemcy | 1 590 | 2 500 | 2 500 | 3 000 | 4 350 | 9 000 | 24 000 | 35 000 |
| Anglia | 1 180 | 320 | 550 | 1 000 | 1 250 | 1 550 | 3 400 | 13 000 |
| Francja | — | — | — | 810 | 1 000 | 2 000 | 3 600 | 4 500 |
| Japonia | — | — | — | 220 | — | 2 100 | 5 500 | 17 000 |
| U. S. A. | 230 | 160 | 410 | 500 | 980 | 1 000 | 1 900 | 4 500 |
| Polska | — | — | — | 52 | 200 | 327 | 300 | 543 |
| Kraje rozmaite | — | — | — | — | — | — | — | 1 000 |
| O g ó ł e m | 3 770 | 3 300 | 4 100 | 9 837 | 12 780 | 25 977 | 73 700 | 125 543 |

po za U. S. A. a w produkcji łącznej (sztuczny jedwab i włókna cięte) wyprzedziła nawet Stany Zjedn., zajmując pierwsze miejsce. Niewątpliwie na silny wzrost produkcji sztucznych włókien ciętych duży wpływ mają między-

narodowe stosunki gospodarcze. Ograniczenia w handlu międzynarodowym, trudności dewizowe itp. zmuszają państwa importujące włókna naturalne do ograniczeń wwozu, stwarzając tym samym sprzyjające warunki rozwoju produkcji zwłaszcza sztucznych włókien ciętych.

W Niemczech istnieje przymus stosowania sztucznych włókien ciętych w odpowiednim stosunku do włókien naturalnych.

Tabela 3.
Produkcja sztucznego jedwabiu i sztucznych włókien ciętych w 1936 r. w tonach.

| Kraj | Sztuczny jedwab | Sztuczne włókno cięte | Razem |
|-----------------------------|-----------------|-----------------------|---------|
| Europa: | | | |
| Włochy | 40 000 | 50 000 | 90 000 |
| Niemcy | 50 000 | 35 000 | 85 000 |
| W. Brytania | 52 000 | 13 000 | 65 000 |
| Francja | 22 000 | 4 500 | 26 500 |
| Holandia | 9 500 | — | 9 500 |
| Rosja | 6 200 | — | 6 200 |
| Polska | 5 500 | 550 | 6 050 |
| Belgia | 5 000 | — | 5 000 |
| Szwajcaria | 4 000 | — | 4 000 |
| Czechosłowacja | 3 400 | — | 3 400 |
| Hiszpania | 2 000 | — | 2 000 |
| Szwecja | 1 400 | — | 1 400 |
| Austria | 850 | — | 850 |
| Rumunia | 500 | — | 500 |
| Węgry | 100 | — | 100 |
| Grecja | 100 | — | 100 |
| Azja: | | | |
| Japonia | 120 000 | 17 000 | 137 000 |
| Ameryka: | | | |
| Stany Zjednoczone | 130 000 | 4 500 | 134 500 |
| Kanada | 6 000 | — | 6 000 |
| Brazylia | 2 000 | — | 2 000 |
| Argentyna | 1 500 | — | 1 500 |
| Kraje rozmaite | — | 1 000 | 1 000 |
| O g ó ł e m | 462 050 | 125 550 | 587 600 |

Wytwórczość krajowa.

Początek był niezwykle skromny; w końcu r. 1911 Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu rozpoczęła produkcję jedwabiu kolodionowego wytwarzając w r. 1912 ok. 56 000 kg, zaś w r. 1914 ok. 144 000 kg. Od końca r. 1914 do 1920 fabryka była nieczynna; wznowienie produkcji następuje w sierpniu 1920 r. wytwarzając do końca roku 12 000 kg. W końcu 1921 r. Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu niezależnie od systemu kolodionowego rozpoczęła produkcję systemem wiskozowym. Oba działy fabrykacyjne rozwijają się, przy czym wiskoza zaczyna stopniowo przeważać nad kolodionem, a od r. 1931 Tom. Fabr. Sztucz. Jedwabiu produkuje wyłącznie jedwab wiskozowy, likwidując w końcu 1930 r. sposób kolodionowy jako nierentowny.

Od r. 1925 czynna jest Myszkowska Fabryka Sztucz. Jedwabiu, zaś od r. 1930 Chodakowska Fabryka Sztucz. Jedw., obydwie pracują również systemem wiskozowym.

Wytwórczość sztucznego jedwabiu fabryk krajowych wynosiła w r. 1934 — 4 000 ton, w r. 1935 — 5 300 ton, w r. 1936 — 5 500 ton, w r. 1937 prawdopodobnie przekroczy znacznie 6 000 t. Polska ze swoją produkcją sztucznego jedwabiu w r. 1936 zajmowała 10 miejsce w produkcji wszechświatowej, 7-me zaś miejsce w produkcji europejskiej.

Rozwijając produkcję ilościowo fabryki krajowe pracują nieustannie nad rozwojem jakościowym i z dumą można stwierdzić, że pod względem jakościowym produkty krajowe nie ustępują zagranicznym, aczkolwiek pracują bez porównania w trudniejszych warunkach pod każdym względem. Wystarczy wymienić kilka czynników: wyższe uczelnie nie posiadają katedr odpowiednich technologii, ani pracowni; nie posiadamy instytutów czy innych placówek badawczych, któreby były pomocne dla przemysłu sztucznych włókien, nie posiadamy w kraju odpowiednich szkół zawodowych wyższych, średnich i niższych; nasz przemysł metalowy nie posiada doświadczenia w konstruowaniu i budowie maszyn i urządzeń potrzebnych dla przemysłu sztucznych włókien, na koniec same wytwórnie sztucznych włókien pracując każda indywidualnie, nie mają możliwości specjalizowania się. Szczególniej trudne położenie pod tym ostatnim względem jest największej fabryki jaką jest T. F. S. J., która zmuszona jest siłą rzeczy produkować wszystkie rodzaje i grubości, w koncernach zagranicznych rozłożone normalnie na kilka fabryk.

Np. w roku ubiegłym T. F. S. J. produkowała przeszło 50 rodzajów przędzy sztucznego jedwabiu (nie licząc przędzy manipulowanej) w grubościach od 30—450 drs. Wśród tych 50 gatunków były pozycje od kilku tysięcy kg wyprodukowanych w ciągu roku do pozycji powyżej miliona kg.

Zrozumiałą stała się rzecz, że w podobnych warunkach, gdzie wytwórnia musi stwarzać swoją placówkę badawczą, rozbudowywać biura konstrukcyjne, warsztaty mechaniczne, stale eksperymentować, na koniec bezustannie niemal zmieniać rodzaje produkowanych artykułów, dostosowując się do zmiennej i kapryśnej mody, że w tych warunkach koszt własny musi być nadmiernie wielki. Od kilku lat Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu produkuje włókna cięte.

Rozwój produkcji włókien ciętych charakteryzuje poniższe zestawienie:

| | |
|------|-----------|
| 1931 | 1 300 kg |
| 1932 | 52 000 „ |
| 1933 | 200 000 „ |
| 1934 | 327 000 „ |
| 1935 | 300 000 „ |
| 1936 | 543 000 „ |

Od roku 1932 konstatuje się zahamowanie wwozu włókien ciętych z zagranicy, przeważnie z Niemiec i zastępowanie produktem krajowym.

Postępując w myśl intencji Rządu Tom. Fabr. Sztucz. Jedw. rozbudowała swój warsztat wytwórczy włókien ciętych do produkcji 10 t dziennie (3—3,5 tysięcy ton rocznie), kosztem ponad 4 miliony złotych — mniej więcej od lipca 1937 r. montaż urządzeń będzie całkowicie ukończony i może być osiągnięta zamierzona produkcja. Z tych samych motywów również i Chodakowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu przystąpiła do budowy wytwórni włókien ciętych, spodziewając się zakończyć budowę i montaż z końcem bieżącego roku.

W Polsce istnieją wszelkie warunki do rozwoju wytwórczości sztucznych włókien, gdyż po pierwsze w Polsce są, względnie mogą być wytwarzane wszystkie surowce niezbędne dla tej produkcji, po drugie spożycie na mieszkańca jest minimalne i pod tym względem Polska zajmuje ostatnie miejsce między krajami Europy zachodniej i środkowej, po trzecie Polska posiada rozwinięty przemysł tekstylny przetwórczy, wreszcie Polska importuje b. poważne ilości włókien naturalnych (bawełny, wełny). Wwóz bawełny (wg Małego Rocznika Stat.) wynosi ok. 65 tysięcy ton; wełny surowej i pranej ok. 18 tysięcy ton, produkcja wełny surowej krajowej ok. 4,5 tysięcy ton.

Przyjmując w okrągłych cyfrach, że przerobiono bawełny 65 tysięcy ton, wełny ok. 20 tysięcy ton, to gdyby na wzór Niemiec 20% bawełny i 30% wełny zastąpić sztucznym włóknem ciętym, produkcja wyniosłaby ok. 19 000 ton rocznie, a łącznie ze sztucznym jedwabiem przekroczyłaby mogła 25 000 ton.

Inż. WŁADYSŁAW BRZYSKI

Zasady technicznej analizy celulozy handlowej

Celuloza jest produktem, który ze względu na coraz bardziej rozwijający się przemysł papierniczy, sztucznej przędzy i lakierniczy, znajduje wielkie zastosowanie. Nic też dziwnego, że analiza techniczna celulozy handlowej jest ciągle rozszerzana i ulepszana. Śledzenie jej rozwoju pozostawić musimy specjalistom poświęcającym swą pracę dla

zakładów przemysłowych, produkujących lub przetwarzających celulozę. Ogół chemików zainteresować mogą jedynie zasady, na których analiza celulozy została oparta i których wyjaśnienie będzie tematem niniejszego artykułu.

Za pomocą analizy określić możemy: mechaniczne, fizyczne i chemiczne własności celulozy,

przy czym ponieważ między tymi własnościami zachodzi zwykle pewna zależność — znając np. niektóre chemiczne własności celulozy możemy wnioskować o pewnych własnościach mechanicznych lub odwrotnie. Charakter celulozy ze względu na jej organiczne pochodzenie i sposób otrzymywania, który polega na wzbogacaniu naturalnego surowca nie pozwala jednak ściśle określić wartości produktu na podstawie jednej czy nawet kilku własności. Dopiero poznanie możliwie największej ilości własności da możliwość stwierdzenia czy dana celuloza będzie nadawać się do pewnej określonej przeróbki. Toteż chociaż np. dla przemysłu papierniczego mechaniczne własności celulozy odgrywają główną rolę, jednak dla bezpośredniego stwierdzenia czy dana celuloza nadaje się do przeróbki na papier, określić musimy i pewne jej własności fizyczne czy chemiczne. Nawal przykładów, które możnaby tu wymienić, stwarza trudność wyboru jednego, który by dostatecznie i wyczerpująco potwierdził powyższe wywody. Trudność wyboru jest tym większa, gdyż ze względu na charakter artykułu należy pominąć opis metod otrzymywania celulozy. Przytoczę przykład, który, mam nadzieję, bez rozszerzania ram artykułu, będzie z jednej strony zrozumiały, z drugiej zaś wystarczająco wytłumaczy uczynione zastrzeżenie. Zestawmy dwie własności celulozy: wytrzymałość na zerwanie i zawartość ligniny. Celuloza zawierająca dużo drzewnika będzie miała znaczną wytrzymałość mechaniczną, włókna bowiem będą twarde i mocne, pomimo tego jednak gatunek ten nie będzie się nadawał do przeróbki na papier. Z drugiej strony celuloza źle „ugotowana“, np. wskutek zastosowania zbyt wysokiej temperatury może mieć małą wytrzymałość mechaniczną przy zwykłej zawartości ligniny.

Przy omawianiu zasad analizy celulozy zastosuję podział na trzy grupy: własności mechanicznych, fizycznych i chemicznych.

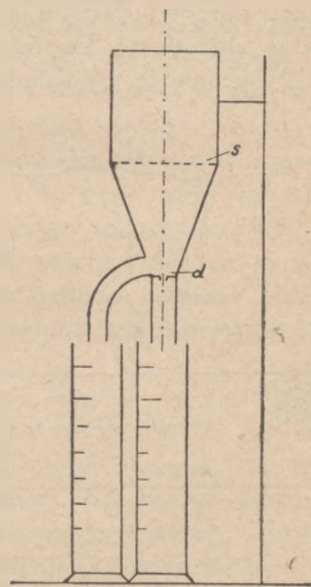
W grupie pierwszej określamy: wytrzymałość na rozciąganie, przebicie i zmęczenie. Własności te zmieniają się znacznie w zależności od sposobu przygotowania materiału do analizy tzn. od stopnia rozdrobnienia włókna, wagi jednostki powierzchni, wilgotności itp. To też sposób sporządzania tzw. placków, z których wycina się paski do badania wytrzymałości na rozciąganie, lub które poddaje się naciskowi mechanicznemu celem określenia wytrzymałości na przebicie, jest ściśle określony drogą standaryzacji.

Materiał poddawany analizie lub ściślej plack sporządzony musi być ponadto jednorodnie spłśniony, gdyż w przeciwnym razie w miejscach, gdzie włókien będzie mniej, powstaną tzw. słabizny, które mogą wynik analizy sfalszować. Firma

Luis Schopper, która od szeregu lat opracowuje aparaty do pomiarów mechanicznych własności celulozy i papieru, zaproponowała przed trzema laty nowy aparat, który uzupełniony kilkoma dawniej używanymi pozwala na przygotowanie jednorodnego placka.

Przepis zaleca kolejne użycie: separatora, młynka kulowego Pfeffera, aparatu do robienia placków i suszarki (nowy model) oraz hygrostatu. Średnią próbę celulozy, pobraną z arkuszy opuszczających maszynę papierniczą, poddaje się najpierw rozbiciu z wodą w separatorze. Jest to zamknięta skrzynka, w której obraca się wał z osadzonymi w linii spiralnej kółkami. Aby uniknąć erozji powierzchni części składowych separatora i młynka, a stąd zanieczyszczenia masy, jako materiału do konstrukcji tych aparatów użyto brązu.

Z kolei część masy o określonym stężeniu włókna miele się w młynku kulowym aż do otrzymania określonego stopnia zmielenia. Oznaczenia tej własności dokonujemy aparatem przedstawionym na rys. 1. Jest to cylindryczne naczynie ko-

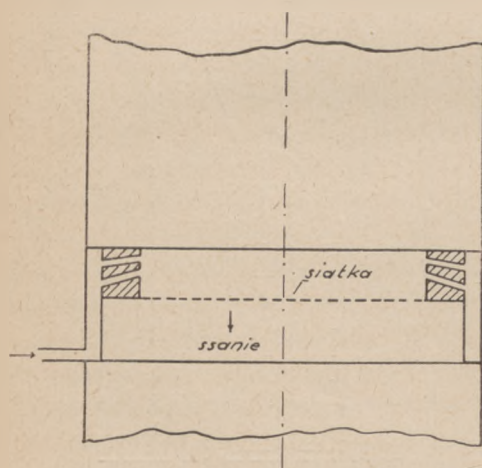


Rys. 1.

nusowo zwężone i zakończone dwoma odpływami. Na granicy części walcowej i stożkowej wmontowana jest siatka o określonej gęstości. Odpływ poprowadzony w przedłużeniu osi głównej aparatu, zaopatrzony jest w dyszę o wycechowanej średnicy. Jeżeli teraz na siatkę wlejemy zawieszone w wodzie włókna, to w wypadku gdy są one bardziej zmielone — mają, jak się to określa, wyższy stopień zmielenia, prędzej zatkają otworki siatki, w rezultacie czego do części stożkowej będzie naraz spływać tyle wody, że w większości zdoła ona wylać się przez dyszę w centrycznym odpływie, a tylko niewielka część odpłynie przelewem bocznym. Jeżeli określimy stężenie włókna

i ilość wody wylewanej na siatkę, będziemy mogli porównywać stopień rozdrobnienia masy. Dla ilustracji podam, że mianem masy o 90° zmielenia określa się taką, której 2 g zawieszone w 1 l wody przy wlewniu do aparatu tak zamulą otwory siatki, że przez dyszę wypłynie 90, zaś przelewem 10% czyli 100 cm^3 wody. Dodatkowe urządzenia, których dla przejrzystości rysunku nie zaznaczałem, zapewniają, że woda przy nalewaniu do aparatu uderza o siatkę naraz i zawsze w ten sam sposób bez względu na sposób wlewania.

Gdy więc okaże się, że masa wyjęta z młynka posiada umówiony stopień zmielenia, przystępuje się do wykonania placka. Przede wszystkim ze zmielonej masy trzeba pobrać tyle, aby sporządzony plack w stanie suchym był określonej grubości, ściślej mówiąc, aby jednostka jego powierzchni miała umówioną wagę, oczywiście ze znaczną tolerancją. Jak wyżej wspominałem, plack musi być jednorodnie spłśniony. Toteż nie możemy do bełtania masy stosować mieszania o jakimś stałym charakterze, powstałe bowiem wiry spowodują nierównomierne osadzenie się włókna na siatce zbierającej. Dopiero w ostatnim modelu (Rys. 2) sprawę tę pomyślnie rozwiązano



Rys. 2.

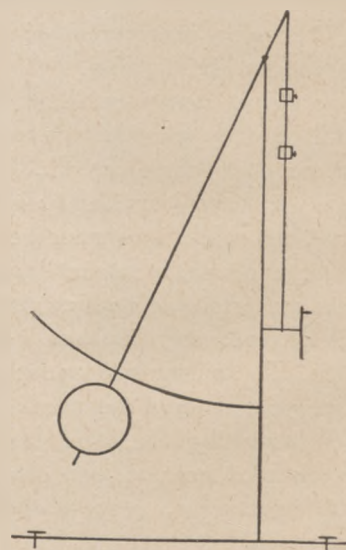
przez zastosowanie do mieszania prądu powietrza wdmuchiwanego od dołu, przez dwa szeregi kanalików, których osie tworzą pewien kąt między sobą i z poziomem. Po wlewniu więc do cylindra określonej ilości zmielonej masy miesza się przez pewien czas prądem powietrza, otrzymując idealnie nieuporządkowany układ, zawieszony w wodzie, włókna. Gdy następnie włączymy w przestrzeń dolną próżnię, na siatce osadzi się włókno jednorodnie spłśnione.

Dalsza czynność to suszenie. Z jednej strony względy praktyczne nakazują, aby czynność tę wykonać możliwie szybko, z drugiej — łatwość rozkładu termicznego włókna, a stąd jego osła-

bienie wyklucza stosowanie zbyt wysokiej temperatury. Ponadto w celu uniknięcia wypaczeń należy stosować nacisk mechaniczny, co w zwykłych warunkach suszenia utrudnia parowanie cieczy. Aby wszystkim wymienionym postulatam zadość uczynić, ostatni model aparatury Schoppera wprowadza suszenie pod próżnią przy jednoczesnym nacisku mechanicznym wywieranym przez cyrkulującą gorącą wodę za pośrednictwem gum. przepony. Przez kombinację kurków i transmisji, za pomocą jednego napędu, dwu turbopomp (jedna dla przewodów powietrznych, druga dla cyrkulacji wody gorącej) i jednego zbiornika z wrzącą wodą (ogrzewanie elektryczne) można obsłużyć aparat do robienia placków i suszarkę z dzielnością czterech placków na godzinę.

Ponieważ suszarka nie daje stałej wilgotności, a wytrzymałość włókna jest od tej własności nadzwyczaj zależna, przeto wysuszony plack należy doprowadzić do stałej wilgotności. Do tego służy hygrostat. Jest to szczelnie zamknięta szafka metalowa zaopatrzona w szereg perforowanych szufladek do umieszczania próbek celulozy. Na najniższej szufladzie umieszczone są dwie płaskie wanianki: jedna ze stopionym CaCl_2 druga ze zwilżonym filcem. Za pomocą przesłony możemy zmniejszać lub zwiększać powierzchnię parowania wody. Materiał po kilkugodzinnym przebywaniu w hygrostatie jest gotowy do poddania go próbom wytrzymałości. Wpierw jeszcze przez ważenie znając powierzchnię określamy wagę 1 m^2 otrzymanego arkusza. Wielkość tę zużywamy do obliczeń.

Pomiaru wytrzymałości na zerwanie dokonuje się aparatem, którego schemat przedstawia rys. 3,



Rys. 3.

opartym na zasadzie dźwigni. Wychylenie się ramienia obciążonego ciężarem Q jest miarą wytrzymałości. Wytrzymałość na zerwanie podajemy

w kilometrach paska szerokiego na 1 cm, który własnym ciężarem zerwie się. Tego rodzaju określenie pozwala wyeliminować wpływ grubości na wytrzymałość.

Pomiar wytrzymałości na przebicie arkusza sporządzonego z badanej celulozy polega na zmierzeniu wielkości jednostronnego nacisku na umocowany arkusz. Nacisk wywiera się na powierzchni $\varnothing 1''$ przez wtłaczanie oliwy pod przeponę gumową ściśle przylegającą do arkusika. Aby wyniki analizy były porównywalne mimo różnych grubości arkusików (wagi jednostki powierzchni), wytrzymałość na przebicie wylicza się w m^2 powierzchni danego papieru, którego ciężar przypadający na $1 cm^2$ spowodowałby przebicie arkusza.

Wytrzymałość na zmęczenie określa się aparatem podobnym, jaki stosują do oznaczenia tej własności u innych materiałów, jak wstęg metalowych, drutu itp. Miara wytrzymałości jest liczba ruchów aparatu, które spowodują zerwanie paska sporządzonego z badanej celulozy czy papieru.

Pomimo, że nowy model aparatu Schoppera pozwala na łatwe przygotowanie placka o znacznej jednorodności spłśnienia, wyniki poszczególnych pomiarów często znacznie się różnią. Aby uniknąć błędów wykonuje się 6—10 pomiarów, przy czym przed obliczeniem średniego wyniku odrzuca się zbyt odbiegające od pozostałych.

W grupie fizycznych własności celulozy znany mi jest jedynie pomiar jej białości, przy czym własność tę określa się bądź na masie (pulpie) bądź na gotowych już arkuszach. Bardziej prymitywne pomiary polegają na porównaniu białości badanej celulozy ze skalą, sporządzoną bądź to z arkuszy papieru o błyszczącej powierzchni, bądź z płytek tzw. mlecznego szkła, bądź wreszcie wirujących krążków, których powierzchnię stanowią masy o różnym procentowym składzie gipsu alabastrowego, MgO i Na_2CrO_4 .

Bardziej precyzyjne, choć też subiektywne są pomiary kolorymetryczne. Aparatem ustawionym na biel stuprocentową, za którą przyjmuje się powierzchnię pokrytą $BaSO_4$ określa się w próbce badanej celulozy zawartość składowych kolorów widma przez zastosowanie odpowiednich filtrów. Aby uniknąć wpływu załamania lub fałd i stąd powstałych cieni, które by podniosły znacznie wartość „czerni“, obserwowaną próbkę celulozy czy masy naświetla się promieniami odbitymi od kulowej powierzchni lustrzanej. Pomiary fotometrem są bardzo nużące i jak już raz zaznaczyłem uzależnione od badającego.

Z kolei omówię zasady określenia chemicznych własności handlowej celulozy. Zwykle wyniki analizy przelicza się na tzw. suchą masę. To też

przede wszystkim należy wykonać oznaczenie zawartości wilgoci.

Oznaczenie wilgoci w celulozie wykonuje się przez suszenie do stałej wagi (zwykle ok. 5 godz.) w temp. 105° i zważenie ubytku na wadze lub przez zmierzenie objętości oddestylowanej z toluenem lub ksylolem wody (met. Schläpfer'a). Z metod mniej dokładnych, lecz szczególnie nadających się do szybkiego oznaczenia zawartości wody w masach celulozowych w toku ich przeróbki, należy wymienić metodę wirówkową, polegającą na tym, że odważoną próbkę masy, w której pragniemy oznaczyć zawartość „suchej masy“, odwirowujemy, po rozbełtaniu z wodą, na wirówce, która daje masę o zawsze tej samej wilgotności. Jako drugą szybką metodę należy wymienić — polegającą na suszeniu w strumieniu ogrzanego powietrza np. w nasadce siatkowej nałożonej na wylot aparatu używanego do suszenia włosów.

Zawartość popiołu oznacza się jak zwykle przez spalenie w tyglu odważonej ilości badanej celulozy i wyprażenie.

Szczególnie przemysł materiałów wybuchowych i lakierów nitrocelulozowych interesuje zawartość żywic i tłuszczów, z których w procesie nitrowania powstają związki łatwo wybuchające. Oznaczenie tzw. ekstraktu dokonujemy w aparatach Soxhlet'a, przy czym wyniki uzależnione są od stosowanego rozpuszczalnika.

Zawartość gum drzewnych oznacza się przez zadanie próbki badanej celulozy alkoholowym ługiem i wytrącenie rozpuszczonych substancji kwasem solnym.

Oznaczenie ligniny w celulozie, jako zbyt skomplikowane i długotrwałe nie nadaje się do analizy technicznej; własność tę określamy na drodze pośredniej oznaczając sumarycznie ilość substancji dających się zniszczyć środkami utleniającymi i nazywamy ją stopniem twardości lub wykończenia celulozy.

Do metod szybkich, jednak subiektywnych należy zaliczyć kolorymetryczne, które wykorzystują własność ligniny tworzenia barwnych połączeń z podchlorynami czy zielenią malachitową. Próbkę badanej celulozy zanurzamy więc w roztworze podchlorynu lub zieleni i porównujemy powstałe zabarwienie ze skalą sporządzoną z celulozy o określonej na innej drodze zawartości ligniny czy jak się przyjęło mówić, o znanej twardości.

Za klasyczną metodą uważają metodę Siebera, która naśladuje techniczny proces bielenia i polega na oznaczeniu ilości czynnego chloru, którą zużywa próbka badanej celulozy. Jednak metoda ta, jako zbyt długa (oznaczenie trwa przeszło 2 godz.), została szczególnie z laboratoriów kontroli ruchu

wyparta przez metodę Biörkmann'a (oraz jej modyfikacje) polegającą na oznaczeniu ilości roztworu KMnO_4 , który zostaje zredukowany w kwaśnym ośrodku przez pewną ilość celulozy w określonym czasie i rozcieńczeniu.

Część celulozy handlowej przy traktowaniu stężonymi alkaliąmi przechodzi w roztwór; pozostałość określają mianem α — celulozy. Najlepsze gatunki celulozy zachowują, przy traktowaniu 18% ługiem sodowym, ponad 90% pierwotnej wagi. Zjawisko powyższe szczególnie interesuje przemysł sztucznego jedwabiu, ponieważ w pierwszej fazie przeróbki celulozy na sztuczną przędzę traktuje się ją stężonym ługiem sodowym, zużywając do dalszej przeróbki tylko część nierozpuszczalną.

α — celulozę oznaczają przez zważenie pozostałości nierozpuszczalnej w ługu o określonej koncentracji, w określonym czasie traktowania oraz stałej temperaturze.

W przesączu otrzymanym w powyższej reakcji oznaczają β — celulozę, jako osad dający się wydzielić przez ukwaszenie roztworu oraz hemicelulozę, jako tę ilość substancji o sumarycznym wzorze $(\text{C}_2\text{N}_{10}\text{O}_5)_x$, które redukują kwaśny roztwór dwuchromianu. Nadmiar używanego tu dwuchromianu oznacza się jodometrycznie lub oksydymetrycznie poprzez redukcję roztworem soli Mohra.

Zdolność redukowania alkalicznych roztworów soli miedziowych przez celulozę określają mianem liczby miedziowej. Próbkę celulozy traktuje się odpowiednio przygotowanym płynem Fehlinga, w temperaturze wrzenia przez określony przeciąg czasu. Wydzielony tlenek miedziawy odsąca się wraz z masą, traktuje kwaśnym roztworem siarczynu żelazowego. Powstały w reakcji: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{FeSO}_4 + 2\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ siarczan żelazawy oznacza się oksydymetrycznie. Wyniki oblicza się na ilość miedzi wydzielonej, stąd nazwa „liczba miedziowa”.

Roztwory celulozy w odczynniku Schweitzera i alkalicelulozy w CS_2 wykazują dość znaczną lepkość. Własność ta określona być musi w gatunkach przeznaczonych dla fabrykacji sztucznego jedwabiu.

Lepkość roztworów k... enianowych oznaczają przez zmierzenie szybkości, z jaką w odpo-

wiednio przygotowanych roztworach opada stalowa kulka $\phi^{1/8}$ ". Lepkość roztworów miedziowych oznaczają przez zmierzenie szybkości, z jaką przez kapilarę o określonym świetle, przepłynie pewna ilość w ściśle określony sposób przyrządzonego roztworu celulozy w amoniakalnym roztworze soli miedziowych. Aparaty — wiskozymetry nowsze pozwalają na mierzenie lepkości roztworów miedziowych w atmosferze azotu, okazało się bowiem, że tlen atmosferyczny zmienia ich własności. Ponadto bardziej precyzyjne pomiary polecają wykonywać w świetle czerwonych promieni.

Przy analizowaniu produktu, przeznaczonego dla fabryk nitrocelulozy i sztucznego jedwabiu, określa się zawartość pentozanów. Doniedawna destylat, otrzymany przy ogrzewaniu badanej celulozy z kwasem solnym, zadawano roztworem floroglucyny i cały osad przeliczano na florogluzyd furfurołu, skąd następnie znajdowano zawartość pentozanów w celulozie. Nowsze prace wykazały, że w destylacie obok furfurołu, który powinien być jedynym produktem hydrolizy pentoz, znajduje się oksy- i oksymetylofurfurol, które to związki mogą powstać przy destylacji z kwasem solnym z heksoz więc i z glukozy, najniższej komórki drobin celulozy. Okazało się przy tym, że florogluzyd tych trzech związków furanowych są prawie w jednakowym stopniu trudno rozpuszczalne w azeotropowej mieszaninie kwasu solnego. Aby uniknąć błędów analizy do strącania furfurołu polecają roztwory kwasu barbiturowego, bowiem z trzech mogących tu powstać produktów kondensacji jedynie kwas furfurolobarbiturowy jest trudno rozpuszczalny w roztworach chlorowodoru.

W zakończeniu należy dodać, że celuloza używana do oznaczeń takich jak α — celulozy, liczby miedziowej itp. powinna mieć odpowiedni stopień rozdrobnienia, bowiem od stopnia rozwińnięcia powierzchni zależy szybkość atakowania czynników chemicznych. Osiąga się to przez szarpanie drucianymi szczotkami i odsianie na sitach o określonej gęstości.

Literatura :

Schwalbe — Sieber: Chemische Technische Betriebskontrolle in der Papier und Zellstoff Industrie.

Inż. KAZIMIERZ BRUDZEWSKI

Analiza rozpuszczalników nitrocelulozy

(Odczyt wygłoszony na Zebraniu Związku Inżynierów Chemików Okręgu Radomsko-Kieleckiego w dniu 16 października 1937 r.).

Każdy, kto zetknął się bliżej z rozpuszczaniem nitrocelulozy i przyrządzaniem z niej lakierów, wie dobrze, że może spotkać się z licznymi niespodziankami w postaci zmętnienia roztworu przed

lub po dodaniu barwnika, powstawaniem żelu, zmianą barwy barwnika itp.

W większości wypadków niespodzianki takie narażają producenta lakierów na straty, zmuszając

go do zużycia przygotowanego roztworu do lakierów gorszego gatunku, lub wprost do wyrzucenia.

Aby zapobiec tego rodzaju niespodziankom, musimy starannie badać surowce, z których przyrządzamy lakier nitrocelulozowy.

W skład lakieru nitrocelulozowego wchodzi: 1. bawełna kolodionowa czyli nitroceluloza przemysłowa o zawartości azotu 11,8—12,2% i lepkości dostosowanej do rodzaju lakieru, 2. rozpuszczalniki, 3. rozcieńczacze, 4. plastyfikatory, 5. żywice i 6. barwniki.

Rozpuszczalnikami nazywamy ciecze lotne, które rozpuszczają nitrocelulozę, rozcieńczaczami zaś nazywamy takie ciecze lotne, które nie rozpuszczają nitrocelulozy, ale dodane w pewnej ilości do roztworu nitrocelulozy, nie strącają jej z tego roztworu. Rozcieńczacze są tańsze od rozpuszczalników i dodaje się je do lakieru w celu obniżenia ceny.

Zarówno rozpuszczalniki jak rozcieńczacze ulatniają się z lakieru po lakierowaniu i służą wyłącznie do wytworzenia błony, składającej się z bawełny kolodionowej, uplastycznacza, żywicy i barwnika.

Pomiędzy rozpuszczalnikami i rozcieńczaczami trudno jest przeprowadzić ścisłą granicę, gdyż rozpuszczanie się koloidów rozpuszczalnych tzw. lyofilów nie jest tak prostym zjawiskiem jak rozpuszczanie się krystaloidów, a poza tym rozpuszczalność substancji organicznych jest bardzo różna i nie ma takiego rozpuszczalnika, który nadawałby się do wszystkich celów. Istnieje zasadnicza różnica pomiędzy rozpuszczalnością krystaloidów i lyofilów. Krystaloidy rozpuszczają się w ściśle określonych ilościach i rozpuszczenie ponad stan nasycenia jest niemożliwe, a lyofile rozpuszczają się w dowolnych stosunkach. Początkowo ciało rozpuszczane wchłania w siebie rozpuszczalnik, następnie przechodzi w stan półpłynny i na koniec płynny. Praktyczną granicą koncentracji roztworów lyofilów jest lepkość, przy której przeróbka substancji, jako cieczy staje się niemożliwą.

Według Otto Jordana zarówno rozpuszczalniki jak i ciała rozpuszczane dzieli się na „biegunowe” i „bezbiegunowe”.

Ciałami biegunowymi nazywamy takie, w których istnieją pewne atomy lub grupy atomów, posiadające ładunki elektryczne. Ciałami bezbiegunowymi nazywamy ciała nie posiadające takich ładunków. Krańcowym przedstawicielem pierwszych jest woda, a należą tu wogóle związki zawierające tlen, a zwłaszcza grupę OH. Do ciał bezbiegunowych należą węglowodory i niektóre żywice.

Teoria Langmuira-Hildebranda podaje jako przyczynę rozpuszczalności pewne specyficzne

przyciąganie pomiędzy grupami atomów rozpuszczalnika i ciała rozpuszczanego.

Z doświadczenia natomiast wiemy, że ciała biegunowe rozpuszczają się lepiej w rozpuszczalnikach biegunowych, a ciała bezbiegunowe w rozpuszczalnikach bezbiegunowych.

W rozpuszczalnikach bezbiegunowych nie występują wcale różnice napięć, ponieważ atomy w nich są związane głównymi wartościami tak, że w żadnym miejscu molekuly nie ma większych ilości wolnej energii. To powoduje, że molekuly tych rozpuszczalników mogą na siebie oddziaływać tylko w minimalnym stopniu, a zatem mogą łatwo odrywać się od powierzchni płynu i przechodzić w stan gazowy. Z praktyki wiemy, że prężność par rozpuszczalników bezbiegunowych w porównaniu z biegunowymi jest znacznie większa i wobec tego odparowują one znacznie szybciej. Także ciepło parowania jest od tego zależne.

Inaczej rzecz się przedstawia w rozpuszczalnikach biegunowych. Tu wiązanie atomów pomiędzy sobą nie prowadzi do stanu wzajemnego wysycenia i pewna grupa atomów stanowiąca część molekuly ma ładunek elektryczny. Molekulę dzielimy zatem na dwie części — część aktywną i nieaktywną. Np. molekula alkoholu etylowego będzie wyglądała:



gdzie plus oznacza część aktywną, a minus nieaktywną. Molekuly takich biegunowych substancji mogą łatwo na siebie oddziaływać i to powoduje większą zwartość molekul.

Wszystkie te siły działające pomiędzy biegunowymi molekulami K. H. Mayer i H. Mark nazwali kohezją molarą. Daje się ona wyliczyć z ciepła parowania i jest ważną charakterystyką przy rozważaniu stosunków wzajemnych pomiędzy rozpuszczalnikiem, a ciałem rozpuszczanym. Niżej podana tabela przedstawia wielkość kohezji molarnej dla różnych grup atomów:

| Grupa | Kohezja molarna cal/mol | Grupa | Kohezja molarna cal/mol |
|----------|-------------------------|--------------|-------------------------|
| $-CH_3$ | 1 780 | $-CHO$ | 4 700 |
| $=CH_2$ | | $-COOH$ | 8 970 |
| $-CH_2-$ | 990 | $-COOCH_3$ | 5 600 |
| $=CH-$ | | $-COOC_2H_5$ | 6 230 |
| $-CH-$ | 380 | $-Cl$ | 3 530 |
| $-O-$ | 1 630 | niepewna | 7 200 |
| $-OH$ | 7 250 | $-NO_2$ | |
| $=CO$ | 4 270 | | |

W tabeli tej zwraca uwagę wysoka wartość kohezji molarnej dla grupy $-OH$ i $COOH$. Jak

widzimy najbardziej biegunowy charakter nadaje rozpuszczalnikom grupa wodorotlenowa.

Kohezja molarna powoduje u biegunowych rozpuszczalników pewną asocjację, od której następuje spadek siły aktywnych grup atomów. Asocjacja występuje najsilniej u wody oraz u niskomolekularnych alkoholi i kwasów karbonowych. W tym widzimy powód niskiej prężności par i znikomej lotności tych rozpuszczalników w porównaniu z rozpuszczalnikami bezbiegunowymi.

Według Higjfielda nitroceluloza posiada grupy atomów o dużej aktywności (OH —) obok mniej aktywnych — NO_2 i bezbiegunowych części węglowodorowych. Przeto rozpuszczalność nitrocelulozy musi być największa w takich rozpuszczalnikach lub mieszaninach rozpuszczalników, w których jednakowo mocne są grupy biegunowe i bezbiegunowe. Ze wzrastającą zawartością azotu, zmniejsza się ilość grup wodorotlenowych, a zatem charakter biegunowy nitrocelulozy osłabia się i taka nitroceluloza będzie gorzej rozpuszczalna w rozpuszczalnikach o silnym charakterze biegunowym i odwrotnie lepiej rozpuszczalna w rozpuszczalnikach mniej biegunowych. To przypuszczenie potwierdza się na bawełnach kolodionowych, których najniższe gatunki są rozpuszczalne w alkoholu, natomiast wyższe gatunki mało rozpuszczają się w alkoholu, za to rozpuszczają się dobrze w mieszaninach estrów, zawierających duże ilości toluenu lub benzyny. Są one dobrze rozpuszczalne w słabo biegunowych ketonach.

Z tego wynika, że chcąc dobrać odpowiedni rozpuszczalnik lub mieszaninę rozpuszczalników dla nitrocelulozy i żywic jednocześnie musimy zwrócić uwagę na budowę chemiczną tych rozpuszczalników i ciał rozpuszczanych oraz wyposażyć ich charakter biegunowy.

Rozcieńczacze w pewnych wypadkach mogą stać się rozpuszczalnikami np. alkohol i eter w mieszaninie są doskonałym rozpuszczalnikiem, podczas gdy pojedynczo alkohol rozpuszcza niżej nitrowane gatunki bawełny kolodionowej.

Z tych powodów i z powodu zbliżonych własności fizyko-chemicznych rozpuszczalniki i rozcieńczacze traktujemy jako jedną grupę lotnych składników lakieru.

Dobry rozpuszczalnik nitrocelulozy musi odpowiadać następującym warunkom:

1. Taniść.
2. Zdolność rozpuszczania obok NC — żywic, zmiekczaczy i rozcieńczaczy.
3. Zdolność rozpuszczania się w pozostałych rozpuszczalnikach lakieru.
4. Nie powinien być hygroskopijny.
5. Nie powinien mieć zbyt wysokiej prężności pary (temperatura wrzenia od 120 — 160°C).

6. Po odparowaniu nie powinien zostawiać zapachu.

7. Nie powinien posiadać własności toksycznych.

8. Powinien mieć minimalną liczbę kwasową.

9. Nie powinien zmieniać się podczas przechowywania.

10. Nie powinien działać rozkładająco na pozostałe składniki lakieru.

11. Powinien wytrzymywać możliwie największe rozcieńczenie.

Najbardziej rozpowszechnionymi rozpuszczalnikami używanymi w przemyśle lakierniczym są octany etylu, butylu i amylu. Do najczęściej używanych rozcieńczaczy należą: alkohole metylowy, etylowy, n-butylowy i izobutylowy, poza tym toluen i benzyna.

Poniżej opiszę metody analityczne, które należy zastosować do wszystkich rozpuszczalników i rozcieńczaczy, a zastosowanie których do badania surowców napewno uchroni przemysł lakierniczy przed niepotrzebnymi stratami.

Pobranie próby.

Rozpuszczalniki mogą być dostarczane w cysternach kolejowych, w beczkach lub bidonach. Próba pobrana z cysterny kolejowej lub dużego zbiornika, w którym przechowuje się rozpuszczalnik, powinna wynosić co najmniej dwa litry. Próbkę tę pobiera się z powierzchni, środka i dna zbiornika, przy czym do pobrania stosuje się naczynie szklane lub metalowe, przymocowane do kija i posiadające urządzenie, które pozwala otworzyć pokrywkę lub korek przy dowolnym zanurzeniu naczynia w cieczy.

Z beczek lub bidonów należy pobierać próbę z warstwy środkowej, przy czym należy pobrać próbę co najmniej z 5-ciu % ilości tych naczyń. Ogólna próba nie powinna być mniejsza od jednego litra, a z każdego naczynia należy pobrać co najmniej $\frac{1}{4}$ litra.

Należy ściśle przestrzegać powyższych wskazań, gdyż sposób pobrania próby często decyduje o wynikach analizy. Niektóre rozpuszczalniki i rozcieńczacze układają się w zbiornikach warstwami, różniącymi się od siebie, a zanieczyszczenia w zależności od ich ciężaru właściwego znajdują się często na dnie lub powierzchni cieczy.

Metody analizy.

1. Ciężar właściwy. Oznaczenie c. wł. rozpuszczalników i rozcieńczaczy nie przedstawia specjalnej trudności. Możemy go oznaczyć przy pomocy piknometru, wagi Mohra lub areometru. C. wł. wystarczy oznaczyć z dokładnością do trzeciego znaku dziesiętnego, w temperaturze 20°C .

Oznaczenie c. wł. daje nam ogólne pojęcie o czystości dostarczonego surowca.

2. Stopień zabarwienia. Zabarwienie rozpuszczalnika ma duże znaczenie, ponieważ najczęściej barwniki nadające zabarwienie rozpuszczalnikowi są nietolne i po odparowaniu lotnych składników lakieru pozostają w błonie lakierowej.

Oznaczenie stopnia zabarwienia można wykonać przez porównanie badanego rozpuszczalnika z wzorcowym lub z roztworem $K_2Cr_2O_7$, o stężeniu 3 mg w litrze wody. Nalewamy po 100 cm³ badanego i wzorcowego płynu do rur o średnicy ok. 2 cm³. Ścianki rur muszą być zaklejone nieprzeźroczystym papierem, by boczne światło nie przeszkadzało. Porównania dokonujemy nad białym ekranem. Rozpuszczalnik ma prawo do nazwy „bezbarny”, jeśli kolor jego określony w ten sposób jest jaśniejszy od wyżej podanego roztworu $K_2Cr_2O_7$. Dokładniej kolor możemy określać w kolorymetrach lub fotometrach, jednak wykonanie oznaczenia w sposób przytoczony wystarczy w zupełności dla celów produkcji.

3. Destylacja. Destylacja rozpuszczalników może być wykonywana według ogólnych zasad stosowanych do rozpuszczalników pochodzących z destylatów węgla kamiennego lub ropy naftowej. Przyjęto stosować kolby z okrągłym dnem o średnicy 6—7 cm średnicy kołnierza ok. 1,5 cm i z bocznym tubusem odległym od kolby 8—9 cm.

Przy destylacji oznacza się temperatury, przy których przedestylowują pewne objętości cieczy, a nie objętości cieczy, które przedestylowują w pewnych temperaturach, jak to czyni się przy destylacji węglowodorów. Zatem oznacza się temperaturę wrzenia początkową i końcową oraz temperatury, przy których przechodzi 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 i 95 cm³ destylatu. Objętości należy odczytywać z dokładnością do 0,5 cm³.

4. Ciała trudno lotne. Do dwóch starowanych parowniczek porcelanowych nalewamy pipetką po 5 cm³ rozpuszczalnika badanego i wzorcowego i pozostawiamy w temperaturze pokojowej na 24 godziny. Po upływie tego czasu ważymy parowniczkę, jeżeli % przyrostu na wadze jest jednaki, to rozpuszczalnik jest dobry.

5. Ciała nietolne. Oznaczenie tych ciał jest bardzo ważne ze względu na to, że zostają one w błonie lakierowej i bardzo często wywołują żółknięcie tej błony. Rozpuszczalniki zawierające najmniej ciał nietolnych są uważane za najlepsze. Do starowanej parowniczkę porcelanowej wlewa się 100 cm³ rozpuszczalnika i odparowuje na łaźni wodnej do sucha, po czym suszy w temperaturze 100—110° C do wagi stałej. Przyrost wagi parowniczkę daje ilość ciał nietolnych w gramach na 100 cm³. Znając c. wł. możemy ciała nietolne

wyrazić w %-tach. Normalnie rozpuszczalniki używane w przemyśle nitrocelulozowym nie powinny zawierać więcej niż 0,01% ciał nietolnych.

6. Zapach szczątkowy. Nitroceluloza ma swój charakterystyczny, nie wywołujący przykrego wrażenia zapach. Niektóre rozpuszczalniki, których ślady przez dłuższy czas pozostają w błonie lakierowej lub masie plastycznej, nadają im przykry, odrażający zapach, co obniża wartość tych produktów.

Oznaczenie zapachu szczątkowego wykonujemy przez zanurzenie pasków bibuły filtracyjnej jednakowej grubości i jednakowych wymiarów do naczyń z rozpuszczalnikiem badanym i rozpuszczalnikiem uznanym za wzorcowy. Następnie suszymy te paski w temperaturze pokojowej i porównujemy zapach w pewnych odstępach czasu.

7. Zawartość wody. Pewne rozpuszczalniki mogą absorbować czasem nawet znaczne ilości wody bez zmętnienia i bez widocznej zmiany swych zasadniczych własności, a obecność wody w lakierze lub masie plastycznej może narazić producenta na stratę całej partii wyprodukowanego towaru.

Do oznaczenia zawartości wody pobiera się próbkę 5 cm³ rozpuszczalnika do cylindra Henera na 100 cm³, następnie dodaje się porcjami po 5 cm³ gazoliny 60 Bé i wstrząsa po każdym dodaniu. Próbkę należy wykonywać w temperaturze 20° C. W razie pojawienia się mętu nie znikającego stwierdza się obecność wody. Przez porównanie z wzorcem można w przybliżeniu określić ilościowo zawartość wody.

8. Kwasowość lub alkaliczność. Rozpuszczalniki zawierające związki kwaśne lub alkaliczne mogą nagryzać powierzchnię powlekaną oraz działać destrukcyjnie na błonę lakierową. Do oznaczenia kwasowości rozpuszczalnika odmierza się 50 cm³ tegoż do erlenmeyerki i miareczkuje 1/10 N roztworem wodorotlenku potasu w 99%-wym alkoholu metylowym. Jako indykatora używa się fenoltaleiny. Ciężar próbki oznacza się z jej ciężaru właściwego.

Kwasowość ogólnie wyraża się w miligramach KOH 1 gr próbki. Nazywamy to liczbą kwasową rozpuszczalnika.

Alkaliczność oznacza się w ten sam sposób. Do miareczkowania używa się 1/10 N roztworu H_2SO_4 . Jako wskaźnika można tu użyć heliantyny. Alkaliczność wyraża się w miligramach KOH na 1 g próbki.

Przy analizie odbiorczej acetonu, który w zasadzie jest zawsze nieco alkaliczny, poleca się następującą metodę, która od razu pozwala określić przydatność acetonu:

Do 5 cm³ acetonu dodaje się 0,3 cm³ 1/100 N roztworu H₂SO₄ i 0,5 cm³ 0,3%-go roztworu wodnego para-nitrofenolu. W tych warunkach reakcja dla para-nitrofenolu nie powinna być alkaliczna.

9. Liczba estrowa. To oznaczenie jest bardzo ważne, ponieważ estry są podstawowymi rozpuszczalnikami w produkcji lakierów nitrocelulozowych, a liczba estrowa wskazuje zawartość czystego estru w produkcie technicznym.

W ampulce starowanej odważa się 1 do 2 g rozpuszczalnika; ampulkę wkłada się do erlenmeyerki na 250 cm³, zawierającej mniej więcej podwójną ilość teoretyczną 1/2 N roztworu alkoholowego KOH, potrzebnego do całkowitego zmydlenia estru. Następnie rozbija się ampulkę szklanym pręcikiem i dodaje niewielką ilość alkoholu o uprzednio stwierdzonej neutralności. Zaopatrzuje się erlenmeyerkę w chłodnicę zwrotną i ogrzewa na łaźni wodnej przez ok. 4 godziny w zależności od rodzaju badanego estru.

Podczas ogrzewania należy często i energicznie mieszać. Po ogrzewaniu przemywa się chłodnicę zwrotną wodą destylowaną, dodaje trzy krople fenoltaleiny i miareczkuje 1/2 N kwasem solnym. Jednocześnie z badaną próbą należy wykonać próbę ślepą. Z różnicy wylicza się zawartość estru w badanym rozpuszczalniku z dokładnością do pierwszego znaku dziesiętnego. Jeżeli znana jest budowa estru to rezultaty obliczamy w %-ch tego estru. W przeciwnym razie rezultaty wyrażamy w miligramach KOH potrzebnych do zmydlenia 1 g próbki.

10. Zawartość siarki. Obecność siarki w rozpuszczalniku pod postacią siarkowodoru lub bezwodnika siarkawego wywiera ujemny wpływ na produkcję lakierów nitrocelulozowych powodując zmianę barwy lakieru, czernienie itp. Wobec tego nawet podejrzenie, że rozpuszczalnik mógł mieć styczność z siarką zmusza nas do wykonania następującego oznaczenia:

50 cm³ rozpuszczalnika miesza się z 50 cm³ wody destylowanej i destyluje. Na drodze par wody i rozpuszczalnika umieszcza się papierek nasasycony octanem ołowiu i papierek jodoskrobiowy. Gdy papierek z octanem ołowiu poczernieje, stwierdza się obecność siarkowodoru. Gdy papierek jodoskrobiowy zabarwi się na kolor intensywnie niebieski, stwierdza się obecność SO₂ w rozpuszczalniku. Gdy oba gazy znajdują się w badanym produkcie, to obydwa papierki zmieniają swą barwę.

11. Nagryzanie. Destylaty węgla kamiennego lub ropy naftowej należy badać na nagryzanie powierzchni metali. W tym celu do parowniczkowej porcelanowej o średnicy 10 cm wkłada się wypolerowaną płytkę miedzi o wymiarach 2,5 x 2,5 cm i zalewa 100 cm³ badanej cieczy. Parowniczkę nakrywa się szkiełkiem zegarkowym i ogrzewa na łaźni wodnej w ciągu 1/2 godziny. Następnie zlewa się płyn i bada płytkę na poczernienie. Nieznaczne zmętnienie powierzchni nie ma znaczenia, jednak przy widocznym poczernieniu należy partię dostarczonego rozpuszczalnika lub rozcieńczacza odrzucić.

12. Zdolność rozpuszczania. Celem przekonania się o zdolności rozpuszczalnika do rozpuszczania rozcieńczacza należy wykonać następującą próbę przy zastosowaniu bawełny kolodionowej wzorcowej, używanej przez daną fabrykę:

2 g bawełny kolodionowej rozpuszcza się w 20 cm³ badanego i wzorcowego rozpuszczalnika (oczywiście musi to być ten sam rodzaj rozpuszczalnika, a więc badany i wzorcowy octan butylu, octan amylu lub octan etylu itd.) i miareczkuje z biurety toluenem do chwili powstania nierozpuszczającego się żelu. Jeżeli do próbki rozpuszczonej w badanym rozpuszczalniku dodamy tyle samo lub więcej toluenu niż do próbki rozpuszczonej w rozpuszczalniku wzorcowym, to rozpuszczalnik jest dobry.

13. Zdolność rozcieńczania. Celem przekonania się czy dostarczony rozcieńczacz jest praktycznie dobry należy wykonać następującą próbę:

2 g bawełny kolodionowej rozpuszczamy w 20 cm³ octanu butylu i miareczkujemy badanym i wzorcowym rozcieńczaczem do chwili powstania nierozpuszczającego się żelu. Jeśli ilość cm³ badanego rozcieńczacza będzie taka sama lub większa od ilości rozcieńczacza wzorcowego, to rozcieńczacz jest dobry.

W obydwu ostatnio przytoczonych próbach koniec reakcji jest nieco trudny do uchwycenia i wymaga wprawy, gdyż dla różnych rozcieńczaczy i rozpuszczalników proces strącenia się nitrocelulozy objawia się w różny sposób.

Wykonanie wszystkich wyżej podanych oznaczeń w laboratorium każdej fabryki lakierów uchroni na pewno producenta od wielu strat spowodowanych używaniem rozpuszczalników o odpowiedniej jakości i zabezpieczy fabryki bawełny kolodionowej od wysłuchiwania niesłusznych pretensji, skierowanych pod adresem ich fabrykatów.

Inż. STANISŁAW SZYMANKIEWICZ

Udział chemików w przemyśle papierniczym

(Odczyt wygłoszony dnia 4 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Przemysł papierniczy w Polsce jest obsługiwany przez 29 fabryk papieru, posiadających 59 maszyn papierniczych.

W roku 1935 (dane statystyczne bowiem zostały ogłoszone na ten rok) czynnych było 49 maszyn w 22 fabrykach, a zatem 7 fabryk było unieruchomionych, co stanowi ok. 20% (czynnych maszyn).

Zatrudnionych w roku 1935 w przemyśle papierniczym było 8866 robotników, przy przeciętnej ilości godzin miesięcznie przepracowanych 22 149, co znów stanowi zaledwie 84% pełnego zatrudnienia maszyn.

Zestawienie danych produkcji papieru (wykazuje 150 tys. ton) z zatrudnieniem w fabrykach papieru daje możliwość wysunięcia wniosku, iż zdolność produkcyjna naszych papierni wynosi ok. 234 tys. ton, a więc nie tylko całkowite zapotrzebowanie papieru na rynek wewnętrzny może być z powodzeniem pokryte, lecz również pozostanie nadwyżka na eksport.

Z danych bowiem statystycznych wynika, iż w roku 1935 wyprodukowano 150 314 t
eksportowano 6 669 „
produkcja na rynek wewn. wynosi zatem 143 645 t
import wynosił 41 000 „
zapotrzebowanie ogólne 184 695 t
czyli, że ok. 60 000 t może być wyprodukowanych na eksport, co dałoby zatrudnienie dla 4 000 robotników i wywołałoby potrzebę wybitnego wzmoczenia produkcji celulozy i masy drzewnej, która jak już uprzednio wskazałem pokrywa zaledwie ok. 60% zapotrzebowania przez papiernie.

Nadmienić należy, iż konsumpcja papieru w Polsce jest w porównaniu z innymi państwami mała, lecz w ostatnich latach stopniowo podnosi się i wynosiła:

| R o k | 1929 | 1930 | 1931 | 1932 | 1933 | 1934 | 1935 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| kg na głowę ludności | 4,83 | 4,63 | 4,06 | 3,70 | 3,93 | 4,30 | 4,56 |

co wskazuje na znaczne polepszenie się koniunktury w przemyśle papierniczym.

Papiernie znajdujące się w Polsce, prawie wyłącznie zatrudniają inż. mechaników, względnie papierników specjalistów, natomiast chemicy jeśli są zatrudnieni, to wyłącznie w celu sprawdzania jakości materiałów używanych w produkcji danej fabryki, skutkiem czego rola chemika w przemyśle

papierniczym jest bardzo ograniczona. Wprawdzie Związek Papierni Polskich przedstawił projekt umowy Towarzystwa Studium Technologicznego przy Politechnice Warszawskiej w sprawie pomocy finansowej Związku Papierników na wykończenie części budowanego gmachu Studium, przeznaczonego na pomieszczenie laboratorium papierniczego, jednak zdaje się, iż dotychczas umowa ta nie została jeszcze sfinalizowana.

Z powyższego wynika, iż Papiernie Polskie ograniczają się do produkcji papieru metodami już dawno opracowanymi i jeśli zdarzy się potrzeba wyprodukowania papieru o specjalnych właściwościach, okazuje się, iż bardzo wiele papierni nie jest przystosowanych do takiej produkcji. Jako przykład może służyć fakt, iż pewna instytucja państwowa dała zapotrzebowanie na papier, którego łamliwość i wytrzymałość miała być bardzo wysoka, okazało się jednak, iż zaledwie 1, czy też 2 papiernie mogły podjąć zamówienia z tym jednak, iż wytrzymałość papieru została obniżona.

Przemysł surowców papierniczych (fabryki celulozy bielonej) również zatrudnia przeważnie mechaników, praca chemika ogranicza się do kontroli produktów dostarczanych, zaś w kierunku badawczym żadnych prac nie rozpoczyna się, skutkiem czego przemysł jedwabiu sztucznego do niedawna główne swoje zapotrzebowanie pokrywał importem celulozy przeważnie szwedzkiej.

W chwili obecnej z powodu wprowadzenia centrali dewiz, a więc czynnika zmierzającego do konieczności ograniczenia importu, jedna z fabryk celulozy, chcąc pokryć zapotrzebowanie fabryk sztucznego jedwabiu, poszła linią najmniejszego oporu, sprowadzając chemika specjalistę Niemca i płacąc mu wysokie honorarium.

Jakkolwiek siły obce są pożądane w przemyśle, to jednak jest niedopuszczalne z punktu widzenia Państwa, by siły takie były sprowadzane na stałe.

Nadmienić przy tym należy, iż praktycznie biorąc w ciągu 6, a najwyżej w ciągu 12 miesięcy instruktor sprowadzony dla każdej z dziedzin przemysłu chemicznego w zupełności może wyszkolić chemika teoretycznie przygotowanego przez nasze Politechniki.

Przytoczone dane wskazują, iż dla rozwoju gospodarczego Polski, a w szczególności dla przemysłu papierniczego mają istotne znaczenie:

1. stworzenie laboratorium papierniczego przy Politechnice Warszawskiej,

2. zatrudnienie chemików w przemyśle papierniczym i surowców papierniczych, których zadaniem byłoby polepszenie i doskonalenie jakości papieru,

3. wzmożenie eksportu papieru specjalnych gatunków, co jest w ścisłym związku z pełnym wykorzystaniem maszyn już zainstalowanych (w roku 1935 — 7 fabryk było nieczynnych),

4. by w razie konieczności zatrudnienia w przemyśle fachowców obcokrajowych władze państwowe zezwalały na zaangażowanie obcokra-

jowców w charakterze instruktorów, z tym jednak zastrzeżeniem, iż równocześnie będzie zaangażowany chemik lub technik polski, który by w ciągu okresu 6-cio miesięcznego, a najwyżej rocznego został odpowiednio wykwalifikowany,

5. by już zatrudnionym w przedsiębiorstwach prywatnych i publicznych fachowcom obcokrajowym władze państwowe ograniczyły czas pobytu w Polsce, zgodnie z ustawą o ochronie rynku pracy.

W I A D O M O Ś C I B I E Ż Ą C E

W Mandżuko założono fabrykę celulozy, która będzie mogła wyprodukować w pierwszym roku 15 000 ton celulozy ze słomy sojowej. *P. P.*

* * *

Na Węgrzech czynione są próby wyzyskania kukurydzy, koniecznie białej i słomy do wyrobu celulozy. *P. P.*

* * *

Łodygi chmielowe będą wyzyskane w Niemczech do wyrobu tektury. Do odpadków papieru i makułatury można dodać 50—75% łodyg chmielowych. *P. P.*

* * *

We Włoszech opracowano metodę otrzymywania włókna sztucznego z kory młodych 1—2 letnich drzewek morwowych pod nazwą „Gelsofil“. Wytrzymałość tego nowego sztucznego włókna przewyższa wytrzymałością włókno bawełniane, jest jednak niższa od wytrzymałości nici bawełnianych. *P. P.*

* * *

We Włoszech rozwija się w dalszym ciągu przemysł włókna kazeinowego. Projektowana jest budowa nowej fabryki w Cesano Maderno, z produkcją dzienną 25 ton. Według patentów włoskich projektowane są budowy fabryk lanitalu w Belgii, Anglii i Kanadzie. Największe możliwości rozwoju posiadać będzie przemysł lanitalu w Kanadzie, która obfituje w wielkie ilości surowca. *P. P.*

* * *

W Krefeld uruchomiono fabrykę sztucznego jedwabiu z kapitałem 7,4 miliona RM. Roczna produkcja wynosi 3 500 ton. *P. P.*

* * *

Wytwórczość sztucznego włókna w ciągu 9 miesięcy 1937 roku we Włoszech wyniosła 90 500 ton (68 900 ton w ciągu 9 mies. 1936 r.), w tym sztucznego jedwabiu: 35 100 (29 300), wełny celulozowej: 51 600 (37 300), lanitalu: 1 084 (154). *P. P.*

* * *

Firma Steinhagen i Saenger F-ka papieru i celulozy S. A. w Warszawie projektuje i przystępuje do budowy bardzo wielkiej fabryki papieru i celulozy w Żydaczowie nad rzeką Stryj tuż przy ujściu do Dniestru. Na razie gotowe opracowanie projektów i alternatyw. Projektowany przerób drzewa ok. 25 wagonów dziennie. *TK.*

* * *

W Hnidyeczowie koło Kochawiny nad rzeką Stryjem w pobliżu linii kolejowej Stryj-Chodorów buduje się fabryka celulozy metodą rozkładu drzewa wodorotlenkiem sodowym. Obecnie skończono roboty betonowe i wszystkie budynki pod dachem. W zimie montaż wewnętrzny. Nazwa firmy brzmi: „Fabryka Celulozy i Papieru „Stryj“ Sp. z o. o. siedziba zarządu w Warszawie, adres telegraficzny „Sulfat“ Warszawa, wzgl. Hnidyeczów-Kochawina. *TK.*

* * *

W Niemczech są robione próby otrzymywania sztucznych „ciepłych“ włókien składających się w 80% z celulozy a w 20% z białka otrzymanego z ryb. *TK.*

Fabryka celulozy w Nedorowicach została właśnie puszczona w ruch. *TK.*

* * *

Wywóz wełny w Unii Południowo Afrykańskiej wzrósł w roku 1937 o 30% w porównaniu z rokiem 1936 i wynosi 12 milionów £. Wzrost ten spowodowały znaczne zamówienia Japonii i Niemiec. Handel z Niemcami Afryki Południowej stale wzrasta. W ciągu czterech lat podwoiła się wartość przywozu wyrobów niemieckich. *P. P.*

* * *

Światowa produkcja azbestu w 1936 roku wyniosła 500 000 t, wobec 370 000 t w 1935 roku i 290 000 t w 1934 roku. Największymi producentami azbestu jest Kanada (55% światowej produkcji), Z. S. R. R. (25%), Południowa Rodezja i Południowa Afryka. *P. P.*

* * *

W trzecim kwartale 1937 r. daje się w U. S. A. zauważyć nieznaczny spadek produkcji chemicznej, jest on spowodowany wzrostem cen produktów chemicznych. W ciągu 9 miesięcy 1937 r. w porównaniu z takimże okresem w 1936 r. wzrósł wywóz produktów chemicznych o 20% (z 114 mil. \$ na 146 mil. \$). Zmniejszył się wywóz nawozów sztucznych i siarki, wzrósł znacznie wywóz farb, środków lekarskich. W tym samym okresie roku b. wzrósł wywóz chemikaliów do U. S. A. o 52%. *P. P.*

* * *

Z Turcji wywieziono w 1936 roku olejku różanego 126 kg, podczas gdy w 1935 r. 324 kg, zaś 1934 r. 153 kg. Głównymi odbiorcami są Niemcy (48 kg), U. S. A. (41 kg), Francja (13 kg), Anglia (11 kg) i Japonia (9 kg). *P. P.*

W Chinach na terenach okupowanych przez wojska japońskie, przemysł japoński już przystępuje do budowy swoich fabryk. Przy zajmowaniu Szanghaju zniszczono całkowicie lub częściowo szereg fabryk chińskich, między innymi nową, uruchomioną przed 6-ma miesiącami fabrykę związków azotowych.

P. P.

Do 1916 roku Japonia pokrywała całkowite zapotrzebowanie gliceryny drogą importu. Jeszcze w 1932 roku import wynosił 3 000 ton a produkcja krajowa osiągnęła 3 400 ton. W latach następnych import malał szybko: 1 127 ton (w 1933 r.), 652 (1934), 159 (1935) i 51 (1936). Wzrastała zaś produkcja krajowa: 4 900 (1933), 6 500 (1934), 7 000 (1935), 8 400 (1936). Gliceryna otrzymywana jest prawie wyłącznie drogą zmydlenia tłuszczów. Produkcja dynamitu i innych materiałów wybuchowych zużywa 50% wytworzonej gliceryny, produkcja środków farmaceutycznych 25%.

P. P.

We Francji otwarto linię autobusową międzymiastową na gazie generatorowym drzewnym. Autobus posiada 45 miejsc, porusza się po szynach.

P. P.

W Niemczech zastosowano rury porcelanowe jako rury wodociągowe. Również ryny cynkowe mają być zastąpione rurami porcelanowymi.

P. P.

Kasztany mają być w Niemczech wyzyskane do wyrobu olei technicznych i spirytusu. Również projektowane jest wyzyskanie pestek winogronowych do otrzymywania oleju.

P. P.

W Anglii uruchomiono nową fabrykę karbidu. Projektowana jest budowa jeszcze jednej fabryki.

P. P.

Wydobycie węgla w Polsce w ciągu 10 miesięcy br. wynosiło 29,6 milionów ton, gdy w takim okresie 1936 r. wyniosło 23,7 milionów ton, a więc o 25% więcej. Wzrost zatrudnienia w przemyśle węglowym wynosił 2% (stan obecny 78 141). Zbyt w kraju w tym samym okresie wzrósł o 20% (17,8 mil. ton za 10 miesięcy). Dostawy węgla dla celów przemysłowych w październiku br. wzrosły o 2,5% (w porównaniu z wrześniem br.), głównie do przemysłów: żelazno-hutn., koksowniczego, cynkowo-olowianego, chemicznego i metalowo-przetwórczego, oraz w kopalnictwie

rud żelaznych i cynkowo-olowianych. Zmniejszenie odbioru węgla wykazały w październiku przemysły: budowlany (cementownie, przemysł ceramiczny i wapienniki), cukrowniczy, gazowniczy, naftowy oraz włókienniczy. Wywóz w ciągu 10 miesięcy 1937 roku wynosił 9,3 milionów ton, a więc i o 34% więcej niż w roku ubiegłym.

P. P.

Ujemne saldo naszego handlu zagranicznego za trzy kwartały br. wyniosło 62,2 milionów złotych. Saldo naszego bilansu handlowego z Europą jest dodatnie. Największe obroty mamy z Anglią. Ze względu na wzmożony przywóz surowców z krajów pozaeuropejskich saldo bilansu handlowego z Azją, Ameryką Południową, Ameryką Północną, Afryką i Oceanią jest ujemne i wynosi mniej więcej trzydzieści parę milionów zł na każdy z tych kontynentów.

P. P.

W październiku br. handel zagraniczny Polski wykazał saldo dodatnie 2,2 milionów złotych, gdy we wrześniu saldo ujemne wynosiło 22,6 milionów złotych. Zmniejszył się przywóz rud, wełny, tłuszczów, żelastwa i ryżu. Wzrósł wywóz jęczmienia, masła, szynek w puszkach, węgla, cynku i wyrobów żelaznych. Zmniejszył się wywóz drewna i tkanin bawełnianych.

P. P.

Wytwórczość hutnicza w Polsce w październiku (w porówn. z wrześniem) w dziale wielkich pieców o 4%, w stalowniach 11%, w walcowniach o 1%, w rudalnicach zmniejszyła się o 3%. W ciągu 10 mies. br. huty żelazne wytworzyły 582 700 ton surówki (o 22,6% więcej niż w takim samym okresie 1936 r.); 1 187 000 ton stali (o 25,5% więcej niż w 1936 r.); 879 000 ton wyrobów walcowniczych (o 27,8% więcej). W tym okresie wywóz wyrobów walcowniczych wynosił 174 000 ton (o 13,7% więcej niż w 1936 r.) wywóz zaś wyrobów dalszej obróbki (blachy, stале szlachetne itd.) 5 200 ton (o 60,3% więcej).

P. P.

Jak oblicza dr Bernadzikiewicz (Przegląd Gospod. 22) roczne zakupy państwa na rynku wynoszą 1,7 mil. złotych. Nie uwzględniono w tej liczbie zakupów czynionych przez samorządy. Olbrzymia ta suma wskazuje jak poważnym czynnikiem w polskim życiu gospodarczym są dostawy państwowe, które w ten sposób decydują nie tylko o rozwoju ale i o istnieniu wielu przedsiębiorstw.

P. P.

PRZEGŁĄD LITERATURY

O KINETYCE POLIMERYZACJI ŁAŃCUCHOWEJ (metoda i wyniki). Dr G. V. Schulz. Zrefer. z Chem. Ztg. nr 59 (1937), str. 611.

Badania chemiczne (Staudinger 1929—1932) i odpowiednie rozważania (Chalmers 1934) wykazały, że tworzenie wysokocząsteczkowych produktów polimeryzacji z niskomolarnych form, zachodzi drogą reakcji łańcuchowej. Celem analizy kinetyki polimeryzacji jest rozpatrzyć reakcje częściowe tej reakcji łańcuchowej (reakcję wstępną, wzrost cząsteczki, ustanie narastania łańcucha) jako oddzielne reakcje chemiczne, w ten sposób, aby w każdej z nich poznać

ciepła aktywacji, wpływ katalizatorów itd. Punktem wyjściowym jest tu pomiar 3 następujących wielkości: czasu przebiegu reakcji sumarycznej (zużycia substancji monomernej), średniego ciężaru molarnego i rozdziału ciężarów molarnych w produktach reakcyjnych. Pomiedzy tymi wielkościami dostępnymi drogą bezpośrednich pomiarów, a poszukiwanymi wartościami dadzą się ustalić oznaczone, ilościowe stosunki.

Na podstawie badań polimeryzacji styrolu w stanie rozcieńczonym i stężonym, w rozmaitych temperaturach i przy działaniu katalizatorów, da się usta-

lic następujący schemat dla przebiegu reakcji. Mamy 3 reakcje pośrednie:

1. Reakcja wstępna, która zachodzi w pierwszym rzędzie, ma ciepło aktywacji 23500 kal. i biegnie nadzwyczaj powoli. Określa ona dlatego szybkość reakcji sumarycznej.

2. Reakcja narastania, która polega na łączeniu się monomerów uaktywnionych. Biegnie ona przynajmniej 10^{10} razy szybciej od reakcji wstępnej.

3. Reakcja przerwania łańcucha polegająca prawdopodobnie na reagowaniu dwu rosnących cząsteczek, między sobą, przy czym atom wodoru przechodzi z jednej z nich do drugiej.

Ten mechanizm reakcji pozwala na zmniejszenie stopnia polimeryzacji przez polimeryzowanie w roztworach rozcieńczonych, jakoteż pozwala na ilościowe ustalenie związku między opóźnieniem reakcji i obniżeniem stopnia polimeryzacji przez zastosowanie katalizatora.

Prawdopodobnie mechanizm reakcji polimeryzacji styrolu jest ważny ogólnie dla wszystkich polimeryzacji z udziałem grupy winylowej (octanu winylu, estrów kwasu akrylowego, izobutyleny itd.). *Lig.*

KAUCZUK WULKANIZOWANY ODPORNY NA Kwas AZOTOWY. *L. Akobjanow. Żurn. Resin. Prom. z Chim. et Ind. 1937, vol. 38, str. 113.*

Poddaje się kauczuk wulkanizowany obciążony i nieobciążony działaniu kwasu azotowego o 41° Bé w ciągu 1 godziny w 70° C. Stwierdzono zawsze powstawanie żółtej warstewki na powierzchni produktu, która jest „nitrosytem C”, $C_{10}H_{15}O_7N_3$; równocześnie powierzchnie atakowane tracą swą elastyczność.

Uniknąć tego zjawiska można przez zastąpienie w kauczuku obciążonym kaolinem 5% kauczuku gutaperką lub parafiną. Wówczas pewne żółknienie powierzchniowe zachodzi również lecz elastyczność nie zmienia się. *Lig.*

SOCZEWKI OPTYCZNE Z ODLEWANYCH MAS PLASTYCZNYCH. *Revue d. Prod. Chim. 1937, nr 13, str. 401.*

W Anglii rozpoczęto fabrykację soczewek do instrumentów optycznych przez odlewanie ich z żywicy syntetycznych.

Soczewki wychodzą od razu gładkie, gotowe do wmontowania do aparatów. Optycznie pod pewnymi względami są one lepsze od soczewek szklanych.

Wyrabia się je między innymi z „perspexu” materiału plastycznego, produkowanego przez polimeryzację pochodnych kw. akrylowego.

W ten sposób instrumenty optyczne stają się lżejszymi i nie tłuką się. *Lig.*

NOWOCZESNE MATERIAŁY DO POWLEKANIA Z ŻYWIC SYNTETYCZNYCH. *R. G. Upson. National Paint Bulli, Chemical Abstr. 1937, nr 14, str. 5057.*

Przyjęto cztery ogólne typy alkidów do lakierów i pokostów: 1. alкиды fenolowe przerabiane, 2. alкиды nieprzerabiane czyli bezpośrednie, 3. alкиды przerabiane z żywicami naturalnymi, 4. alкиды przerabiane z fenolem rozcieńczające się olejami. Zalety jakie mają lakiery syntetyczne w stosunku do nitrocelulozowych są:

1. Zwiększona giętkość i trwałość, 2. zmniejszone niebezpieczeństwo zapalenia i wybuchu, 3. grubszy

film, 4. lepszy połysk, 5. lepsza przylegalność do metali bez użycia warstw pośrednich, 6. wytrzymałość filmu na ścieranie, 7. łatwe zastosowanie, 8. zawartość pigmentu b. mało wpływa na trwałość.

Wadami natomiast są: 1. niemożność rozcierania ze związkami celem uzyskania rozmaitych postaci, 2. trudność w otrzymaniu filmu lakieru o wyglądzie skórki pomarańczowej, przy zastosowaniu aparatu do natryskiwania, 3. trudności w miejscach, które zostały uszkodzone, 4. nieprzylegalność do drewna o ile nie zostało ono starannie osuszone, 5. dłuższy czas wysychania aniżeli u lakierów nitrocelulozowych. Żywice syntetyczne sklaryfikowano. *Lig.*

NOWE TENDENCJE PRZY WYROBIE MATERIAŁÓW PRASOWANYCH. *G. R. Eysen. Plastics (1937), nr 2, str. 77.*

Przemysł mas plastycznych produkuje z jednej strony dużą ilość materiałów prasowanych dekoracyjnych, o małej wytrzymałości, z drugiej zaś produkuje materiały niezwykle wytrzymałe na nacisk oraz elastyczne, a to na podstawie papieru lub wolu. Te często dają się obrabiać maszynowo tylko za pomocą specjalnych narzędzi, co bardzo podraża ich cenę.

Zasady nowego prasowania materiałów są następujące: Materiał włóknisty (np. włókno celulozy) traktuje się w holendrze takim, jak stosowane w papiernictwie. Skoro ustanie tworzenie się pilśni, dodaje się do masy roztworu żywicy w sodzie kaustycznej. Następnie żywicę wytrąca się lub wysala w ten sposób, że przepaja ona całe włókno. Materiały takie znane są na rynku niemieckim jako „Pe-Te-Prestoff”. Używa się różnych metod celem wytrącania żywicy. Rzecz jasna, że dla uzyskania materiałów izolacyjnych trzeba stosować specjalne metody aby zapobiec wytrącaniu się soli, które mogłyby zwiększać przewodnictwo. Niektórzy produkują najpierw pilśń a tę dopiero impregnują w prosty sposób. Impregnuje się również emulsjami żywicznymi, co daje nam tanie i trwałe materiały.

W opisanym procesie uzyskujemy produkty homogenne o własnościach pośrednich między własnościami materiałów prasowanych a warstwowanych. Żywica nie tylko otacza włókna, ale i przepaja je. Nowe pole zastosowań otwiera tym materiałom to, iż dadzą się one doskonale barwić.

Jedyny materiał znajdujący się w handlu o podobnej wytrzymałości, lecz o ograniczonych własnościach prasowania, otrzymano przez rozdrabnianie arkuszy materiałów warstwowanych, poddanych hartowaniu wstępnemu, oraz następne sprasowanie skrawków. Własności płynięcia takiego materiału były jednak słabe, a możliwość barwienia ograniczona.

Jest rzeczą jasną, że stosować można w omawianym procesie tylko rezole, a to z powodu rozpuszczalności heksametylenotetraminy w wodzie. Temperatury, ciśnienie prasowania dobiera się do własności charakterystycznych nowego materiału, który znajduje się na rynku w formie arkuszy, rur, prętów, ale nie jako proszek. W odpowiedniej tabeli autor zestawia własności nowego produktu z własnościami materiałów prasowanych i uwarstwionych.

Gotowe produkty z nowego materiału mają doskonałe własności mechaniczne i dają się doskonale obrabiać. Autor wylicza zastosowania, jakie mogą znaleźć i stwierdza dużą ich przyszłość. *Lig.*

ROZWÓJ TECHNIKI PRASOWANIA ZE SZCZEGÓLNYM UWZGLĘDNIENIEM CHEMICZNEGO PUNKTU WIDZENIA. *Reichstreffen der deutschen Chemiker*, 1937, 6—10/VII.

Rozpatrzono technikę prasowania mas do prasowania z żywic naturalnych, asfaltów i smół. Rozwójowi tych mas do prasowania stały na przeszkodzie ich niekorzystnie działające własności termoplastyczne. Dopiero z twardniejących na ciepło produktów kondensacji fenolowoformaldehydowych udało się sporządzić stałe na ciepło i wysokowartościowe elektrycznie przedmioty prasowane. Dodatkowo udało się zwiększyć szybkość przemiany żywicy w stan nietopliwoci lub topliwoci, przez dodatek produktów odszczepiających grupy metylenowe jak np. heksametylenocztteroaminy. Poza tym zwrócono uwagę na należyte mieszanie mas na walcach, celem wpływania na ich własności przy prasowaniu i zbliżenie ich do nietopliwego stanu C. czyli wpływanie na ich własności płynięcia. Przedmioty prasowane prasuje się w formach z wysokowartościowych stali, przy 160° i ciśnieniach 100—1000 kg/cm², przy czym żywica przechodzi w nietopliwy stan C. Referent omówił bliżej reakcje chemiczne, zachodzące zarówno przy powstawaniu żywicy jak i przy mieszanii i prasowaniu mas. Na ostatek wspomniał też o zastosowaniu mas prasowanych do wyrobu łożysk. *Lig.*

O ATAKOWANIU ETERÓW KWASU AZOTOWEGO PRZEZ DWUFENYLOAMINĘ W OBECNOŚCI KATALIZATORÓW. *H. Muraour*. *Zref. z Chem. Ind.* 1937, Vol. 38, str. 109.

Roztwór alkoholowy dwufenyloaminy w temperaturze zwyczajnej w obecności katalizatora, atakowany jest przez etery kwasu azotowego, przy czym powstają mononitropochodne dwufenyloaminy. Przedłużając czas działania możemy zauważyć powstawanie pochodnych wielonitrowych. Roztwór alkoholowy zostaje przytem zawsze praktycznie obojętny w stosunku do papierku lakmusowego.

Tworzenie się pochodnych polinitrowych obserwujemy również i wtedy, gdy dwufenyloaminę zastąpimy p-mononitrodwufenyloaminą, a bawełną strzelniczą czteronitropentaerytrytem. Jeśli zastąpić dwufenyloaminę dwuetylodwufenylomocznikiem syntetycznym, który nie posiada ruchliwego wodoru, nie obserwujemy nitracji.

Zjawiska te są interesujące ze względu na studia nad pochodzeniem pochodnych nitrowych w prochach koloidalnych stabilizowanych dwufenyloaminą. Te ostatnie zawierają zawsze ślady soli miedzi lub nawet miedź metaliczną, pochodzącą z aparatów produkcyjnych a obecność w nich pewnej ilości chlorków jest również zawsze możliwa.

To, iż centralit, którym zastępujemy dwufenyloaminę nie ulega działaniu eterów kwasu azotowego, stanowi dużą zaletę tego ostatniego stabilizatora i daje mu przewagę nad dwufenyloaminą. *Lig.*

TERMODYNAMIKA WĘGLOWODORÓW. *Thomas, Egloff i Morrell*, *Ind. Eng. Chem.*, listopad 1937. Obliczanie wolnej energii i entropii składników i produktów reakcji daje możliwość przewidywania,

w jakim kierunku pójdzie reakcja, jaką temperaturę i ciśnienie należy dobrać, wreszcie daje pewne wskazówki co do doboru katalizatorów. To też przy studiach nad pyrolizą, krakowaniem i innymi reakcjami węglowodorów stało się przeliczanie termodynamiczne jednym z podstawowych przygotowań.

Autorzy porównują dane termodynamiczne węglowodorów, otrzymywane z pomiarów kalorymetrem, jakoteż otrzymane z widm Ramana i widm podczerwonych. Układają nowe równanie:

$\Delta F^\circ_T = -10550 - 5890n + 25,2 nT - 2,2 T$ przy $n > 1$ dla węglowodorów nasyconych z łańcuchem prostym, oraz

$\Delta F^\circ_T = 20321 - 5835 n - 33,26 T + 24,52 nT$ przy $n > 2$ dla olefinów z łańcuchem prostym, z wiązaniem podwójnym na końcu łańcucha.

Dla 42 różnych węglowodorów od metanu aż do antracenu podają autorzy daty wolnej energii w temperaturach 298°, 509° i częściowo też 1000° K. *L. H.*

KATALIZATORY DO UTLENIANIA POWIETRZEM ALDEHYDU NA KWAS OCTOWY W FAZIE GAZOWEJ. *Forster i Keyes*, *Ind. Eng. Chem.* listopad 1937.

Zbadano 23 katalizatory ze specjalnym uwzględnieniem żelów krzemionkowych „xerogel” i „aerogel”. Najlepszym katalizatorem okazał się czysty żel, zwłaszcza zawierający 0,19% tlenku platyny. Tym ostatnim katalizatorem otrzymywano 90%-ową wydajność tej reakcji. Wydajność obniża się głównie wskutek dalszego utleniania się kw. octowego do CO₂; małe ilości aldehydu przechodzą również w octan etylu. Optymalna temperatura reakcji leży około 145°. Zbadano również wpływ przepływu i nadmiaru powietrza. *L. H.*

POLIELSTRY GLIKOŁOWE KWASU MALEINOWEGO, FUMAROWEGO JAKO SCHNĄCE OLEJE I ŻYWICE *Bradley, Kropa i Johnston*, *Ind. Eng. Chem.* listopad 1937.

Estry tych nienasyconych kwasów z glikolem trójetylenowym okazały się bardzo podobne swymi własnościami do zwykłych olejów schnących. Schnięcie to następuje zarówno pod wpływem temperatury, jak i utlenienia, a chemizm tego procesu polega na addycji (do podwójnych wiązań) jakoteż kondensacji. Obie te reakcje zachodzą równocześnie w wyższych temperaturach. Jeśli się chce poprowadzić tylko addycję (polimeryzację) bez kondensacji, można to osiągnąć przez działanie światła ultrafioletowego w atmosferze tlenu. Ta polimeryzacja następuje tylko na cząstkach już poprzednio skondensowanych, zawierających najmniej dwa wiązania podwójne C=C w cząsteczce. Również przyspieszająco na polimeryzację działają: zwykle światło, ciepło, katalizatory (np. sole kobaltu). Hydrochinon przeciwdziała.

Ten sam temat omawia również *Howard L. Vincent* (*Ibidem*). Estry, a właściwie odrazu „linijne polielstry” przygotowuje on przez ogrzewanie glikoli i kwasów albo ich bezwodników. Badając i porównując ich zachowanie dochodzi do wniosku że tworzenie się żelu należy odnieść do trójwymiarowej polimeryzacji. *L. H.*

Z okazji Świąt Bożego Narodzenia i Nowego Roku Redakcja składa wszystkim Czytelnikom „Przeglądu Chemicznego” serdeczne życzenia.

PRZEGŁĄD PATENTÓW POLSKICH

Wrzesień 1937.

- P.P. 25345 Sposób HARTOWANIA szklanych arkuszy lustrzanych lub arkuszy szkła zwykłego oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu.
- „ 25331 Sposób wytwarzania NICI Z KAUCZUKU.
- „ 25351 Sposób wytwarzania w zabiegu ciągłym NITEK Z MLEKA KAUCZUKOWEGO i podobnych materiałów oraz urządzeń do wykonywania tego sposobu.
- „ 25425 Sposób POWLEKANIA materiału mieszaniną kauczukową lub zawierającą kauczuk.
- „ 25335 Sposób wytwarzania produktu ZASTĘPUJĄCEGO POKOST przy wytwarzaniu farb olejnych i sposób wytwarzania tych farb z zastosowaniem tego produktu.
- „ 25421 PIEC do otrzymywania w sposób ciągły metalicznego magnezu przez redukcję materiałów, zawierających magnezję.
- „ 25348 Sposób otrzymywania czystego KADMU metalicznego.
- „ 25375 Sposób oczyszczania MAGNEZU od zawartego w nim wapnia.
- „ 25380 Sposób wytwarzania GLINU w postaci warstwy dowolnej grubości przez elektrolizę kąpieli, sporządzonej przez stopienie chlorku glinu z haloidkami potasowców (względnie i) haloidkami wapniowców lub magnezu.
- „ 25382 Sposób WYGŁADZANIA powierzchni glinu, osadzającego się na katodzie podczas elektrolizy kąpieli, sporządzonej przez stopienie chlorku glinu z haloidkami potasowców (względnie i) haloidkami wapniowców lub magnezu.
- „ 25413 PODGRZEWACZ mieszanki ropnej do niskoprężnych silników spalinowych.
- „ 25376 Urządzenie do elektrolitycznego PLATEROWANIA blach.
- „ 25422 Sposób dwu- albo wielobarwnego EMALIOWANIA.
- „ 25312 Sposób GRUPOWANIA cząsteczek srebra przez fotograficzne wywołanie światłoczułych warstw chlorowcosrebrowych.
- „ 25418 ZAPALNICZKA magnezowa.
- „ 25356 MATERIAŁ OGNIOTRWAŁY oraz sposób wyrobu z niego cegieł.
- „ 25363 Sposób wytwarzania MASY DO BUDOWY nawierzchni drogowych, podłóg lub podobnych pokryć oraz preparowanego materiału kamiennego do wytwarzania tej masy.
- „ 25342 Sposób WYPALANIA GLINY lub podobnych materiałów.

Październik 1937.

- P.P. 25531 URZĄDZENIE DO BIELENIA materiału włóknistego w stanie luźnym.
- „ 25461 Sposób WYTWARZANIA pokrycia beztkaninowego.
- „ 25587 KOLUMNA rektyfikacyjna.

- P.P. 25562 Środek DO PRANIA I CZYSZCZENIA materiałów włóknistych i innych.
- „ 25488 Sposób FARBOWANIA materiałów włóknistych zawierających celulozę.
- „ 25469 Urządzenie DO ODDZIELANIA PYŁU lub cząstek cieczy z gazów i par.
- „ 25520 Sposób WYTWARZANIA FOSFORU przez redukcję fosforanów.
- „ 25536 Sposób wytwarzania ziarnistego CYJANAMIDU WAPNIA.
- „ 25519 Sposób PRZERÓBKII sylwinitu na azotany.
- „ 25577 Sposób WYTWARZANIA wodorotlenku magnezu z dolomitu.
- „ 25539 Sposób OTRZYMYWANIA IZOBUTYLENU z zawierających go mieszanin węglowodorów.
- „ 25567 Sposób wytwarzania NITRYLI KWAŚÓW WIELOAMINOKARBONOWYCH oraz odpowiednich kwasów lub ich pochodnych.
- „ 25549 Sposób PRZEMIANY na drodze cieplnej WĘGLOWODORÓW w produkty pełnowartościowe.
- „ 25590 Sposób KONDENSACJI nienasyconych związków organicznych o podwójnych wiązaniach olefinowych ze związkami aromatycznymi.
- „ 25505 Sposób wytwarzania ŚRODKÓW do rozpraszania, emulgowania, zwilżania, czyszczenia i prania oraz do folowania tkanin.
- „ 25554 Sposób otrzymywania NIENASYCONYCH ZWIĄZKÓW, zawierających rdzeń etiocholanowy, z produktów przyłączenia do nich chlorowca.
- „ 25563 Sposób wytwarzania estrów, nasyconych albo nienasyconych oksyketonów TYPU ANDROSTAN 3-ON 17-OLU.
- „ 25534 URZĄDZENIE do oczyszczania wody w kotłach parowych.
- „ 25528 Sposób PRZELEWANIA ciekłych gazów palnych.
- „ 25485 STAL ZAWIERAJĄCA chrom i kobalt i służąca do wyrobu magnesów stałych.
- „ 25477 Sposób budowy NAWIERZCHNI dróg.
- „ 25596 Płyta MASOWA do akumulatora ołowiowego.
- „ 25543 Sposób wytwarzania kwaśnych BARWNIKÓW trójfenylo-metanowych.
- „ 25489 Sposób wytwarzania trwałych ZAWIESIN BARWNIKOWYCH w materiałach termoplastycznych.
- „ 25456 Urządzenie do OGRZEWANIA CIECZY, zwłaszcza do ogrzewania węglowodorów.
- „ 25518 Sposób WYTWARZANIA gazu do silników pojazdowych.
- „ 25594 Sposób OBRÓBKII ŁODYG roślin włóknistych i urządzenia do wykonywania tego sposobu.
- „ 25533 Sposób wytwarzania WŁÓKIEN ZE SKÓRY i zawierających włókna odpadków zwierzęcych oraz sposób obróbki przędzy

lub tkanin, wytworzonych całkowicie lub częściowo z tych włókien.

- „ 25475 Sposób PRZEDZENIA lnu lub konopi na mokro.
- „ 25507 Sposób NASYCANIA DREWNA i innych dających się nasycać materiałów oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu.
- „ 25580 Sposób ciągłego wytwarzania z wodnych DYSERSJI KAUCZUKOWYCH arkuszy materiału.
- „ 25553 DYSERSJA KAUCZUKOWA i sposób wytwarzania z niej powłoki na tkaninach.
- „ 25490 Sposób wytwarzania elastycznych mas sztucznych.
- „ 25526 STOP MIEDZI o większej zawartości ołowiu, służący zwłaszcza do wyrobu pane-

wek łożyskowych bez wkładek z metalu miękkiego, przylegających bezpośrednio do czopów osiowych pojazdów kolejowych.

- „ 25541 Sposób ZUŻYTKOWANIA metali, znajdujących się w mieszaninach materiałów zawierających metale lekkie.
- „ 25472 GAŻNIK na ropę naftową.
- „ 25588 Kąpiel lub pasta do wytwarzania ŚCISŁYCH I TWARDYCH POWŁOK na przedmiotach z glinu albo ze stopów glinowych, proszek do przyrządzania i proszek do uzupełniania tej kąpeli lub pasty.
- „ 25494 Środek DO SPAWANIA cynku, zwłaszcza za pomocą gazu.

BK.

O d R e d a k c j i

Czytelnikom zainteresowanym sprawą surowców celulozowych zwracamy uwagę na zamieszczoną w nr 3 (str. 66) wzmiankę „Światowe zapasy drzewostanu” oraz artykuł inż. Szymankiewicza drukowany

w nr 6 (str. 184) pt. „Surowce krajowe w przemyśle papierniczym”.

Artykuły z zakresu włókiennictwa nadesłane a nie zamieszczone ukażą się w najbliższym zeszycie poświęconym sprawom związanym z przemysłem włókienniczym.

K O M U N I K A T Y

Z Zarządu Głównego

Sekcja Pośrednictwa Pracy przy Zarządzie Głównym Związku Inżynierów Chemików R. P. poleca P. T. Dyrekcjom Zakładów Przemysłowych inżynierów chemików różnych specjalności.

Łaskawe zgłoszenia należy kierować pod adresem: Zarząd Główny Związku Inżynierów Chemików R. P., Sekcja Pośrednictwa Pracy, Warszawa, Krucza 14.

W dniach 15–21 maja 1938 r. odbędzie się Międzynarodowy Kongres Chemiczny w Rzymie.

W razie zgłoszenia większej ilości osób Zarząd Główny zorganizowałby wycieczkę na wyżej wspomniany Kongres.

Ponieważ wpisowe w wysokości 250 lirów od uczestnika i 100 lirów od osoby towarzyszącej należy wpłacić do dnia 31 stycznia 1938 r. w Biurze Kongresu w Warszawie, prosimy ewentualne zgłoszenia kierować do Zarządu Głównego do dnia 15 stycznia 1938 r.

Sprawa tytułu inżyniera.

W chwili obecnej stała się nader aktualna sprawa obrony tytułu inżyniera. Jak wiadomo rząd nosi się z zamiarem wniesienia do Sejmu projektu ustawy, który by przyznawał tytuł inżyniera i absolwentom nieakademicznych szkół technicznych.

W kraju odbył się szereg Nadzwyczajnych Walnych Zebrań Okręgów Zw. Inż. Chem. oraz zebrań ogólnych świata inżynierskiego zwołanych przez N. O. I.

Podajemy obecnie uchwały Okr. Śląskiego, Radomsko-Kieleckiego, Lwowskiego oraz uchwały szeregu związków zrzeszonych w N. O. I. nadesłane nam przez Polskie Towarzystwo Politechniczne we Lwowie.

W dniu 2. grudnia br. odbyło się Nadzwyczajne Walne Zebranie członków Okręgu Śląskiego. Głównym

tematem obrad było sprawozdanie z tegorocznego Zjazdu Delegatów w Warszawie, z I-go Kongresu Inżynierów we Lwowie, projekty nowelizacji ustawy o tytule inżyniera i nowej ustawy o etyce inżyniera. W trakcie b. ożywionej dyskusji uchwalono wniosek, by Zarząd Okręgu Śląskiego Z. I. Ch. postarał się u Zarządu Głównego Z. I. Ch. o umieszczenie w najbliższym zeszycie własnego naszego organu „Przegląd Chemiczny” obydwu projektów in extenso. Ogół członków zajmuje bowiem negatywne stanowisko wobec tych projektów ustaw, uważając je jako wysoce krzywdzące cały stan inżynierski. Dalszy ciąg dyskusji odroczono do czasu Zwyczajnego Walnego Zebrania Członków Okręgu Śląskiego w styczniu 1938 r.

Zebrani w dniu 15. XII. 1937 r. na Nadzwyczajnym Walnym Zebraniu Związku Inżynierów Chemików R. P. — Okręgu Radomsko-Kieleckiego, rozważywszy szczegółowo trześć i dotychczasowy przebieg sprawy nowelizacji ustawy o ochronie tytułu inżyniera, uchwalili zgodnie:

1. Wyrazić naczelnym władzom Związku Inżynierów Chemików R. P. i N. O. I. pełne zaufanie w ich poczynaniach obrony tytułu inżyniera od niesłusznego i szkodliwego projektu M. W. R. i O. P. nowelizacji ustawy o tytule inżynierskim i wezwać je do dalszego konsekwentnego działania w kierunku obrony pojęć i uprawnień dotychczasowych.

2. Wyrazić władzom naczelnym Związku Inżynierów Chemików R. P. i N. O. I. gotowość spełnienia ich zarządzeń, aby podkreślić jednomyślność naszego środowiska w słusznej sprawie.

3. Podkreślić zgodnie z memoriałem N. O. I., że nadanie tytułu inżyniera absolwentom nieakademicznych szkół technicznych, czyli praktyczne zrównanie ich co do uprawnień w przemyśle z absolwentami szkół akademickich:

a) Powstrzyma dopływ kandydatów do szkół akademickich, jako instytucyj wymagających wielkiego wkładu pracy, życiowo odtąd niekoniecznej, a materialnie nieopłacalnej.

b) Wywoła na czas dłuższy obniżenie poziomu myśli technicznej w przemyśle polskim,

c) spowoduje szkody w przemyśle i może wywołać w przyszłości konieczność ogłoszenia nowej ustawy, rozgraniczającej wyraźnie uprawnienia inżynierów z wykształceniem akademickim i nieakademickim.

4. Absolwentom i wychowankom nieakademickich szkół technicznych, domagającym się uprawnień akademickich należy w myśl zasady uczciwości i celowości wskazać uczelnię akademicką, jako jedyną słuszną drogę zdobycia praw inżyniera w Polsce. W tym celu należy stworzyć nieistniejące dotąd przepisy prawne, które by wyraźnie oznaczały i normowały sprawę zaliczenia przez Polskie Akademickie Uczelnie dyplomów krajowych wyższych szkół technicznych nieakademickich i uzupełnienia ich według różnicy programu.

5. Uchwałą niniejszą podać do wiadomości pobratymczych organizacyj inżynierskich.

Zebrani w dniu 18. XII. 1937 r. w gmachu Polskiego Towarzystwa Politechnicznego we Lwowie członkowie:

Związku Polskich Inżynierów Elektryków,
Związku Inżynierów Chemików R. P.,
Stowarzyszenia Inżynierów Mechaników Polskich,
Związku Polskich Inżynierów Kolejowych,
Związku Inżynierów Drogowych R. P.,
Polskiego Związku Inżynierów Budowlanych,
Stowarzyszenia Inżynierów Wodnych R. P.,
Stowarzyszenia Architektów R. P.,
Izby Inżynierskiej we Lwowie,
Polskiego Towarzystwa Politechnicznego:

1. przeciwstawiają się kategorycznie akcji zmierzającej do obniżenia poziomu naukowego i zawodowego stanu inżynierskiego w Polsce. Akcja ta wywołując zamęt w strukturze technicznej i przemysłowej państwa idzie na rękę czynnikiem wrogim rozwojowi gospodarczemu Polski;

2. przeciwstawiają się projektowi ustawy, która nadawałaby tytuł inżyniera osobom nie posiadającym wykształcenia akademickiego. Projekty te sprzeczne są z opinią Senatów wszystkich akademickich szkół technicznych w Polsce, Naczelnej Organizacyi Inżynierów R. P., wszystkich zrzeszeń inżynierów w Polsce, oraz całej politechnicznej młodzieży akademickiej;

3. stwierdzają z głębokim zaniepokojeniem, że strajki młodzieży średnich szkół technicznych, organizowane w celu wymuszenia dla nich tytułu inżyniera miałyby być nagradzane, wbrew podstawowym zasadom ładu społecznego, ustępstwami i przyrzeczeniami, co w konsekwencji wpajałoby w społeczeństwie przekonanie, że jedynie droga nielegalna i tym samym sprzeczna z zasadą praworządności prowadzi do celu;

4. zapowiadają dalszą akcję z użyciem wszystkich możliwych prawnych środków celem przeprowadze-

nia postulatów świata inżynierskiego w sprawie tytułu inżyniera.

5. wzywają N. O. I. do natychmiastowego zwołania nadzwyczajnego zebrania delegatów w Warszawie.

Z O k r ę g u Ś l ą s k i e g o

W niedzielę, 12. grudnia odbyło się w Katowicach Zebranie dyskusyjne Sekeji Przem. Nieorg. Zw. Inż. Chem. poświęcone zagadnieniu należytego wykorzystania krajowych surowców fosforowych. Zagadnienie zostało wszechstronnie naświetlone w dziesięciu półgodzinnych referatach, a następnie przedyskutowane. W Zebraniu wzięło udział około 100 osób. Między innymi obecni byli Dyr. Dep. Kandel oraz Inż. Piotrowski z Min. Przem. i Handl., Kol. Milewski i Roga z Zarz. Gł. Zw. Inż. Ch. Reprezentowane były wszystkie niemal poważniejsze firmy produkujące związki fosforowe z Dyrektorami Benedekiem, Czerwińskim, Ginsbergiem, Landauem, Likiernikiem, Rochrem, Schaetzlem, Stattlerem, Trepką, Walczyńskim i innymi na czele. Rozpatrywano głównie różne techniczne możliwości stosowania krajowych surowców fosforowych, poza tym obecny stan i możliwości eksploatacji oraz stronę gospodarczą zagadnienia. Dyskutowano również nad niezupełnie właściwym dzisiejszym użytkowaniem krajowych fosforytów.

Szczegółowe sprawozdanie podamy w jednym z najbliższych numerów.

Z O k r ę g u L w o w s k i e g o

Dnia 24 listopada odbyło się zebranie dyskusyjne w sprawie projektu ustawy w przedmiocie tytułu inżyniera. Referent podkreślił znaczenie dotychczasowej ustawy z r. 1922, której twórcą jest Polskie Towarzystwo Politechniczne we Lwowie. Ustawa ta jest jedną z najlepszych w Europie nie tylko dlatego, że broni inżynierski stan posiadania, ale również jest bardzo korzystną dla interesów państwa.

Obecnie Ministerstwo Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego wysunęło projekt nowelizacyi ustawy z r. 1922, z dwoma alternatywami. W pierwszej alternatywie tytuł inżyniera dyplomowanego otrzymują absolwenci szkół akademickich, zaś absolwenci szkół średnich tytuł inżyniera wprost lub po kilku latach praktyki.

Pomimo zgodnej opinii Politechnik i Akademii Górniczej sprzeciwiających się tej nowelizacyi sprawa ta do dzisiaj nie zeszła z porządku dziennego. Na zebraniu tym wywiązała się bardzo żywa dyskusja.

Dnia 18. XII. odbyło się nadzwyczajne walne zebranie członków Z. I. Ch. Okręgu Lwowskiego wspólnie z posiedzeniem Polskiego Towarzystwa Politechnicznego zwołanym w sprawie tytułu inżyniera.

Na zebraniu tym uchwalono przez aklamację rezolucję, które drogą telegraficzną przesłano Naczelnej Org. Inż. (rezolucję podano powyżej).

Z O k r ę g u K r a k o w s k i e g o

Na zebraniu Zarządu w dn. 27. XI. br. przyjęci zostali na członków Związku Koledzy: Mazák Paweł Jerzy inż., Trzebinia, Rafineria V, Roeske Antoni inż., Niedomice p. Żabno.

ZWIĄZEK KOKSOWNI Sp. Z O. O.

Katowice, ul. Powstańców 50, tel. 329-51.

Adres telegraf.: „Koksownia“ Katowice.

Przedsiębiorstwo przerobu i sprzedaży produktów węglopochodnych: smoły, pak, oleje smołowcowe, naftalin, fenol i krezole, zasady pirydynowe, antracen, żywice kumaronowe, benzole, kwas benzoesowy, siarczan amonu, sole impregnacyjne, lalit i troilit itp. tektury smołowcowe, impregnacja drewna olejem smołowcowym i solami impregnacyjnymi, materiały drzewne surowe i tarte w stanie nasyconym lub nienasyconym.

ZAKŁADY: Fabryka Chemiczna w Wielkich Hajdukach,
Fabryka Tektur Smołowcowych w Katowicach-Dąblu,
Zakłady Impregnacyjne w Wielkim Chełmie, w Solcu Kujaw. I we Wronkach.
Zakład Impregnacyjny i Tartak w Katowicach-Ligocie.

Spółka Akcyjna J. JOHN w Łodzi

w y k o n y w a:

O D L E W Y z ŻELIWA WYSOKOWARTOŚCIOWEGO o dowolnym składzie chemicznym, wytwarzanego met. bezkoksową.

O D L E W Y dla PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO z żeliwa kwaso-ługo i ognioodpornego, jak autoklawy, doubelfony i misy.

TRANS MISJE, sprzęgła cierne, naprężacze pasów i t. d.

PRZEKŁADNIE zębate i ślimakowe oraz motoreduktory.

KOŁA ZĘBATE czołowe z zębami frezowanymi, prostymi, skośnymi i daszkowymi oraz koła stożkowe z zębami heblowanymi.

T O K A R K I szybko tnące 6-ciu typów, oraz wiertarki dla wiercenia do 32 i 40 mm.

KOTŁY ŻELIWNE syst. Strebel'a i radiatory do ogrzewań centralnych.

FACHOWIEC

do fabrykacji kwasu octowego drogą syntetyczną metodą karbidową poszukiwany. — Wymagana jest absolutna znajomość wszelkich spraw technicznych związanych z tą fabrykacją. Reflektujący na to stanowisko musiałby objąć kierownictwo budowy fabryki według własnych planów.

Zgłoszenia w języku niemieckim kierować sub: „**Fachmann der Essigfabrikation**“ do **Gumaelius Annoncebüro, Stockholm** (Szwecja).

POLMIN

**PAŃSTWOWA FABRYKA OLEJÓW MINERALNYCH
CENTRALA WE LWOWIE AKADEMICKA 7**

D o s t a r c z a:
benzyny motorowe, frakcyjne, ekstrakcyjne, wysokooktanowe, etylizowane, naftę oświetleniową, prymusową i silnopłomienną, eter naftowy, oleje łożyskowe, oleje cylindrowe, oleje silnikowe, oleje garbarskie, oleje transformatorowe, oleje turbinowe, oleje samochodowe, oleje bezbarwne, smary stałe i półpłynne, oleje i smary przystosowane do wszystkich typów maszyn i silników, parafinę i cerezynę, asfalty przemysłowe i papowe izolacyjne i drogowe

**KOPALNIE WŁASNE. RAFINERIA W DROHOBYCZU. ODDZIAŁY
HANDLOWE W CAŁEJ POLSCE. STACJA BUNKROWA W GDYNI**

Stacje benzynowe w całej Polsce.

**SZKŁO JENAJSKIE „Gerätéglass 20“ i „Duran“, PORCELANE
berlińską, SĄCZKI i BIBULĘ firmy C. Schleicher & Schüll,
ODCZYNNIKI CHEMICZNE, WAGI ANALITYCZNE itp.**

D O S T A R C Z A

SPÓŁKA PRZEMYSŁOWO-HANDLOWA

ADOLF PFÜTZNER i SYNOWIE

WŁAŚCICIELE: INŻ. KAZIMIERZ i DR BOLESŁAW PFÜTZNEROWIE.

Lwów, Biuro i sklep: ul. Słowackiego 4. — Tel. 220-75.
Wytwórnia: ul. Sykstuska 29. — Tel. 220-50.

PRODUKUJE:

**SZKŁO DĘTE, MIAROWE, KRANY WSZELKIEGO TYPU,
APARATY DO ANALIZY GAZÓW, PIECE ELEKTRYCZNE,
SUSZARKI, MANOMETRY, PRÓŻNIOMIERZE, APARATY DO
DESTYLACJI WODY, RĘCI, ODCZYNNIKI CHEMICZNE
NORMALFIX DO ANALIZY MIAROWEJ
W ZATOPIONYCH AMPUŁKACH SZKLANYCH.**