

PRZEMYSŁ CHEMICZNY



ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU
PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROCZNIK (26) III

TREŚĆ:

	Str.
Tendencje nowoczesnego farbiarstwa — Prof. E. Trepka	457
Rozwój przemysłu barwnikarskiego w Polsce — Dr. M. Russocki	468
Ze wspomnień chemika kolorysty — inż. Z. Raczkowski	474
Zadania przemysłu barwnikarskiego w Polsce — Dr. E. Lasocki	477
Aktualne potrzeby włókiennictwa w dziedzinie barwników — inż. M. Flejszer i J. Meisner	483
Wykańczanie towarów włókienniczych — Dr. I. Bursztyn	491
Odbudowa aparatury przemysłu organicznego — inż. J. Wińcza	496
„Rokita” — inż. A. Zieliński	497
Przemysł organiczny a gospodarka krajowa — inż. F. Kacprzak	499

ZE ŚWIATA

Osiągnięcia światowego przemysłu barwnikarskiego — M. A.	506
--	-----

PRZEGLĄD ZAGRANICZNEJ PRACY TECHNICZNEJ

Austria

Nowoczesne metody syntezy barwników tioindygowych — A. O.	513
---	-----

Wielka Brytania

Wodoodporne tkaniny z celulozy — J. P.	515
Rozwój brytyjskiego przemysłu barwnikarskiego — S.R.	519

Szwajcaria

Pochodne trójnaftaloylobenzenu — A. O.	521
--	-----

U. S. A. —

Patenty z dziedziny barwników — A. O.	522
---	-----

Z. S. R. R.

Technologia I. G. Farben — W. M.	522
Bibliografia	534
Statystyka	535

CONTENTS:

	Page
Tendencies of Modern Dyeing — by Prof. E. Trepka	457
The Development of the Dyeing Industry in Poland — by Dr. M. Russocki	468
The Reminiscences of a Dyer Colourist — by Z. Raczkowski	474
The Problems of the Dyeing Industry in Poland — by Dr. E. Lasocki	477
Actual Requirements of Textile Industry in the Dyeing — by M. Flejszer and J. Meisner	483
Finish of Textiles — by Dr. I. Bursztyn	491
Rebuilding of the Apparature of Organic Industry — by J. Wińcza	496
Building of the Factory „Rokita” — by A. Zieliński	497
Organic Industry and Regional Economy — by F. Kacprzak	499

FROM THE WORLD

Achievements of the World Dyeing Industry — by M. A.	506
--	-----

FOREIGN TECHNICAL PRESS REVIEW

Austria

New Ways of Development of the Synthesis of the Tio-Indigo-Dyestuffs — by A. O.	513
---	-----

Gr. Britain

Waterproof Celulose Textiles — by J. P.	515
The Development of the British Dyeing Industry — by S. R.	519

Switzerland

Trinaphtaloylobenzene — Derivatives — by A. O.	521
--	-----

U. S. A.

Dyeing Patents — by A. O.	522
-----------------------------------	-----

U. S. R. R.

I. G. Farben Technology — by W. M.	522
Bibliography	534
Statistics	535

UWAGA: Do Czytelników

Redakcja Przemysłu Chemicznego za-
wiadamia:

1) z dniem 1. I. 1948 r. **opłata roczna**
za miesięcznik „Przemysł Chemiczny” —
zostanie **podwyższona do zł. 1.000.—**.

Cena 1 egz. pojedynczego zł. 100.—.

2) Opłatę za prenumeratę należy

wpłacać wyłącznie na konto w P.K.O.
Nr I-4680 (inne przekazy nie będą ho-
norowane).

3) Prosimy uregulować:

I) należność za prenum. za I półr.
1948 r.;

II) wyrównać zaległość za 1947 r.

KOMUNIKAT

„CHEMIK”

W styczniu 1948 r. ukaże się w druku
czasopismo „Chemicz”, przeznaczone dla
mistrzów i robotników. Będzie ono oma-
wiało dokładnie wszystkie sprawy, zwią-
zane z naszym przemysłem chemicznym,
jak: wynalazczość, metody technologicz-
ne i ich ulepszenia, higienę i bezpie-

czeństwo pracy, obsługę remontów, rea-
lizację inwestycji, organizację kontroli,
oraz warunki bytu pracowników. Poza
tym będzie zawierało nowinki z chemicz-
nej prasy technicznej oraz popularno-
techniczne artykuły z dziedziny chemii.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROCZNIK (26) III

GRUDZIEŃ 1947

Nr 12



Tendencje nowoczesnego farbiarstwa

Prof. E. Trepka.

W farbiarstwie, mającym już wielowiekową historię poza sobą, nigdy nie przedstawano dokonywać postępów. Zmieniały się teorie farbowania; ulegały przemianom środki techniczne, ale ewolucja w kierunku doskonalenia metod farbiarskich istniała nieprzerwanie. Istniał też zawsze w praktyce farbiarskiej szereg doniosłych postulatów, które z trudem tylko dają się realizować jednocześnie. Chodziło więc o rozporządzanie pełną paletą kolorów, o możliwość farbowania w zadawalająco intensywnych i żywych odcieniach, o osiąganie wystarczającej trwałości wyfarbowań, o stosowanie sposobów farbowania niezbyt kosztownych i niezbyt skomplikowanych.

Przed wynalezieniem barwników syntetycznych, a więc przed połową XIX w. farbiarze — przy pomocy naturalnych substancji roślinnych i ograniczonej liczby produktów chemicznych — otrzymywali dostatecznie rozległy poczet kolorów. Wymagania co do żywości i trwałości odcieni były zaspakajane w wysokim stopniu, natomiast metody farbowania przeważnie były nietylko kosztowne, ale uciążliwe i przewlekłe: mógł im sprostać tylko doświadczony i utalentowany farbiarz.

Synteza barwników organicznych (Mowina wynaleziona przez Perkinsa w 1856 r., Fuchsyna — przez Verguin'a w 1859 r.) zapoczątkowała nową erę. Pierwsze barwniki sztuczne miały charakter zasadowy; ich nietrwałość była powodem uprzedzeń do „anilinowych” barwników. Ten stygmat rzekomej nietrwałości dotychczas jeszcze ciąży na reputacji barwników syntetycznych, chociaż oddawna znane są barwniki trwałe, pod wzglę-

dem odporności znacznie przewyższające dawne barwniki roślinne.

Jak wiadomo — w ślad za barwnikami zasadowymi zjawily się barwniki innych grup i klas, a jednocześnie odbywało się opracowywanie wciąż nowych i wciąż ulepszanych metod farbowania, przy udziale licznych nowych środków pomocniczych i udoskonalonej aparatury. Przemysł farbiarski rozporządza więc coraz obszerniejszym arsenałem czynników, które mają zaspakajać rosnące potrzeby.

Trzeba bowiem stwierdzić, że jednocześnie potęgowały się i różniczkowały wymagania kupującej publiczności. Pod wpływem podnoszenia się stopy życiowej szerokich mas ludności i rozpowszechniającego się upodobania do sportów, oraz wskutek nakazów wciąż zmieniającej się mody — żądane są liczne odcienie i kolory we wszystkich grupach barwników. Dążenie do nabywania wyrobów włókienniczych, farbowanych trwale, nabierało coraz więcej zdecydowanych form. W niektórych krajach (np. USA) powstawały ligi konsumentów, rozporządzające własnymi stacjami badania trwałości wyfarbowań. W innych krajach — państwo tworzyło rządowe instytucje, które orzekały o trwałości wyfarbowań takich wyrobów, jak sukna wojskowe, lub materiały na mundury funkcjonariuszów państwowych. W związku z tym należy przypomnieć propagandę w wielkim stylu, rozwiniętą przez koncern I. G. Farbenindustrie, a popularyzującą stosowanie bardzo trwałych barwników, początkowo indantrenowych, a następnie i innych. Artykuły włókiennicze, farbowane lub drukowane takimi gwarantowanymi barwnikami, były stemplowane literą „I”.

Masowa produkcja farbiarni i drukarni nie mogła się już godzić ze staroświeckimi sposobami pracy, opartymi na wybitnym u-

dziale czynności ręcznych, na długotrwałych i uciążliwych metodach zaprawiania włókien, przyrządzania skomplikowanych preparatów i mieszanin itd. Postęp w tym zakresie znalazł wyraz w zastosowaniu specjalnych „aparatów” farbiarskich, uproszczonych sposobów farbowania, oraz w przerzucaniu niektórych operacji (naprz. dwuazowania lub tworzenia leuko-związków), wykonywanych dawniej w farbiarniach — do fabryk barwników.

Można dodać, że fabryki barwników dokonywały wielkiego wysiłku, aby cyrkularze i instrukcje, dostarczane farbiarniom i drukarniom, pouczały możliwie dokładnie o sposobach stosowania barwników. W cyrkularzach wykazywane były indywidualne cechy poszczególnych barwników, odbiegające częstokroć od przeciętnego typu danej grupy. Charakterystyka trwałości barwników (wyrażona cyfrowo, z oddzielną oceną odporności na światło) ułatwiała zadanie kolorystom i farbiarzom. W obliczu dokonanych postępów interesującym jest stwierdzenie, w jakim stopniu zrealizowane zostały — na szerokim świecie, a także w Polsce — postulaty, naszkicowane w pierwszym ustępie niniejszego artykułu.

WEŁNA.

Chociaż farbowanie wełny jest uprawiane od niepamiętnych czasów, to — zgodnie z ogólną ewolucją — nie przestaje wykazywać żywotności: dokonane w ostatnim dwudziestoleciu udoskonalenia objęły zarówno aparaturę służącą farbowaniu, jak i stosowane w tej dziedzinie barwniki.

Dzięki pogłębieniu wiedzy o chemicznej budowie wełny i o zachowaniu się keratyny w różnych warunkach i środowiskach — nauczono się tak kształtować metody farbowania, aby przede wszystkim unikać nadwyrężania materiału wełnianego. W tym celu — w coraz większych rozmiarach stosuje się specjalne „aparaty” do farbowania (zwłaszcza luźnej wełny oraz przędzy). Unika się przy farbowaniu nie tylko środowiska alkalicznego, jawnie szkodliwego dla wełny, lecz także silniejszych kwasów, które też bywają niebezpieczne, szczególnie przy dłuższym oddziaływaniu w temperaturach zbliżonych do wrzenia. Niezależnie od obecności kwasów

mineralnych — zalecane jest skracanie czasu farbowania i ostrożność przy podnoszeniu temperatury kąpeli farbiarskiej.

Do farbowania wełny stosuje się głównie barwniki kwasowe, wśród których coraz większą rolę grają barwniki „do chromowania”. Ponadto używane są barwniki zaprawowe, zasadowe i kadziowe. Barwniki „substancyjne” rzadko stosuje się do farbowania wełny, natomiast często przy farbowaniu materiałów półwełnianych.

Jak wiadomo — barwniki kwasowe, będące zwykle solami sodowymi kwasów sulfonowych związków aromatycznych, dzielą się na dwie grupy:

A) Barwniki łatwo rozpuszczalne, dające klarowne roztwory, wykazujące wysoką włóskowatość, brak powinowactwa do włókien roślinnych, a słabe powinowactwo do wełny w kąpeli obojętnej. Barwnik w roztworze jest zdysocjowany na pozytywnie naładowane jony sodu i negatywne — jony reszt kwasów barwnikowych. Zupełnie nie nastęrczają trudności przy farbowaniu, które się odbywa w silnie kwaśnej kąpeli. Dają naogół gładkie wybarwienia, które jednak nie są zbyt trwałe na wpływ mycia i prania. Szczególnie są odpowiednie do farbowania takich artykułów, gdzie równość wyfarbowań jest kardynalnym wymaganiem; naprz. przy farbowaniu przędzy i włóczki, służących do wyrobów dzianych i ręcznych trykotaży.

B) Barwniki trudno rozpuszczalne, obdarzone silnym powinowactwem do wełny nawet w obojętnej kąpeli. Roztwory są zwykle mętne, odznaczają się niską włóskowatością i zawierają — obok jonów sodowych — jony złożone z reszt barwników i cząsteczek barwnika. Można nimi farbować w słabo kwaśnych kąpielach, zawierających kwas octowy lub nawet octan amonu, czy siarczan amonu. Dają wyfarbowania znacznie trwalsze niż barwniki poprzedniej klasy, jednakże farbiarz musi rozwijać całą swoją umiejętność, aby otrzymać możliwie równe wyfarbowanie.

Czynnikami, mającymi główny wpływ na przebieg farbowania, są: stężenie jonów wodorowych i temperatura kąpeli. Im kąpiel jest bardziej kwaśna i bardziej gorąca — tym większe jest niebezpieczeństwo nierówności farbowania. Dodatek soli glauberskiej osłabia działanie kwasu siarkowego, gdyż podnosi wskaźnik pH. Natomiast, przy farbowaniu w obecności kwasu mrówkowego

lub octowego, sól glauberska działa w pewnym stopniu wysalająco. Lepiej jest w tych wypadkach stosować dodatek mrówczanu lub octanu sodu.

Barwniki klasy B są naogół droższe od barwników klasy A, lecz niezależnie od wyższej wytrzymałości (nie tylko na mydło, lecz również na wpływ światła i operacji spłisnienia) — farbowanie w słabo kwaśnej kąpieli zapewnia lepszą ochronę samej wełny.

Gdy jednak chodzi o wyższy stopień trwałości, trzeba stosować takie barwniki kwasowe, które dzięki specyficznej budowie chemicznej (ilość i rozmieszczenie grup hydroksylowych i pokrewnych) mogą włączać atomy metali — zwykle chromu — do swych cząsteczek. Obrabianie wyfarbowań takich barwników związkami chromu, zwykle dwuchromianami, daje doskonałe osiągnięcia w kierunku trwałości. Wskutek tego zastosowanie w farbiarniach wełny barwników „do chromowania“ zatacza coraz szersze kręgi.

Istnieje poza tym odmiana barwników kwasowych, t. zw. metachromowych, które dają się farbować w jednej kąpieli ze związkami chromu. Zwykle stosowane są chromiany amonu. Metoda metachromowa pozwala osiągnąć znaczne oszczędności czasu, pracy, wody i pary, nadaje się jednak raczej do jasnych i średnich, nie zaś do ciemnych odcieni. Jeden z najlepszych barwników niebieskich metachromowych otrzymywany jest przez sprzęganie dwuazowanego 3.4.5 trójkloro-ortoaminofenolu z kwasem Neville-Wintera.

W Stanach Zjednoczonych opracowano metodę „Calcomet“, pozwalającą farbować wełnę niektórymi barwnikami w jednej kąpieli z dwuchromianem potasu, w obecności siarczanu magnezu, który rzekomo zapobiega tworzeniu się w kąpieli laków barwnika z chromem.

Poczynając od 1915 r. dostarczane są na rynek barwniki kwasowe, zawierające chrom już w samej cząsteczce. Są to tzw. barwniki neolanowe, w których tlenek metalu nie jest związany z barwnikiem w postaci soli, gdyż nie daje się strącić amoniakiem z roztworów; widocznie więc jon chromowy znajduje się w wewnętrznej sferze kompleksu. Barwniki neolanowe trzeba farbować w silnie kwaśnej kąpieli (5—10% H_2SO_4). Dają wyfarbowania bardzo trwałe na światło, pot, wodę morską — a wskutek tego mają szerokie zastosowanie.

Są mniej odporne na wpływ spłisnienia i prania w gorącym mydle.

Silny kwas mineralny i niezbędna przy farbowaniu Neolanami wrząca kąpiel, mogą ujemnie wpływać na wełnę. W celu zażegnania niebezpieczeństwa — można kwas siarkowy częściowo zastępować kwasem mrówkowym. Zalecane jest również dodawanie wysoko - sulfonowanych preparatów tłuszczowych, które w tych warunkach rzekomo chronią wełnę.

Wyżej naszkicowane sposoby tworzenia wyfarbowań chromowych ograniczyły do minimum zasięg dawnej metody farbowania wełny z a p r a w i o n e j alizarynami i innymi barwnikami antracenowymi. Ta metoda, dająca istotnie trwałe wyfarbowania, święciła tryumfy w okresie lat 1880—1900, stopniowo jednak ulega zanikowi, gdyż zaprawianie wełny solami chromu wymaga zużycia dużej ilości pracy, wody, pary itd., a ponadto — daje wełnę nieco chropowatą w uchwycie. Stosowana jest jeszcze na większą miarę w Anglii, głównie do farbowania luźnej wełny, przeznaczonej do wyrobu najlepszych wełnianych materiałów. Oprócz wspomnianej już trwałości wyfarbowań — dodatnią stroną metody jest łatwość farbowania na ściśle żądany odcień, co nie łatwo osiągnąć przy kwasowych barwnikach, chromowanych p o - f a r b o w a n i u.

Farbując wełnę wszelkimi odmianami barwników kwasowo-chromowych i zaprawowych, należy stale pamiętać o wrażliwości wyfarbowań na wpływ metali, a więc metalowych części aparatury. Zarówno żelazo jak i miedź mogą być przyczyną przykrych nie spodzianek.

Najodpowiedniejszymi materiałami do budowy powszechnie stosowanych „aparatów“ farbiarskich są stale szlachetne.

Barwniki zasadowe — wskutek ich znanej nietrwałości na światło są tylko w niewielkich rozmiarach stosowane do farbowania wełny. Jednakowoż — gdy chodzi o bardzo żywe odcienie — nie wszystkie barwniki zasadowe dają się zastąpić barwnikami innych grup. Dzięki temu nadal stosowany jest Błękit Wiktorii do otrzymywania pewnych — niebieskich odcieni, wprawdzie nietrwałych na wpływ światła, ale odpornych na spłisnienie, mycie i gorące prasowanie. Stosowane są również Rodaminy oraz niektóre żółte i pomarańczowe barwniki.

Fiolet metylowy jest czasem stosowany, jako środek korygujący żółtawy odcień pranej lub bielonej wełny. Takie „farbowanie“ dokonywane jest zwykle w kąpieli mydlanej; należy usunąć starannie pianę, ukazującą się na powierzchni kąpieli, w celu uniknięcia brzydkich plam.

Tendencja trwałaego farbowania była w ostatnich kilkunastu latach bodźcem coraz szerszego stosowania barwników kadziowych. Jak wiadomo, wełna i wełniane tkaniny są w różnych krajach (ale nie w Polsce) na wielką skalę farbowane w kadzi indygowej. Poza dalekim Wschodem, gdzie wciąż jeszcze dominuje kadź fermentacyjna, farbuje się naogół w kadzi podsiarczynowej (hydrosulfitowej), zawierającej amoniak i klej, jako czynniki utrzymujące biel indygową w postaci koloidalnej. Barwniki kadziowe, będące pochodnymi antrachinonu, nie są stosowane do farbowania wełny, gdyż wymagają przy farbowaniu—kadzi silnie alkalicznych, szkodliwych dla wełny. Natomiast kadziowe barwniki typu indygoidów (np. barwniki Helindonowe) używane są w poważnych rozmiarach, chociaż operacja farbowania jest trudna, wymaga wielkiej ostrożności i dokładności. Farbowanie odbywa się w kadzi podsiarczynowej, z niewielką ściśle obliczoną ilością NaOH i amoniaku, a czasem jeszcze—i z klejem. Temperatura kadzi nie może przekraczać 65°C, a przy niektórych barwnikach—nawet 60°C. Dodawanie siarczanu amonu wpływa dodatnio na „wyciąganie“ barwnika z kąpieli i na zwiększenie odporności na tarcie wytwarzanych wyfarbowań. Po wyfarbowaniu następuje utlenianie w postaci obrabiania rozcieńczonym kwasem octowym w temp. 80°C, które też musi być wykonane nadzwyczaj starannie. W żadnej innej grupie indywidualne cechy barwników nie wykazują takiej rozbieżności, jak właśnie wśród kadziowych, będących pochodnymi indyga. Trzeba więc przy farbowaniu trzymać się ściśle wskazówek fabryki barwników. Nie można mieszać poszczególnych indygoidów ze sobą, bez uprzedniej próby, gdyż niektóre kombinacje doprowadzają do zniszczenia jednego z barwników. Pomimo tych trudności farbowania i wysokiej ceny—są barwniki—kadziowe stosowane w rosnącej skali, przede wszystkim dzięki wysokiej odporności na światło, a nawet w jasnych odcieniach. Farbują szybko i oszczędzają

materiał wełniany. Luźna wełna, farbowana kadziowo, przedzie się lepiej (w porównaniu z farbowaną kwasowo-chromowo) i łatwiej daje przedze wysokich numerów. Spilśnienie odbywa się gładziej, a chwyt jest lepszy niż wełny chromowanej.

Indygo (i niektóre pochodne) daje się bardzo łatwo redukować wodorem w obecności rozdrobnionego niklu. Na podstawie tego spostrzeżenia fabryki barwników podjęły produkcję gotowych leuko - związków indyga, zagęszczonych glukozą. Nie znalazły one jednak większego zastosowania w farbiarniach wskutek skłonności do utleniania się przy magazynowaniu. Natomiast wprowadzenie do użycia trwałych rozpuszczalnych związków barwników kadziowych stanowi postęp techniczny i spełnia jeden z postulatów, formułowanych przez farbiarzy. W r. 1924 szwajcarska firma „Durant & Huguenin“ wypuściła preparat zwany „Indygo-Sol“, a będący solą sodową estru leuko-indygotyny z kwasem siarkowym. W obojętnym i alkalicznym roztworze jest to związek trwały, który pod wpływem kwasów ulega hydrolizie: wydziela się leuko-indygotyna, która następnie utleniana jest do indyga. Okazało się, że przez działanie kwasem chlorosulfonowym i pirydyną na wysuszone bez dostępu powietrza leuko-związki indygoidów można otrzymywać odpowiednie estry sulfonowe. W parę lat później Scottish Dyes Ltd. opracowała sposób otrzymywania estrów leuko-związków barwników kadziowych antrachinonowych bezpośrednio z samych barwników. W tym celu barwnik poddawany jest działaniu estrów alkilowych kwasu chlorosulfonowego w obecności redukującego metalu (Fe, Zn, Cu) i trzeciorzędowej zasady organicznej.

Estry, otrzymane tą lub inną drogą, są rozpuszczalne w wodzie i pozwalają farbować wełnę w kwaśnej kąpieli, poczym wywołuje się barwnik przez utlenienie kwasem azotowym lub dwuchromianem w obecności dość silnego kw. siarkowego. Estry te (często zwane „Indygo Solami“, bez względu na naturę chemiczną kadziowego barwnika) pozwalają przy farbowaniu wełny unikać alkalicznych kąpieli, utorowały więc drogę barwnikom kadziowym do farbowania wełny. Dodatkową ich zaletą jest możliwość obywatnia się bez klasycznych urządzeń „kadziowych“, gdyż można nimi farbować w odpowiednich aparatach.

tach lub w zwykłym jiggerze. Natomiast ujemną stroną jest trudność otrzymywania równych i całkowicie wywołanych odcieni. Wywoływanie w gorącej kąpeli kwasu siarkowego stanowi niejaki niebezpieczeństwo dla wełny.

Gdy chodzi o trwałe farbowanie wełny — to istnieje stała rywalizacja pomiędzy barwnikami chromowanymi a kadziowymi, gdyż obie grupy mogą zadowolić daleko idące wymagania. W związku z tym stwierdzeniem interesująco się przedstawia historia barwienia sukna na mundury niemieckiej Reichswehry. W okresie 1926 — 1934 szary (feldgrau) kolor mundurów, w nieco różnych odcieniach kurtki i spodni, był osiągany wyłącznie przy pomocy barwników kadziowych. W 1934 r. dopuszczono do farbowania również barwniki chromowe. W 1940 r. ujednolicono kolor kurtki i spodni, dopuszczając barwniki chromowane obok kadziowych. W połowie r. 1944 zaczęto wprowadzać nowy kolor mundurów: brązowo - szary. Motywem była zbyt duża widzialność poprzedniego koloru w godzinach wczesnego ranka i późnego popołudnia (wpływ promieni poza-czerwonych). Wzorem nowego koloru, który miał stać się obowiązującym w całym wojsku niemieckim w połowie r. 1945, był kolor mundurów armii sowieckiej. W r. 1935 wprowadzono, jako dodatek do wełny mundurowej, 5% ciętych włókien jedwabiu sztucznego. W okresie 1935 — 1939 podniesiono wysokość dodatku do 20%, a w okresie wojny — stopniowo do 65%. Przed wojną przepisywano farbowanie dodatków barwnikami indantrenowymi, względnie barwienie jedwabiu w masie.

W r. 1940, w wyniku przeprowadzonych badań, władze wojskowe pozwoliły farbować dodawane cięte włókna barwnikami siarkowymi. Należy choć w paru słowach wspomnieć o postępach zwalczania moli, znanych niszczyteli wełny. W r. 1919 dokonano w Niemczech spostrzeżenia, że wśród starych obić meblowych (wełnianych) — te tylko nie zostały nadgryzione przez mole, do farbowania których użyta była w swoim czasie Żółcień Martius'a. Ten barwnik kwasowy, sól sodowa 2,4 dwunitro-naftolu, nasunął myśl wytworzenia bezbarwnych związków, o analogicznym składzie, ciągnących i utrwalających się na wełnie w kwaśnej kąpeli. Takimi związkami są Eulany, które były wytwarzane

przez I. G. Farbenindustrie i zapewniały, przy stężeniu co najmniej 3% w stosunku do wełny, stałą niezmywającą się z materiału ochronę od moli.

JEDWAB NATURALNY.

Do farbowania jedwabiu naturalnego stosowane są barwniki kwasowe, zasadowe, kadziowe i substancyjne. Stałym dodatkiem przy farbowaniu, jest mydło serycynowe, względnie odpowiedni preparat tłuszczowy. Okoliczność obciążenia jedwabiu musi być brana pod uwagę przy farbowaniu. Niekiedy, zwłaszcza przy farbowaniu na czarny kolor, operacje obciążania i farbowania uzupełniają się wzajemnie. Barwniki kwasowe są szeroko stosowane do farbowania jedwabiu naturalnego, dając naogół równe i żywe wybarwienia; zaspakajające przeciętne wymagania co do trwałości na wpływ światła i prania.

Wśród wielkiego zespołu barwników kwasowych spotyka się odmiany ciągnące zbyt szybko i wymagające wskutek tego specjalnych ostrożności. Przy farbowaniu jedwabiu obciążonego cyną trzeba w kąpielach farbiarskich unikać nadmiaru kwasu, działającego szkodliwie na obciążenie. Czasem w tych wypadkach farbuje się w kąpeli mydlanej obojętnej, dodając dopiero pod koniec farbowania nieco kwasu mrówkowego lub octowego, aby spowodować wyciągnięcie barwnika.

Trzeba też uwzględniać fakt, że niektóre barwniki kwasowe, farbujące normalnie jedwab nieobciążony, nie wykazują powinowactwa do jedwabiu, obciążonego cyną. Inne barwniki dają na obciążonym jedwabiu wyfarbowania znacznie mniej trwałe na światło. Należy więc starannie dobierać najwłaściwsze typy barwników.

Gdy chodzi o kolory zupełnie trwałe, np. odporne na gotowanie w mydle — stosuje się barwniki kwasowe do chromowania, meta-chromowe lub barwniki alizarynowe, utrwalane na uprzednio zaprawianym jedwabiu. W celu zachowania połysku, jedwab jest zwykle zaprawiany w zimnych roztworach soli glinowych lub chromowych.

Barwniki zasadowe mają silne powinowactwo do jedwabiu i dają bardzo żywe odcienie, są też używane w dość znacznych ilościach do takich wyrobów, jak: wstążki, lekkie suknie wieczorowe itp., gdzie trwałość na

światło schodzi na drugi plan. Gdy wymagana jest większa trwałość na „odplamianie“ w zimnej wodzie, zalecane jest obrabianie wyfarbowanego materiału kąpielą, zawierającą 2—5% taniny (na wagę jedwabiu), a po ostygnięciu i wyjęciu — obrobienie kąpielą, zawierającą 1 — 2% emetyku. Taka operacja taninowania powoduje zawsze pewne zmętnienie odcienia.

Bezpośrednie bawełniane barwniki można z pożytkiem stosować do farbowania jedwabiu, gdy chodzi nie tyle o żywość odcieni, ile o odporność na pranie. Niektóre barwniki, dwuazowane na włóknie, dają doskonałe rezultaty: np. prymulina, sprzęgana z betanaftolem, daje na jedwabiu piękną czerwień trwałą na mydlenie. Dobre wyniki osiąga się również przy użyciu czarnych barwników, dwuazowanych i sprzęganych na włóknie.

Kadziowe barwniki stosowane są rzadko do farbowania jedwabiu naturalnego. Alkaliczność kąpeli farbiarskich wpływa ujemnie na wytrzymałość i połysk jedwabiu, a z drugiej strony — powinowactwo kadziowych barwników do jedwabiu jest niewielkie i wytwarzanie ciemniejszych odcieni kształtuje się bardzo drogo. Jedwab o b e i a ż o n y daje często nierówne farbowania, trzeba więc w pierw farbować kadziowo, a dopiero później obciążać.

Natomiast, gdy chodzi o otrzymanie jasnych, żywych kolorów, trwałych na pranie i światło, stosuje się zrzadka „Indygo-Sole“, w kąpeli z kwasem mrówkowym, przed obciążaniem.

BAWEŁNA.

Do farbowania bawełny stosowane są barwniki wszelkich odmian, za wyjątkiem kwasowych. W porównaniu z włóknami zwierzęcymi, które są z natury „szlachetniejszymi“ surowcami, a przytym chemicznie aktywnymi, wyroby bawełniane wymagają więcej starań przy nadawaniu im estetycznego wyglądu. Stąd też wynika mnogość i różnorodność metod farbowania luźnej bawełny, przede wszystkim w jej różnych formach i wreszcie — tkanin bawełnianych.

Farbowanie barwnikami zasadowymi nie jest popularne, gdyż, pomijając już ich przysłowiową nietrwałość, zaprawianie włókien taniną, a później solami antymonu jest metodą uciążliwą i kosztowną. Ponieważ jednak

w niektórych odcieniach nie istnieją inne barwniki równej żywości, — barwniki zasadowe używane są nadal, w ograniczonych zresztą rozmiarach¹⁾.

Poczynając od roku 1921 zjawily się syntetyczne produkty (Katanole, Taninole itd.), jako środki zastępcze taniny. Powstają przy ogrzewaniu fenolu lub o-chloro-fenolu z siarką i sodą gryzącą, w temp. 110 — 112°C. Zaprawy katanolowe nie wymagają utrwalania związkami antymonu i nie są wrażliwe na zetknięcie z żelazem. Natomiast zaprawianie trwa długo, gdyż upodobnione jest do farbowania, z dodatkiem soli zwykłej lub glauberskiej. Żywość otrzymywanych odcieni i stopień ich trwałości nie są gorsze niż przy użyciu taniny.

Szczególną doniosłość posiadają barwniki substancyjne, czasem nazywane nawet bawełnianymi. Dzięki łatwości zastosowania zostały przyjęte przez farbiarzy z entuzjazmem już w epoce odkrycia tych barwników, tj. w roku 1884. Zainteresowanie tą grupą trwa nieprzerwanie do czasów obecnych, znajdując wyraz w licznych nowych typach wypuszczanych przez fabryki barwników, w jeszcze liczniejszych patentach i w szerokim stosowaniu nie tylko do włókien roślinnych, lecz i do mieszanych wyrobów, zawierających oprócz bawełny: wełnę, jedwab naturalny, lub jedwabie sztuczne. Grupa jest bardzo obszerna, o wielkim rozpęciu własności. Zawiera tak wrażliwe na kwasy barwniki jak Czerwień Kongo, która służy wszak jako wskaźnik, oraz barwniki, wytrzymujące obrabianie stężonym kwasem azotowym. Do substancywów należy zupełnie nietrwała na światło Prymulina i szereg barwników wykazujących doskonałą odporność na wpływ światła. Choć postępy w wytwarzaniu coraz trwalszych typów są bardzo znaczne — trzeba stwierdzić istniejący brak barwników substancyjnych niebieskich, dostatecznie trwałych na światło i barwników czerwonych, dostatecznie trwałych na pranie w mydle.

Proces farbowania barwnikami substancyjnymi opiera się przeważnie — jeśli nie

1) Należy zresztą dodać, że przy farbowaniu papieru, drzewa, skóry itp. używane są znaczne ilości barwników zasadowych. Jako przykłady można wskazać: barwienie ołówków kopiowych Fioletem Metylowym, zabawek drewnianych — Auraminą, bibuły — Zielenią Malachitową itp.

wyłącznie — na zjawiskach fizyczno-chemicznych. Utrwalanie się barwników na włóknach jest wynikiem przesuwania się równowagi pomiędzy skłonnością absorpcji barwnika przez włókno, a skłonnością rozpuszczania się barwnika w wodzie. Dążność do przechodzenia do fazy wodnej może być zmniejszona przez dodawanie soli, która przesuwa równowagę w kierunku zwiększania się ilości barwnika na włóknie.

Oddawna do kąpieli farbiarskich zalecane jest dodawanie sody, w ilości do 5% od wagi włókna. Alkaliczność roztworu ma powodować równomierniejsze farbowanie. Tymczasem nowsze publikacje angielskie²⁾ potępiają dodawanie Na_2CO_3 , nazywając to błędem, i przypisując sodzie zwykłe wysalające własności. Zdaje się jednak, że niewielki dodatek sody, w granicach 1 — 3% jest pożyteczny, gdyż przede wszystkim zmiękcza wodę (usuając CaSO_4), a następnie — ułatwia rozpuszczanie barwnika.

Obrabianie gotowych wyfarbowań substancyjnych różnymi odczynnikami pozwala osiągnąć wyższy stopień trwałości, a czasami — więcej interesujące odcienie. Stosowane są następujące metody:

a) Obrabianie dwuchromianami podnosi odporność wyfarbowań na pranie, dając najlepsze rezultaty z barwnikami, zawierającymi grupę salicylową.

b) Obrabianie siarczanem miedzi podnosi trwałość niektórych barwników na światło.

c) Obrabianie formaliną podnosi trwałość na światło niektórych barwników, zwłaszcza czarnych.

d) Sprzęganie niektórych barwników na włóknie ze związkami dwuazowymi (zwykle z dwuazowaną paranitroaniliną) daje trwałe odcienie.

e) Barwniki, zawierające odpowiednie grupy aminowe, można przez dwuazowanie na włóknie i „wywoływanie“ fenolami lub aminami przeprowadzić w znacznie trwalsze barwniki, zwykle zupełnie odmiennego koloru.

Metoda ta, dająca istotnie dobre wyniki, była stosowana przez pewien czas na szeroką skalę. Straciła z czasem na znaczeniu — wobec coraz większego używania barwników

siarkowych. Najważniejszym kolorem trwałym, osiąganym tą metodą, pozostał czerwony — którego nie można otrzymać siarkowymi barwnikami. Ale znowu w tym przypadku stosuje się obecnie raczej barwniki „łodowe“. Barwniki substancyjne dwuazowane i sprzęgane na włóknie są szczególnie odpowiednie do wyfarbowań, które mają być poddane wywabianiu. W tym przypadku tło musi się łatwo wywabiać podsiarczynami i nie dawać zacieków przy praniu.

f) Niektóre trwałe na światło barwniki nie dają się „ulepszyć“ żadną z powyższych metod, a jednak istnieje potrzeba podniesienia ich odporności na pranie. Wówczas można zastosować obrabianie „Solidogenem“ lub podobnym preparatem, które są otrzymywane przez działanie chlorowanych węglowodorów parafinowych na dwuaminy etylenowe.

Siarkowe barwniki są szeroko stosowane do farbowania bawełny we wszelkich jej postaciach, zwłaszcza gdy chodzi o niezbyt żywe, a trwałe na światło i pranie kolory. Szczególnie farbowanie na czarny kolor rozwinęło się na ogromną skalę, w zastosowaniu do luźnej bawełny, przędzy, osnowy i sztuk. Nic też dziwnego, że ze wszystkich barwników syntetycznych — czarny barwnik siarkowy wytwarzany jest na świecie w największych ilościach, przenoszących 10.000 t. rocznie³⁾. Barwniki siarkowe mają zresztą swe słabe strony; są naogół nieodporne na wpływ chloru, a żółte siarkowe są nietrwałe na wpływ światła i ustępują w tym zakresie barwnikom substancywnym. Brakuje czerwonych siarkowych barwników.

Nie dla podniesienia trwałości, lecz dla poprawienia wyglądu poddaje się czasem obrabianiu wyfarbowania siarkowych barwników. Jeżeli chodzi o czarne tła, to pogłębia się ich odcień przez olejenie lub nakładanie czerni anilinowej. Czasem, w celu wzmoczenia trwałości na tarcie, obrabia się czarne wyfarbowania dwuchromianami, ale dwuchromiany, a jeszcze więcej siarczan miedzi, zwiększają tendencję utleniania się siarki do kwasu siarkowego, a więc osłabiania czarnych towarów przy magazynowaniu. Niebieskie siarkowe farbowania powinny być poddawane obrabianiu środkami utleniającymi, gdyż tylko wówczas ujawniają pełnię odcienia.

2) Patrz: Whittaker, J.S.D.C., 1936, str. 68.

3) Otrzymywany z 2,4-dwinitrochlorobenzenu.

Najlepsze usługi oddaje nadboran sodowy. Przedzę na cewkach, farbowaną na niebiesko, należy utleniać przedmuchiwaniem pary razem z powietrzem.

Dostarczane przez fabryki barwników gotowe leuko-związki barwników siarkowych, którymi można farbować nie tylko włókna roślinne lecz z pewnymi ostrożnościami — i zwierzęce, nie doznały naogół przychylnego przyjęcia, głównie z powodu stosunkowo wysokiej ceny.

Kadziowe barwniki, mają poważne zastosowanie w farbiarniach bawełny. Tak więc, indygo używane jest w znacznych rozmiarach do barwienia zarówno przedży, jak i sztuk. Obecnie stosowana jest prawie wyłącznie kadź podsiarczynowa. Ponadto, stosowane są inne barwniki kadziowe, zwłaszcza w przypadkach, gdy chodzi o farbowanie w jasnych, trwałych kolorach. Trzeba jednak przypomnieć, że poszczególne typy barwników kadziowych różnią się bardzo znacznie między sobą pod względem trwałości. Stosując więc mieszaniny, trzeba badać ich zachowanie się, gdyż często pod wpływem słońca następuje szybko zmiana odcienia. Trzeba też wspomnieć o wzajemnym, często niszczącym oddziaływaniu jednego barwnika na drugi, już w czasie farbowania. Niektóre barwniki kadziowe, szczególnie żółte, pomarańczowe i czerwone, osłabiają włókno bawełny, jeżeli w czasie farbowania bawełna, przepojona roztworem leuko-związku, wystawiona jest na działanie światła i powietrza. Jeszcze silniejsze osłabienie włókien może nastąpić przy bieleniu: bawełna, farbowana żółtymi, pomarańczowymi i czerwonymi barwnikami, jest specjalnie silnie atakowana przez podchloryny, zwłaszcza pod wpływem światła.

Po farbowaniu operacja utleniania leuko-związków musi być dokonana bardzo starannie w celu otrzymania pełnej wydajności barwników.

Indygoidy wymagają koniecznie, przed płukaniem parominutowego zetknięcia z powietrzem; pochodne antrachinonu mogą być płukane bezpośrednio po farbowaniu.

Kadziowe barwniki nastrożają trudności, gdy chodzi o dokładne przefarbowanie silnie skręconej przedży, lub bardzo ściśłych tkanin. Jak wiadomo, wysoka temperatura farbowania wpływa ujemnie na odcień tych barwników, a uprzednie zaprawienie włókien kąpielą, zawierającą mydło, środki zwilżają-

ce i sodę prowadzi do nierówności farbowania. Prawdziwym postępem w tej dziedzinie okazała się metoda, opracowana przez I. G. parę lat przed wojną: tkaninę lub przedzę napawa się dyspersją barwnika kadziowego w wodzie razem z substancjami, ułatwiającymi przenikanie (wysoko-sulfonowane oleje). Po odciesnieniu — suszy się, a później obrabia w „ślepej kadzi“ zawierającej NaOH i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Czasem — suszenie można pominąć, wystarcza silne odciesnienie. Metoda ta stosowana jest z powodzeniem również do twardych tkanin lnianych⁴).

Równolegle z kadziowymi barwnikami stosowane są „Indygo-Sole“, farbuje włókna roślinne w obojętnej lub słabo-alkalicznej kąpieli. Oszczędzają one farbiarzowi pracę przyrządzania leuko-związków i częstokroć dają lepsze efekty przefarbowywania dokładnego włókien; dość wysoka ich cena, a także konieczność posiadania urządzeń odpornych na silne kwasy, niezbędne przy „wywoływaniu“, są czynnikami, hamującymi stosowanie „Indygo-Soli“.

Czerń anilinowa jest w poważnym stopniu stosowana do barwienia bawełny, rywalizując w tym zakresie z czernią siarkową. Czerń anilinowa rzadko obecnie jest otrzymywana w kąpieli farbiarskiej. Szeroko jest używana metoda oksydacyjna. Natomiast — gdy chodzi o czarne tło pod kolorowe wywaby (artykuł, mający w niektórych krajach wielkie powodzenie) stosowana jest czerń parowa. Częściowe lub całkowite zastąpienie aniliny przez amino-dwufenyloaminę znacznie podnosi koszt wybarwienia, ale daje czerń piękniejszą i nie osłabiającą włókien bawełny.

Zaprawowe barwniki są jeszcze w dość znacznych rozmiarach stosowane przy drukowaniu bawełny, natomiast gdy chodzi o farbowanie, to ogranicza się ono prawie wyłącznie do otrzymywania c z e r w i e n i t u r e c k i e j na przedży. Ten artykuł, wytwarzany w niektórych krajach tylko przez szczupłą liczbę wyspecjalizowanych farbiarni, produkowany jest nową metodą: farbowanie trwa tylko trzy dni i daje czerwień

4) Lniane niebieskie materiały, służące do wyrobu ubrań roboczych, są artykułem produkowanym od wielu lat w bardzo poważnych ilościach; są one farbowane indygiem albo indantrenami.

niedługo trwałości, niż da w n a metoda, która wymagała czterech miesięcy dla przeprowadzenia wszystkich operacji farbowania.

Znaczenie czerwieni tureckiej mocno zmalało wskutek rozpowszechnienia nowoczesnych barwników azowych, tworzonych na włóknie.

Tworzenie nierozpuszczalnych azowych barwników na włóknie zrobiło wielkie postępy od czasu zainicjowania tej metody w roku 1880 przez angielską firmę Holliday, która osiągnęła piękną, niebieskawą czerwień, zaprawiając bawełnę alkalicznym roztworem β -naftolu i sprzęgając z dwuazową β -naftyloaminą. Największą popularność (zwłaszcza w Rosji) zdobyła następnie czerwień p-nitro-anilinowa i inne „lodowe“ barwniki, które wyróżniły się żywością i łatwością otrzymywania. Jednak ich trwałość na tarcie i na gorące prasowanie była niewielka, a skala otrzymywanych odcieni dość ograniczona.

Wprowadzenie w 1912 r. naftolów typu AS, z których pierwszy był anilidem kwasu β -oksynaftoesowego, a inne — przeważnie pochodnymi lub analogonami tego związku a równolegle — zastosowanie długiego szeregu złożonych zasad aminowych — było wielkim krokiem naprzód na polu stosowania barwników „lodowych“. Nietylko skala otrzymywanych odcieni rozszerzyła się ogromnie (właściwie — brakuje tylko żywych z i e l o n y c h kolorów), ale liczne kombinacje nowych naftolów z nowymi zasadami wyróżniają się wielką piękną i niepospolitą trwałością. Czystość odcieni i ta wielka trwałość są wynikiem stosowania zupełnie czystych jednolitych zasad (co prowadzi do powstania jednorodnej siatki krystalicznej barwnika). Jeżeli chodzi o trwałe farbowanie bawełny w p e ł n y c h odcieniach, lodowe barwniki wysunęły się na czoło, dystansując wyraźnie poprzednio stosowane barwniki innych grup. Tak więc sprzęganie na włóknie naftolu:

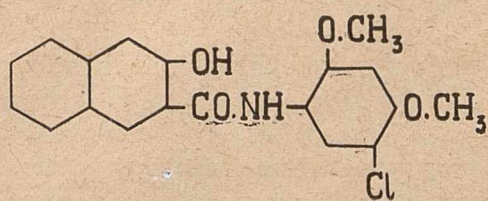
daje czerwień, nie ustępującą klasycznej czerwieni tureckiej pod względem barwy i odporności. Ukoronowaniem osiągnięć w tym zakresie są t.zw. Wariaminy, będące pochodnymi 4-amino-dwufenylo-aminy, oraz zasady, zawierające grupę benzoilo-aminową. Dają one z naftolem AS piękne niebieskie i fioletowe odcienie, niezmiernie trwałe. Mogą one całkowicie zastąpić indygo i pokrewne mu barwniki, gdyż są bez porównania trwalsze na wpływ chloru, światła i gotowania w ługu sodowym pod ciśnieniem.

Fabryki barwników osiągnęły wybitne postępy w kierunku wytwarzania trwałych nieczynnych związków dwuazowych, które reagują z naftolami dopiero, gdy są wywołane. Ale zastosowanie tych „Rapidów“, „Rapido-genów“ itp. ma główne znaczenie w dziedzinie drukarstwa, może więc być pominięte w tym zestawieniu.

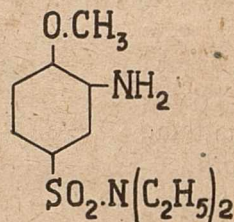
Barwniki stosowane do bawełny są również odpowiednie do farbowania l n u. Ponieważ jednak włókna lniane są dość twarde i trudne do przebarbowania, więc do kąpieli dodaje się mniej soli, a więcej środków, ułatwiających przenikanie włókien.

Juta pod względem farbiarskim zachowuje się jak bawełna, zaprawiana taniną. Najwięcej są stosowane barwniki zasadowe, chociaż kwasowe barwniki lepiej przebarwiają włókno jutowe i na ogół dają rezultaty trwalsze na tarcie i światło.

Jedwab sztuczny — miedziankowy i wiskoza — są też celulozą, aczkolwiek o mniejszym stopniu polimeryzacji. Ogólna zasada, głosząca, że takie włókna farbuje się podobnie, jak bawełnę, jest tylko częściowo słuszna. Przede wszystkim bowiem oba te gatunki jedwabiu sztucznego silniej i szybciej przyciągają barwniki w porównaniu z bawełną. Trzeba więc stosować barwniki, odznaczające się zdolnością równego farbowania. Pragnąc uniknąć nierównych zabarwień, trzeba stosować „dłuższe“ kąpiele oraz dodawać mydła, które nie tylko ułatwia gład-



z zasadą



kość farbowania, ale ponadto zmniejsza tarcie pomiędzy nitkami jedwabiu, odgrywa więc rolę „smaru“. Trzeba bowiem przy operacjach z jedwabiem sztucznym unikać możliwie wszelkich tarć, naprężeń itp., odbijających się zawsze ujemnie na materiale, zwłaszcza gdy jest on w mokrym stanie.

Należy więc przestrzegać, aby jedwab sztuczny stykał się tylko z zupełnie gładkimi powierzchniami. Przy farbowaniu w jiggerach — pożądaną jest osadzanie wałów w łożyskach kulkowych i taka synchronizacja obrotów, aby zwiększająca się średnica wału z nawijającym się towarem nie powodowała naprężeń. Odwadnianie wyfarbowanego i przepłukanego jedwabiu musi unikać brutalnego traktowania materiału. Naprz. odciśnięcie silnie skróconego pasma przędzy jest zupełnie niedopuszczalne. Przy odwirowywaniu też należy unikać wstrząsów: gwałtowne wstrzymywanie wirówki może spowodować tarcie jedwabiu o dziurki bębna. Najlepszą metodą odwadniania jest w tych przypadkach odsysanie wody przy pomocy próżni. Suszenie nie powinno się odbywać w temperaturze wyższej, niż 50°C.

Jedwab octanowy nastroczał dawniej przy farbowaniu poważne trudności, które starano się przezwyciężyć różnymi sposobami. Jeden z nich, stosunkowo mało używany, polega na obrabianiu jedwabiu gorącym słabym ługiem sodowym w celu zmydlenia estru octowego na powierzchni włókien. Tak obrobione włókna z łatwością farbuje się wszelkimi barwnikami, odpowiednimi dla bawełny. Należy dodać, że zmydlenie jedwabiu octanowego, jest stosowane m. in. w celu otrzymywania włókien t. zw. „Fortizanu“, odznaczającego się odpornością mechaniczną.

Inna metoda, mająca obecnie dominujące znaczenie, polega na stosowaniu specjalnych nierozpuszczalnych barwników, należących pod względem chemicznym do różnych grup, ale posiadających wspólną cechę rozpuszczalności w acetonie. Najważniejszym wynalazkiem w dziedzinie barwników azowych, przeznaczonych do farbowania acetylo-celulozy, było wprowadzenie pochodnych chlorhydriny glikolowej do cząsteczki barwnika. Inne barwniki, służące tymże celom, są pochodnymi amino-antrachinonu. Wszystkie stosuje się w stanie rozproszonym (w dyspersji) w kąpeli mydlanej, a farbowanie jest po-

prostu rozpuszczaniem się barwnika w substancji octanu celulozy.

Zarówno jedwab wiskozowy, jak i octanowy, są czasem farbowane w masie (w stanie płynnym, przed przecięnięciem przez filierki). Najlepiej jest wówczas używać nierozpuszczalnych pigmentów; muszą być one bardzo dokładnie rozdrobnione, przy ewentualnym użyciu specjalnych środków dyspersyjnych.

Nawiasem można dodać, że pigmenty stosowane są również do powierzchniowego farbowania włókien, zwłaszcza bawełnianych.

Środkiem utrwalającym są masy plastyczne. Przykład: Zespół 60% polimeryzowanego octanu winylu i 40% żywicy mocznikowo-formalinowej roztwarza się w mieszaninie glikolu etylenowego i butanolu; ponadto emulsja zawiera ok. 5% pigmentu. Płynem o powyższym składzie napawa się tkaninę i suszy w temp. 70—80°C, a jeśli chodzi o większą trwałość — w temp. 120—130°C. Otrzymuje się gładkie wybarwienia, trwałe na wpływ prania.

Kazeinowe włókna, jak np. **lanital**, zwykle stosowane są w mieszkankach z innymi włóknami. Aczkolwiek lanital posiada powinowactwo do licznych grup barwników, to jednak farbowanie mieszanek wełniano-lanitalowych nastrocza niejakie trudności.

Włoskie fabryki, gdzie lanital był używany w większych rozmiarach, farbowały go zwykle luzem lub w postaci czesaneł, przed mieszaniami z wełną.

Nylon i pokrewne włókna całkowicie syntetyczne mają ciekawą właściwość farbowania się bez trudności zarówno specjalnymi barwnikami octanowymi, jak i barwnikami kwasowymi. Chromowanie po farbowaniu daje szczególnie dobre wyniki w zastosowaniu do czarnych kolorów.

Można stosować również niektóre barwniki bezpośrednie.

Równoległe z udoskonaleniem metod barwienia przebiega postęp w dziedzinie aparatury farbiarskiej, która ulega daleko idącemu różniczkowaniu. Zjawiają się wciąż nowe konstrukcje maszyn i aparatów, uwzględniające wszelkie rodzaje włókien i specyficzne formy, w jakich są one farbowane. Coraz częściej stosowane są aparaty, wykonane ze stalislachetnej, oraz wykładane gumą lub masami plastycznymi. Maszyny farbiarskie są częstokroć całkowicie okryte, co pozwala

zaoszczędzić ok. 10% pary. Suszarki bębnowe zastępowane są przez urządzenia do suszenia gorącym powietrzem, często w postaci ram rozszerzających, kontrolowanych elektrycznie i zaopatrzonych w automaty zatrzymujące ramę, gdy wymaga tego zerwanie towaru lub inne przyczyny.

Realizacja postępu technicznego wymaga coraz bliższej współpracy przędzalni, tkalni i bielnika z jednej, a farbiarni i drukarni z drugiej strony. Zarówno dobór preparatów do natłuszczania przędzy i do usztywniania osnowy, jak i metody bielenia włókien muszą z góry uwzględniać potrzeby i konieczności operacji barwienia.

Nie ulega wątpliwości, że farbiarstwo musi się liczyć z coraz większym rozpowszechnieniem różnych nowych sztucznych włókien i ich mieszanek. Zarówno farbowanie takich mieszanek na jednolite kolory, jak często stosowane efekty różnokolorowe, osiągnane

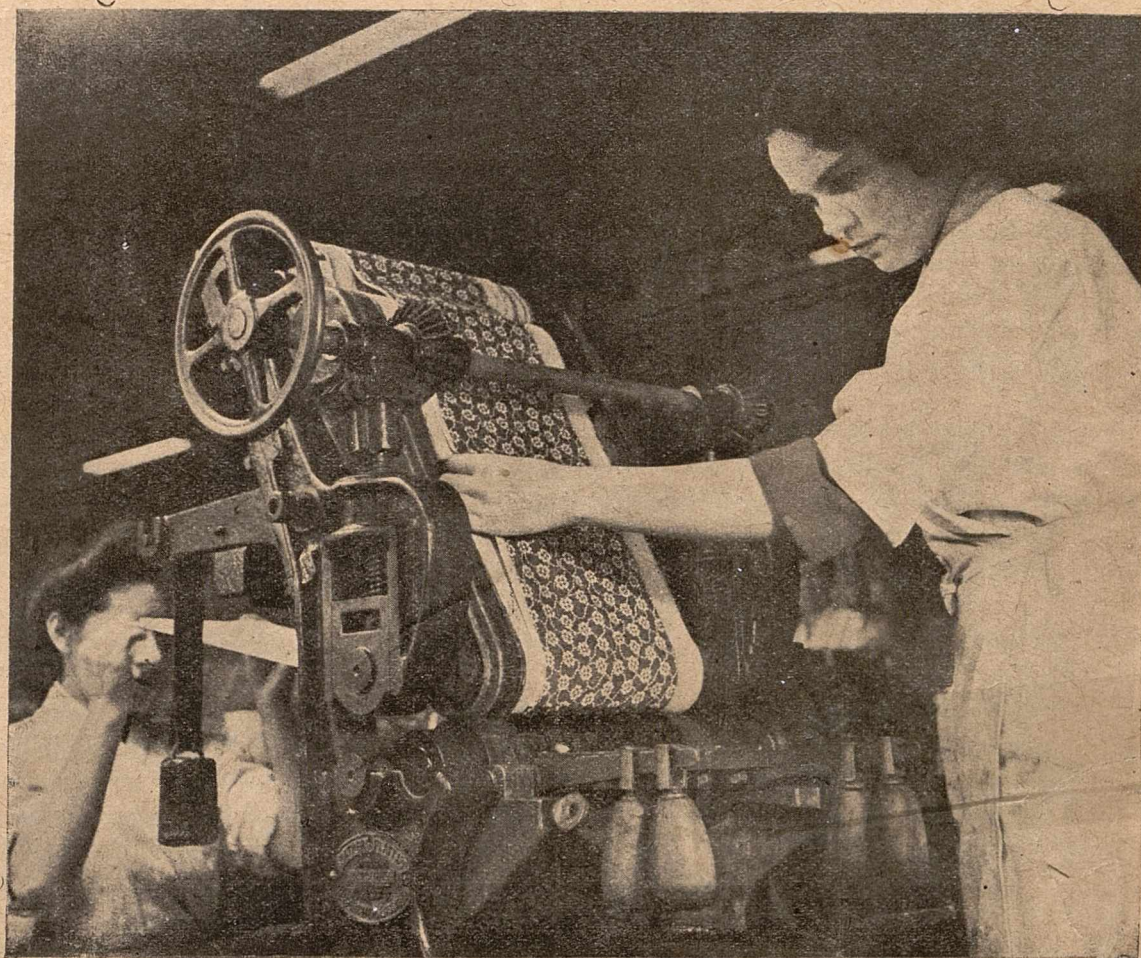
przy farbowaniu mieszanek w jednej kąpeli, będą wymagały nowych odmian barwników, nowych metod farbowania i coraz większego zasobu wiedzy chemicznej wśród farbiarzy.

S u m m a r y:

Modern dyeing pursues the following tendencies: increasing demand for dyestuffs capable of withstanding different treatment; constant demand of easy application; increasing adoption of mechanical apparatus instead of hand labour; the dyer's need of scientific knowledge. Each point is illustrated by many examples.

R é s u m é:

Le développement de la teinture moderne montre les tendances suivantes: une demande croissante d'employer des colorants très résistants; une demande de couleurs, qui ne font pas de difficultés pendant l'application; l'usage grandissant des appareils, remplaçant la main d'œuvre; la nécessité pour les teinturiers de posséder non seulement de l'expérience technique, mais aussi des connaissances théoriques.



Drukarka ręczna do druku tkanin w laboratorium. (z Bryt. Min. Inform.).

Rozwój przemysłu barwnikarskiego w Polsce

Dr Marian Russocki

Zapoczątkowany w połowie ubiegłego wieku przez niemieckich chemików przemysł barwnikarski obejmował nie tylko produkcję barwników, jako takich, ale wszystkie przetwory smoły pogazowej, której przeróbka koncentrowała się w tych samych fabrykach i laboratoriach.

Ten niemiecki przemysł organicznej chemii aromatycznej, pracujący na razie w warunkach bezkonkurencyjnych, przez stworzenie potężnych podstaw finansowo - gospodarczych i wciągnięcie w swą orbitę pomocniczych gałęzi przemysłu nieorganicznego, przez wypracowanie ogólnych metod technicznych, swoistej aparatury, wyszkolenie kadr chemików i wyposażenie laboratoriów badawczych, stał się kolebką nowoczesnego przemysłu chemicznego i zarazem jednym z filarów gospodarczej i militarnej potęgi Niemiec, które do roku 1914 dzierżyły w tej dziedzinie prymat światowy.

W tym początkowym okresie, w innych państwach tego rodzaju przemysł rozwijał się słabiej i przeważnie pod kontrolą przodujących fabryk niemieckich. Pierwsza wojna światowa, ujawniając istotne znaczenie niemieckiego przemysłu organicznego, zmusiła inne państwa do intensywnej jego rozbudowy i zakładania chemicznych laboratoriów badawczych, które wkrótce przesunęły punkt ciężkości światowego przemysłu barwnikarskiego do krajów anglosaskich, zwłaszcza Ameryki.

Na ziemiach polskich pierwsza wytwórnia barwników została założona w r. 1889 przez Jana Śniechowskiego, początkowo w Łodzi przy włókienniczej fabryce Rozenblatta. Po paru latach wytwórnia ta uległa likwidacji, Śniechowski przeniósł aparaturę do Zgierza i tu w r. 1894 założył spółkę pod firmą: „Fabryka barwników anilinowych Śniechowski i Hordliczka w Zgierzu“.

Sugestia niemieckiego monopolu barwnikarskiego, z którym nikt dotychczas nie mógł konkurować, była tak silna, że trzeba było wiele silnej woli i samozaparcia, aby skłonić odbiorców do zainteresowania wyrobami polskiego chemika. Nie wierzono, aby ktokolwiek poza Niemcami umiał robić dobre barwniki. Śniechowski musiał na własny koszt

i ryzyko robić próbne farbowania w fabrykach włókienniczych, zanim udało mu się pokonać uprzedzenia, a doskonała ówczesna koniunktura gospodarcza i sprzyjający system celny Cesarstwa Rosyjskiego, otwierający szerokie możliwości na rynkach wschodnich, sprawiły, że wytwórnia barwników, opierając się na sprowadzanych z Niemiec półproduktach, rozwijała się pomyślnie.

W tym samym czasie Szwajcarska Gesellschaft für Chem. Industrie in Basel założyła w Pabianicach wytwórnię barwników, pod firmą: „Pabianickie Towarzystwo Przemysłu Chemicznego“, pracującą również w oparciu o sprowadzane z macierzystej Szwajcarii i Niemiec półprodukty i barwniki podstawowe.

Trzecim konkurentem wytwórni polskiej była założona w r. 1891 w Warszawie ekspozytura niemieckich zakładów Kalle & Co A. G. w Biebrich.

Prócz tego, nieco później czynna była w Łodzi niewielka wytwórnia Sachs & Co należąca do Niederländische Farben und Chemikalienfabrik w Delft.

Wszystkie te fabryki, jak już wspomniano, opierały się na przeróbce półproduktów, sprowadzanych głównie z Niemiec; było to zjawisko koniunkturalne, wywołane z jednej strony polityką celną, która nakładała szczególnie wysokie cła na wyroby gotowe, z drugiej tanią robocizną na ziemiach polskich. Produkowano wówczas prawie wyłącznie barwniki azowe, których synteza jest prosta, polega na zlewaniu roztworów w zwykłych kadziach na zimno i filtrowaniu wysolonych barwników, a zatem nie wymaga ryzykownych wkładów finansowych w kosztowną i skomplikowaną aparaturę, jaka jest konieczna do fabrykacji półproduktów.

Jedynie zgierska fabryka Śniechowskiego i Hordliczki, jako samodzielna firma, przeniósłszy się w r. 1910 do nowej siedziby na zakupionych na własność terenach, rozpoczęła wytwarzanie na własny użytek niektórych półproduktów, jak kwas sulfanilowy i dwunitrofenol do barwników siarkowych; poza tym wybudowała także fabrykę dymiącego kwasu siarkowego z pirytu, metodą kontaktową.

Pierwsza wojna światowa zniszczyła całkowicie wszystkie fabryki barwnikarskie na terenach polskich, za wyjątkiem pabjanickiej CIBA.

Fabryka w Zgierzu została spalona doszczętnie.

W r. 1919 Hordliczka, przy poparciu ówczesnego rządu nowopowstałego Państwa Polskiego, rozpoczął odbudowę, która przybrała szybsze tempo po przekształceniu firmy w r. 1920 na spółkę akcyjną „Przemysł Chemiczny w Polsce“ w skrócie „Boruta“ w Zgierzu.

Zmieniła się z gruntu sytuacja gospodarcza kraju, niemieckie półprodukty odpadły. W początkowym okresie fabryka kupowała je doraźnie we Francji, Szwajcarii, Anglii i Italii, starając się równocześnie w jak najszybszym tempie rozbudować własne wytwórnie półproduktów, w oparciu o krajowe surowce z koksowni i fabryk śląskich. Przed polskimi chemikami stało trudne zadanie budowania od podstaw polskiego przemysłu organicznego, tym trudniejsze, że nie mieli do dyspozycji laboratoriów, których całkowite wyposażenie należało sprowadzać z zagranicy. Początkowo opracowywano recepturę w prymitywnych oddziałowych laboratoriach fabrycznych, wciągając do współpracy (w charakterze doradców), profesorów wyższych uczelni, mających laboratoria naukowe i instytuty badawcze do dyspozycji.

W r. 1927 fabryka założyła już własne laboratorium syntetyczne, przyspieszając w ten sposób budowę nowych oddziałów fabrykacyjnych.

W tym okresie do r. 1930 uruchomiono w „Borucie“ fabrykację 104 różnych półproduktów oraz przetworów organicznych i nieorganicznych, przeważnie materiałów wyjściowych do produkcji barwników azowych, siarkowych i trójfenylometanowych, oraz środków pomocniczych dla włókiennictwa, insektycydów, materiałów kruszących dla górnictwa i wojska itp.

Równocześnie rozwijała się produkcja barwników, osiągając pod koniec okresu liczbę 155; w tym najliczniej reprezentowana jest grupa barwników azowych, obejmująca przeszło połowę asortymentu, następnie barwniki siarkowe i nigrozyny, barwniki chromowe, wreszcie pod koniec tego okresu koniunkturalnego wypuszczono na rynek grupę barwni-

ków lodowych pod nazwą Naftoelanów, oraz niektóre barwniki trójfenylometanowe.

W tym okresie fabryka nie ma jeszcze charakteru nowoczesnego obiektu przemysłowego. Znaczną część jej terenu zajmuje las i wydny piaszczyste; stara kotłownia zasila dużą maszynę parową, centralne źródło siły dla 6-u parterowych budynków. Elektryfikacja dopiero się zaczyna.

Fabryka zatrudnia z końcem tego okresu około 200 robotników i 60 urzędników; liczba chemików i inżynierów dochodzi do 12.

Jedynym bardziej nowoczesnym budynkiem, który powstał w tym okresie, jest wytwórnia kwasu H, nastawiona na produkcję masową.

Równoległe do tej placówki polskiej rozwija się Pabjanickie Towarzystwo Akcyjne Przemysłu Chemicznego, którego produkcja barwników opiera się, jak dawniej, na półproduktach sprowadzanych z firmy macierzystej, ze Szwajcarii, a w miarę rozwoju fabryki zgierskiej, przestawia się stopniowo na półprodukty krajowe; ilościowo produkcja tej fabryki utrzymuje się na drugim miejscu, tuż za Borutą.

W r. 1929 powstały pod Warszawą „Zakłady Chemiczne w Winnicy“ z kapitałem zakładowym 2 miliony zł, należącym w połowie do firmy Kuhlman (Francja), w połowie do niemieckiego koncernu I. G. Fabryka ta, opierając się na półproduktach kupowanych częściowo zagranicą, częściowo w Borucie, rozwinęła pokaźną produkcję barwników i zajęła po kilku latach trzecie miejsce na terenie Polski, za Borutą i Pabjanickim Tow. P. Ch.

W tym czasie powstała koło Piotrkowa fabryka barwników Spielvogla w Woli Krzysztoporskiej. Przedsiębiorstwo niewielkie i niemające poważniejszych szans rozwoju, jako położone na wsi, z daleka od arterii komunikacyjnych, oparło swą produkcję, jak i Winnica, na półproduktach dostarczanych z Boruty i osiągnęło wkrótce połowę produkcji tej ostatniej, zajmując czwarte miejsce wśród Producentów barwników w Polsce.

Oprócz tych czterech, czynne były w Łodzi dwie wytwórnie: Bruno Schüldei „Barwazot“, produkujące niewielkie ilości barwników azowych z półproduktów, dostarczanych głównie przez Borutę.

Jak widać, czysto polska fabryka „Boruta“, budowana wysiłkiem polskich chemików i robotników, ma na terenach polskich rolę naprawdę dominującą, nie tylko pod względem wysokości produkcji, ale przede wszystkim przez rzeczywisty monopol fabrykacji półproduktów, dzięki czemu wszystkie inne wytwórnie są od niej mniej lub więcej uzależnione.

Rozwój tej fabryki ilustruje liczbowo następująca tabelka, przedstawiająca produkcję w tonach i obroty oraz inwestycje w tysiącach zł. w liczbach zaokrąglonych:

Rok	Barwniki			Półprodukty		ogólny obrót w tys. zł.	oficjalne inwestycje w tys. zł.
	produkcja ton	eksport ton	wartość prod.	produkcja ton	wartość prod.		
1909	490	119					
1910	689	244					
1911	636	184					
1912	575	198					
1913	616	121					
1914	373	97					
(1 półrocze)							
1921	233	—					
1922	289	—					
1923	476	14					
1924	286	33					
1925	242	7	1565	608	250	1815	8
1926	379	29	4464	592	718	5183	50
1927	398	1	4606	675	965	5571	184
1928	340	1	3712	899	1513	5225	430
1929	302	0,6	3480	999	1663	5143	50
1930	341	0,5	3852	865	1544	5396	254
1931	315	0,8	3464	930	1990	5454	295
1932	294	0,9	3281	1151	2294	5574	187
1933	355		3555	1699	3247	6802	500
1934	407		4248	2035	4047	8718	812
1935	438		4765	2410	5038	9803	713
1936	574		6044	2487	5713	11757	699
1937	550		6141	2652	6004	12145	1395
1938	587		6015	3657	6394	12409	1520

Przesilenie gospodarcze w roku 1929/30 za ciężało poważnie na interesach przemysłu barwnikarskiego w Polsce, głównie przez zamrożenia i częściowo utratę należności z tytułu sprzedaży. Produkcja „Boruty“ nie uległa poważniejszym zmianom, ale działanie kryzysu ekonomicznego odbiło się na postępach inwestycji.

Jednak, mimo trudności finansowych, już w następnym roku fabryka, przemianowana na „Przemysł Chemiczny Boruta S.A. w Zgierz“, rozpoczyna ponowną rozbudowę, która w latach 1933 i 34 przybiera coraz silniejsze tempo, rozszerzając przede wszystkim fabrykację półproduktów.

W okresie koniunkturalnym, między kryzysem gospodarczym a drugą wojną światową, powstaje szereg nowoczesnych, zelektryfikowanych pawilonów fabrykacyjnych, wielki, na 2000 ton obliczony magazyn barwników, nowoczesne laboratorium syntetyczne z reprezentacyjną biblioteką naukowo-techniczną, nowa farbiarnia kontrolna i biuro techniczno-konstrukcyjne, nowoczesna kotłownia i magazyny surowców. Rozpoczętą budowę własnej elektrowni przerwała wojna.

Przed wybuchem wojny fabryka zatrudnia już 770 robotników, 130 urzędników i 36 chemików i inżynierów.

W tym okresie uruchomiono produkcję 159 nowych półproduktów, oraz 83 asortymentów barwników. Powstają nowe działy: barwników kadziowych, barwników Hansa i rapidogenów, hydrosulfitu i rongalitu, przyspieszaczy i antyutleniaczy, dla przemysłu gumowego — ultramydeł i emulgatorów dla przemyśle włókienniczego; rozwija się produkcja, zapoczątkowana w poprzednim okresie naftoelanów i zasad naftoelanowych z wariaminą na czele, oraz barwników trójfenylometanowych. Założono laboratorium gumowe dla kontroli i prac badawczych w dziedzinie produkcji przyspieszaczy i antyutleniaczy, zakłada się oddział farmaceutyczny i fotograficzny.

Rozwój innych fabryk barwników, w omawianym okresie koniunkturalnym, postępuje mniej więcej równolegle do rozwoju „Boruty“, która nadal zachowuje niemal monopol w dziedzinie półproduktów. Jedynie „Winnica“ przystąpiła w tym czasie do założenia nowoczesnej wytwórni antrachinonu metodą kontaktową, gdy „Boruta“ robi tymczasowo ten półprodukt na drodze mokrej. Poza tym drobne ilości niektórych półproduktów, wytwarzanych na własne potrzeby przez nieznaczne fabryki, np. kwas sulfanilowy w Woli Krzysztoperskiej, nie mają w ogólnym bilansie produkcyjnym większego znaczenia. Stosunek wytwórczości barwników we wszystkich czynnych w tym czasie na terenie Polski fabrykach przedstawia następująca tabela, podająca produkcję w tonach rocznie.

R O K	1937	1938
Przemysł Chemiczny Boruta	550	587
Pabianickie Tow. Akc. Przem. Chem.	450	612
Zakłady Chemiczne Winnica	360	392
Chem. Fabr. Wola Krzysztoperska	250	290
Barwazot w Łodzi	40	30
Bruno Schülde w Łodzi	30	5
Sigma w Katowicach	20	20
Zawodzie w Częstochowie	25	20
	1 725	1 956

Prócz tego pewną ilość barwników przywożono z zagranicy.

Podział rynku krajowego między poszczególne fabryki, należące do grupy polskiej i do kartelu zagranicznego, regulowała specjalna umowa, która przydzielała dla każdej z fabryk określony kontyngent sprzedaży barwników. Następujące zestawienie ilustruje te stosunki na rok 1938:

Całkowite zapotrzebowanie krajowe 2.300 ton barwników wart. 36,3 miln. zł.

Wyprodukowano w Polsce 85% — 1956 ton barwników wart. 22,3 miln. zł.

Sprowadzono z zagranicy 15,5% — 344 ton barwników wart. 14,0 miln. zł.

Pochodzenie tego importu, obejmującego 39% wartości całego zapotrzebowania barwników, było następujące:

48,8% z Niemiec;
25,1% z Szwajcarii;
14,6% z Francji;

8,3% z Anglii;
2,6% z Czechosłowacji;
0,6% z innych krajów.

Umowa kartelowa przewidywała następujący podział rynku:

	kontyngent	rzeczywiste		wykorzystanie kontyngentu
		sprzedaż	% udziału	
kartel				
zagraniczny	69 %	23,36 milj.	71,7%	103,9%
grupa polska	31%	9,23 „	28,3%	91,3%
w tym:				
Boruta	20,925%	6,26 „	19,8%	91,7%
Wola Krzyszt.	10,075%	2,97 „	9,1%	90,4%

Widać z tego, że na polskim rynku barwnikarskim ciążyły silne wpływy kapitału zagranicznego, w pierwszym rzędzie niemieckiego, który poważnie hamował rozwój polskiego przemysłu barwnikarskiego.

Po wybuchu wojny i militarnym opanowaniu państwa polskiego przez Niemców, fabryki barwników zostały przejęte przez rząd powierniczy z ramienia koncernu I. G.

Stopniowo wszystkie wytwórnie, za wyjątkiem Boruty, zostały unieruchomione.

Niektóre, jak „Winnicę“, zdemontowano całkowicie, z innych wywieziono tylko cenniejsze obiekty.

„Borutę“ okupanci zreorganizowali i wcielili do I. G., podporządkowując ją fabryce w Wolfen, jako bazie macierzystej. Powstały projekty rozbudowy tej fabryki na skalę wielkich zakładów niemieckich. Chciano z niej stworzyć bastion niemieckiego przemysłu chemicznego na wschodnich ziemiach Rzeszy.

Realizację opracowanych przez specjalistów w Wolfen i w centrali I. G. we Frankfurcie n. Menem projektów rozpoczęto, podobnie jak projekty rozbudowy polskich miast, od zburzenia starych budynków, aby uprzątnąć teren.

Równocześnie skasowano ogromną większość urządzeń produkcyjnych, pozostawiając tylko kilka masowych półproduktów i kilkanaście większych barwników azowych i siarkowych, odpowiednio do ogólnego planu gosp. arczego koncernu I. G. Przystąpiono do powiększenia i przestawienia na masową produkcję istniejących oddziałów.

Rychło jednak wyczerpujące niemiecką gospodarkę działanie przewlekającej się wojny, a następnie odwrót armii niemieckiej ze wschodu, położyły kres dalszej realizacji ambitnych projektów.

Po załamaniu się projektów rozbudowy, nastąpiła typowo wojenna gospodarka rabunkowa. Brak uzupełnienia i wymiany zużytej aparatury doprowadził do daleko posuniętej dewastacji fabryki, a przeprowadzona latem 1945 r. częściowa ewakuacja, w obliczu zbliżającego się frontu bojowego, dokonała reszty.

W r. 1939, w chwili objęcia fabryki przez Niemców, była ona w stanie pełnej sprawności produkcyjnej, zarówno pod względem stanu instalacji produkcyjnych, jak i pod względem zapasu surowców i zasobów materiałowych. Wystarczy stwierdzić, że w samym tylko magazynie barwników było towaru za 8 milionów złotych.

W chwili ustąpienia, okupanci zostawili instalacje i budynki w znacznej części zniszczone i zużyte, a magazyny prawie puste; cenniejsze aparaty i maszyny, m. in. turbogenerator budującej się elektrowni fabrycznej, zostały wywiezione.

Z załogi, uszczuplonej znacznie w ciągu okupacji przez ciągłą wysyłkę ludzi do Niemiec, do obozów pracy i innych, pozostało około 150 pracowników, w tym 8-u chemików i inżynierów.

W tych warunkach podjęcie produkcji było zadaniem trudnym.

W nielepszej pozycji znajdowało się przejęte przez zarząd państwowy Pabjanickie Tow. Akc. Przemysłu Chemicznego.

Te dwie fabryki pierwsze podjęły w odrodzonym państwie powojenną produkcję barwników na wiosnę 1945 r., ściągając doraźnie

z różnych miejscowości, z ponemieckich zapasów potrzebne im surowce. Latem w r. 1946 została uruchomiona trzecia fabryka barwników — Wola Krzysztoporska.

We wszystkich wytwórniach przystąpiono do intensywnej odbudowy. Specjalna delegacja odnalazła w Niemczech znaczną część wywiezionych aparatów i maszyn i w r. 1946 sprowadziła je do kraju.

Stopniowo powracali rozproszeni po świecie pracownicy fachowi, których liczba jednak daleka jest od stanu przedwojennego, a tymbardziej nie wystarczająca na obecne zapotrzebowanie wobec ogromu zadań.

Sytuacja polityczno - gospodarcza zmieniła się zasadniczo; znikł obcy kartel i konkurencja przemysłu niemieckiego. Import, wobec powojennych trudności dewizowych, jest bardzo utrudniony.

Cały rynek krajowy stoi do dyspozycji polskiego przemysłu barwnikarskiego; są możliwości eksportu na Bałkany i na wschód.

Trzy istniejące obecnie polskie fabryki barwników, mają przed sobą wielkie możliwości rozwojowe. Jednak skutki wojny i eksterminacyjnej działalności okupantów, brak fachowych sił roboczych, surowców, maszyn, odczynników i szkła laboratoryjnego, stanowią przeszkody, które nie pozwalają nadać rozbudowie takiego tempa, aby można było w krótkim czasie rozszerzyć produkcję do miary istniejącego zapotrzebowania.

Mimo wszystko, odbudowa, rozpoczęta od podstaw, od szkolenia nowych kadr fachowców, robi duże postępy.

„Boruta“ w dalszym ciągu stanowi główne źródło zaopatrzenia w półprodukty. Prócz niej, „Silesia“ w Żarowie (Dolny Śląsk) produkuje kilka artykułów z tego działu: anilinę, toluidynę, nitrotoluoł, rozdestylowanie

	1940	1941	1942	1943	1944	1945	1946	1947
<i>Boruta:</i>								
barwniki	258	461	352 ¹	428	428	260	930	970 ¹
półprodukty	918 ²	1204 ²	1847 ²	1704 ²	761	3793	4100 ¹	
<i>Pabjanice</i> barwniki	—	—	—	—	—	593	532 ₁	
<i>Wola Krzysztoporska</i>								
barwniki	—	—	—	—	—	—	101	150 ₁

1) Liczby przybliżone, obliczone na podstawie planowania pierwszych trzech kwartałów.

2) Liczby obejmują tylko 9 najważniejszych produktów.

węglowodorów i niektóre przyspieszacze do gumy.

Ogólną produkcję barwników i półproduktów na terenach polskich za lata wojenne i powojenne, przedstawia w tonach rocznie powyższe zestawienie.

Z zestawienia widać, że produkcja Boruty przekroczyła poziom przedwojenny z r. 1938, produkcja Pabianickiej fabryki jest bliska tego poziomowi, jedynie najpóźniej uruchomiona Wola Krzysztoporska pozostała jeszcze w tyle.

Asortyment barwników obejmuje narazie tylko barwniki azowe, barwniki siarkowe

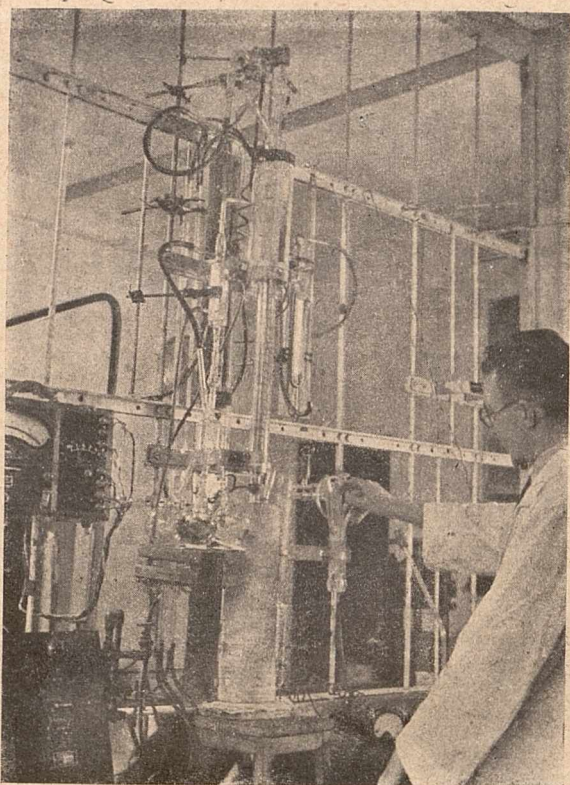
i nigrozyny oraz niektóre barwniki chromowe i naftołany. Odbudowa innych działów jest dopiero w przygotowaniu.

S u m m a r y:

The author describes the development of the Polish dyeing industry from a historical point of view and gives an outline of the actual state of it.

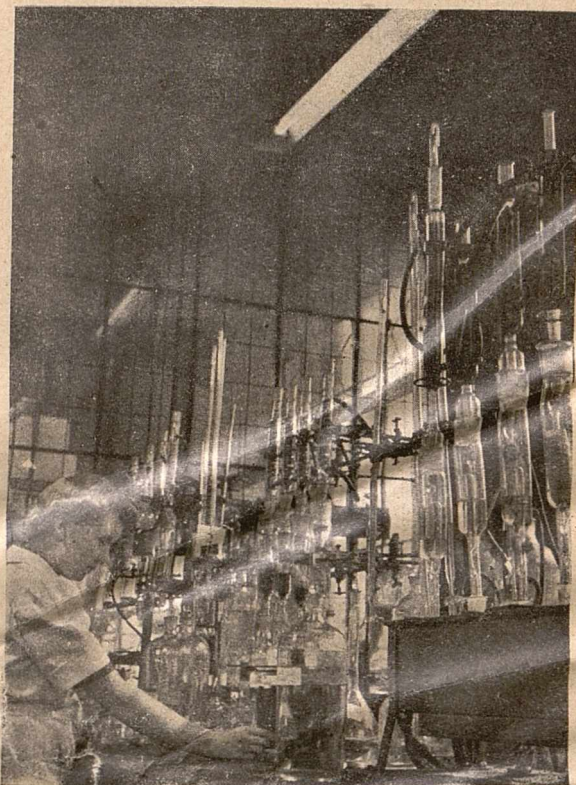
R é s u m é:

L'auteur décrit le développement de l'industrie des matières colorantes en Pologne, au point de vue historique et caractérise brièvement l'état actuel de cette branche d'industrie.



Laboratoryjny aparat do frakcjonowanej rektyfikacji pod próżnią, ewent. destylacji cząstkowej pod zmniejszonym ciśnieniem.

(z Bryt. Min. Inform.).



Aparaty ekstrakcyjne Soxleta do określenia zawartości tłuszczów i innych ciał w art. włókienniczych.

(z Bryt. Min Inform.).

Ze wspomnień chemika-kolorysty

Inż. Karol Raczkowski

Wzorzyste barwienie tkanin, od tysiącleci praktykowane na polskim i bliższym Wschodzie, przenika pod koniec średniowiecza do Francji („indiennes“) i Anglii, stamtąd rozpowszechnia się na kontynencie i stopniowo przybiera postać wytwórni fabrycznych. Lecz choć pierwsza drukarnia tkanin powstaje już pod koniec 17-go wieku (w Amsterdamie), silniejszy impuls ma miejsce dopiero pod koniec 19-go stulecia; zwłaszcza jego druga połowa ogląda wspaniały rozwój kolorystyki. Prym zdobywa Alzacja; szkoła w Milhuzie pod kierunkiem Noeltinga, wychowuje zastępy chemików-kolorystów, obejmujących kierownicze stanowiska tego przemysłu w całej Europie, nie wyłączając Rosji. Jednak wstęp dla Polaków jest w tym przemyśle w Polsce zamknięty; niemieccy właściciele fabryk nie żywią zaufania do potomków uczestników niedawnych powstań.

W owym czasie występuje na widownię człowiek, którego słusznie nazwano nestorem naszej kolorystyki. Bolesław Masłowski, po dopełnieniu studiów u prof. Noeltinga, do staje się w r. 1881 jako zwykły robotnik do farbiarni S. A. „Zawiercie“. Po 2-ch miesiącach, wzięty jako pomocnik przez kolorystę Laubera, zostaje wkrótce kierownikiem drukarni, a po 3-ch latach, i aż do r. 1891 jest generalnym dyrektorem tej ogromnej (6.000 robotników) na owe czasy fabryki. Na tym stanowisku Masłowski przyjmuje cały zastęp młodych adeptów kolorystyki jako praktykantów fabrycznych, i w ten sposób umożliwia dotychczas zamknięty dostęp do pracy praktycznej wielu późniejszym wybitnym kolorystom, jak A. Scheunert, S. Lipkowski, I. Bendetson, St. Kopec, Grabowski, Sobertin, Markowski, Margulies. Cechowała go ogromna energia i pracowitość, wymagał też wiele od współpracowników; nie jeden z nich w późniejszym życiu był mu wdzięczny za szkołę, jaką pod jego kierunkiem przeszedł. Poznałem go po wielu latach, kiedy był dyrektorem drukarni Balearów w Kawieach pod Brnem Morawskim; odznaczał się zawsze tą samą legendarną pracowitością; ostatnie dziesięć swego życia spędził jak wszystkie, odkąd pracował w zawodzie: rano był pierwszym w bramie fabrycznej, dając polecenia wchodzącym

majstrom i starszym robotnikom co do oczekującej ich pracy. Kiedy po uzyskaniu dyplomu w Zurychu w r. 1892 otrzymałem miejsce chemika w drukarni w „Zawierciu“, zastałem tam jeszcze żywą tradycję Masłowskiego. Dyrektorem kolorystą był wówczas jego niegdyś kolega, dr. Kazimierz Chojnacki, mający za sobą praktykę w Czeskiej fabryce „Cosmanos“, słynącej z produkcji chustek, znanych w całej Europie. Zawiercie miało w Polsce monopol na chustki, a to z tej racji, że woda w Łodzi nie nadawała się do czerwieni tureckiej (alizarynowej), odgrywającej wielką rolę wówczas przy fabrykacji chustek, a także materiałów drapanych (t.zw. bambusów), fabrykowanych na wielką skalę na eksport do Rosji i na Daleki Wschód. W r. 1894 powstała jednak w Łodzi konkurencja pod postacią czerwieni dwu-azowej z p. nitroaliny, którą wprowadzał Stanisław Lipkowski w drukarni Geyerów.

Rozpoczęliśmy natychmiast gorączkowe próby z nową czerwienią, co nie było w owych czasach rzeczą prostą. Był to pierwszy z barwników, wytwarzanych wprost na włóknie z części składowych. W owych czasach fabryki barwników nie podawały gotowych metod pracy, trzeba je było opracowywać w drukarniach. P-nitroanilina była wówczas często zanieczyszczana produktami orto i meta, dającymi odcienie, brudno-orańżowe, trzeba było doszukiwać się produktu możliwie czystego. Nasz kuchmistrz farb, Eug. Iwanowski, (starszy mój kolega z Instytutu Technologicznego w Petersburgu) wystawił próby do porównań na działanie światła i powietrza; po 1/2 roku czerwień azowa wybieliła się zupełnie, wówczas kiedy czerwień turecka trwała nienaruszona; lecz nie nam to w oczach kupców nie pomogło. Farbowanie czerwieni tureckiej wymagało licznych skomplikowanych zabiegów, czerwień dwu-azowa wywodziła się szybko i tanio. Dla łatwiejszego zdobycia rynku I. K. Poznański wypuścił bambus z para-czerwienią jeszcze tańszy, zmniejszwszy szerokość tkaniny i ilość wątku, i oto Zawiercie zostało pobite, czerwień turecka ostała się jedynie na chustkach. Z ówczesnej mojej praktyki pamiętam jeszcze taki wypadek. Do barwienia bambu-

sów na kolor brunatny stosowaliśmy naturalne Catechu, do rozpuszczania którego używało się ocet drzewny o 2°Bé, dostarczany przez miejscową destylarnię drzewa; ta sama destylarnia dostarczała nam również czystego kwasu octowego 6°Bé, czyli 30%-go. Zadawszy sobie trud zanalizowania octu drzewnego, znalazłem w nim tylko 2% kw. octowego, a tymczasem cena jego w stosunku do 2°Bé wynosiła tyle, co kosztowałby kwas octowy 10%-owy. Na razie tryumf, wezwanie właściciela destylarni, przyczem nie obeszło się bez zjadliwych uwag d-ra Chojnackiego na temat zdolności wokalnych destylatora (był on dyrygentem naszego chóru amatorskiego): „Pan śpiewasz, a my tu pracujemy“. Że jednak nie chciał ustąpić z ceny, postanowiliśmy do rozpuszczania Catechu używać czystego kw. octowego, rozcieńczając go do 2%. Niestety pokazało się wkrótce, że z takiego roztworu Catechu strącało się po krótkim czasie, i że właśnie substancje przeciwnie, zawarte w occie drzewnym, utrzymują Catechu w roztworze. Trzeba było, opuściwszy uszy, powrócić do produktu śpiewaka, jego udziałem był tryumf, dla mnie — nauka, która w las nie poszła.

Dr. Chojnacki był człowiekiem niezmiernie zycznym, ale łatwo wpadającym w pasję i sceny fabryczne, jak następująca, nie były rzadkie: podczas regularnego obejścia sal fabrycznych wydał mu się podejrzanym wygląd chustek wychodzących z suszarki. „Ładne chustki?“ pyta pilnującego suszarki. Ten, drapiąc się w potylicę, — „ha, bywały lepsze“ — odpowiada — Tak? Wołać tu pana Seidemana (pomocnik kolorysty), wołać pana Iwanowskiego, wołać obermajstra Trutwina (alzaczyk), pana Czajewicza (farbiarnia)! Rozdygotany, gdy wszyscy nadeszli: „co to jest?!“ Milczenie zażenowane, ale Czajewicz, ufny w swą wspaniałą brodę, mówi: „towar, panie dyrektorze“. — „Towar!!! To jest g... nie towar!!!“. I zaraz mykę czarna z głowy o ziemię i zaczyna się piekło. Po takich wybuchach, które mu bardzo szkodziły na zdrowiu, po pewnym czasie zwracał się z wymówką do obrażonych: „wam to nawet nie powiedzieć nie można“. Jego szlachetność i lojalność sprawiały, że stosunki koleżeńskie były doskonałe. Działała tu także tradycja Masłowskiego, który bardzo dbał o harmonijne współzycie pracowników.

Kierownictwo drukarni objął po Chojnackim jego pomocnik Ludwik Seidemann, dobry człowiek, ale traktujący zagadnienia kolorystyczne ze sceptycznym uśmiechem. Jako doradcę dano mu starego kolorystę alzaczyka, Koebelina, który dojeżdżał od czasu do czasu do Zawiercia. Jednak skutkiem braku dostatecznej inicjatywy drukarnia ta traciła coraz więcej na znaczeniu, a podczas pierwszej wojny światowej została unieruchomiona.

Później Artur Scheunert podjął zaiste szaryfową pracę, próbując tchnąć życie w zamarłą wytwórnię, by drukować tam towar dla Żyrardowa. Podczas 2-ej wojny światowej Niemcy po przyłączeniu Zawiercia do Rzeszy, zlikwidowali fabrykę.

* * *

Po 3-ach latach pracy w Zawierciu otrzymałem propozycję od Lipkowskiego, który przechodził od Geyerów do Scheiblera, bym objął miejsce jego pomocnika. Drukarnia Scheiblera rozporządzała wówczas 6-ma maszynami i produkowała pod kierunkiem dyrektora, bielnika Mosera, kilka najprostszych artykułów, jak t.zw. caji na ubrania robotnicze i drapane bajki. Scheibler pragnął postawić drukarnię na wyższej stopie, w tym celu zaangażował Lipkowskiego, który ostatnio bardzo podniósł renomę drukarni Geyerów. Zastaliśmy tam jednego tylko chemika Stellmachera (wychowanka Rygi), oprócz mnie Lipkowski przyjął do farbiarni chemika Deichesa. Majstrów brak był prawie zupełny; trzeba było wyteżyć wszystkie siły, by podołać zadaniu. Nie skąpiono wydatków na maszyny, stawiano dalsze drukarki, parowniki, powstała nowa apretura oraz drapalnia; w tym ostatnim gmachu urządziliśmy laboratorium, (które dziś służy studentom, pracującym pod kierunkiem prof. Edmunda Trepki). Muszę tu z naciskiem podkreślić zdolności organizacyjne, oraz wielką energię i pracowitość, wykazane wówczas przez Lipkowskiego, pojętnego ucznia Masłowskiego. Wobec braku majstrów trzeba było osobiście uczyć i kierować pracą ludzi. Dzielił się pracę, pełniąc kolejno miesiącami funkcje majstrów w różnych działach fabrykacji.

W tych czasach przemysł łódzki nie bardzo ufał polskim inżynierom, i Lipkowski niewątpliwie był jednym z tych, którzy przyczynili się do zmiany tego nastawienia. Zak-

lady Scheiblera nosiły czysto niemiecki charakter, drukarnia natomiast usamodzielniała się w zupełności, stając się (za niemą zgodą właścicieli), czysto polską placówką. Małym dowodem może służyć fakt, że na wystawę w Paryżu wykonaliśmy materiał meblowy, przedstawiający mickiewiczowską Zosię w otoczeniu ptactwa domowego (był to rok postawienia pomnika wieszczki w Warszawie), za który to eksponat Lipkowski otrzymał złoty medal.

W krótkim stosunkowo czasie po rozpoczęciu pracy wypuściliśmy rezerwy pod czernią anilinową na t. zw. lamach, czerwień azową na bambusach, płótna pościelowe, naśladowe materiał tkany, drukowane na nowo ustawionej, dwustronnej drukarce, a drukowane czerwoną i niebieską alizaryną. Farbowaliśmy i wykańczaliśmy wielki asortyment podszewek. W znanych ilościach stosowaliśmy rezerwy kolorowe pod dwu-azową alfa-naftylaminą. Pamiętam, że kiedy zostaliśmy zdystansowani przez rosyjskie drukarnie pod względem piękności rezerw pod czernią anilinową, niezależnie zupełnie wpadłem na ideę rosyjską stosowania bieli cynkowej, dodając jednak dla lepszego utrwalenia barwnych laków białka, co się okazało wkrótce zupełnie zbyteczne.

W okresie mojej pracy u Scheiblera, przesunęła się przez naszą drukarnię pewna ilość młodych chemików. Około r. 1900 pracował w laboratorium Antoni Jankowski, w latach 1901/3 Edmund Trepka (obydwaj z polit. drezdeńskiej); w tym też czasie był krótko młody chemik Baranowski (Grenoble). Po Deichesie pracował w farbiarni Greulich. W r. 1907 przebywał w drukarni przez pewien czas Reymont, zbierając materiały do „Ziemi Obiecanej“.

Koledzy kolorysty spotykali się na gruncie T-wa Techników, gdzie wygłaszali referaty techniczne.

W Łodzi pracowali wtedy T. Markowski, Horoszewicz i Weyl u Geyerów, Bendetson, i Dylion u Poznańskiego, Knabe u Steinerta, Krasuski u Grohmana. Ze Zgierza przyjeżdżał często Śniechowski, założyciel „Boruty“. Podczas urlopów zawiązywało się stosunki z kolegami zagranicznymi, tak poznałem: Taglianiego (Mediolan), Clairmonta i Ulricha w Augsburgu, Pokornego w Kutnej Horze, Freisbergera w Budapeszcie.

Na początku r. 1904 otrzymałem propozycję objęcia laboratorium i opracowywania nowości kolorystycznych w manufakturze Kuwajewskiej w Iwanowo-Woźniesieńsku, dokąd też udałem się w kwietniu tego roku.

* * *

Pod koniec ubiegłego wieku znaczną rolę w kolorystyce zaczął odgrywać przemysł rosyjski. Olbrzymie tereny zbytu sprzyjały rozwojowi drukarń, prowadzonych przeważnie przez Francuzów i Polaków. W Moskwie na czele manufaktury Prochorowa stał Artur Scheunert wraz z pomocnikami Jezierskim, Płużańskim, Iwanowskim, Baderem. W Petersburgu pracowali Krosnowski, Filipkowski, Górski, później Trepka. W Iwanowie największa manufaktura Kuwajewa miała sztab wyłącznie polski, pracowali tam Józef Fryling, Kopeć, Stephan, Kiełbasiński, po nim ja, po mnie Dziewoński.

Rozporządzając wielkimi środkami, poświęcał ten przemysł znaczne sumy na badania teoretyczne i próby nowych metod stosowania barwników. Był to okres epokowych odkryć, jak wprowadzenie trwałych barwników indantrenowych, oraz stosowanie nowych, potężnych środków redukcyjnych, które przeobraziły z gruntu dotychczasowe metody pracy: w 1901/03 zastosowano hydrosiarczyny cynku, wapnia i sodu, a w latach 1903/05 odkryto formaldehyd-sulfoksylat sodu. Odkrycia dokonali Baumann, Thesmar i Frossard, chemicy znanej moskiewskiej drukarni Zündla. W tym czasie wprowadza Scheunert w moskiewskiej fabryce Prochorowa niezwykle piękny i trwały artykuł — barwne rezerwy pod barwniki siarkowe, oraz inicjuje prace nad indygosolami, które rozwinął dr. Bader, później profesor w Strasburgu.

Kiedy objąłem laboratorium i opracowywanie nowości kolorystycznych, pole działało było wzięczne, i od dotychczasowej pracy o tyle odmienne, że można było oddać się całkowicie nowym zagadnieniom, bez przeszkód ze strony codziennych trosk produkcji fabrycznej. Rozpoczęła się przede wszystkim praca nad otrzymywaniem stałych sulfoksylatów, oraz stosowaniem do kadziowania i druku. Opracowałem metodę druku błękitu indantrenowego, rezerwę niebieską z dianisidyny pod paraczerwień, re-

żerwę z czerwonym cjankiem potasu pod nadruki indygowe, i inne rzeczy. Pomagał mi Gliszczyński, a także niezwykle uzdolniony samouk, Podrieszetnikow.

Rozpoczęliśmy też prace, w kierunku otrzymywania sulfoksylatu w drodze bezpośredniego działania SO_2 na zawiesiny cynku w wodzie, które to zagadnienie badał w dalszym ciągu po mnie u Kuwajewa późniejszy profesor K. Dziewoński; ja bowiem w r. 1906 opuściłem Iwanowo, by przejąć kierownictwo drukarni najpierw w Czechach, a po dwóch latach (już na długi i ostateczny okres pracy) w Niemczech, w Bielawie na Dolnym Śląsku.

* * *

W opisywanym tu okresie Polacy koloryści nieraz zajmowali kierownicze stanowiska w krajach europejskich. Zagranicą pracowali: Turski, Masłowski, Lipkowski, Golcobel, Dydyński, Kiełbański; Bolesław Ruszkowski po pierwszym stadium pracy w Bielawie dotarł nawet do USA., przed drugą wojną kieruje fabryką w Omegna — (Włochy). Czynnikiem sprzyjającym takiemu stanowi rzeczy, był fakt, że znaczna część kolorystów — to wychowankowie Milhuzy i Noeltunga. Wyniesione stamtąd koleżeństwo stworzyło

solidarność zawodu, stałe stosunki wzajemne, wymianę doświadczeń oraz pomoc w uzyskiwaniu stanowisk. Po pierwszej wojnie światowej rozpoczynają się w poszczególnych krajach dążenia do autarkii także i w tej dziedzinie.

Pomimo tego, w czasie międzywojennym powstaje Międzynarodowa Federacja Związków Chemików Włókna i Barwy. W r. 1930 zorganizowało się w Łodzi Polskie Towarzystwo Chemików Kolorystów, które w r. 1931 zostało przyjęte do Federacji, wybierając A. Scheunerta, oraz piszącego te słowa jako delegatów do Federacji.

Należałoby w interesie odrodzenia także i naszej kolorystyki, dążyć do odbudowy Federacji.

S u m m a r y:

This article brings the reminiscences of one of the Polish leading dyers for the period 1892 to 1933 and a description of the development of the Polish dyeing industry for that period.

R é s u m é:

L'article contient les réminiscences de l'un des plus éminents coloristes polonais depuis 1892 jusqu'à 1933 et la description du développement de l'industrie polonaise des matières colorantes pendant la période indiquée.

Zadania przemysłu barwnikarskiego w Polsce

Dr Edward Lasocki

Fabrykacja barwników na ziemiach polskich przed pierwszą wojną światową w dwóch polskich wytwórniach „Fabryka barwników anilinowych“, Śniechowski i Hordliczka w Zgierzu i „Fabryka Chemiczna Wola Krzysztoporska“ oraz oddziałach dwóch fabryk zagranicznych: niemieckiej, w 1919 r. zlikwidowanej „Kalle & Co“ i szwajcarskiej „Pabianickie Towarzystwo Akeyjne Przemysłu Chemicznego“, oparta była całkowicie na półproduktach importowanych. Przebieg pierwszej wojny światowej unaoecznił wszystkim rolę, jaką odgrywa w nowoczesnym państwie przemysł chemiczny wogóle, a specjalnie przetwórczo-smołowy.

Przyłączenie do Polski górnośląskiego zagłębia węglowego, stawiającego przemysłowi chemicznemu do dyspozycji bogactwa smoły pogazowej, stwarzało naturalne warunki roz-

wojowe dla syntezy organicznej, tworzonej od podstaw.

Nowe zadanie podjęte zostało w pierwszej linii przez zgierską fabrykę, przemianowaną w jej dalszym etapie rozwojowym na „Przemysł Chemiczny Boruta, Sp. Akc. w Zgierzu“. Torując krok za krokiem drogę do krajowej niezależności w dziedzinie barwników, „Boruta“ uruchamiała coraz to nowe oddziały fabrykacyjne półproduktów, niezbędnych dla wytwarzania barwników.

W chwili wybuchu drugiej wojny światowej „Boruta“ pokrywała w bardzo wysokim stopniu nie tylko własne zapotrzebowanie półproduktów, ale była również głównym źródłem dostaw dla pabianickiej „Ciby“, „Woli Krzysztoporskiej“ oraz powstałych w okresie międzywojennym „Zakładów Chemicznych w Winnicy, Sp. Akc.“, będących oddziałem

francuskich „Établissements Kuhlmann“. Niektóre z półfabrykatów w ramach własnych potrzeb wytwarzała również „Wola Krzysztoporska“; w Winnicy powstał nowoczesny oddział antrachinonu.

Po militarnym opanowaniu Polski przez Niemców—„Boruta“, „Wola“ oraz „Winnica“ poddane zostały ich konkurentowi „I.G. Farbenindustrie“. W „Borucie“ zdemontowany został szereg urządzeń dla półproduktów oraz barwników, kilka budynków zburzono, a cenniejszą aparaturę stopniowo wywożono do Niemiec; tolerowano tylko te fabrykacje, które mogły służyć doraźnym celom okupanta podczas wojny.

W chwili wyzwolenia kraju ujawniły się straty, jakie fabryka poniosła w swoich urządzeniach.

Zabrakło następujących instalacji:

- oleum 65%-go, jednej z podstaw kwasu H,
- kwasu chlorosulfonowego,
- szeregu benzenowych i naftalenowych produktów przejściowych, ułożonych w trzech całkowicie skasowanych halach fabrycznych,
- para- i meta- nitroaniliny,
- kwasu salicylowego i betaoksynaftoesowego,
- naftoelanów typu AS oraz zasad naftoelanowych,
- dwufenyloaminy,
- trójchlorku fosforu, chlorku etylu,
- barwników trójfenylometanowych zasadowych i kwasowych,
- barwników kadziowych.

Skasowane zostały oddziały: przyspieszaczy dla wulkanizacji kauczuku, środków zwilżających i emulgujących, kwasu pikrynowego, chloropikryny, rongalitu.

„Wola Krzysztoporska“ oddana była na łup przygodnych rabusiów niemieckich, którzy wyprzedawali poszczególne elementy fabryczne; cenniejsze zostały wywiezione do Niemiec.

„Zakłady Chemiczne w Winnicy“ eksploatowane były przez zarządców I. G. tylko do momentu zużycia remanentów surowcowych. W przededniu klęski cenniejszy sprzęt stąd również został wywieziony; reszty dokonały działania wojenne 1944 roku, w czasie których fabryka uległa ostatecznej zagładzie.

Fabryka w Pabianicach, jako ekspozytura szwajcarskiej „Ciby“ wyszła z okupacji obronną ręką. Była ona jednak tylko przetwórczą półproduktów „Boruty“, względnie importowanych ze Szwajcarii lub z Anglii; barwniki o bardziej złożonej strukturze przywożone były w formie gotowej z jej bazy macierzystej.

Do szkół wojennych, szczególnie blisko dotykających fabrykację barwników, zaliczyć należy likwidację przez okupanta instalacji chlorobenzenu w Mościcach, dwumetylo-, dwuetylo oraz etylobenzylu-aniliny w „Wytwórni Węgla Aktywnego“ w Skarżysku.

Według danych z 1927 roku, światowy obrót syntetycznymi barwnikami wynosił około 200.000 ton. Zużycie w poszczególnych grupach wyniosło:

— azobarwników	56,0%
— czerni siarkowej	14,0%
— kolorów siarkowych	4,7%
— trójfenylometanowych, azynowych itp. :	9,4%
— antracenowych i kadziowych	8,5%
— indyga	7,4%

Barwniki azowe i siarkowe stanowiły zatem 75% całości.

Najważniejsze półprodukty przejściowe dla obu tych grup były, lub mogły być wytwarzane w Polsce w ilościach wystarczających; niezbędnym natomiast był przywóz artykułów mniejszego zużycia, w kraju jeszcze nieprodukowanych.

Z syntetycznych organicznych związków, wchodzących w grę w głównej mierze przy fabrykacji barwników, przywieziono do Polski w 1938 roku:

kilogramów:

— fenylometylopyrazolon oraz związki pokrewne	2.789
— anizydyna, krezydyna, etylobenzylloanilina :	5.824
— toluidyna, dwuanizydyna	3.709
— ksylidyna	671
— dwuetyloanilina	5.505
— dwumetyloanilina	4.747
— cztero - metylo-(etylo) - dwuaminodwufenylometan, benzhydrole metylowy i etylowy, keton Michlora	498

	kilogramów:
— aminofenol, dwu-metylo-(etylo)	
- aminofenol	3.696
— kwasy anilinosulfonowe, opr. osob. wymien.; kwasy sulfonowe anizydyny, krezydyny, dwu-metylo-(etylo)-aniliny, etylobenzyloaniliny, ich sole; tioanilina, acetofenylenodwuamina, nitroacetofenylenodwuamina, dwuchlorobenzydyna, dwuchlorotoluidyna, etylnafityloamina, fenylonaftyl-amina, toluilonaftylamina, aminoantrachinon	4.957
— acetoanilina, etylotoluidyna, ich sulfokwasy, kwas antranilowy .	1.743
— kwasy naftyloaminosulfonowe .	2.420
— kwasy naftyloaminodwusulfonowe, acetonaftalenodwuaminosulfonowe, dwuaminostylbenodwusulfonowy	4.205
— kwasy: ortoaminofenolosulfonowy, aminonaftolo-mono - (dwu) - sulfonowy	6.654
— fenylo-, toluileno - dwuamina .	20.112
— nitroaminofenol i inne aminooksy-związki szeregu aromatycznego, opr. os. wymien.	53.792
— inne związki aminowe szeregu aromatycznego, opr. os. wymien. .	19.293
— kwas nitrilanilinosulfonowy, fenyleno-(toluileno) - dwuaminosulfonowy	1.443
— kwas krezotynowy i oksynaftoesowy	1.402
— rezorcyna	2.060
— chlorek kwasu paratoluolsulfonowego	8.520
— chlorek benzylu, benzalu, benzy-lidenu	5.962
— benzaldehyd	16.536
— bezwodnik kwasu ftalowego . .	11.540

Poza tym w wykazie importowym za rok 1938 w pozycji: „przetwory chem. organiczne osobno niewymienione ... kg. 519.152 o wartości 4.583.324 zł.—“ mogą znajdować się również artykuły o charakterze półproduktów dla dalszego przerobu na barwniki.

Z powyższego zestawienia wynika, że przywóz do Polski obejmował nie tylko półprodukty w kraju niewytwarzane, jak: związki pyrazolonowe, parakrezydyna, dwuanizydyna, meta-ksylidyna, kwas ortokrezotynowy,

bezwodnik kwasu ftalowego, benzaldehyd, keton Michlera, rezorcyna, kwas 1.8 aminonaftolo-2.4-dwusulfonowy (kwas SS), kwas 2.8-aminonaftolo-3.6-dwusulfonowy (kwas RR), 2-naftyłamino-4.8 dwusulfonowy (kwas C) i inne; importowano również i te półprodukty, które były wytwarzane w ilościach niewystarczających, np.:

aminooksy-związki szeregu aromatycznego (import 53.792 kg.),
fenylo oraz toluileno-dwuaminy (import 20.112 kg.),
toluidyna,
kwas antranilowy,
kwas 1-naftyłamino - 6(7) - sulfonowy (kwas Cleve),
kwas 1-naftyłamino - 3.6. - dwusulfonowy (kwas Freunda),
kwas 2-amino - 5 - naftolo - 7—sulfonowy (kwas I) oraz jego pochodne: fenyłowa i mocznikowa,
kwas fenylo-1-naftyłamino-8-sulfonowy (kwas Fenylperi),
kwas 2-naftyłamino - 1 - sulfonowy (kwas Tobiasa),
kwas 2.7-naftalenodwusulfonowy i inne.

W chwili obecnej skala krajowych półproduktów stopniowo zbliża się do stanu przedwojennego; w poszczególnych przypadkach zdolność produkcyjna niektórych oddziałów wkrótce (paranitroanilina) lub w końcu b. roku (kwas salicylowy, betaoksynaftoesowy) osiągnie 50 — 100%-owy wzrost w stosunku do 1939 roku. W innych przypadkach wzrost produkcji uzależniony jest od dostatecznych i regularnych dostaw podstawowych surowców, jak oleum 25%, kwas siarkowy 66° Bé, soda kaustyczna, soda amoniakalna, węgło-pochodne, fenol i inne.

Schyłek b. roku będzie uwieńczony wznowieniem produkcji dwumetyloaniliny oraz ortoanizydyny; z nowych artykułów o-toluidyna oraz o-dwu-anizydyna stanowić będą dorobek 1947 roku.

Obecny niedobór nasz w półproduktach tłumaczy skromniejszy od przedwojennego asortyment krajowych barwników; uzyskanie z importu brakujących składników pozwoliłoby wyprodukować wagowo co najmniej czterokrotną ilość związków barwiących.

Należy sobie jednak uświadomić, że zagraniczne wytwórnie barwników z zasady niechętnie sprzedawały półprodukty; jeśli to czyniły — jakość ich nie zawsze odpowiadała postulatowi odbiorcy.

Bogate źródła surowcowe Polski w postaci wysokowartościowego węgla koksującego zobowiązują techników polskich do kontynuowania wysiłków w kierunku osiągnięcia jak najdalej idącej samowystarczalności w dziedzinie organicznych półproduktów.

Co więcej — wskutek znacznego zmniejszenia potencjału niemieckiego przemysłu chemicznego, powstaje dla nas możliwość lokowania barwników w krajach zaprzyjaźnionych, które skwapliwie poszukują ich i w dalszym ciągu poszukiwać będą. Należy zatem całą energię techniczną skierować na uzupełnienie brakujących półproduktów oraz zwiększenie możliwości produkcji takich, których urządzenia w chwili obecnej są całkowicie odzyskane. Ta pozycja winna być uznana, jako kluczowa bezpośrednio dla fabrykacji barwników, a pośrednio dla głównego ich odbiorcy tj. przemysłu włókienniczego; barwnik bowiem, stanowiąc w tkaninie bawełnianej 1 — 3%, a najwyżej 10%, w wełnianej 1,5 — 1,7% wartości towaru, podnosi wartość jego o 50 — 100%.

Dla realizacji tych zadań istnieją znacznie przez wojnę uszczuplone szeregi fachowców, które winny być w sposób umiejętny wykorzystane, a przez szkolenie młodych sił powiększone.

Niezbędnym jest ścisłe współdziałanie różnych fachowych środowisk chemicznych z koordynacją planów, uzgadnianych przez Radę Chemiczną, która powinna być jak najrychlej powołana do życia.

Dla wykonywania aparatury chemicznej należałoby przystosować jedną z fabryk przemysłu metalowego, która już przed wojną dysponowała odpowiednim doświadczeniem (np. fabryka „Zieleniewski“ w Krakowie). Odnosne zamówienia, poparte ważnością zagadnień, wykonywane w pierwszej kolejności, zapewniałyby terminowość planowanych inwestycji. Aparatura emaliowana w obecnym stanie odbudowy musi być zakupowana zagranicą; zakupienie chromu oraz niklu pozwoliłoby dawnej Hucie Baildona wznowić produkcję jej przedwojennych marek stali szlachetnych.

Wskaźnikiem odbudowy działu półproduktów od zakończenia wojny do chwili obecnej może być wzrost fabrykacji barwników w 1946 r. Gdy w pierwszym półroczu produkcja wyniosła 611.700 kg., to w drugim osiągnęła już 958.900 kg.

Wobec ok. 2.000.000 kg. wyprodukowanych w 1938 r. o wartości 23.800.000 zł. — w czterech wytwórniach, obecny poziom można uznać jako zadawalający pod względem ilościowym, jakościowo natomiast, ze względu na wyżej omówiony brak niektórych składników, poziom obecny nie osiągnął jeszcze stanu przedwojennego.

Odnosnie dziedziny samych barwników — krótki przegląd ich poszczególnych grup, stosowanych obecnie w przemyśle włókienniczym, skórzanym, papierniczym, farb i lakierów oraz t.zw. chemii stosowanej — wykaże nasze niedobory, które w najbliższych latach powinny być przez krajową produkcję usunięte, ograniczając przywóz tylko do tych artykułów, które wymagają dużych inwestycji, przy mniejszej skali fabrykacyjnej nieopłacalnych, jak np. indygo i jego pochodne.

W drugiej połowie ubiegłego stulecia pierwszym zwiastunem powstania przemysłu syntetycznych barwników była perkinowska morena, odkryta w 1856 roku. W tym samym roku powstaje fuksyna, w 1877 r. — zieleń malachitowa, w 1883 r. — auramina, w 1886 roku — fiolet metylowy oraz rodamina itd. Począwszy od 1877 r. zgłaszane są liczne patenty, zabezpieczające coraz to nowe metody fabrykacyjne tej grupy barwników, głównie trójfenylometanów zasadowych i kwasowych, następnie azynowych (induliny, safraniny), ftaleinowych (rodaminy), tiazynowych (błękit metylenowy), oksazynowych (gallocejaniiny), akrydynowych. Grupa ta, pomimo swojej długowieczności, w dalszym ciągu ma wielkie zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłowych; produkcja światowa wynosi ok. 20.000 ton rocznie.

Dział ten w Polsce przed 1939 rokiem był dopiero zapoczątkowany; produkowano w większych ilościach zieleń brylantową, w mniejszych, niewystarczających — fiolet krystaliczny, błękit metylenowy 2B, rodaminę B, błękit Wiktorii B oraz kilka zieleni kwasowych (zieleń naftalinowa V, wełniana S), fiolet kwasowy 6B, fiolet kwasowy A2R.

Po wznowieniu fabrykacji półproduktów jak dwumetylo-, dwuetylo-, etylobenzyl-

aniliny, dwuetylo-meta-aminofenolu, benzohydrolu oraz zainwestowania nowych produkcji: ketonu Michlera (z auraminy O, która sama jako barwnik stanowi ważny artykuł), benzaldehydu — grupa ta ujawni się podczas wykonywania planu w biegu 1948 roku.

Wchodzić będą w grę następujące barwniki: zieleń brylantowa, fiolet metylowy, błękit Wiktorii B, rodamina B, auramina O, fuksyna, zieleń naftalinowa V.

Warunkiem zrealizowania tego programu jest, oczywiście, zapewnienie wystarczających środków finansowych oraz gwarancja wczesnych terminów wykonania potrzebnej aparatury.

Grupa ta winna być w dalszym ciągu uzupełniana: w roku 1949 asortyment winien być powiększony przez dorzucenie nowych artykułów, jak: rodamina 6G, tioflawina oraz błękit patentowy.

Grupa azowa, stanowiąca blisko 60% całkowitego zużycia barwników syntetycznych, zawdzięcza swoje powstanie odkryciu przez Griess'a (1860 r.) dwuazozwiązków. Najpierw ukazały się w handlu barwniki jedno-azowe, kwasowe w kolorach jaskrawych; później — zaprawowe, do farbowania wełny przy użyciu soli chromowych, lub chromowania po wybarwieniu za pomocą dwuchromianu, stworzyły w tej klasie możliwości osiągnięcia wysokich trwałości. Dalszy etap rozwojowy stanowią związki z kompleksami chromu w drobinie barwnika (neolany), wskutek czego przy ich użyciu odpada zabieg chromowania wyfarbowañ.

W dziedzinie farbiarstwa bawełnianego przełomowym momentem było ukazanie się w 1884 r. czerwieni Kongo. Od tej chwili sypać się zaczęły jak z rogu obfitości patenty na barwniki, zbudowane na podstawie benzydyny (toluidyny, dwuanizydyny itp.) do barwienia bezpośredniego bawełny lub kolejnego dwuazowania na włóknie i sprzęgania z odpowiednimi wywoływaczami, względnie rozwijania kolorów na włóknie za pomocą dwuazo-paranitro-aniliny.

Następnie powstaje grupa trwałych bezpośrednich barwników na bawełnę dwu- i wielo-azowych; tutaj ważnym składnikiem dla wielu marek jest kwas I oraz jego fenylowana, benzoilowana, lub mocznikowa pochodne (helionowe marki „Boruty”: błękit helionowy RL, BL, 4GL, czerwień helionowa 8 BL, szkarłat helionowy 4BS).

W 1913 roku na widownię farbiarską wchodzi nowa grupa barwników lodowych, wytwarzanych na włóknie roślinnym przy udziale rozlicznych arylowanych związków kwasu betaoksynaftoesowego (naftole AS) oraz różnych aromatycznych aminów.

Barwniki azowe, produkowane w kraju przed wojną, miały dobrze ugruntowaną pozycję, zaspakajając w tej grupie potrzeby farbiarstwa prawie całkowicie. Lista importowanych w 1938 roku półproduktów w sposób jasny ilustruje obecne trudności naszego barwnikarstwa. Przywóz nieznacznych ilości półproduktów wydaje się być bardziej celowym, aniżeli zakupywanie zagranicą takich barwników, w których te półprodukty stanowią drobną ich część zarówno wagowo, jak i według wartości, wówczas, gdy ich reszta stanowią składniki produkowane w kraju.

W ten sposób dałoby się szybko powiększyć zakres fabrykacyjny zasadniczych barwników azowych, kwasowo-chromowych i bawełnianych, światłotrwałych.

W grupie artykułów dla barwników lodowych w chwili obecnej wznowiona została produkcja naftoli oraz najważniejszych niebieskich zasad (wariaminy). Zasady dla jaskrawych kolorów mogą być w chwili obecnej tylko w bardzo nieznacznych ilościach produkowane; w końcu bieżącego roku na tym odcinku winna nastąpić poprawa przez wypuszczenie na rynek większych ilości podstawowych zasad: czerwieni KB (4-chloro-o-toluidyna), szkarłatu G (4 nitro-2-amino-toluen) oraz szkarłatu RC (4 nitro-2-amino-anizol).

Następną z kolei grupę, konkurującą z bawełnianymi azowymi pod względem trwałości, lecz odbiegającą od nich bogactwem i czyistością barw, stanowią barwniki siarkowe, produkowane w wielkiej skali na schyłku ubiegłego stulecia. W tym dziale potrzeby farbiarstwa z nielicznymi wyjątkami (błękity, zieleń) zaspakajane są z krajowej produkcji.

Młodsza od siarkowych, grupa zaprawowych antrachinonowych barwników w Polsce produkcyjnie uprawianą nie była; w swoim czasie rozgłośna — została ona zdetrionizowana na rzecz naftoli AS; ważniejszymi natomiast są barwniki antrachinonowe do farbowania wełny metodą kwaśną lub kwasowo-chromową.

W ostatnich latach przedwojennych uwaga polskiego przemysłu barwnikarskiego skierowana była na następną grupę barwników: kadziowych („indantreny“). Tu, počawszy od najprostszych acyloaminoantrachinonów poprzez antrachinonohydrazyny, benzantron, dwubenzantrony oraz inne bardziej skomplikowane pierścienie — powstaje możność osiągnięcia drogich, lecz dotychczas niedoścignionych, co do czystości i trwałości, a dzisiaj w wielu razach niezastąpionych barwników. „Przemysł Chemiczny Boruta“ zapoczątkował przed wojną tę grupę, wypuszczając na rynek kilka podstawowych typów (helantreny), budując je od podstawy antrachinonu. Odbudowa, a następnie rozbudowa helantrenów w planie trzyletnim przewidziana jest na rok 1949.

Następny etap rozwojowy polskiego przemysłu barwnikarskiego powinny stanowić artykuły, będące odpowiednikami t. zw. rapidów i rapidogenów.

Jak wiadomo, tworzenie się nierozpuszczalnych barwników azowych na włóknie przy pomocy naftoli oraz zasad odbywa się systemem dwóch kąpieli: nasycania tkaniny naftolem w jednej, a następnie sprzęgania ze zdwuazowaną zasadą w drugiej. Proces barwienia za pomocą rapidów i rapidogenów prowadzi się w jednej kąpieli; rapidy bowiem stanowią mieszaninę naftolu ze stabilizowanym dwuazozwiązkiem (antidiazotaty), rapidogeny zaś są trwałymi mieszaninami naftolu z dwuazoamino-związkiem zasady. Te znakomite produkty, upraszczające prace operacyjne drukarni, obok spełniających tę samą rolę estrów siarkowych stabilizowanych leukozwiązków barwników kadziowych („indigosoli“, wprowadzonych do handlu w 1922 r.) zamykają cykl potrzeb głównego odbiorcy barwników, tj. przemysłu włókienniczego.

Znaczne ilości organicznych ciał barwiących zużywają inne dziedziny przemysłu do barwienia lakierów, farb graficznych, celuloidu, mas plastycznych, wyrobów gumowych itp. Do tych celów stosuje się nierozpuszczalne barwniki azowe (bez grup sulfoowych lub karboksylowych) oraz kadziowe grupy antracenowej — stanowią one t. zw. pigmenty. Laki otrzymuje się przez strącenie w formie nierozpuszczalnej barwników z na-

tury swej w wodzie rozpuszczalnych: są to sole barowe, wapniowe lub glinowe odpowiednich azobarwników kwasowych, związki taninowe (lub produktów zastępczych) z barwnikami zasadowymi, wreszcie fosforowo-wolframowe lub fosforowo-molibdenowe kompleksy tychże zasadowych barwników („fanale“). O ile te ostatnie zawierają dodatkowo grupy kwasowe — muszą one być jeszcze w postaci wspomnianych wyżej soli mineralnych strącone.

Ostatnia, pokrótce omówiona dziedzina, w Polsce przedwojennej była również dopiero zapoczątkowana; obecnie, po jej dalszym rozpracowaniu oraz stworzeniu potrzebnej bazy surowcowej, winna ona znaleźć uwzględnienie w programach inwestycyjnych wytwórni barwników.

Tym krótkim spojrzeniem wstecz i w przyszłość młodego przemysłu barwnikarskiego można zamknąć ramy niniejszego artykułu. Celem jego było wykazanie naszych zaległości, które muszą być rychło, bez straty czasu, odrobione, jeżeli nie chcemy, by na nas poświadczona się słuszność słów V. Cambona, że „nie ma nic trudniejszego, jak zdobyć straconą placówkę dla tego, kto przeoczył moment właściwy“.

Pamiętać przy tem należy, że najcenniejszym elementem twórczości jest człowiek na wszystkich szczeblach pracy.

S u m m a r y:

The production of dyestuffs in Poland has the task of satisfying the demand of textile, paper and leather industries, as well as that of varnish and rubber manufacturing etc. It is therefore indispensable to increase and differentiate the production of dyestuffs and in the first place to develop the making of intermediates.

R é s u m é:

La production des matières colorantes en Pologne doit satisfaire les demandes de l'industrie des textiles, du papier et du cuir, aussi bien que celle des peintures, pigments et vernis, du caoutchouc etc.

Il est donc indispensable de produire de différentes matières colorantes, d'augmenter leur production et de développer la production des produits intermédiaires.

Aktualne potrzeby włókiennictwa w dziedzinie barwników i chemicznych środków pomocniczych

Inż. H. Flejszer i inż. I. Meisner

Pomyślny rozwój przemysłu barwnikarskiego w Polsce w ostatnich latach przedwojennych zawdzięcza w znacznej mierze swoje dodatnie wyniki bliskiej współpracy z przemysłem włókienniczym. Uniezależnienie się do pewnego stopnia od zachodu w produkcji barwników i pomocniczych związków chemicznych, stosowanych w wykończalnictwie, było przewodnią myślą wybitnych pracowników na terenie barwnikarskim naszego przemysłu.

Artykuł niniejszy zawiera zestawienie barwników oraz pomocniczych związków chemicznych, których produkcję należy wznowić, gdyż są niezbędne dla polskiego włókiennictwa.

Do najważniejszych należy: tanina jako podstawowy utrwalacz barwników zasadowych i produkty zastępcze z grupy tiofenoli, znane pod nazwą Katanole O,ON.

Dla odkrochmalenia surowych towarów stosowano całą gamę przetworów, z których najwcześniejszym był:

Diastafor podwójnie stężony i kolejno przywożone z zagranicy Degomma D, DL. Biolase N ekstra i Vivalal stężony. Oczywiście nawet jeden z tych czterech środków w dobrym gatunku zaspokoiłby narazie wymagania przemysłu włókienniczego. Do najważniejszych środków pomocniczych przy farbowaniu i praniu towarów drukowanych należy dobrze znany przed wojną Calgon. Z opisu patentowego jest to mieszanina różnych bezwodnych fosforanów, głównie tetra — i hexafosforanów sodowych $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$. Zestawienie patentowe podaje:

84% metafosforanu sodowego,
4% sody,
2% dwuwęglanu sodowego,
10% pyrofosforanu sodowego.

Calgon jest środkiem zmniejszającym wodę bez tworzenia osadów, doprowadzających twardość wody do 0° ; powyższy produkt odznacza się właściwością rozpuszczania osadów wapiennych i magnezowych powstałych w wodzie, lub osadzonych na samej tkaninie, — usuwając je bez reszty. Dzięki temu do datniemu działaniu Calgon znalazł zastoso-

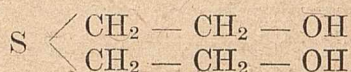
wanie w przemysłach: skórzanym, futrzanym i papierowym.

Ważnym związkiem chemicznym dla przemysłu wełnianego jest Eulan NK, CNA; zabezpiecza on towary wełniane od moli, a spreparowane Eulanem NKF puch i pierze są odporne na mole.

Znamy całą serię środków, ułatwiających drukowanie barwnikami kadziowymi: na początek należy wznowić produkcję Sulfanolu B, który jako dodatek do farby drukarskiej, zredukowanej ułatwia i powiększa rozpuszczalność barwnika, dając znacznie ciemniejsze odcienie. Przed wojną korzystaliśmy ze środka p.n. Solutionssalz B, importowanego z zachodu; chemicznie była to sól sodowa kwasu benzylsulfanilowego.

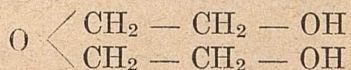
Brak gliceryny w handlu skierował naszą uwagę na inne hygroskopijne środki zamiennne, ułatwiające rozpuszczanie barwnika, przyciągające wilgoć podczas parowania i powiększające rozpuszczalność leukopółczeń barwników kadziowych.

Najbardziej popularną była Glicyna A,



jest to tiodwuetylenoglikol

Również dobre wyniki otrzymujemy z dwuetylenoglikolem.



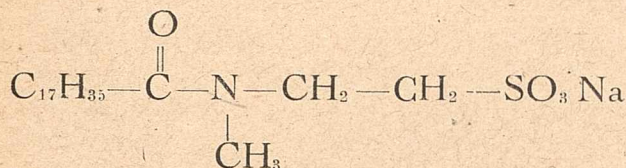
Przy otrzymywaniu równych wybarwień na towarach gładkich niepoślednie usługi oddają nam Peregal O lub Albateks PO, produkty otrzymane drogą polimeryzacji tlenku etylenu w obecności katalizatorów i kondensacji otrzymanego w ten sposób polimeru z alkoholami tłuszczowymi.

Podczas farbowania Peregal O zwalnia proces barwienia i powoduje równomierne rozdzielanie barwnika na włóknie; Peregal O ma jeszcze właściwość ściągania barwnika z ufarbowanej tkaniny i służy do poprawiania nierównych sztuk.

By przyspieszyć i ułatwić zamaczanie i przefarbowanie surowej tkaniny, niezawod-

nym środkiem pomocniczym był Nekał BX, A, lub Leonil B ekstra. Są to sole sodowe kwasu alkilonaftalenosulfonowego.

W przedsiębiorstwach z wodą twardą dodatek Igeponu T ułatwia wypieranie towarów mydłem, zapobiegając tworzeniu się nierozpuszczalnych mydeł wapiennych; Igepon T ułatwia zamaczanie jedwabiu naturalnego, stosowany jest również przy farbowaniu wełny barwnikami kwasowymi. Igepon T jest to sól sodowa **oleylometylotauridu**:



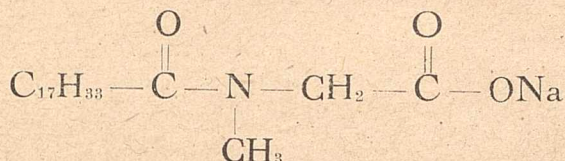
Nawet 0,5 g. Igeponu T w litrze wody ułatwia filcowanie wełny, stwarza wiele piany i udziela towarom miękkości. Przy produkcji jedwabiu sztucznego dla zmiękczenia wełny, bawełny i wiskozy, stosowanie Sorominy F, A i N jest niezbędnym warunkiem otrzymywania efektywnych wyników; produkt ten służy jako dodatek do kąpieli przy odgotowywaniu towarów w kotłach pod ciśnieniem. Dla otrzymywania rezerw i półtonów pod nadruki z barwników kadziowych wielkie usługi oddaje nam Ludigol, sól sodowa kwasu nitrobenzosulfonowego, albo sól sodowa kwasu paranitrotoluenosulfonowego. Farbując na jasne odcienie światłotrwałymi barwnikami i nasycając małymi ilościami Ludigolu, zabezpieczamy jasne tła podczas drukowania barwnikami kadziowymi od zaciągania i rysów.

Dla oczyszczania towarów od plam stosowaliśmy Metylheksalinę, otrzymaną przez hydratazację krezolu $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$. Przezroczysty, bezbarwny, neutralny płyn, nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza stałe i płynne węglowodory, tłuszcze, oleje, woski i żywice; dodawany do mydeł daje mieszaniny, czyszczące towary z najrozmaitszych plam; zastępuje benzynę w niebezpiecznych dla ognia mydłach benzynowych.

Do środków, emulgujących oleje mineralne, zaliczyć należy w pierwszym rzędzie Emulfor A albo Leonil LE (alkilowane naftalenosulfonowe kwasy); oddają nam one cenne usługi przy spieraniu plam, powstałych z olejów mineralnych.

Przy oczyszczaniu i zamaczaniu wełny w ostatnich latach przed wojną zdobył miejsce (wśród innych podobnych związków) Igepal C, który jest odporny na działanie wapna w wodach bardzo twardych.

Wybitnym środkiem przy spłśnianiu wełny, przewyższającym działanie mydła, jest Medialan A. Stosuje się go dla łatwiejszego filcowania w fabrykach kapeluszy. Jest to sól sodowa **oleilsarkozydu**:



Katanol WL, produkt kondensacji chlorku benzylu z sulfonowanym naftalenem, stosowano jako środek, ochraniający wełnę w tkalinach półwełnianych i półjedwabnych — od zafarbowania barwnikami bezpośrednimi.

Wreszcie zasługuje na wspomnienie Ramasit K stężony, który w kąpieli nadaje tkaninie właściwości nieprzemakalne, zachowując jej porowatość.

Tetracarnit z powodu własności silnie łązących nie utrzymał się w farbach drukarskich, lecz jako nadzwyczajny rozpuszczalnik barwników kwasowych i kwasowo-chromowych stosowany był z powodzeniem w farbiarniach wełny. Głównym składnikiem Tetracarnitu są związki heterocykliczne (pirydyna i jej homologi).

Warto zaopatrzyć przemysł włókienniczy w Printogen N i W, dodawany do farb drukarskich w celu zapobiegania tworzeniu się piany, zasadzania ryty i unikania miedziowania noży (rakli).

Przytoczone powyżej związki chemiczne pomocnicze nie wyczerpują olbrzymiej skali środków, znanych i używanych w przemyśle włókienniczym, lecz będą bezsprzecznie rewelacją dla pracujących na włókienniczym odcinku przemysłowym, gdy je znów otrzymają do swojej dyspozycji.

Przystępując do charakterystyki barwników, niezbędnych dla naszych zakładów przemysłowych, nie będziemy poruszali sprawy barwników bezpośrednich i siarkowych, ponieważ produkcja tych dwóch rodzajów rozwija się normalnie i coraz lepiej zaspokaja potrzeby naszego przemysłu. Coraz bardziej jednak odczuwamy brak barwników

światłotrwałych, znanych przed wojną pod nazwą helionowych, chlorantinowych lub sirynsowych itp. Ten rodzaj barwników nie był produkowany u nas w kraju, a sprowadzano je z zachodu i doprowadzano na miejscu do określonej koncentracji, zdobywając coraz większe uznanie dzięki trwałości na światło i pranie. Niektóre z barwników tej grupy przewyższały trwałością na światło pewne barwniki kadziowe. Oprócz trwałości na światło i pranie posiada ta grupa barwników jeszcze jedną bardzo ważną zaletę, że daje w miejscach drukowanych wywabem hydrosulfitowym piękną, czystą biel. W ten sposób otrzymujemy na jasnych światłotrwałych tłach piękne zestawienia kolorów, wykonanych barwnikami trwałymi (kadziowymi).

Pragnąc zwrócić uwagę chemików — kolorystów na najtrwalsze barwniki chlorantynowe, szwajcarska fabryka Ciba dodawała do nazwy z literami jeszcze literę L, a do najtrwalszych LL. — Wymienimy żółcień 2RLL i 3 RLL, pomarańczowy TGLL i T5RLL, brązowy 3 GLL i BRLL, czerwony 6BLL, fiolet 2RLL, bordo BLL, niebieskie 3GLL i 4GLL, zielony 5BLL i czarny L.

Barwniki lodowe.

Naftoelany A. (Naftole AS) i zasady naftoelanowe (zasady trwałe).

Punktem zwrotnym w historii farbiarstwa (drukarstwa) było wprowadzenie do techniki farbiarskiej nierozpuszczalnych barwników azowych (lodowych) wytwarzanych na włóknie z ich składników — naftoli i odpowiednich amin (zasad) aromatycznych.

Pierwsze barwniki tej grupy, oparte na beta-naftolu, jako składowej azowej, w kombinacji z całym szeregiem zasad aromatycznych, jak p-nitro-anilina, orto i meta-nitro-anilina, p-nitro-o-toluidyna, p-nitro-orto-anizydyna, alfa-naftyl-amina, toluidyna, benzydyna, dwuanizydyna itd. zostały później wyparte przez połączenie aryliidów kwasu β -oksy-naftoesowego (Naftoli AS — naftoelanów) z odpowiednimi zasadami aromatycznymi.

W ślad za wprowadzonym do techniki farbiarskiej Naftolem AS (r. 1912), który jest anilidem kwasu β -oksy (2.3) naftoesowego, odkryto cały szereg nowych aryliidów w/w kwasu β -oksy-naftoesowego, jak również i niektóre inne (np. Cibanaftole, Naftol AS

i inne) oparte na odmiennej podstawie chemicznej.

Równolegle z syntezą „Naftoli AS” szły prace w kierunku dostosowania znanych i syntezy nowych zasad aromatycznych, zdolnych do tworzenia trwałych połączeń barwnych z szeregiem „Naftoli AS”.

Naftole AS. (Naftoelany A.)

Biorąc pod uwagę trudności powojenne naszego przemysłu chemicznego, który, podobnie jak i inne gałęzie naszej produkcji krajowej, dźwiga się po ciosach zadanych mu przez wojnę i rujnąjącą gospodarkę okupanta i w tych warunkach nie może zaspokoić w całości potrzeb włókiennictwa w skali swego asortymentu przedwojennego, ograniczymy się i na tym odcinku do wymagań najniezbędniejszych.

Poza produkowanym już w tej chwili Naftoelanem A pragnęlibyśmy zwrócić uwagę na następujące **Naftole AS**.

1. **Naftol AS - D.** — orto-toluidyd (Naftoelan D) kw. (2.3) oksynaftoesowego. Ogólne własności tego naftolu podobne są do Naftoelanu A; posiada on jednak tę cenną dla drukarstwa własność, że jego połączenia z zasadami aromatycznymi łatwiej się wywabiają, a sam jako taki (co jest szczególnie ważne w druku bezpośrednim) łatwiej się wypiera z miejsc niezadrukowanych.
2. **Naftol AS — TR.**
— 4 chloro-ortotoluidyd kwasu 2,3 oksynaftoesowego, który daje b. trwałe połączenia, szczególnie z zasadami czerwieni trwałej TR i KB o bardzo wysokiej trwałości na gotowanie w ługu (warzenie) i chlor.
3. **Naftol AS — ITR.**
— 4.6 dwumetoksy — 3 chloranilid kwasu 2.3 oksynaftoesowego, który daje bardzo trwałe połączenia na gotowanie w ługu (warzenie) chlor i światło szczególnie w kombinacji z zasadą czerwieni trwałej ITR.
4. **Naftol AS — RL.**
— p.-anizydzyd kwasu 2.3 oksynaftoesowego, który daje bardzo trwałe na światło połączenia z zasadami czerwieni trwałej RL, B i GL.

5. Naftol AS — SW. (Naftoelan W)

— β -naftalid kwasu 2.3 oksynaftoesowego; posiada on bardzo wysokie powinowactwo do włókna, dzięki czemu nadaje się doskonale do farbowania przędzy i luźnego włókna w aparatach. Najtrwalsze kombinacje:

- a) z zasadą czerwieni trwałej KB—b. trwałe na gotowanie w ługu (warzenie) i chlor.
- b) z zasadą czerni trwałej G — b. trwałe na chlor.

6. Naftol AS — G.

— Dwuacetyl - aceto - toluidyd kwasu 2.3 oksynaftoesowego, który daje żółte połączenia ze wszystkimi zasadami trwałymi.

Z a s a d y t r w a ł e.

Na odcinku zasad trwałych, poza wytwarzanymi przez krajowy przemysł przed II-gą wojną światową i obecną częściowo wznowioną produkcją, zwracamy uwagę na następujące produkty:

1. Zasada czerwieni trwałej 3 GL.

— p. chloro - orto - nitroanilina, która daje bardzo trwałe czerwone połączenia z Naftolem AS (Naftoelan A) i Naftolen AS - D (Naftoelan D).

2. Zasada czerwieni trwałej TR

— chlorowodorek meta - chloro - ortotoluidyny, który daje wybitnie trwałe połączenia na gotowanie w ługu (warzenie) i chlor — z Naftolem AS — TR i Naftolem AS - ITR.

3. Zasada czerwieni trwałej ITR

— Dwuetylometyloamido — ortoanizydyna, która daje wysoce trwałe na światło i gotowanie w ługu (warzenie) połączenie z Naftolem AS - ITR.

4. Zasada czerwieni trwałej RL

— 5-nitro-2-aminotoluol, który daje bardzo żywe i wysoce trwałe na światło połączenia czerwone i różowe z Naftolem AS — RL.

5. Zasada fioletu trwałego B.

— 6. benzoylamino- 4-metoksy-metoluidyna.

6. Zasada błękitu trwałego B.

— 5-amino-2-benzoylamina 1.4 dwutoksybenzen, który daje bardzo cenny błękit marynarski, dość żywy również i w jasnych odcieniach (szczególnie dla druku).

7. Zasada (względnie sól) czerni trwałej G.

— p-amino-dwufenylamino-azotoluen, który na Naftolu AS daje głęboką czerń, szczególnie cenną w drukarstwie.

8. Zasada brunatu trwałego V.

— O-chlor-p-nitroanilino-azo-p-amino-o-krezolo-metyleter, który daje trwałe na światło, chlor i gotowanie połączenia m. innymi z Naftolem AS i ARL.

Wyżej wymienione naftole i zasady nie wyczerpują oczywiście wszystkich potrzeb włókiennictwa na odcinku barwników lodowych; należy je zatem traktować, jako minimum postulatów przemysłu włókienniczego na najbliższą przyszłość, które wobec wzrastających potrzeb rynku wewnętrznego i zagranicznego powinny być bezwzględnie zaspokojone.

R a p i d o g e n y.

Chemicznie pokrewne barwnikom lodowym, wprowadzone w r. 1930 do techniki drukarskiej, „**Rapidogeny**“ są to trwałe mieszaniny aryliidów kwasu β -oksynaftoesowego (Naftoli AS) z dwuazozwiazkami odpowiednich zasad trwałych. Najodpowiedniejsze okazały się dwuazozwiazki, otrzymywane przez działanie soli dwuazonowych zasad trwałych na sól sodową kwasu sulfantranilowego.

Wspomniane mieszaniny — Naftole AS + dwuazozwiazki (Rapidogeny), łatwo rozpuszczalne w rozcieńczonym NaOH, nie reagują ze sobą w środowisku alkalicznym. Sprzęganie do nierozpuszczalnego barwnika azowego zachodzi pod działaniem kwasów organicznych (kwasy: octowy, mrówkowy) bądź w kąpeli wodnej, bądź też w kwaśnej parze (para + lotny kwas organiczny).

Barwniki te, choć po wytworzeniu ich na włóknie niczym się nie różnią pod względem chemicznym od barwników lodowych szeregu naftolowego AS, otrzymywanych na włóknie w 2 etapach, to jednak dzięki możliwości połączenia obu składowych w jednej farbie drukarskiej, stanowią cenne uzupełnienie tych ostatnich.

Są one wprawdzie droższe od barwników lodowych, wykazują jednak tę nad nimi przewagę, że towaru nie potrzeba przed drukiem naftolować, ani też specjalnie silnie prać po druku, jak to ma, niestety, miejsce z Naftolami AS, które dość uporczywie trzymają się włókna i wymagają dla ich całkowitego usunięcia szczególnie silnego traktowania środkami alkalicznymi, gdyż samo mydło najczęściej nie wystarcza.

W związku z powyższym, użycie Rapidogenów winno naszym zdaniem, (przy uwzględnieniu strony kalkulacyjnej ich zastosowania) ograniczyć się do druku delikatnych tkanin, zarówno bawełnianych (etaminy, voile itp.), jak i sztuczno-jedwabnych, które z natury swej nie znoszą energicznej obróbki mechanicznej i chemicznej, jak również w odniesieniu do wszystkich tkanin — do druku wzorami o małej powierzchni pokrycia i wreszcie do artykułów kolorystycznych specjalnych, jak np. ochrony pod czerń anilinową i indygosole.

Pomijamy celowo grupę tzw. „Rapidów“ — mieszanin Naftoli AS z nitrozaminami (antidiazotatami) zasad trwałych, zostały one bowiem niemal całkowicie wyparte z praktyki drukarskiej przez Rapidogeny.

Ograniczając nasze potrzeby do najniezbędniejszych, zwracamy uwagę na następujące Rapidogeny:

1. Oranż rapidogenowy GC.

Mieszanina dwuazoaminozwiązku zasady Oranżu trwałego GC z Naftolelanem D.

2. Czerwień rapidogenowa G.

Mieszanina dwuazoaminozwiązku zasady Czerwieni trwałej 3 GL z Naftolelanem D.

3. Szkarłat rapidogenowy R wzgl. RS.

Mieszanina dwuazoaminozwiązku zasady Czerwieni trwałej KB z Naftolem AS — RL.

4. Bordo rapidogenowe R.

Mieszanina dwuazoaminozwiązku zasady Czerwieni trwałej B. z Naftolem AS — RL.

5. Brunat rapidogenowy R.

Mieszanina dwuazoaminozwiązku zasady Czerwieni trwałej RL z Naftolem AS — LB.

6. Niebieski rapidogenowy B.

Mieszanina dwuazoaminozwiązku zasady Błękitu trwałego BB z Naftolem AS.

7. Niebieski marynarski rapidogenowy IB.

Mieszanina dwuazoaminozwiązku zasady Błękitu trwałego B z Naftolem AS. (Wariamina).

Barwniki kadziowe.

Era barwników kadziowych — indygoi-dów i pochodnych antrachinonu, trwająca od pierwszych lat bieżącego stulecia, utrzymuje się nieprzerwanie po dzień dzisiejszy. Wysoka trwałość i wielostronne możliwości kolorystyczne są czynnikami, które dalej decydują o ich mocnej pozycji w praktyce farbiarsko-drukarskiej.

Nasze potrzeby w tej dziedzinie przedstawiają się następująco:

1. Żółcień indantrenowa GOK lub GK.

Dzięki swej wysokiej trwałości na światło i innym dobrym własnościom oraz żywości odcienia jest jednym z najcenniejszych żółtych barwników kadziowych.

2. Żółcień indantrenowa 5GK lub 6G.

Bardzo cenne z uwagi na swój czysty cytrynowy odcień, pożądane również jako składniki do odcieni zielonych, wykazują obok dobrych ogólnych własności, wysoką trwałość na chlor i odporność na ługi alkaliczne.

3. Oranż indantrenowy brylantowy GK i RK.

Bardzo cenne z uwagi na żywość i czystość odcienia oraz wysoką trwałość na światło przy dobrej trwałości w odniesieniu do pozostałych wymagań praktyki.

4. Różowy indantrenowy brylantowy Rex.

(6,6 dwuchloro-, 2,2-bis-tionafteindygo) niezbędny z uwagi na żywość i czystość odcienia.

5. Szkarłat indantrenowy B.

(6 etoksy, 4 metyl, 6 chlortioindygo) — jeden z najtrwalszych szkarłatów indantrenowych, wykazuje przy dobrej trwałości na światło, doskonałą trwałość na chlor i dobrą odporność na ługi alkaliczne.

6. **Szkarłat Ciba G. (Algolowy GG.)**
(2 tionafen, 3 acenaftenindygo) — nieodzowny z uwagi na żywość i czystość odcienia, szczególnie dla drukarstwa.
7. **Różowy Ciba B. (tioindygo).**
— nadaje się doskonale jako składnik do odcieni fioletowych.
8. **Błękit indantrenowy RS.**
— pierwszy przedstawiciel barwników kadziowych, szeregu antrachinonowego (1901 r. René Bonn) oraz jego pochodne.
9. **Błękit indantrenowy GCD,** i
10. **Błękit indantrenowy 3G.**
— wykazują najwyższy stopień trwałości na światło — przy bardzo dobrych (poza odpornością na chlor) pozostałych własnościach i żywych odcieniach.
11. **Błękit Ciba 2B i BR.**
— bromowane pochodne indyga, bardzo rozpowszechnione w drukarstwie dzięki niskiej cenie i dobrym stosunkowo własnościom.
12. **Zieleń indantrenowa brylantowa B.**
— dwumetoksy - dwubenzantron—oraz jego pochodne.
13. **Zieleń indantrenowa 2G.**
— bardzo cenna dzięki żywości i czystości odcienia, odporności na ługi alkaliczne i doskonałej trwałości na światło.
14. **Brunat Ciba G lub indantrenowy RRD.**
— jeden z najwydajniejszych i najtrwalszych brunatów kadziowych.
15. **Czerń indantrenowa B.**
— bardzo rozpowszechniona i dobra w praktycznym użyciu czerni kadziowa.

Indygosole.

Powszechnie zaakcentowane w syntezie barwników dążenie do stworzenia dla przemysłu farbiarsko - drukarskiego produktów możliwie łatwych w ich praktycznym użyciu doprowadziło na odcinku barwników kadziowych do wspianego odkrycia (r. 1921 — Dr. M. Bader) **indygosoli** — soli sodowych

estrów kwasu siarkowego, leukozwiązków barwników kadziowych.

Pierwszym przedstawicielem tej ważnej grupy była pochodna indyga — **Indygosol 0.**

W ślad za tym pojawił się cały szereg innych indygosoli — pochodnych zarówno indygoidów jak i antrachinonowych barwników kadziowych.

Indygosole odznaczają się wspólną własnością szybkiej, prawie ilościowej regeneracji do pierwotnego barwnika kadziowego w kwaśnym środowisku utleniającym.

Cały zatem proces sprowadza się do hydrolizy i utlenienia.

Bezsporny sukces tej grupy barwników polega na wielostronnych możliwościach ich użycia. Ograniczymy się do wyliczenia najważniejszych.

W druku bezpośrednim mają wdzięczną rolę uzupełnienia brakujących odcieni skali Rapidogenów i Zasad trwałych na Naftolach AS.

W druku ochronnym pozwalają na otrzymanie trwałych kombinacji — jak barwne efekty pod Wariaminę i Czerń anilinową, zastosowane zaś do farbowania tła w kombinacji z barwnikami kadziowymi, użytymi jako ochrony — umożliwiają otrzymanie barwnych efektów kadziowych na tle kadziowym.

I wreszcie w dziedzinie samego farbiarstwa, szczególnie przy kolorach jasnych dają możliwość otrzymania wyjątkowo równych i dobrze przefarbowanych odcieni, w przeciwieństwie do normalnych wyfarbowań kadziowych, które niejednokrotnie następczą dość znaczne trudności.

Ograniczając nasze potrzeby do niezbędnego minimum, zwracamy uwagę na następujące indygosole:

Żółcień indygosol. GC.

(pochodna Żółcień Algolowej GC);

Żółcień indygosol. IGK.

(pochodna Żółcień indantranowej GK)

Oranz indygosol. IRK.

(pochodna Oranżu indantrenowego RK)

Szkarłat indygosol. IB.

pochodna Szkarłatu indantrenowego B.)

Róż-indygosol. brylant. IR.

(pochodna Różu indantrenowego brylant. R.).

Indygosol. 4B.

(pochodna czterobromindyga)
(pochodna Indantr. nieb. BC. — Ciba
nieb. 2B.)

Zieleń indygosol. IB.

(pochodna Ziel. indantr. B.)

Brunat indygosol. IBR.

(pochodna Brunatu indantr. BR.)

Brunat indygosol. IRRD.

(pochodna Brunatu indantr. RRD.).

Przytaczamy większą ilość barwników, stosowanych na wełnę, celem ułatwienia wyboru stosownie do posiadanych półproduktów, względnie możliwości ich fabrykacji na przyszłość.

I. BARWNIKI KWASOWE:**a) Żółcienie:****1. Flavazyna S., E3GL.**

— odznaczają się dobrym wyrównaniem i trwałością na światło; w użyciu są bardzo ekonomiczne.

2. Żółcień amidowa E.

— własności farbiarskie, jak wyżej, z tą jednak różnicą, że zafarbowuje jedwab octanowy.

3. Tartrazyna.

— stosowana do mieszanek na brunaty, oliwki i zielenie. Efekty bawelniarne i jedwabne pozostawia białe.

4. Żółcień supraminowa R.

— używana do podcieniowania wełny przy tkaninach półwełnianych; odznacza się wysoką trwałością przy kwaśnym spłśnianiu (folowaniu).

5. Sulfoflawina brylant. FF.

— poza wymienionymi w wyżej podanych żółcieniach własnościami odznacza się nadzwyczajną czystością odcienienia, nie do osiągnięcia na niebielonym towarze.

b) Pomarańczowe:**1. Oranż światłotrwały GX.**

— w przeciwieństwie do powszechnie znanego Oranżu II — odznacza się bardzo dobrą trwałością na światło.

2. Oranż supraminowy G.

— odznacza się przy bardzo dobrej trwałości na światło, dobrą trwałością na pot i wodę morską.

c) Czerwienie:**1. Czerwień amidonaftolowa BB.**

— znajduje duże zastosowanie przy farbowaniu wszelkiego rodzaju artykułów wełnianych dzięki nadzwyczaj równemu farbowaniu i bardzo dobrej trwałości na światło.

2. Rubinol alizarynowy R.

— poza dobrymi własnościami posiada zdolność barwienia wełny w kąpieli obojętnej (zastosowanie do półwełny). Dzięki odporności na sole chromowe używany jest do podcieniowania wełny przy barwnikach kwasowo - chromowych.

3. Azofuksyna 6B.

— używana na kolor bordo.

4. Ponceau B.

— używany do barwienia wełny i półwełny na kolor jaskrawo czerwony.

5. Sulforodamina G i B.

— stosowana do jaskrawych odcieni.

Fiolety.**1. Fiolet kwasowy 6 BN.**

— posiada duże zastosowanie do odcieni niebieskich szczególnie w połączeniu z Błękitem patentowym na wełnę i półwełnę.

2. Fiolet kwasowy 5BF.

— pomimo niskiej trwałości na światło używany jest dzięki odporności na sole chromu do podcieniowania barwników kwasów chromowych, stosowany również na półwełnę.

Błękity.**1. Błękit bezpośredni alizarynowy A2G.**

— odznacza się wysoką trwałością na światło i pot. Efekty w jedwabiu octanowym zabarwia — inne pozostawia białe.

2. Błękit bezpośredni alizarynowy E3B.

— własności podobne do poprzedniego; różni się odcieniem.

3. Błękit alizarynowy czysty R.

— odznacza się wysoką trwałością na światło i czystością odcienienia.

4. Błękit patentowy AR.

— stosowany na półwełnę oraz do podcieniowania barwników kwasowo - chromowych.

5. Błękit patentowy V.

— pomimo niskiej trwałości na światło, posiada duże zastosowanie dla otrzymania odcieni błękitnych, zielonych i chabrowych w połączeniu z innymi barwnikami.

Z i e l e n i e.

1. Zielen welniana BS.

— farbuje równo; posiada dostateczną trwałość na światło, ma wielkie zastosowanie przy barwieniu na kolory c. zielone i brunatne.

2. Zielen alizarynowo-cjaninowa G extra.

— odznacza się dobrą trwałością na światło, pranie i spłśnianie; posiada duże zastosowanie przy farbowaniu na kolor zielony również i w obecności soli chromowych.

C z e r n i e.

1. Czerń sulfocjaninowa B.

— trwała na światło, pot i wodę morską.

Barwniki palatynowe trwałe.

Żółty R. Oranż RGEN, Bordo RN, Czerń RBN, dają równe wyfarbowania, wykazują dobrą trwałość na pranie, lekki folusz i światło. Utrwalają się bez chromowania.

Barwniki słabo kwaśne.

Żółcień na folusz H5G,

Żółcień na folusz O,

Oranż na folusz G,

Czerwień na folusz G,

Cjanina brylantowa G,

Cjanina brylantowa 6B,

Zielen bryl. na folusz B.

wszystkie w/w wykazują dostateczną trwałość na światło, dobrą na folusz, pranie i wodę morską — prawie na równi z barwnikami kwasowo-chromowymi.

Dzięki czystości odcieni, z powodzeniem mogą być używane dla ożywienia barwników kwasowo-chromowych.

Barwniki kwasowo-chromowe.

1. Flavina alizarynowo-kwasowa G lub R.

— wykazuje bardzo dobrą trwałość na światło i karbonizację.

2. Oranż chromowy LR.

— trwałość jak wyżej.

3. Brunat kwasowo-antracenowy PG.

— stosuje się tam, gdzie jest wymaga-

na specjalna trwałość na karbonizację mokrą i zwykłą dekatwę.

4. Czerwień kwasowo-chromowa B.

— ma duże zastosowanie do farbowania wyłógów dla wojska ze względu na żywość odcienia i trwałość na światło.

5. Czerwień kwasowo-alizarynowa G.

— ma specjalne zastosowanie do jasnych odcieni z powodu dobrej trwałości na światło.

6. Fiolet chromogenowy B.

— odznacza się dużą żywością odcienia i dzięki temu ma zastosowanie dla ożywienia innych barwników kwasowo-chromowych.

7. Błękit trwały zaprawowy B.

— ma wielkie zastosowanie przy barwieniu wełny na kolor granatowy.

Cjanina chromoxaninowa R.

— bardzo trwała na folusz i pranie, ma zastosowanie przy farbowaniu barwnikami kwasowo - chromowymi celem ożywienia innych, mniej jaskrawych.

Zielen chromowo-trwała G.

— ma zastosowanie do otrzymania odcieni zielonych i oliwkowych.

Czerń alizarynowa niebieskawa B.

— bardzo trwała na folusz i pranie, karbonizację i dekatwę; daje na wełnie głębokie czarne odcienie.

Zdajemy sobie dokładnie sprawę, z jakimi trudnościami walczy nasz współczesny przemysł barwnikarski cierpiący brak surowców i półproduktów, pracujący na aparatach przestarzałych i pozbawiony całej plejady wybitnych sił intelektualnych z okresu przedwojennego (Prof. Dr. Dziewoński, Dr. Królikowski, Dr. Broniatowski, Dr. A. Hirsowski i wielu innych).

Trudności te jednak napewno zostaną pokonane i przemysł barwnikarski stanie na wysokości zadania, dostarczając przemysłowi włókienniczemu niezbędnych barwników i pomocniczych związków chemicznych.

S u m m a r y:

The author gives a schedule of dyestuffs and auxiliary chemical compounds, the production of which is required by the Polish textile industry.

R é s u m é:

L'auteur donne l'assortiment des matières colorantes et des produits auxiliaires indispensables pour l'industrie polonaise des textiles.

Wykańczanie towarów włókienniczych

Dr. I. Bursztyn

Literatura, dotycząca wykańczania towarów włókienniczych, jest niezmiernie rozległa. Od połowy 19-go wieku, kiedy dzięki współpracy fizyków, chemików i inżynierów technologów zaczęto produkować barwniki na wielką skalę, nauka zaczęła przenikać do przemysłu włókienniczego, tej najstarszej chyba gałęzi wielkiego przemysłu. Ogromny zasób wiadomości, rezultat długowiecznego doświadczenia, zaczęto powoli systematyzować. Ostatnie 100 lat świadomej działalności naukowej, chociaż przyczyniły się do ogromnego rozwoju przemysłu włókienniczego, nie wystarczyły jednak do całkowitego poznania i zrozumienia nagromadzonego zapasu danych doświadczalnych i często nawet obecnie, szczególnie w dziedzinie wykańczania, spotykamy się z zagadnieniami, które nie są jeszcze całkowicie wyjaśnione. Nie jest więc przypadkiem, że zarówno farbiarz jak apreter są najważniejszymi i najlepiej uposażonymi pracownikami przemysłu włókienniczego.

Pochodzi to stąd, że sfera ich działalności jest mniej znormalizowana, mniej znana ogółowi i trudna do opanowania. Czas wyszkolenia np. farbiarza jest dłuższy, niż majstra przedziałniczego, czy tkackiego.

Należy również zauważyć, że farbiarz czy apreter, stojący na końcu procesu wytwarzania, mogą w równym stopniu uszlachetnić jak i zepsuć wytwór pracy swych poprzedników, tj. przedziałników i tkaczy.

Statystyka wykazuje, że największy procent braków powstaje przy procesach bieleńia, farbowania i wykańczania. Wreszcie, materiały używane przez farbiarza i apretera, ich „narzędzia“ uszlachetniania są zwykle znacznie droższe niż materiały podstawowe. Tak np. 1 kg barwnika kosztuje 10—20 razy więcej niż 1 kg wełny. Zatem czynność uszlachetniania jest trudniejsza i bardziej odpowiedzialna, niż wytwarzanie surowego produktu.

Polska, posiadająca wielki przemysł włókienniczy z tradycją pięknych i drogich wyrobów wełnianych w Bielsku i tanich, choć nie mniej pięknych, artykułów bawełnianych w Łodzi, musi uczynić szczególnie wielki wysiłek, aby zapewnić sobie szerokie kadry pra-

cowników w dziedzinie uszlachetniania i wykańczania towarów włókienniczych.

Przemysł tekstylny na rynku międzynarodowym więcej, niż jakikolwiek inny, jest zależny od sposobu wykończenia swoich wytworów. Towar, idący na rynek, musi trafiać do przekonania szerokim kołom konsumentów, będąc nie tylko użytecznym ale i estetycznym, które to wymagania są niezbędne dla zapewnienia zbytu. Powyższe uwagi dostatecznie uwypuklają znaczenie wykańczania na tle poszczególnych ogniw procesu produkcji materiałów włókienniczych.

W artykule tym nie będziemy pisać wiele o historii wykańczania, ale nie możemy pominąć jednego z najważniejszych odkryć w historii przemysłu włókienniczego, odkrycia, które było punktem wypadowym późniejszych badań nad celulozą i pochodnymi celulozy, odkrycia, które pośrednio też doprowadziło do włókien sztucznych, do sztucznego jedwabiu.

W roku 1950 upłynie sto lat od ukazania się angielskiego patentu Nr 13.296 przyznanego Janowi Mercerowi, największemu bodajże pionierowi w dziedzinie uszlachetniania bawełny. Odkrycie Mercera, że bawełna pęcznieje, jeżeli poddana jest działaniu ługu sodowego, kwasu siarkowego, czy chlorku cynku, doprowadziło Horacego Lowe w końcu 19-go wieku do procesu, znanego obecnie powszechnie pod nazwą merceryzacji oraz do szeregu odkryć w innych dziedzinach, polegających na traktowaniu włókien jednym ze wspomnianych chemikali.

Najważniejszą jednak zdobyczą w dziedzinie tekstylnej jest fakt, że można przez merceryzację zrobić bawełnę nie tylko piękniejszą, ale można ją zrobić o 20% mocniejszą.

To umożliwiło używanie w przemyśle włókienniczym nici bardzo cienkich i lekkich i poza innymi zaletami sprawiło, że można dla pewnej wytrzymałości używać mniej (choć lepszej w gatunku) bawełny.

Dla farbiarza proces merceryzacyjny jest o tyle ciekawy, że towar merceryzowany absorbuje więcej barwnika. Farbiarz jest w stanie uzyskać głębię tonu, której nie mógłby uzyskać na nie merceryzowanej bawełnie.

Merceryzacja jest jednym z największych osiągnięć w dziedzinie wykańczania.

Nie wspominamy w tym artykule o szeregu wynalazków 19-go wieku, jak nitrowanie celulozy, które doprowadziło nie tylko do nowych środków wybuchowych, ale i do nowego materiału plastycznego, którego się obecnie szeroko używa w wyrobie ceraty etc., nie wspominamy też o szczegółach odkrycia akeji „Kupramonium“, które doprowadziło do sztucznego jedwabiu, ale chcielibyśmy poświęcić trochę uwagi sprawom kurczenia się materiałów tekstylnych i najnowszym metodom wykańczania, zapobiegającym kurczeniu się.

Wszystkie materiały tekstylne są w ciągu produkcji wyciągane. Czy to jest przedzenie, czy tkanie, czy nawet barwienie i samo wykańczanie, lub pakowanie, materiał jest stale w stanie wyciągniętym. Zmiana względnej wilgoci w powietrzu, a jeszcze bardziej zamaczanie sprawia, że włókna starają się wrócić do swojej początkowej formy. Towar się będzie kurczyć i to doświadczenie jest tak szeroko znane wszystkim konsumentom towarów włókienniczych, że nad nim się długo zastrzymywać nie będziemy.

Jakie metody i narzędzia daje technika współczesna apreterowi, ażeby zapobiec kurczeniu się towarów włókienniczych?

Ażeby na to pytanie odpowiedzieć, musimy po pierwsze zróżniczkować rodzaj włókien używanych, a po drugie zróżniczkować narzędzia i metody używane w zależności od włókien, z którymi apreter ma do czynienia.

Zacznijmy od wełny. Wełna ma inny mechanizm kurczenia się niż wszystkie inne włókna, będące do dyspozycji przemysłu włókienniczego.

Każdy apreter i każdy, kto widział wełnę pod mikroskopem, zna „drabinową“ strukturę powierzchni wełny. Przez tarcie poszczególnych włókien wełny „zachodzą na siebie“ i ta właściwość filcowania jest podstawą wykańczania całego szeregu wyrobów wełnianych. Dwie drogi są możliwe, by zapobiec kurczeniu się wełny. Mechaniczna, tzw. London Shrink, która polega na tym, że zamoczoną wełnę suszy się bez ciągnięcia jej, tj. pozwala się, ażeby w procesie suszenia kurczyła się tak dalece, aby po powtórnym zwilżeniu nie kurczyła się więcej. Ten najprostszy system zapobiegania kurczeniu się odnosi się tylko do wyrobów wełnianych, nie podlegających pra-

niu. Wełna, która będzie prana w użyciu, musi podlegać o wiele bardziej energicznemu procesowi „antishrinku“. W latach 1935 — 1939 ogłoszono szereg patentów, których wspólną charakterystyką było to, że za pomocą procesów chemicznych usuwano zewnętrzny naskórek wełny, usuwano „drabinową“ strukturę keratyny. Środki, które do tego doprowadziły, były najróżnorodniejsze. Wszystkie te środki polegały na zastosowaniu chloru z organicznych roztworów, a niektóre metody szły nawet po linii używania chloru z roztworów wodnych przy kontrolowanym pH.

Te metody traktowania (poprzez niszczenie płaszcza ochronnego wełny) nie wychodziły wełnie na dobre i zwykle osłabiały jej włókno choć osiągały cel, tj. czyniły wełnę w mniejszym lub większym stopniu niekurzącą się. Efekt z punktu widzenia farbiarza nie był najlepszy, ponieważ każde traktowanie wełny chlorem podwyższa jej powinowactwo do kwaśnych i bezpośrednich barwników, przez co z reguły barwienie wypada nierówno.

Rozwój żywicy syntetycznych w czasie wojny doprowadził w roku 1944 do alkilowanej wodorozpuszczalnej żywicy melaminowej, która obkłada cieniutką warstwą zewnętrzny płaszcz włókna wełnianego, (co zapobiega możliwości spילśniania się wełny), a przez to czyni wełnę niekurzącą się. Sprawozdania kwatermistrza generalnego armii amerykańskiej wskazują na to, że nawet po wielokrotnym praniu wełniane skarpetki żołnierzy amerykańskich, traktowane wspomnianą żywicą, kurczyły się w nieznacznym tylko stopniu. Cyfry podane, a odnoszące się do równoległych prób polowych, wykazują, że po dziesięciokrotnym praniu nietraktowane skarpetki kurczyły się do 40%, a traktowane tylko do 5%. Wełna poprzez traktowanie żywicami melaminowymi zyskuje na mocy i jest bardziej odporna na tarcie, pot i wpływy szeregu chemikaliów, używanych w procesie prania, a nawet gotowania (choć tylko bardzo niedoświadczone gospodynie gotują wełnę...).

Obecnie pracuje się usilnie w Anglii i St. Zjednoczonych nad zastosowaniem innych żywic syntetycznych dla uczynienia wełny niekurzącą się (metakrylany, dwuizocjaniany etc.).

Problem kurczenia się bawełny został w innym miejscu poruszony. Kurczenie się

jest głównie spowodowane procesami przedzenia, tkania i wykańczania, choć i sama bawełna w wolnym stanie, tj. nie poddana napięciu, też kurczy się, gdy zostaje poddana działaniu wody. (wskutek większego pęcznienia wszerz, niż wzdłuż osi włókna).

Inaczej trochę przedstawiają się sprawy, jeżeli idzie o ilościowe kurczenie się, z regenerowaną celulozą, lub sztucznym jedwabiem. Tutaj, poza kurczeniem się, wywołanym procesem przedzenia, tkania i wykańczania, sprawa samego włókna, które pęcznieje o wiele więcej i o wiele szybciej niż bawełna w wilgoci, sprawia, że często materiał zrobiony ze sztucznego jedwabiu po zamoczeniu w gorącej wodzie kurczy się — czasem do 40% jego początkowej powierzchni.

O ile jest możliwym mechaniczny proces, zapobiegający kurczeniu się bawełny, o tyle żaden mechaniczny proces nie zapobiegnie kurczeniu się sztucznego jedwabiu.

Bezpośrednio przed wojną wynaleziono mechaniczny sposób uczynienia materiałów bawełnianych nie kurczącymi się. Metoda ta, to tzw. w anglosaskich krajach „Sanforizing process”. Sanford Cluett zbudował przed wojną w Ameryce maszynę, której główną charakterystyką jest suszenie towarów bawełnianych w ten sposób, ażeby poprzez tarcie kurczyć osnowę, a poprzez suszenie bez napięcia w dowolnym stopniu kurczyć wątek. To ostatnie przypomina London Shrink z tym, że jest kontrolowane i często można, gdzie to jest niezbędne, nie tylko zapobiec kurczeniu się, ale także wywołać kontrolowane wydłużenie się po zamoczeniu lub praniu.

Apreter poprzez tę maszynę może kontrolować kurczenie, lub wydłużanie się w dowolnym stopniu. Efekt procesu sanforowania jest ciągły i nawet po wielokrotnym praniu i gotowaniu materiał nie zmienia się ani w długości, ani w szerokości. W Anglii firma Wrigley i Mellville (stąd nazwa angielskiej apretury „Rigmel”) zbudowała i opatentowała podobną maszynę i wiele firm angielskich, szczególnie wyrabiających materiały na koszule lub dla celów przemysłowych, używa tego procesu. Jak wspomniano już, sztucznego jedwabiu nie można w dostatecznym stopniu uczynić niekurczącym się, ponieważ samo włókno jest (wyjątek: octan celulozy) bardzo wrażliwe na działanie wody. Tutaj,

jak i w wypadku wełny, syntetyczne żywice przysły wkrótce na pomoc apreterowi.

W roku 1928, tj. wkrótce po ukazaniu się sztucznego jedwabiu na rynku, angielska firma Tootal Broadhurst Lee w Manchester uzyskała patent na przepajanie sztucznego jedwabiu przedkondensatami mocznika i formaliny. Początkowo patent ten miał na celu uzyskanie wyłącznego prawa traktowania sztucznego jedwabiu w celu zapobieżenia gnieceniu się. Po jakimś czasie zauważono, że niegniący się sztuczny jedwab nie zbiega się też w tym samym stopniu w praniu, jak nietraktowany i przez odpowiednie traktowanie masami plastycznymi uzyskano redukcję kurczenia się o przeszło 50%. Doświadczenia autora na fabryczną skalę wykazały, że nietraktowany sztuczny jedwab, który po zamoczeniu w wodzie przez 24 godziny kurczy się do 20%, kurczy się tylko do 5% po traktowaniu żywicami. Żywica o małym ciężarze molekularnym, wprowadzona do sztucznego jedwabiu, polimeryzuje wewnątrz włókien i sprawia, że pęcznienie jest zredukowane tak dalece, iż późniejsze traktowanie procesem Sanfora czy Rigmel może całkowicie usunąć kurczenie się po praniu.

Aczkolwiek działanie żywicy syntetycznych na włókno celulozowe nie jest całkiem wyjaśnione, to było dość jasnym już dawniej, że łatwość gniecenia się sztucznego jedwabiu była przede wszystkim spowodowana łatwością pęcznienia. Zmniejszenie zaś łatwości pęcznienia sprawiało, że materiał ani się nie gniótł, ani nie kurczył.

Trudnością w zastosowaniu żywicy syntetycznych do sztucznego jedwabiu była i wciąż jeszcze jest konieczność używania stosunkowo wysokich temperatur, koniecznych dla kondensacji żywicy. W całym szeregu krajów pracuje się obecnie usilnie nad wynalezieniem żywicy syntetycznych, które mogłyby polimeryzować przy bardziej dostępnych temperaturach i przy mniej ostro na celulozę działających katalizatorach. Warto nadmienić, że traktowany sztuczny jedwab (dlatego, że mniej pęcznieje w wodzie) ma o wiele większą wytrzymałość w stanie mokrym, niż nietraktowany i warto wspomnieć też, że ta metoda traktowania sztucznego jedwabiu służyła autorowi za punkt wyjścia w zastosowaniu żywicy dla uczynienia papieru wodoodpornym.

Jednym z najważniejszych wydarzeń w teorii i praktyce wykańczania jest proces wynaleziony tuż przed wojną przez Imperial Chemical Industries w Anglii. Proces ten ma na celu uczynienie materiałów celulozowych trwale wodoodpornymi. Próby uwodoodpornienia materiałów włókienniczych datują się od połowy 19-go wieku. Każdy apretur miał w swojej praktyce do czynienia w tej czy innej formie z tym problemem. Impregnacja mydłem z następującą impregnacją solami aluminiowymi celem nadania wodoodpornych właściwości materiałom włókienniczym są zbyt znane, aby się nad nimi dłużej zatrzymywać. W latach 30-tych I. G. Farben, I. C. I., Du Pont etc. produkowały na wielką skalę emulsje, zawierające kwasy tłuszczowe, woski i sole aluminiowe i tych emulsji używało się dla impregnacji namiotów, płaszczy nieprzemakalnych etc. Główną wadą tych wszystkich emulsji było to, że po jakimś czasie przestawały działać.

Velan PF (Amerykanie odkupili ten produkt dla St. Zjednoczonych, gdzie go nazwali Zelanem) jest pierwszym odczynnikiem chemicznym, który w zastosowaniu do celulozy czyni ją nie tylko wodoodporną w normalnym sensie, ale jest także niewrażliwym na działanie organicznych rozpuszczalników. Praktycznie znaczy to, że można płaszcz nieprzemakalny dać do tzw. „suchej” pralni i dostać go z powrotem wypranym, a nie mniej chroniącym od deszczu, jak w stanie nowym. Poza tym Velan PF ma szczególnie dobroczynne działanie na tzw. „chwyt”. Będąc związkiem kationoaktywnym, ma naturalne powinowactwo do celulozy i proces impregnacji jest stosunkowo prostym. Ta, jak i w traktowaniu żywicami, wrogiem apretura są stosunkowo wysokie temperatury, potrzebne dla przytwierdzenia Velanu do celulozy. Reakcja, która zachodzi, nie jest wyjaśniona. Velan jest chlorkiem okta-decylopirydynoamonowym i prawdopodobnie przyłączenie do grup hydroksylowych celulozy ma miejsce w ten sposób, że punktem kontaktu jest jądro pirydynowe, a odstający hydrofobowy koniec molekuly sprawia, że woda nie ma dostępu do celulozy i nie może wywoływać pęcznienia. Siła przytwierdzenia nie jest całkiem znana, ale fakt, że ani gotująca się woda o dużym wachlarzu pH, ani organiczne rozpuszczalniki nie mogą rozluźnić związku między celulozą a Velanem, przemawia za

tym, że w grę wchodzi większe niż wtórne (np. Van der Waalsa) więzi.

Jak już wymieniono, Velan PF jest związkiem kationoaktywnym i tak, jak większość mydeł kationowych ma dobroczynny wpływ na celulozę w sensie zmękczenia jej; doświadczenie fabryczne przemawia za tym, że Velan jest prawdopodobnie najlepszym odczynnikiem w technologii zmękczenia. Ta właściwość zmękczenia materiałów włókienniczych doprowadziła do zupełnie nowej technologii wykańczania.

Wspomniana metoda Tootal Broadhurst Lee, mająca na celu produkcję niegniotącego się sztucznego jedwabiu, sprawia, że celuloza traci miękkość i giętkość. Tak jak większość termoplastycznych żywic, żywice mocznikowe czy melaminowe są twarde i nadają do pewnego stopnia ton materiałowi traktowanemu. Jedynym dobrym plastyfikatorem dla celulozy jest woda, a zmniejszenie wchłaniania wody przez traktowanie termoplastycznymi żywicami wywołuje kruchość sztucznego jedwabiu, szczególnie jeżeli celuloza zawiera ponad 5% żywicy. Tutaj Velan PF przychodzi z pomocą i niedawno ogłoszony patent Tootal Broadhurst Lee o kombinacji żywicy i Velanu jest doskonałą odskocznią dla bardzo wielkiej skali substancji wykańczających, od najtrwalszych do najmniej, przy odpowiednim dozowaniu składników.

Artykuł ten nie byłby zakończony, gdyby nie wspomnieć przynajmniej ogólnie o nowszych, choć nie tak rewelacyjnych odczynnikach dla wyrobu sztucznej skóry (Rexin) po przez nakładanie silnie plastyfikowanej nitrocelulozy, etylowanej i metylowanej celulozy, poliwinylów, polistyrenów, polietylenów, emulsji akrylowych i metakrylowych i całego szeregu innych mas plastycznych używanych do pokrywania materiałów włókienniczych. Ale te masy plastyczne zmieniają częściowo lub całkowicie włókienniczy charakter towarów i należałoby raczej zajmować się tymi sprawami osobno, a nie z punktu widzenia ortodoksyjnego wykańczania, tak jak je zna typowa farbiarnia, lub wykańczalnia.

Należy jednakże na zakończenie podjąć bardzo istotną sprawę uwodoodpornienia skrobi, tego bodajże najbardziej cenionego odczynnika w apreturze. Używanie skrobi do wykańczania kalandrowego lub do wykańczania metodą Schreiner'a jest za dobrze znane,

aby się nim specjalnie zajmować. Słabą stroną wykańczania krochmalem jest, jak każda gospodyni wie, chwilowość apretury. Woda, która tak łatwo wywołuje pęcznienie sztucznego jedwabiu jeszcze szybciej wywołuje pęcznienie krochmalu.

Jednym z najciekawszych nowych sposobów wykańczania jest dodawanie do krochmalu termoplastycznych żywic, które tak samo jak w celulozie zapobiegają pęcznieniu, a tym bardziej rozpuszczaniu się krochmalu w wodzie.

W ten sposób uzyskuje się trwałe wykończenie, które z kolei można uczynić odpornym na działanie wody (żywice mocznikowe), albo nawet odpornym na wodę w temperaturze wrzenia przy stosunkowo wysokim pH (gotująca się woda z mydłem) stosując odpowiednie żywice melaminowe.

Amerykańskie „chintz” dla pokrywania mebli, które się niedawno temu ukazały na rynkach, to bawełna traktowana w kąpeli, zawierającej krochmal z żywicą melaminową, kalandrowana przy wysokiej temperaturze. Te „chintz’e” można prać we wrzącym mydle i po wysuszeniu mają to samo wykończenie,

jak nowe. To samo można zrobić, jeżeli idzie o krochmaloną bieliznę etc.

Wprowadzenie syntetycznych żywic do wykańczalni i farbiarni nie tylko usprawnia wykańczanie, ale otwiera przed apreterem całkiem nowe drogi dla uszlachetniania materiałów włókienniczych. Powiązanie starych doświadczeń i tradycji apretury z nową technologią, opartą o współpracę chemika i fizyka, powinny dodać potężnego bodźca temu bodajże najstarszemu przemysłowi, jakim jest przemysł włókienniczy.

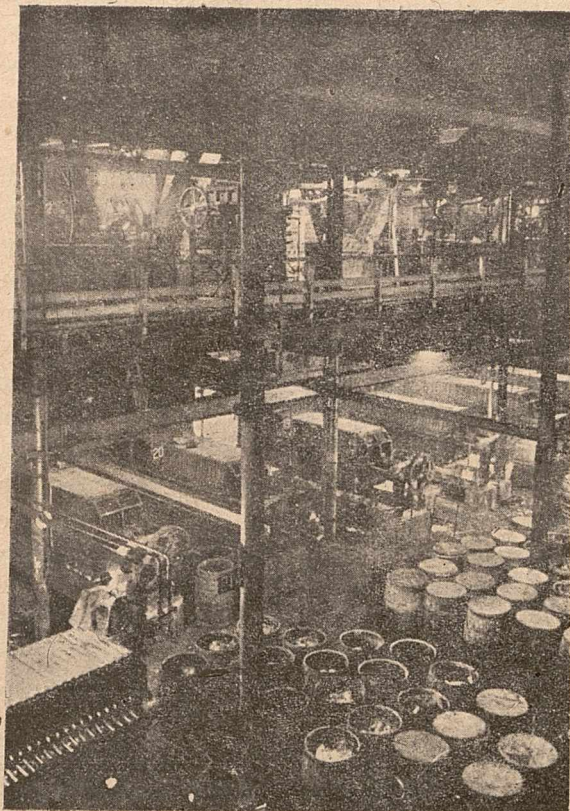
S u m m a r y :

The author discusses the problem of finishing up textiles by physical and physico-chemical processes.

In this connection he describes new machinery and chemical processes, which may be applied for finishing up and especially the use of synthetic resins to saturate the fibres.

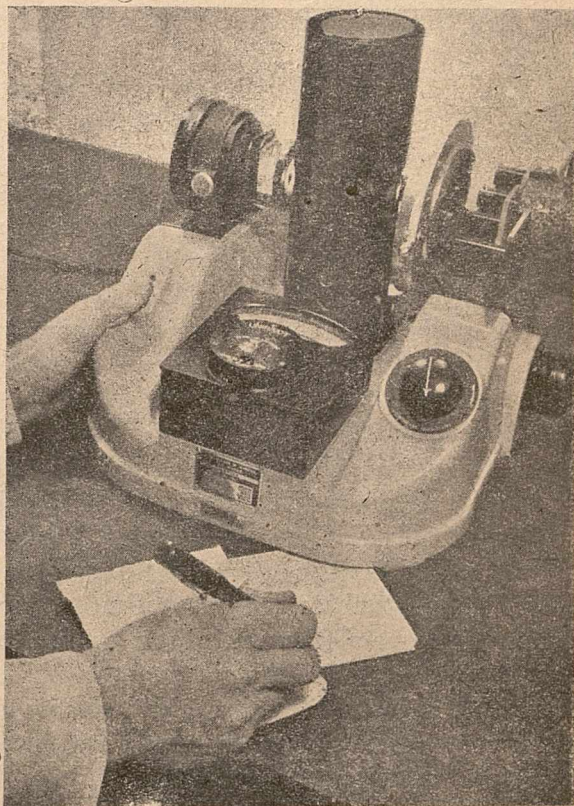
R é s u m é :

L'auteur examine le problème de l'apprêtage des textiles au point de vue des procédés physiques et physico-chimiques adjoints. Il décrit les nouvelles machines et les procédés chimiques appliqués à l'apprêtage et surtout l'application des résines synthétiques pour saturer les fibres.



Wnętrze fabryki barwników.

(z Bryt. Min. Inform.).



Kolorymetr do oznaczania stopnia absorpcji barwnika z roztworu.

(z Bryt. Min. Inform.).

Odbudowa aparatury przemysłu organicznego

Inż. Jan Wińcza

Zagadnienia aparaturowe przemysłu organicznego, stanowiące integralną część odbudowy i rozwoju tej gałęzi przemysłu, stawiają konstruktora przed problemami, od pożądanego rozwiązania których zależy w wielkiej mierze technologiczne powodzenie przeprowadzanych procesów. Przemysł organiczny, mający w swym programie produkcyjnym setki różnych artykułów, stosuje w przeprowadzanych operacjach rozpiętość parametrów natury fizycznej jak i chemicznej, niespotykaną w innych działach przemysłu chemicznego. Skala stosowanych temperatur, wahająca się w granicach od -15° do $+300^{\circ}\text{C}$, stosowana przeważnie w bardzo wąskich granicach, z przejściami od temperatur wysokich do niskich i odwrotnie w bardzo krótkim czasie, jak również stosowanie ciśnień wahaających się w granicach kilku do kilkudziesięciu mm Hg, a w nowoczesnych procesach do kilkuset atmosfer, zmuszają konstruktora do stosowania bardzo zróżniczkowanych systemów ogrzewniczych, wymagających w dalszej konsekwencji stosowania bardzo precyzyjnych urządzeń sterujących i kontrolnych, niezbędnych dla osiągnięcia powodzenia procesu jak i zapewnienia bezpieczeństwa pracy.

Technika niskich ciśnień, stosowana szeroko przy destylacji produktów wysokowrzących i artykułów ulegających łatwemu rozkładowi (nitrozwiązki, aminy itp.), jak również technika ciśnień wysokich (30 atm.) stwarza konieczność stosowania odpowiednich tworzyw, specjalnej armatury, urządzeń smarowniczych itp.

Jeśli do tak zróżniczkowanych wymogów natury fizycznej dodać wymagania odnośnie odporności chemicznej tworzyw na działanie korodujące obrabianych produktów, komplikuje się coraz bardziej zawilość czynników, z którymi konstruktor musi się liczyć.

Aparatura chemiczna, narażona na działanie szeregu reagentów chemicznych, jak kwasy, alkalia, stosowane w szerokiej skali stężeń, wymaga specjalnych tworzyw, których różnorodność jest bardzo wielka.

Do tworzyw najwięcej stosowanych należą:

1) metale, z których na pierwszym miejscu należy wymienić szereg gatunków stali kwasoodpornych (przeważnie produkowane

za granicą: Szwecja, Austria, Niemcy), następnie żeliwa ługo — i ognio — odporne, oraz z pozostałych metali: miedź, ołów, nikiel, srebro, molibden i ich stopy, stosowane bądź jako tworzywa, bądź jako wykładziny.

2) Wyroby emaliowane, kwasoodporne, wytrzymałe na wysokie temperatury zmienne, jak również emalie szklane o współczynniku rozszerzalności zgodnym z podłożem (stal).

3) Wyroby ceramiczne, z których należy wymienić wykładziny kwasoodporne w kształcie płyt kamiennych, sztucznie preparowanych, (w niektórych wypadkach o bardzo wysokiej odporności na ścieranie), naczynia kamionkowe, rury i armatura, porowate płyty filtracyjne itp.

4) Masy plastyczne, bardzo szeroko stosowane w nowoczesnej aparaturze, dające cały szereg b. cennych wyrobów w postaci rur, kształtowników i wykładzin.

5) Z drzewa o wysokiej odporności na odczynniki chemiczne należy wymienić sosnę syberyjską, modrzew smolisty.

Obok podstawowej aparatury niezbędny jest cały szereg artykułów pomocniczych, jak:

1) Bardzo zróżniczkowana armatura do stosowania do wymogów związanych z przeprowadzonym procesem chemicznym tak pod względem wytrzymałości na ciśnienie i temperatury jak i na korodujące działanie chemicznych.

2) Przyrządy pomiarowe w wielu wypadkach zautomatyzowane i zelektryfikowane, z których jako podstawowe wymienić należy: a) termometry odległościowe rejestrujące, b) manometry i wakuometry rejestrujące, c) termostaty, d) liczniki do par, gazów i płynów, e) analizatory automatyczne itp.

3) Uszczelki, których umiejętnej dobór gwarantuje długotrwałą bezbłędną pracę urządzeń — stanowią jedno z poważniejszych zagadnień.

4) Kity kwasoodporne, niezbędne przy wykładaniu kamieniami kwasoodpornymi zbiorników i aparatów.

5) Tkaniny filtracyjne zwykłe (wełniane i bawełniane) oraz ze sztucznych tworzyw i szkła, pozatym siatki i gazy metalowe

o wysokiej gęstości (20.000 oczek na cm kw.).

Jeżeli wziąć pod uwagę stały wzrost różnych gałęzi przemysłu w kraju, jak przemysł włókienniczy, lakierniczy, gumowy, papierniczy, zrozumiałym się staje, że wymogi stawiane przemysłowi barwników syntetycznych szlachetniejszych stają się coraz większe i aktualniejsze i zapewnienie tej gałęzi przemysłu zaopatrzenia w park maszynowy i aparaturowy staje się zjawiskiem coraz bardziej palącym. Aparatura chemiczna, której żywot nie jest długotrwały, wymaga stałego dopływu nowych aparatów, maszyn pomocniczych (pompy, kompresory) i urządzeń energetycznych.

Reasumując potrzeby przemysłu organicznego odnośnie odbudowy i budowy nowych urządzeń stwierdzamy, że na wielu od-

cinkach zniszczony przemysł krajowy nie może narazie zaspokoić najniezbędniejszych potrzeb przemysłu organicznego, który w konsekwencji zostanie zahamowany w pięknie zapowiadającej się odbudowie. Jest więc nad czym pomyśleć.

Summary:

The author characterizes the demand for apparatus required by the chemical organic industry and discusses different materials used for their construction and armature; he also describes especially measurement devices.

Résumé

L'auteur caractérise les exigences posées envers l'appareture par l'industrie organique. Il énumère les différents matériaux appliqués pour la construction, l'armature des appareils et surtout pour les appareils de mesure.

„Rokita“ nowopowstający ośrodek syntezy organicznej

Inż. Antoni Zieliński

Syntezy organicznej w wielkim stylu, odpowiadającej potrzebom ogólnonarodowym i możliwościom surowcowym Polska dotychczas właściwie nie posiadała. Miała jednak w okresie międzywojennym szereg fabryk organiczno - syntetycznych, które mogły się przy sprzyjających okolicznościach rozwinąć w wielkie ośrodki produkcyjne. Pomijając przemysł materiałów wybuchowych, jako pracujący przeważnie na potrzeby wojska — należałoby wymienić jako typowe następujące fabryki:

„BORUTA“ — jako wytwórnia barwników syntetycznych i półproduktów do nich.

„LIGNOZA“ — jako wytwórnia mas plastycznych.

„TOMASZÓW“ i „CHODAKÓW“ — jako wytwórnie przedzys sztucznej (wiskozowej).

„DĘBICA“ (w budowie) — jako wytwórnia syntetycznego kauczuku.

„MOTOR“, „SPIESS“ i „PABIANICKA S. A.“ — jako wytwórnie leków syntetycznych.

Ograniczam się tu, rzecz prosta, do przykładów typowych. Fabryk bowiem tego rodzaju było więcej, lista wyrobów była nawet dość obszerna, ale nad całym tym dorobkiem ciążyła z jednej strony zmora uzależnienia

produkcji od importu niektórych surowców i odczynników z zagranicy, z drugiej zaś strony — zadawniony niedowład gospodarczy Polski — niemożność skonsumowania wszystkich obficie posiadanych surowców podstawowych, co pociągało za sobą eksport i karmienie konkurencyjnych przemysłów zagranicznych naszym tanim surowcem, sprzedawanym nam potem w formie kosztownego półfabrykatu, lub wyrobu gotowego.

W okresie budowy COP-u byliśmy na dobrej drodze do wyleczenia się z obu tych chorób gospodarczych. Rozpoczęto budowę nowoczesnych zakładów przemysłowych także i w dziedzinie syntezy organicznej. Wybuch wojny w 1939 roku przerwał tę pracę, koniec zaś wojny i przesunięcie się granic Polski na Zachód zmusiły do całkowitej zmiany programu rozbudowy przemysłu. Jednoczesna nacjonalizacja przemysłu umożliwiła zastosowanie w całej rozciągłości planowej gospodarki i planowej rozbudowy. Możliwość tę wykorzystano w całej pełni i powołano do życia (obok innych mniejszych) dwie nowe wielkie fabryki syntetyczno - organiczne: „PAŃSTWOWE ZAKŁADY SYNTETYCZNE“ w Oświęcimiu i Fabrykę Półproduktów Organicznych „Rokita“ w Brzegu Dolnym.

wy, chlorek i bromek etylenu, chlorek etylu, czteroetylenek ołowiu, cjaniki zespolone, kwas fosforowy, fosforany nieorganiczne i estry fosforowe i wiele pokrewnych związków w ilościach zdolnych do zaspokojenia potrzeb rynku. Wartość gospodarcza tej produkcji rozwijać się będzie od ok. 100 milionów złotych w roku 1947 do ok. 320 milionów w roku 1948 i dalej zależnie od potrzeb rynku.

Rzecz prosta, że lista powyższa nie wyczerpuje wszystkich możliwości i całej skali produkcji. Lista fabrykatów będzie rosła w miarę rozwoju fabryki zarówno na marginesie programu „wielkiego“ jak „małego“.

Wspomniany już powyżej problem ludzi zajął się z problemem materiałów. Nie budujemy jeszcze na sposób „przedwojenny“: program, obliczenia, dane techniczne, projekt wstępny, projekt szczegółowy, przetargi, zamówienia, wykonanie. Wielokrotnie kolejność a nawet sam program ulec musi modyfikacji zależnie od rozporządzalnego lub oferowanego sprzętu lub materiału. A ten pochodzi zewsząd. Z własnych resztek, z resztek fabryk przeznaczonych na demontaż, z różnych rozproszonych remanentów, z od-

szkodowań wojennych i wreszcie (gdy wszystko to zawiedzie) dopiero z zakupu i zamówienia rzeczy nowych.

Umiejętne wykorzystanie jednocześnie tych wszystkich źródeł i wszystkich rozporządzalnych ludzi przesądzi o powodzeniu. Warto sobie przytem na zakończenie zdać sprawę z tego, że pełny program wyżej wymieniony obliczany jest na sto kilkadziesiąt nowozainwestowanych milionów złotych przedwojennych, co już sięga rzędu wielkości sum, wydawkowanych w swoim czasie z kasy państwowej na budowę portu w Gdyni. A nie jest to jedyny rozpoczęty wysiłek gospodarki państwowej w planie trzyletnim i w okresie leczenia ran gospodarczych nieporównanie cięższych, niż po pierwszej wojnie światowej.

S u m m a r y.

The author describes the origin and development of the factory of organic compounds „Rokita“.

R é s u m é

L'auteur décrit l'origine et le développement de la fabrique des composés chimiques organiques „Rokita“.

Przemysł organiczny na usługach gospodarki krajowej

Inż. Fr. Kacprzak

Cele, jakie chemia organiczna ma na widoku, są tak różnorodne, że zebranie i uszeregowanie ich w dokładne ramy, lub przedstawienie ich w postaci jakichkolwiek obrazów schematycznych, któreby odzwierciedlały całość zadania, jest nietylko trudne, ale nawet niewykonalne. Dlatego też przytoczone w treści tego artykułu fakty, zestawienia, czy tablice nie obrazują całości zagadnienia, lecz są tylko fragmentaryczną częścią wielkiego zadania, jakie przemysł organiczny spełnia, lub spełniać powinien w stosunku do pozostałych branż przemysłu chemicznego, innych przemysłów, czy wogóle do całokształtu gospodarki narodowej.

Począwszy od lipca 1945 r. krajowe fabryki przemysłu organicznego, będące pod zarządem państwowym, zostały zrzeszone w Zjednoczeniu Przemysłu Organicznego i Farmaceutycznego, które po blisko dwuletniej działalności i wydzielaniu fabryk farmaceutycznych, grupuje obecnie fabryki syntezy

organicznej i suchej destylacji drewna. Jak widać, Zjednoczenie to jest jeszcze nadal dwubranżowe. Tak jak w chemii z jednego związku wyprowadza się pokrewny, tak i w przemyśle z jednego produktu powstaje następny, pokrewny surowcowo lub często tylko zastosowaniem, co w życiu było przyczyną powstawania wytwórni wielobranżowych, które dzisiaj trudno jest włączyć w ramy jednego branżowego zjednoczenia przemysłowego. Nie tylko te przyczyny były powodem powstawania fabryk wielobranżowych, ale często warunki ekonomiczne miały znaczny wpływ na tego rodzaju wytwórnie. Stan taki powoduje często trudności w planowaniu zaopatrzenia, produkcji, a nawet i zbytu.

Rozprowadzanie produkcji przemysłu organicznego fabryk, przynależnych do Ministerstwa Przemysłu i Handlu, powierzono Biuru Sprzedaży Produktów Organicznych CHP Chem. Zadaniem Biura jest obsłużyć

przemysł i instytucje, jako konsumentów tych wyrobów, co możnaby ogólnie biorąc wyrazić w dwóch punktach: 1) rozprowadzić całą produkcję w jaknajszybszym czasie i 2) całkowicie zaspokoić odbiorcę, tj. pokryć jego zapotrzebowanie.

Do realizacji powyższego należy dążyć przez:

- a) analizę rynku i ustalenie faktycznego zapotrzebowania;
- b) ustalenie ze Zjednoczeniem planu produkcji w fabrykach lub często nawet bezpośrednio z fabryką;
- c) planowanie zbytu;
- d) realizację planu zbytu;

przy czym należy przestrzegać zasady kupieckiej, aby każdy odbiorca otrzymał w porę dobry towar.

Przemysł organiczny produkuje również takie artykuły, które ilościowo nie pokrywają całkowicie zapotrzebowania rynku krajowego, czyli tzw. „deficytowe”. Odnosnie tych produktów, względnie całych grup, jak i tych, których produkcja wystarczy zaledwie do zaspokojenia potrzeb krajowych, zarządzona jest reglamentacja. Reglamentacja spoczywa w rękach Departamentu Planowania Min. Przemysłu i Handlu, a okresem obrachunkowym w roku 1947 jest kwartał kalendarzowy. Biorąc pod uwagę w wielu wypadkach niedobór produkcji, należy przy planowaniu zbytu nie tylko znać ilość artykułów stawianych do dyspozycji, ale również i konieczność potrzeb poszczególnych odbiorców. O hierarchii tych potrzeb decydują czynniki nadrzędne, jak Departament Planowania, który samodzielnie lub też przez CUP ustala rozdzielnictwo, wzgl. kolejność dostaw wg. ważności danej branży przemysłu w ogólnej gospodarce narodowej.

Artykuły, których znaczenie ma drugorzędna wartość, lub zbędne ilości, po zaspokojeniu potrzeb przemysłu państwowego i innych, są wolne do sprzedaży. Nadwyżka produkcji po pokryciu zapotrzebowania rynku wewnętrznego przeznaczona jest na eksport.

Odbiorcami produkcji przemysłu organicznego są wszystkie trzy sektory gospodarcze, tj. państwowy, spółdzielczy i prywatny. Sektor państwowy, to agendy Min. Przemysłu i Handlu w formie podległych mu 17-tu Centralnych Zarządów Przemysłu i Departamentu Przemysłu Miejsowego oraz pozostałe Mini-

sterstwa i ich agendy. Sektor spółdzielczy ma następne miejsce po sektorze państwowym. Sektor prywatny korzysta przy artykułach reglamentowanych z przydziałów Departamentu Przemysłu Miejsowego za pośrednictwem Izby Przemysłowo-Handlowych, a rzemiosło i handel są zaopatrywane za pośrednictwem sieci Oddziałów i Pododdziałów Centrali Handlowej Przemysłu Chemicznego. Oddziały CHPCh. przyjęły na siebie obowiązki zaopatrzenia terytorialnego, tj. dostawy drobnych ilości produktów chemicznych, przydzielanych przez Departament Planowania dla różnych przemysłów. Korzystanie z zaopatrzenia terytorialnego przez odbiorcę jest jego przywilejem, nie obowiązkiem. *Należy podkreślić, że wszystkie wysiłki idą w tym kierunku, aby dystrybucja odbywała się sprawnie. Każdy towar wyprodukowany w fabryce, a tymbardziej „deficytowy” winien znaleźć się jaknajprędzej u konsumenta. Niedobory towarowe należy wyrównywać chociaż częściowo sprawnością działania w zaopatrzeniu przemysłu innej branży, tak wytwórczego jak i przetwórczego.

Produkty przemysłu organicznego pod względem zastosowania możnaby podzielić na dwie grupy: surowce w przemyśle wytwórczym i materiały pomocnicze wzgl. produkty uszlachetniające w przemyśle przetwórczym. Zadanie surowców w dalszej przeróbce spełniają: aceton, formalina, metanol, kwas mlekowy, kwas octowy lodowaty, kwas salicylowy, półprodukty barwnikarskie, estry dla lakierów i inne. Barwniki natomiast należy zaliczyć do produktów uszlachetniających dla przemysłu włókienniczego, skórzanego, papierniczego, gumowego, drzewnego i nawet spożywczego. Do produktów uszlachetniających lub pomocniczych należy zaliczyć aminozwiązki stosowane w farbiarstwie, kwasy, jak octowy i mrówkowy w włókiennictwie i skórniactwie, przyspieszacze i stabilizatory wulkanizacji gumy, rozpuszczalniki organiczne i cały szereg drobniejszych w najrozmaitszych dziedzinach przemysłu, czy nawet bezpośrednio w gospodarstwie domowym.

Celem zobrazowania możliwości zaopatrzenia przemysłu i trudności z tym związanych, przytoczone poniżej cyfry produkcji i zapotrzebowania rynku w r. 1947 będą służyć za wyjaśnienie, chociażby odnośnie kilku artykułów:

L. p.	a r t y k u ł	kwartalne zapotrze- bowanie w tonach	kwartalne możliwości produkcyjne w tonach
1.	aceton	150	45
2.	alkohol metylowy . . .	180	60
3.	barwniki	750]	550
4.	betanaftol	150	250
5.	esencja octowa	250	100
6.	formalina	290	180
7.	hexametylentetramina .	15	12
8.	hydrosulfit	125	50
9.	kw. mlekowy	30	30
10.	kw. mrówkowy	110	85
11.	kw. octowy lodowaty .	40	15
12.	kw. octowy techniczny .	135	100
13.	olej anilinowy	250	650
14.	przyśpiesz. do wulkaniz.	35	15

Z powyższego widać wielkie niedobory, których nie można pominąć milczeniem i należy je nieco omówić:

1) Aceton — artykuł typowo „deficytowy”; na razie nie istnieją możliwości powiększenia produkcji.

2) Alkohol metylowy może być otrzymany dwiema drogami, tj. jako produkt suchej destylacji drewna i syntetyczny metanol. Nowouruchomiona fabryka w Gryfinie koło Szczecina produkuje surowy alkohol metylowy, który, niestety, nie jest jeszcze rozfrakcjonowany i stężany. Uruchomienie destylacji powiększy możliwości produkcyjne, ale nie pokryje całkowicie zapotrzebowania, to też przemysł organiczny ma w planach produkcję na większą skalę metanolu syntetycznego.

3) Barwniki są problemem złożonym, któremu poświęca się dużo czasu i miejsca na wszelkich konferencjach przemysłowych i na łamach naszego wydawnictwa. Na pozycję tę składa się kilka grup towarowych, jak barwniki bezpośrednie, kwasowe, kwasowo-chromowe, siarkowe, kadziowe, zasadowe, wywoływane na włóknie (lodowe) i inne mniej lub więcej do wymienionych zbliżone. Barwników kadziowych i zasadowych obecnie w kraju się nie produkuje, aczkolwiek przed wojną były początki tej fabrykacji. W grupie barwników azowych, do których zaliczamy gros barwników bezpośrednich, kwasowych i kwasowo-chromowych, produkcja obecna ilościowo przekroczyła już produkcję przedwojenną, ale gatunkowo produkuje się barwniki najprostsze w niepełnym

asortymencie potrzebnych kolorów, oraz brak zupełnie barwników bezpośrednich trwałych na światło; to samo jest i przy kwasowych, a w kwasowo-chromowych najbardziej odczuwa się brak asortymentu kolorów, bo nie produkuje się zupełnie błękitów, zielonych i czerwonych. Rozwinięcie gamy kolorów i powiększenie asortymentu gatunkowego rozbija się o półprodukty, z których wielu u nas jeszcze się nie produkuje. Najbliższy rok przyniesie już częściowo rozwiązanie przez powiększenie produkcji istniejących oraz uruchomienie fabrykacji nowych półproduktów barwnikarskich. Na pierwszym niemal planie znajdują się: dwumetyloanilina, dwuetyloanilina, kwas fenyloperi (z kwasu 1,8 — naftyloaminosulfonowego), kwas Neville-Winther, kwas SS (aminonaftolodwu-sulfonowy — 1,8,2,4), kwas Cleve (1,6 i 1,7), kwas J (aminonaftolosulfonowy — 2,5,7) oraz orto- i para-anizydyny. Przy barwnikach siarkowych jest również niemała przeszkoda, bo dla zwiększenia produkcji brakuje podstawowego półproduktu, jakim jest chlorobenzen. Sprawa dostatecznej ilości chlorobenzenu ma być w roku następnym całkowicie rozwiązana, przeto i w tej grupie będziemy mogli zanotować wzrost produkcji czerni, a może i granatu siarkowego. Problem nie rozwiązany w dalszym ciągu — to sprawa błękitów i zieleni siarkowej. Zostanie również w przyszłym roku uruchomiona fabrykacja barwników do barwienia futer, gdzie nie istnieją trudności surowcowe, ale raczej brak aparatury nie pozwolił na wcześniejsze pokrycie istniejących potrzeb. Są wszelkie dane ku temu, że rok 1948 przyniesie poprawę w różnych barwnikach dla przemysłu graficznego i gumowego w postaci pigmentów.

Odnosnie samych barwników bezpośrednich, istnieje zdanie wybitnych fachowców przemysłu organicznego, że będą one stopniowo wypierane z rynku przez trwalsze barwniki grupy kadziowych i wywoływanych na włóknie (typu naftoli AS). Jak już wyżej wspomniano, barwników kadziowych obecnie w kraju się nie produkuje, a i rok następny nie przyniesie nam, niestety, większych zmian. Druga grupa barwników trwałych na bawełnę, do których należy zaliczyć typ naftoli AS i ich pochodne (jak Rapidy i Rapidogeny — I. G. Farben), nie zdołają całkowicie wyrugować barwników bezpośrednich chociażby nawet w kolorach czerw-

nych, gdyż sposób użycia ich jest znacznie bardziej złożony od pierwszego. Niestety, musimy sobie powiedzieć, iż barwniki bezpośrednie długo jeszcze będą miały u nas zastosowanie, przeto należy powiększać gamę półproduktów dotychczas nie wytwarzanych, aby móc sprostać zapotrzebowaniom rynku krajowego. Omawiając znaczenie barwników bezpośrednich, których 90% całej produkcji przemysł tekstylny zużywa w przemyśle, rzemiosle czy chałupnictwie, należy dodać, że obecnie duży odsetek wytwarzanych tkanin stanowi półwełna. Potrzebuje ona głównie barwników bezpośrednich lub tzw. „półwełnianych“, od których dzisiaj wymaga się trwałości na światło, pranie i folusz. Niemcy zastosowali do barwienia specjalną grupę barwników półwełnianych, dających się utrzymywać solami chromu t. zw. barwniki metachromowe na półwełnę. Przypuszczalnie nie wprowadzili nic nowego, lecz wybrali ze swojej gamy barwników z grup bezpośrednich, kwasowych i chromowych artykuły, barwiące różne włókna i posiadające w budowie grupy, które pod wpływem chromu zwiększają trwałość wybarwień. Ta sprawa leży u nas odłogiem i nie poświęca się jej obecnie czasu.

Przed wojną krajowy przemysł barwnikarski był większy, posiadał znacznie większą zdolność produkcyjną od obecnej. Wytwarzał też szerszą gamę kolorów, ale w dużej mierze

pracował na zagranicznych półproduktach. Obecnie, tj. w latach 1945—47 nie został do kraju sprowadzony ani jeden kilogram półproduktów, przeto nie dziwnego, że asortyment barwników krajowych skurczył się w stosunku do przedwojennego. Czynniki międzynarodowe powinny zwrócić uwagę, że przemysł włókienniczy jest zmuszony do importowania gotowych barwników, ale taniej kosztowałoby sprowadzenie półproduktów, chociażby tych, na podstawie których istnieją możliwości techniczne rozszerzenia produkcji w kraju.

Na podstawie obserwacji rynku w roku bieżącym została ustalona lista barwników, zapotrzebowanych przez ich głównych konsumentów. Aczkolwiek nie pokrywa się ona całkowicie z zapotrzebowaniem rocznym na barwniki w kraju, wynoszącym 3.000.000 kg, to jednak cyfra ta nie odbiega daleko od rzeczywistości i gdyby te barwniki przemysł krajowy miał do dyspozycji w roku 1947, zaspokoiłby całkowicie swoje potrzeby.

Największym tegorocznym osiągnięciem przemysłu organicznego w dziedzinie barwników jest uruchomienie produkcji naftoelanów (Naftol AS) i ich zasad, które tworzą najtrwalszą grupę barwników na włóknie roślinnym.

4) Betanaftol—jest to jeden z nielicznych przedstawicieli półproduktów barwnikar-

Roczne zapotrzebowanie na barwniki w tonach typu na podstawie obserwacji rynku w roku 1947 r.

Przemysł	Rodzaj względnie grupa barwnika									
	Bezpośr.	Kwasowe	kw.-chrom.	Siarkowe	Kadziowe i indygo-sole	Naftole Rapi-dy i zasady	Ursole i inne	Zasadowe	Nigrozyn.	Razem
Włókienniczy	880	120	360	720	144	128	—	8	—	2360
Skórzany	60	10	—	—	—	—	8	2	15	95
Papierniczy	20	24	—	—	2	—	—	70	16	132
Drobny, rzemiosło i chałupnictwo	200	20	2	10	2	1	2	8	35	280
	1160	174	362	730	148	129	10	88	66	2867

skich, który pokrywa całkowicie zapotrzebowanie krajowe; nadwyżki idą na eksport.

5) Esencja octowa 80% — produkcja jej nie będzie znacznie powiększona, a powiększenie może raczej nastąpić przez usprawnienie produkcji. Jako artykuł do celów spożywczych, musi być raczej zastępowany przez ocet, otrzymywany na drodze fermentacji ze spirytusu.

6) Formalina — na podstawie obserwacji rynku trudno jest ustalić właściwe jej zużycie. Największym jej konsumentem jest przemysł gumowy i tworzyw sztucznych do wyrobu mas bakelitowych, których większość produkcji jest uzależniona od dostaw innych surowców, a tych nie ma w dostatecznej mierze. Inne przemysły, jak skórzaný, włókienniczy, papierniczy, spożywczy, fermentacyjny, czy nawet farmaceutyczny są dość regularnymi odbiorcami formaliny. Przy zużyciu formaliny w ilości całkowitego zapotrzebowania, produkcja formaliny stanie się deficytowa, aż do czasu rozwiązania sprawy metanolu jako surowca do jej fabrykacji.

7) Hexametylenotetramina — 25%-owy niedobór teoretyczny obecnie nie jest groźny, bo główny konsument — przemysł gumowy — również nie zużywa całej ilości, jaką można postawić do dyspozycji.

8) Hydrosulfity, aczkolwiek produkty nieorganiczne, produkowane są przez fabryki barwnikarskie, a głównym odbiorcą jest przemysł włókienniczy, oraz papiernictwo i cukrownictwo. Produkowane są w dwóch rodzajach: hydrosulfit skonc. (blankit) do celów farbiarskich i bielarskich oraz hydrosulfit FA (rongalit) stosowany w drukarstwie włókienniczym do wywabów. Jest to artykuł deficytowy — włókiennictwo musi go importować. Dla zaspokojenia potrzeb rynku krajowego którego zapotrzebowanie na pewno wzrośnie, należałoby potroić produkcję.

9) Kwas mlekowy — zapotrzebowanie na kwas techniczny dla przemysłu skórzanego jest pokrywane. Istnieje potrzeba kwasu mlekowego do celów spożywczych, gdyż zastępuje on w dużej mierze brakujący u nas kwas cytrynowy i winowy, a nawet i ocet. Przemysł organiczny w rb. nie sprostął zadaniu

i nie pokrył zapotrzebowania. Zainteresował się tym artykułem przemysł fermentacyjny i uruchomił nową fabrykę kwasu mlekowego. Trudności z tym artykułem, zdaje się, są już poza nami i produkcja obecna powinna pokryć zapotrzebowanie z naddatkiem.

10) Kwas mrówkowy — zapotrzebowanie obecne jest znacznie większe od przedwojennego, co należy tłumaczyć większym zużyciem przez skórniactwo, gdyż nie ma w kraju zupełnie kwasu szczawiowego, który był ważnym artykułem dla przemysłu skórzanego. Należy tu podkreślić, że zużycie jego może również wzrosnąć w przemyśle włókienniczym, z braku dostatecznych ilości kwasu octowego technicznego. Kwas mrówkowy oczyszczony stosowany bywa również dla celów spożywczych z braku innych środków konserwujących. Obecna produkcja pozwala tylko na najskąpsze gospodarowanie i przy dalszym rozwoju przemysłu, a jednoczesnym braku innych kwasów organicznych, należy również baczyć, aby w tej dziedzinie nie powstała za duża luka.

11—12) Kwas octowy — najszlachetniejszym jego rodzajem jest kwas lodowaty będący w dużym niedoborze. Należałoby może wyciągnąć z surowego kwasu octowego maksimum produktu o stężeniu 98—100%, tj. kwas lodowaty, chociażby to miało się odbyć kosztem esencji octowej do celów spożywczych, bo właściwe zadanie powinien tu spełniać ocet winny, otrzymany na drodze fermentacji ze spirytusu. Niedobór w kwasie octowym nie będzie pokryty w obecnie czynnych fabrykach suchej destylacji drewna, bo przemysł organiczny musi natychmiast rozszerzyć produkcję estrów, jako rozpuszczalników nitrocelulozowych w przemyśle lakierów, tj. octanów etylu, butylu amylu w granicach właściwego zapotrzebowania. Produkcja estrów oraz octanów sodu pochłonie nadwyżkę kwasu octowego, powstałą chwilowo przez uruchomienie nowej fabryki suchej destylacji drewna, a niedobór kwasu octowego nie będzie zaspokojony. Przy wzroście zapotrzebowania faktycznego poza granicę obecnych możliwości produkcyjnych, należałoby uciec się do produkcji syntetycznego kwasu.

13) Olej anilinowy — jest przedstawicielem tzw. nadprodukcji przemysłu organi-

cznego. Jest wytwarzany przez przemysł organiczny w dwóch wielkich fabrykach. Jedna z nich pokrywa całkowicie potrzeby przemysłu barwnikarskiego. Produkcja drugiej zaspokoi drobne ilości, potrzebne dla innych przemysłów z włókiennictwem na czele, przy czym należy podkreślić, że celom farbiarstwa włókienniczego lepiej odpowiada anilina w postaci chlorodoworku, tzw. soli anilinowej i taka musi być produkowana.

Nadwyżki przeznaczone są na eksport.

14) Przyspieszacze do wulkanizacji były przed wojną w kraju produkowane, ale okupant fabrykację tę zlikwidował całkowicie. Na szczęście Ziemia Odzyskała przysporzyła nam fabrykę wielkiego przemysłu organicznego, która produkuje między innymi i przyspieszacze. Obecnie produkuje się tylko dwie marki M (Merkapto) i DM (Dwumerkapto), które nie mogą zaspokoić całkowicie wymagań przemysłu gumowego, ale i przy tych dwóch były przerwy produkcyjne z braku surowca, jakim jest dwusiareczek węgla. Krajowa produkcja dwusiarczku węgla nie wystarczała nawet dla przemysłu sztucznych włókien. Produkcja dwóch marek przyspieszaczy może wzrosnąć, jeżeli tylko dostawa surowca będzie zabezpieczona, niemniej jednak przemysł gumowy życzyłby sobie pełnej gamy tych artykułów.

W roku bieżącym została uruchomiona produkcja Stabilizatora AR (środek konserwujący gumę — fenylobetanaftyloamina), który dotychczas mieliśmy z zapasów niemieckich.

Wzmianka o tych kilkunastu produktach przemysłu organicznego, oczywiście nie wyczerpuje listy artykułów, wytwarzanych obecnie.

Produkuje się ich kilkadziesiąt, a barwników nawet około 400-tu i jeżeli porównamy te liczby z przemysłem niemieckim czy angielskim, to zobaczymy przed sobą ogrom prac, jaki mamy wykonać. Wykonanie tego wszystkiego spoczywa na barkach polskiego chemika - organika, a zatem podstawą do wykonania Trzyletniego Planu Gospodarczego, w którym ramy określone dla przemysłu organicznego są szerokie — jest i będzie człowiek. Dlatego też należy baczyć, aby wpływ fachowego personelu do warsztatów pracy wzrastał, a nie malał. Dla wszystkich wykwalifikowanych chemików - organików powinno się znaleźć miejsce w przemyśle. Jeżeli w najbliższych latach nie dźwigniemy przemysłu organicznego na miejsce, godne krajowych baz surowcowych przemysłu koks - chemicznego, przegramy walkę w wyszczególnionej pracy i odbudowy, walkę z wrogiem zewnętrznym, jakim jest przemysł niemiecki; dawne I. G. Farben-Industrie pilnie śledziło przed wojną, aby z naszego drobnego przemysłu organicznego nie wyrósł twardy konkurent. W wypadkach powstawania u nas nowych produkcji, będących konkurencją dla importu niemieckiego, przedstawicielstwo I. G. Farben obniżało zaraz cenę na swoje artykuły, zagrożone na naszym rynku, uciekając się często nawet do cen dumpingowych. To samo możnaby powiedzieć również o imporcie z innych krajów zachodnich, dlatego też nasz przemysł przetwórczy, sprowadzając artykuły przemysłu organicznego z zagranicy musi pamiętać, że import, to zło konieczne i można do niego dopuścić tylko w razie ostateczności, tj. przy ratowaniu własnego bytu.

Sprzedaż produktów organicznych w tonach kwartalnie 1946 i 1947 r.

L.p.	A r t y k u ł	średnio kwartalnie w 1946 r.	1 9 4 7 r.			średnio kwartalnie w r. 1947
			I kwartał	II kwartał	III kwartał	
1.	Barwniki	322,4	430,6	538,8	532,1	500,5
2.	Aceton	8,1	26,9	51,1	37,8	38,6
3.	Formalina	32,6	45,6	212,6	93,9	117,4
4.	Esencja octowa 80%	77,9	103,1	118,6	99,2	106,9
5.	Kwas octowy lodowaty	13,5	12,7	8,1	13,5	11,4
6.	Kwas octowy technicz. 30%	58,9	55,1	108,2	88,3	83,8
7.	Kwas mrówkowy 80%	33,8	64,0	73,5	76,0	71,2
8.	Kwas mlekowy 50%	13,7	8,9	20,4	20,9	16,7
9.	Przyspieszacze	—	—	6,5	10,8	16,6
10.	Różne produkty	347,3	449,2	687,5	1006,4	714,4

Dla zobrazowania obrotów towarowych artykułami przemysłu organicznego, podajemy zestawienie sprzedaży kwartałami, które dla kilku ważniejszych artykułów kształtowało się następująco:

eksportu dla gospodarki narodowej, to też kiedy w roku 1946 wyeksportowano tylko 10 ton nitrobenzenu, to w roku 1947 eksport w ciągu 3-ch kwartałów wyniósł: około 178.000 kg.

Wartość sprzedaży tych artykułów ilustruje zestawienie poniższe, podane w tysiącach złotych.

L.p.	A r t y k u ł	średnio kwartalnie z 1946 r.	1 9 4 7 r.			średnio kwartalnie w r. 1947
			I kwartał	II kwartał	III kwartał	
1.	Barwniki	116,746	169,920	309,914	337,831	272,555
2.	Aceton	2,870	10,465	21,471	16,241	16,241
3.	Formalina	4,096	6,153	38 346	20,717	21,739
4.	Esencja octowa	29,616	48,961	69,641	55,558	58,053
5.	Kwas octowy lodowaty	4,479	5,458	5,717	9,845	7,006
6.	Kwas octowy techniczny	2,050	1,888	8,447	7,051	5,796
7.	Kwas mrówkowy	3,530	8,196	12,617	13,705	11,506
8.	Kwas mlekowy	554	979	3,492	5,935	3,469
9.	Przyspieszacze	—	—	2,698	4,455	3,577
10.	Różne produkty	14,610	31,295	48,385	31,192	36,958

Ogólnie biorąc, w roku 1946 sprzedano 3.620 ton różnych artykułów przemysłu organicznego na sumę zł 709.434, — gdy tymczasem w ciągu 3-ch kwartałów 1947 r. sprzedano 5.000 ton za sumę zł 1.306.578. Z tego widać, że nie tylko wzrosła, suma, uzyskana ze sprzedaży w roku 1947, obliczonej na podstawie pierwszych trzech kwartałów, ale wzrosła również ilość dostarczonych artykułów i wzrost ten jest znaczny, bo wynoszący 45,6%

Z e s t a w i e n i e e k s p o r t u
za czas od 1.1. do 30.9.1947 r.

	kg
1. Węgiel drzewny	40 000
2. Barwniki w typach	15.164
3. Kwas octowy lodow.	551
4. Przyspieszacz M	1 500
5. Toluidyna	14 895
6. Betanaftol	55.000
7. Olej anilinowy	50 000
8. Różne półprodukty	700

R a z e m: 177.806

Przemysł organiczny, aczkolwiek boryka się z dużymi trudnościami surowcowymi i technicznymi, nie mniej jednak nie pozostał w rozwoju w tyle za innymi branżami przemysłu chemicznego. Docenił również wartość

Nie zapomniano również o wsi i artykuły nasze, aczkolwiek tylko esencja octowa i barwniki uniwersalne do użytku domowego, są rozprowadzane w ramach akcji „Przemysł dla wsi”. Na rok 1947 mamy dostarczyć: 22.500 kg barwników uniwersalnych wartości obecnej zł 19.475.000, których cena detaliczna wynosi zł 29.250.000 oraz 60.000 kg esencji octowej, wartości przemysłowej zł 36.000.000, z ceną detaliczną zł 51.840.000.

Razem w ciągu 1947 r. dostarczamy towarów dla wsi za sumę zł 81.090.000 — licząc po obecnej cenie rynkowej.

Podane w treści tego artykułu niektóre liczby są na pozór niskie, w porównaniu z cyframi przedstawionymi przez wielkie przemysły, jak węglowy, hutniczy, czy włókienniczy. Ale liczby te odnoszą się tylko do jednego przemysłu organicznego, będącego częścią składową całego przemysłu chemicznego, który dopiero przedstawia pewien ciężar na szali ogólnej naszej gospodarki narodowej. Nie możemy jednak i tych liczb bagatelizować, gdy nieraz nawet miligramy jakiegoś preparatu organicznego ratują życie człowieka. W obecnych warunkach odbudowy gospodarki narodowej nawet kilka kilogramów jakiegoś rzadkiego, a trudnego do otrzymania artykułu, też wpływa na wzrost produk-

cji. Tymbardziej musimy to cenić, że są wyniki pracy naszego chemika, uzbrojonego bardzo nędznie w urządzenia pomocnicze i laboratoria badawcze, oraz rezultat trudów naszego robotnika, również często jeszcze nie dostatecznie zaopatrzonego.

Summary:

The author describes the importance of the products of chemical organic industry, the deficient products — organisation of sales and the export of organic products.

Résumé:

L'auteur décrit l'importance de la production de l'industrie organique, énumère les produits „en déficit“, c'est à dire fabriqués en Pologne en quantité insuffisante, mentionne l'organisation des ventes et l'export des produits organiques.

Z E Ś W I A T A

Osiągnięcia światowego przemysłu barwnikarskiego

W porównaniu z innymi działami wytwórczości chemicznej — dziedzina fabrykacji barwników wykazuje niewiele wybitnych osiągnięć w ubiegłym dziesięcioleciu. Już przed wojną — dawał się odczuć w tej dziedzinie pewien zastój, brak nowych koncepcji i donioślejszych wynalazków. Oparta prawie wyłącznie na podstawie węglowodorów aromatycznych i ich pochodnych chemia barwników wyczerpała już niemal wszelkie możliwe kombinacje związków względnie prostych; pozostają oczywiście sfery związków o coraz wyższych ciężarach cząsteczkowych, np. barwniki poli-azowe, ale wzrastające równolegle koszty produkcji, a więc i ceny 1 kg barwnika, stanowią naturalne granice, do których można się posunąć.

Okres wojny skierował uwagę chemików, zarówno teoretyków jak praktyków, w stronę zagadnień bliżej związanych z produkcją środków niszczących i obronnych, pozostawiając temat barwników w niejakiem zaniechaniu; jest to tym bardziej zrozumiałe, że trudności dostaw surowców włókienniczych oddziaływały hamująco na poziom kolorystyki. Czasy powojenne również nie przyniosły większego ożywienia. Ukazujące się obecnie dzieła i czasopisma naukowe, zestawienia patentowe i publikacje propagandowe wymieniają wprawdzie szereg interesujących odkryć i spostrzeżeń, dokonanych w zakresie produkcji barwników, lecz zupełnie nie przynoszą rewelacyjnych nowości. Znamiennym faktem jest np., że liczne broszury opublikowane przez angielsko - amerykańskie komisje, badające po zakończeniu wojny chemiczne przedsiębiorstwa w Niemczech, przynoszą

obfitość nadzwyczajnie interesującego materiału z wielu odcinków wytwórczości chemicznej (między innymi: leki, płynne paliwa syntetyczne, kauczuki sztuczne, masy plastyczne, garbniki syntetyczne, włókna sztuczne, środki pomocnicze stosowane w przemyśle włókienniczym itd.), są dosyć jałowe, gdy chodzi o sprawozdania z postępów fabrykacji barwników.

W świetle powyższych stwierdzeń można zrozumieć sens paradoksalnej wypowiedzi Prof. Politechniki w Zurychu H. E. Fierz-Davida, bezsprzecznego autorytetu w sprawach barwnikarstwa, który na Międzynarodowym Kongresie Chemicznym w Londynie, latem 1947 r., w swym referacie oświadczył: „Liczba dotychczas opracowanych i produkowanych barwników organicznych jest dostateczna, aby zaspokoić wszystkie wymagania farbiarzy. Główne wysiłki powinny być poświęcone udoskonalaniu metod zastosowania barwników...“.

Badania zależności pomiędzy barwnością ciał a ich budową wewnętrzną trwają nieprzerwanie. Selektywne pochłanianie światła ujmowane jest jako zjawisko rezonansu. Można też przyjąć za udowodnione, że elektromagnetyczne fale światła oddziałują na szczególnie uzdolnione do wibracji elektrony, przyczym w ostatecznym rezultacie energia świetlna zamienia się w energię cieplną. Prace publikowane w tej dziedzinie¹⁾ obracają się wyłącznie w świecie pojęć fizycz-

1) Naprz. Lewis & Calvin „Color of Organic Substances“, Chem. Rev. 1939, str. 273.

nych i nie udzielają impulsów praktycznym poczynaniom chemicznym.

Natomiast mnoży się zasób doświadczeń, które pozwalają przewidywać powstawanie zabarwień i przesuwanie się absorbcyjnych prążków widnowych w zależności od wprowadzanych do związków grup chemicznych. Dotychczas jednak nie udało się tych empirycznych danych ująć w ogólny system, posiadający ściśle naukowy charakter.

Dziedzina półproduktów do wyrobu barwników uległa znacznej ewolucji, dzięki przeobrażeniom i postępom, dokonany zarówno przez rozszerzenie podstaw surowcowych, jak przez opracowanie nowych półproduktów, grających obecnie poważną rolę, jak wreszcie — przez stworzenie nowych metod wytwarzania takich półproduktów, które już oddawna stosowane były na większą skalę.

Jeszcze przed kilkunastu laty — prawie wyłącznym źródłem surowców organicznych, z których tworzone półprodukty, były: surowa smoła węglowa i surowy benzen, otrzymywane jako produkty uboczne w koksowniach i gazowniach. Procentowa zawartość poszczególnych składników smoły i surowego benzenu naogół nie odpowiada potrzebom przemysłu. Naprzykład: naftalen — bardzo zresztą użyteczny surowiec — występuje w wielkim nadmiarze w stosunku do zapotrzebowania; fenantren — prawie nie znajduje zastosowania; natomiast — stale dawał się odczuć brak toluenu i fenolu, których zapotrzebowanie ciągle wzrasta.

Stany Zjednoczone A. P., posiadając wysocze rozwinięty przemysł naftowy, już na szereg lat przed wojną wkroczyły na drogę przerobu ropy naftowej i gazu ziemnego na węglowodory aromatyczne i ich pochodne. Stosowanie nowoczesnych metod technicznych, a więc wysokich ciśnień, odpowiednich katalizatorów i specjalnej aparatury, dało w rychłym czasie bardzo wydajne rezultaty. Jak wynika z kompetentnych informacji²⁾ — synteza organiczna w USA opiera się w pierwszej linii na otrzymywanych z ropy surowcach, (które w głównej swej masie oczywiście idą na potrzeby wytwarzania siły i ciepła, np. jako paliwa wysokooktane).

Artykuły czasopism amerykańskich oraz odpowiednie monografie zawierają dość obszernie opisy metod wytwarzania węglowodórów aromatycznych z ropy. Niełatwe do pro-

wadzenia procesy aromatyzacji nazywane są czasami „hydroforming“, gdyż polegają na katalitycznym odwodornianiu w obecności wodoru. Np.³⁾ w czasie minionej wojny wytwarzany był na wielką skalę toluen z n-heptanu, z dobrą wydajnością, w temp. około 530°C, przy użyciu $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, jako kontaktów⁴⁾.

Zapoczątkowana przez Fischera i Tropscha metoda upłynniania węgla miała, jak wiadomo, na widoku przede wszystkim produkcję paliw płynnych, i w tym zakresie dawała gospodarczo gorsze wyniki, niż konkurencyjna metoda Bergiusa. Ale z biegiem czasu — udoskonalono i rozwinięto metodę Fischera i Tropscha w samych Niemczech, a jeszcze więcej w innych krajach; obecnie otwiera ona niezmiernie szerokie perspektywy na możliwość otrzymywania półproduktów organicznych.

Postępy, dokonane przez stosowanie różnych katalizatorów i różnych warunków reakcji pomiędzy tlenkiem węgla a wodorem, są tak znaczne, że nawet ZSRR i Stany Zjednoczone A. P., a więc kraje, posiadające zarówno źródła ropy naftowej, jak i rozwinięte koksownictwo, wykazują wielkie zainteresowanie stosowaniem tych metod.

Należy zaznaczyć, że zarówno przerób ropy na surowce organiczne, jak i wytwarzanie tych surowców z oczyszczonego gazu wodnego — są obciążone zasadniczą trudnością: rozdzielanie otrzymanych destylatów na poszczególne indywidua chemiczne jest niezmiernie uciążliwe. Ponadto zaś, przy niektórych reakcjach otrzymuje się znaczne ilości ubocznych produktów, niełatwych do zużycowania.

Dla wyczerpania tematu surowców trzeba jeszcze przypomnieć wielkie osiągnięcia w zakresie przerobu acetyleny oraz etyleny. Oba te źródła dają szereg półproduktów alifatycz-

2) Odczyt Dra Monroe wobec Society of Chemical Industry, w dniu 20.II.1947 r. (Chemistry & Industry, 1947, str. 241).

3) R. N. Shreve „The Chemical Process Industries“, str. 820 i 831.

4) Jak wiadomo — Niemcy w czasie wojny wytwarzali poważne ilości toluenu przez kondensację benzenu z alkoholem metylowym; jedna z wytwórni znajdowała się w Walbrzychu.

nych, mających poważne znaczenie przy syntezie barwników⁵⁾.

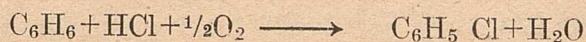
Jak wiadomo — podstawowe znaczenie posiada wytwórczość półproduktów organicznych i tylko kraj, który taką wytwórczość zorganizował, może uważać, że posiada przemysł barwników oparty na zdrowych zasadach. Doniosłość tej dziedziny sprawia, że pomimo rozległej literatury — zwłaszcza patentowej⁶⁾ — dotyczącej półproduktów, sposoby ich wytwarzania były i są okryte pewną mgłą tajemniczości. Przy pozornie identycznych metodach wytwarzania — zachodziły pomiędzy różnymi fabrykami poważne odchylenia w kosztach produkcji, w procentach wydajności i stopniach czystości tego samego artykułu. Znaną jest sprawą, że kwas H (1-amino - 8-naftolo-3,6-dwusulfonowy), wytwarzany już od 60-ciu lat w wielu krajach, jest wciąż jeszcze przedmiotem badań, dociekań i tajnych przepisów, zwłaszcza w zakresie zwiększenia wydajności przy fabrykacji tego kwasu. Całkowita czystość otrzymywanych półproduktów, a więc osiągnięcie chemicznych indywiduów, bez izomerów i domieszek, jest często koniecznym postulatem. Osiągnięto w tym kierunku wybitne rezultaty. Np. dzięki zupełnej czystości nowoczesnych zasad aminowych, po dwuazowaniu sprzęganych na włóknach z naftolami typu AS, otrzymuje się wyjątkowo piękne odcienie, nie tylko trwalsze, ale właśnie bez porównania żywsze od dawnych barwników „lodowych“.

Ilość wytwarzanych półproduktów organicznych wzrosła znacznie w ostatnich czasach, co jest wynikiem stosowania tych samych półproduktów nie tylko do fabrykacji barw-

ników, lecz i w szeregu pokrewnych dziedzin, zwłaszcza zaś do wyrobu leków i mas plastycznych. Gdy przed wojną fabryka „Boruta“ w Zgierz, wytwarzając około setki półproduktów, zaspakajala ok. 90% zapotrzebowania krajowego, to w Stanach Zjednoczonych A. P., w r. 1940, „cenzus“ Komisji Celnej wykazywał 665 półproduktów organicznych, wytwarzanych w USA.

Pod względem ilościowym na czele kroczą dawni znajomi: fenol, nitrobenzen, olej aniliny, naftole, krezole, bezwodnik kwasu ftalowego, chlorobenzeny, dwumetyloanilina, kwasy sulfonowe naftolu, naftyloamin i amino-naftolów itd. Duży wzrost produkcji fenolu i bezwodnika ftalowego stoi w związku z rozwojem fabrykacji sztucznych tworzyw.

Światowe zapotrzebowanie fenolu znacznie przekracza ilości, zawarte w smole węglowej. Syntetyczny fenol wytwarza się obecnie trzema metodami. Najstarsza, polegająca na stapianiu alkalicznym kwasu benzeno - sulfonowego, jest nadal konkurencyjna dzięki postępom sulfonacji. Przepuszczanie par benzenu przez kotły sulfonacyjne pozwala usunąć wodę powstającą przy reakcji, a tym sposobem uniknąć potrzeby zużywania wielkich ilości stężonego kwasu siarkowego. Drugi sposób, stosowany głównie w USA, oparty jest na alkalicznym stapianiu chlorobenzenu, wymaga przy stapianiu ciśnienia ok. 340 atm. i temp. ok. 360°C, stawia więc wysokie wymagania aparaturze. Wreszcie trzeci sposób, oparty na patentach Raschiga⁸⁾, a stosowany w Niemczech i Stanach Zjednoczonych, polega na reakcjach:



Proces w obydwu etapach odbywa się w fazie gazowej i pozwala na regenerację chlorowodoru. Pierwsza reakcja jest egzotermiczna; trzeba chłodzić, aby utrzymać pożądaną temperaturę 200°C. Wydajność chlorobenzenu przy jednym przebiegu wynosi tylko ok. 5%; może być zwiększona, ale wówczas równolegle powstają pokaźne ilości niepożądanych dwuchlorobenzenów. W drugiej komorze katalitycznej trzeba ogrzewać do 450--

5) Por. Prof. T. Urbański „Acetylen jako surowiec chemiczny“ — (Przemysł Chemiczny, 1947 r., str. 153) i „New Technical Applications of Acetylene“, British Intelligence Objectives Sub-Committee, Nr. 22.

6) Szczególnie cenne jest znane wydawnictwo „Fortschritte der Teerfarbenindustrie“ redagowane w okresie 1877—1926 przez P. Friedländera, a następnie przez H. E. Fierz-Davida.

7) Wzorową i godną naśladowania próbą zespołowego rozwiązywania takich zagadnień był przeprowadzony w Uniwersytecie w Manchester trzydniowy kurs, połączony z dyskusją (15—17 września 1947 r.) na temat produkcji orto- i para-nitrotoluenu z toluenu. W kursie uczestniczyło 120 osób. Wstępem do wszechstronnej dyskusji było 5 wykładów: bieg operacji, kształty aparatów, materiał aparatury, fizyczne parametry, bezpieczeństwo i przyrządy kontrolujące. (Chemistry & Industry, 1947, Nr. 39).

8) „Synthetic phenols“, Industrial Team's Reports on Germany, B.I.O.S., 507.

500°C; reakcja jest endotermiczna. Ogólna wydajność fenolu z monochlorobenzenu wynosi ok. 90%. Przygotowanie kontaktów wymaga wielkiej staranności, a operowanie chlorowodorem, w obecności pary i powietrza, w wyższych temperaturach, nakazuje stosowanie aparatury wykonanej ze specjalnych stopów. Jak wiadomo zresztą — wytwarzanie stopów, odpornych na wszelkie korozyjne wpływy, poczyniło zadziwiające postępy⁹⁾, umożliwiające prowadzenie przemysłowe takich reakcji, której dawniej można było wykonywać jedynie w szklanej aparaturze laboratoryjnej.

Bezwodnik kwasu ftalowego był wytwarzany do niedawna wyłącznie prawie metodą katalitycznego utleniania naftalenu powietrzem, w fazie gazowej, w obecności V_2O_5 . Zwłaszcza amerykańskie patenty Downs'a, stosujące kąpiel rtęciową, jako czynnik odbierający ciepło, a jednocześnie regulujący temperaturę reakcji, ułatwiają stosowanie tej metody. Dawna metoda, stosująca utlenianie naftalenu kwasem siarkowym w obecności rtęci jako katalizatora, miała już mniejsze znaczenie.

Niezmiernie interesująca jest amerykańska metoda produkcji bezwodnika ftalowego z o-ksylenu, stosowana na większą skalę w fabryce w Richmond (Kalifornia)¹⁰⁾.

Ksyleny otrzymywane są z ropy naftowej, sposobem „hydroforming“, jednocześnie z innymi węglowodorami aromatycznymi. We frakcji ksylenów — orto - związek stanowi 20%, a oddzielony od izomerów — daje zupełnie czysty surowiec. Pary ksyleny i ogrzanego powietrza są przetłaczane przez rury kontaktowe, gdzie następuje utlenianie. Wymiana cieplna, odprowadzanie nadmiernego ciepła reakcji, kondensacja bezwodnika ftalowego i dalsze jego oczyszczanie odbywają się wg. wzorów, stosowanych przy analogicznych procesach. Kontakt zawiera V_2O_5 , z nieznanymi bliżej dodatkami.

Powstrzymując się od charakterystyki licznych nowych półproduktów, podkreślić trzeba stosowanie coraz więcej złożonych związków. Tak więc do tworzenia azowych barwników na włóknie weszły w użycie naftole typu AS, o budowie częstokroć dość

skomplikowanej, jak pochodne arylo-amino- we kwasów karbonowych karbazolu, naftaleno-karbazolu, antracenu, a także pochodne kwasu dwuaceto-octowego, oksy-naftaleno-fenylo-ketonów itd. Stosowane do sprzęgania zasady aminowe też miewają dość złożoną budowę, jak np. pochodne amino-dwufenylo-amin (Wariaminy), 4-amino-1-benzoylamino 3-metoksy 6-metylobenzen (Zasada fioletowa B) itp. Przy pomocy stosowanej w szerokim zakresie (zwłaszcza w USA) reakcji Friedel - Crafts'a otrzymywane są względnie łatwo pochodne antrachinonu, benzantronu, antrachinono-karbazolu, kwasu benzoylo - benzoowego itd., służące do wyrobu nowoczesnych barwników kadziowych. Aczkolwiek „bezpośrednie barwniki azowe przeżyły już swe wielkie dni“¹¹⁾ to jednak ilościowo wciąż stoją na pierwszym miejscu produkcji fabryk barwników.

Ponieważ są wypierane przez barwniki trwałe: kadziowe i tworzone na włóknie, więc też nie brakowało wysiłków wytworzenia odmian i typów barwników bezpośrednich o odporność zwiększoną, zwłaszcza na wpływ światła. Te usiłowania nie przyniosły wprowadzić decydujących osiągnięć, lecz w każdym razie doprowadziły do opracowania szeregu barwników, względnie „światłotrwałych“, spełniających z pożytkiem swe zadania. Składnikiem biernym takich barwników azowych są przeważnie mocznikowe lub inne pochodne kwasu J. Składnikiem dwuazowym bywają różne aminy, poczynając od 1-oksy 2-amino 4-nitrobenzenu do związków dość skomplikowanych.

Odrębna obszerna grupa barwników trwałych na światło tworzoną jest przez zastępowanie chloru w chlorku cjanurowym resztami barwników monoazowych¹²⁾.

Barwniki typu kwasowego dominują bezkonkurencyjnie w farbiarniach wełny. Barwniki chromowane po farbowaniu wyparły prawie zupełnie z użycia barwniki alizarynowe i pokrewne, farbujące wełnę zaprawioną. Na największą skalę produkowany jest barwnik tego typu, wytwarzany przez sprzęganie dwuazowanego kwasu 1 - amino - 2 - naftolo-4-sulfonowego z betanaftolem (Granat kwaso-chromowy ERN „Boruty“). Wielkiego

9) patrz: „Chemical Engineering“, 1946, Nr. 10, str. 114 i cały Nr. 11.

10) „Chemical Engineering“, 1946, Nr. 8, str. 116.

11) prof. J. Turski „Przemysł Chemiczny“ 1947, 9, str. 293.

12) H. E. Fierz-David „Künstliche Organische Farbstoffe“. Ergänzungsband.

znaczenia nabrały barwniki „neolanowe“ zawierające chrom w samej cząsteczce barwnika; ich słabą stroną jest konieczność stosowania silnie kwaśnych kąpeli farbiarskich. Równolegle stosowane są barwniki „metachromowe“, którymi można farbować wełnę w jednej kąpeli wraz ze specjalnymi zaprawami chromowymi. Do niedawna wiadomości o budowie chemicznej barwników metachromowych były dość szczupłe i ograniczały się do wzmianek, że są one tworzone z kwasu pikraminowego, jako składnika dwuazowanego. Broszura „German Dyestuffs and Intermediates“¹³⁾ przynosi garść informacji, z których wynika, że:

Niebieskawa Czerń Metachromowa 2 BX tworzona jest przez sprzęganie: 1-oksy 2-amino 4-chloro 6-nitrobenzenu (dwuazowanego) z solą Schöffera.

Niebieskawa Czerń Metachromowa G: z kwasu 1-oksy 2-amino 4-chloro benzo 6-sulfonowego (dwuazowanego) z 1-aceto-amido - 7 - oksy - naftalenem.

Żywy błękit Metachromowy 8RL: z 3,4,5-trójkloro-ortoaminofenolu (dwuazowanego) i kwasu Neville Winthera.

Metachromowa Czerwień 5G: z 1-oksy 2-amino - 4 chloro-6-nitro-benzenu (dwaazowanego) i n-fenylo-metylo-pyrazolonu.

Czerwień Metachromowa BB: z 1-oksy 2-amino - 5 - nitrobenzenu (dwaazowanego) i n-fenylo - metylo - pyrazolonu.

W dziedzinie barwników kadziowych ujawniło się w ostatnich kilkunastu latach sporo nowych pomysłów. Przysłowiowa trwałość indantrenu pobudzała do dalszych poszukiwań; szczególnie w kierunku czerwonych odcieni. Praktyka farbiarska wykazała, że dość liczne barwniki kadziowe (zwłaszcza indygoidowe) posiadają trwałość niedostateczną, niektóre zaś wyfarbowania barwnikami kadziowymi (zwłaszcza żółtymi i pomarańczowymi) na bawełnianych materiałach — powodują osłabienie włókien wystawionych na działanie światła. Usiłowano więc stworzyć typy i odmiany nieposiadające wymienionych braków.

Indygo straciło częściowo zasięg swych dawnych wpływów, przeważnie na rzecz barwników wariaminowych, lecz jest wciąż wytwarzane w dużych ilościach, głównie w USA.

W zakresie syntezy indyga nie zjawily się donioślejsze prace. Produkcja przemysłowa w dalszym ciągu opiera się na związkach fenylu - glicynowych. W czasie wojny w niemieckich fabrykach (I. G.) opracowano dwa ciągłe sposoby produkcji indyga¹⁴⁾. Fabryka w Ludwigshafen wychodziła ze związku $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$ (otrzymywanego z aniliny, HCHO i HCN), osiągając zamknięcie pierścienia indoksyłowego przez odwadnianie. Fabryka w Hoechst wychodziła z $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ (otrzymywanego z aniliny i tlenku etylenu), zamykając pierścień przez odwodornianie. Metoda fabryki Hoechst, wymagająca mniej sodu metalicznego, była stosowana przemysłowo. Postępy fabrykacji barwników kadziowych stwierdzić się dają głównie w kierunku pochodnych antrachinonu; indygoidy grają mniejszą rolę. Podkreślić należy powodzenie rozpuszczalnych preparatów, tak zw. „indygo-soli“, które są produkowane jako estry leukozwiązków barwników kadziowych. Można przewidywać wzrastające ich zastosowanie, pomimo dość wysokich kosztów produkcji, gdyż ułatwiają one otrzymywanie zupełnie równych zabarwień i pozwalają barwić włókna zwierzęce, nie wymagając alkalicznych kąpeli farbiarskich.

Wspomniane już zostały wielkie osiągnięcia w zakresie tworzenia nierozpuszczalnych barwników azowych na włóknach. Przy farbowaniu — stosowana jest zwykła metoda kolejnych operacji: napawanie naftolem, przeważnie połączone z suszeniem napojonego materiału, i wywołanie w kąpeli zawierającej dwuazowaną zasadę aromatyczną.

Gdy jednak chodzi o drukowanie — klasyczna metoda dwóch operacji powoduje różne niedogodności. Niemożliwym jest np. otrzymanie na tym samym naftolu pożądaných odcieni ze wszystkimi zasadami, co bardzo ogranicza poczet osiągalnych kolorów. Z drugiej strony — niektóre odmiany naftolu mają tak znaczne powinowactwo do włókien, że usunięcie ich z powierzchni niezadrukowanych jest poważną trudnością, nawet przy stosowaniu gorącego mydlenia. Wreszcie — naftol niepokryty drukiem pozostaje niezużytkowany, co bezcelowo podnosi koszty produkcji. Dla pokonania tych trudności fabryki

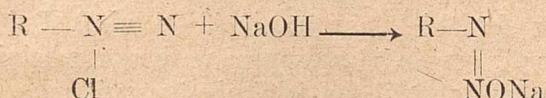
13) B.I.O.S. Final Report Nr 271.

14) „Chem. Eng. News“, 1946, 24 str. 3164, cytow. wg. „Chem. Abstracts“, z dn. 10.II.1947 r., str. 865.

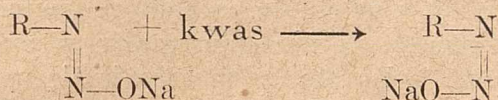
barwników opracowały szereg produktów i metod, pozwalających na otrzymywanie nierozpuszczalnych barwników na włóknie w jednej operacji. Problem ten został rozwiązany przez drukowanie mieszaniny obu podstawowych składników, w formie trwałej, i poddawanie drukowanego materiału takim wpływom, aby nastąpiła pożądana chemiczna przemiana, umożliwiająca powstanie barwnika azowego. Takie rozwiązanie można osiągnąć jedną z następujących metod¹⁵⁾:

A. Stosując mieszaniny naftolów oraz związków dwuazowych, trwałych i pasywnych, rozpuszczalnych w wodzie i zdolnych do odtwarzania na włóknie związku dwuazowego aktywnego, który sprzęga się niezwłocznie z naftolem. Przemysłowe znaczenie posiadają:

1. Anty-dwuazotaty (nitrozaminy), powstające przez działanie silnymi alkaliami na sole dwuazoniowe, nie sprzęgają się z naftolami:



Antydwuazotaty, sprzedawane w mieszaninach z naftolami jako „Rapidy“, dają trwałe farby drukarskie. Na włóknie pod wpływem kwasu następuje regeneracja związków aktywnych (syn-dwuazotatów):



Trwałość anty-dwuazotatów zależy jest od stopnia zasadowości użytych amin: jest tym większa im zasadowość jest słabsza. Praktycznie dają się stosować jedynie takie aminy, których zasadowość została osłabiona przez wprowadzenie atomów lub grup, mających charakter ujemny. Tak więc odpowiedziami są: nitroaniliny, dwuchloroanilina itp.

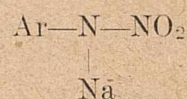
2. Działając w pewnych warunkach solami dwuazoniowymi na niektóre pierwszorzędowe aminy aromatyczne, lub drugorzędowe aminy alifatyczne albo aromatyczne, lub

wreszcie na niektóre związki zasadowe np. ejanamidy, otrzymuje się jako produkty kondensacji związki dwuazoamidowe, posiadające wzór: $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{NHR}'$ są to trwałe związki, dostarczane w mieszaninie z naftolami jako „Rapidogeny“. Nie reagują z naftolami w środowisku alkalicznym, pod wpływem zaś kwasu dają zwykle dwuazotaty. Dobre rezultaty otrzymuje się przez kombinację związku dwuazowego aminy silnie zasadowej z takimi aminami stabilizującymi, które mają charakter słabo zasadowy, a przy tym wogóle nie dają się dwuazować.

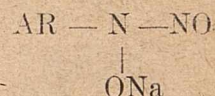
3. Stosując jako składnik naftolowy arylidy kwasu 2,3 - oksynaftoesowego, sulfonowanego w pozycji 1, a więc w miejscu, gdzie następuje sprzęganie, można osiągać z nitrozaminami i dwuazoaminami szczególnie trwałe mieszaniny. Po wydrukowaniu stosuje się obrabianie kwasem, wskutek czego następuje sprzęganie w pozycji 1, z wyparciem grupy sulfonowej.

4. Liczne inne kombinacje, między innymi takie, które pozwalają unikać traktowania materiałów kwasami po drukowaniu, muszą być tutaj pominięte.

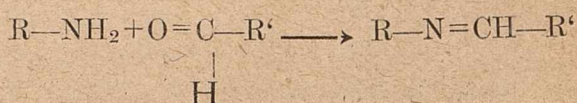
B. Stosując mieszaniny naftolów z rozpuszczalnymi pochodnymi zasad aromatycznych, można na włóknie działaniem kwasów regenerować same zasady, które pod wpływem azotynu sodowego, zawartego w farbie drukarskiej, ulegają dwuazowaniu, a następnie sprzęganiu. Zasadom aromatycznym nadaje się rozpuszczalność przez tworzenie pochodnych nitroaminowych:



lub nitrozo-hydroksylo-aminowych



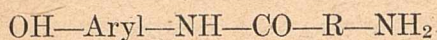
lub przez kondensację z aldehydami, zawierającymi grupy warunkujące rozpuszczalność:



15) Teintex, „Rev. Gen. Mat. Colorantes“, 1942, Nr. 9, str. 247; Obszerny artykuł A. Wolffa, podający numery odpowiednich patentów.

W tej dziedzinie interesujące są patenty prof. J. Turskiego¹⁶⁾. Stosowane są w nich aminy, zdolne do dwuazowania, a następnie do sprzęgania z pozostałą niezdwuazowaną ilością tej samej aminy.

Związki dające się zastosować odpowiadają wzorom ogólnym:

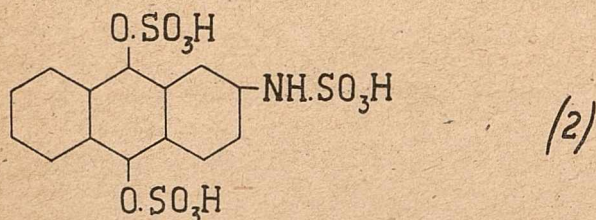
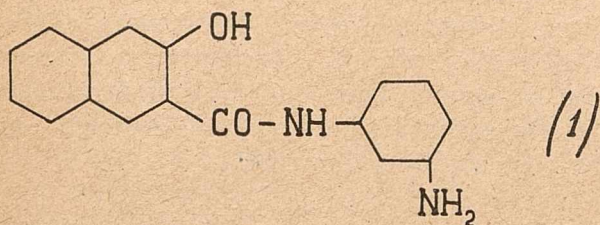


przykład: włókna napawa się roztworem związku: (1)

w rozcieńczonym ługu sodowym, dwuazuje i wywołuje barwnik przez zubożenie kwasem mineralnym.

C. Nadając przejściowo cechy rozpuszczalności barwnikom azowym zasadniczo nierozpuszczalnym, drukując lub farbuując takim barwnikiem włókna i poddając utlenianiu w środowisku kwaśnym — otrzymuje się utrwalaony na włóknie nierozpuszczalny barwnik.

przykład związek: (2)



poddany jest dwuazowaniu, przez działanie $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$. Po sprzęgnięciu z naftolem typu AS otrzymuje się przez wysalanie barwnik rozpuszczalny. Barwnikiem farbuje się

włókna roślinne lub zwierzęce, poczym obrabia się utleniającymi czynnikami w obecności kwasów. Grupy sulfonowe zostają wyeliminowane, a na włóknie utrwala się nierozpuszczalny azowy barwnik antrachinonowy.

Pomimo wszelkich usiłowań — nie udało się opracować barwników trójfenylometanowych dostatecznie trwałych. Odbija się to ujemnie zwłaszcza w dziedzinie barwników zasadowych, stosowanych w druku na zaprawie taninowej. Gdy chodzi np. o kolory zielone — niepodobna znaleźć wśród barwników kadziowych lub tworzonych na włóknie (kombinacje aryliidów kwasu 2,3 - oksyantraceno-karbonowego z orto-chloro-aniliną) odpowiedników wystarczająco żywych; z konieczności więc drukowana jest zieleń brylantowa, malachitowa itd. Częściowym rozwiązaniem są barwniki, tzw. „perchromowe“, należące do grupy zaprawowych. Są one żywe i dość odporne na wpływ światła, mydła i chloru, a dodatkową zaletą jest, że po wydrukowaniu ich z octanem chromu można je utrwalać przez „krótkie“ parowanie (3—4 min.). Dzięki temu można je stosować w druku właśnie obok tworzonych na włóknie barwnikach.

Produkcja barwników farbujących jedwab octanowy przechodziła różne okresy. Początkowo stosowano tzw. „Jonaminy“, ale uciążliwości związane z farbowaniem spowodowały poniesienie ich na korzyść tworzenia barwników, farbujących w postaci dyspersji. Barwniki te należą do pochodnych amino-antrachinonów, są nierozpuszczalne w wodzie, ale przy farbowaniu rozpuszczają się w substancji włókna. Wreszcie — opracowano szereg barwników specjalnych do barwienia jedwabiu octanowego, posiadających różną budowę chemiczną, lecz zawsze rozpuszczalnych w acetonie.

Znaczne postępy osiągnięte zostały w dziedzinie trwałych i żywych laków oraz nierozpuszczalnych pigmentów, mających tak wielkie zastosowanie w przemyśle graficznym, w wyrobie farb artystycznych, lakierów itd. Dla przykładu wymienić można wartościowe pigmenty „Monastralowe“, wytwarzane przez firmę Du Pont¹⁷⁾. Tak np. Trwały Błękit Monastralowy jest zawierającą miedź ftalocjaniną, wielce misternej struktury che-

16) Teintex, loc. cit.

17) Shreve, Ibid, str. 899.

micznej; otrzymywany jest przez działanie nitrylem ftalowym na miedź metaliczną.

Barwniki cjaninowe (zawierające dwie reszty zasadowe, połączone łańcuchem polime-
tinowym), jak wiadomo bardzo nietrwałe na
wpływ światła, nabierają coraz większego
znaczenia jako środki uczulania emulsji fo-
tograficznych. Zastosowanie tych barwników,
idące dawniej w kierunkach uczulania: orto-

chromatycznego, panchromatycznego i poza-
czerwonego — teraz uległo daleko posunię-
mu różniczkowaniu, jak o tym świadczą ar-
tykuły czasopism naukowych i liczne paten-
ty¹⁸⁾.

M. A.

18) „Chemistry & Industry“, 1947, 26, str. 374.

Brit. Pat. Nr. 577.549 (Kodak Ltd), wyd. 22.V.1946 r.

„Uspiechi Chimii“, 1945, 5, str. 349: obszernie spra-
wozdanie z postępów barwnej fotografii.

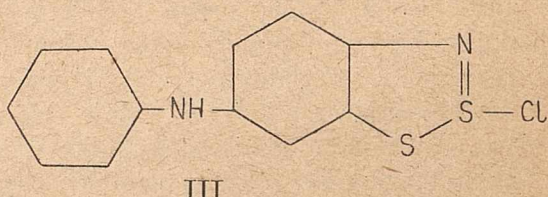
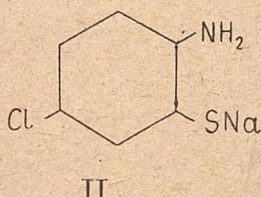
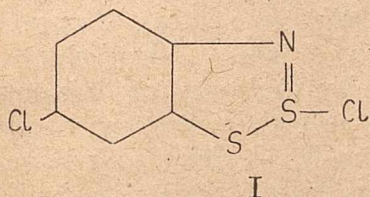
PRZEGLĄD ZAGRANICZNEJ PRAŚY TECHNICZNEJ

AUSTRIA

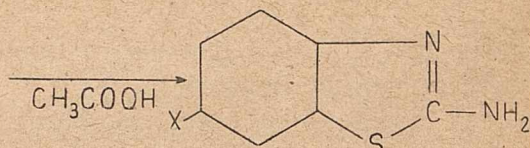
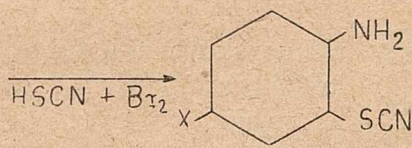
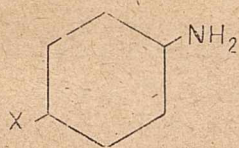
Nowoczesne metody syntezy barwników tioindygowych

(„Österreichische Chemiker-Zeitung“ Nr 9-10, 1947).

Podstawą współczesnych syntez barwni-
ków tioindygowych stała się reakcja, wykry-
ta i opracowana przez R. Hertz'a, odtwarza-
jąca działanie chlorku siarki na fenol, prze-
biegająca również z aminami. Jeżeli podzia-
łać chlorkiem siarki na anilinę, to powstaje
chlorek tioazotionowy (I).



Reakcja ta daje nowe możliwości syntezy
o-amino merkaptanów, które mogą służyć
z kolei do syntezy barwników tioindygowych.
Chlorek tioazotionowy łatwo hydrolizuje pod
działaniem wody, a następnie z alkali-
ami daje sól o-aminomerkaptanu (II).



Cechą charakterystyczną tego rodzaju
związków jest nadzwyczajna reaktywność
atomu Cl w położeniu para.

Już na zimno chlorek tioazotionowy reagu-
je z aniliną, dając pochodne dwufenyloami-
ny (III).

Ten związek (III) ma zastosowanie prak-
tyczne do otrzymywania niebieskich barwni-
ków.

Innym przykładem tego rodzaju syntezy
jest otrzymywanie barwnika Rózu in-
dantren. brylantowego R, wychodzące z o-to-
luidyny i chlorku siarki.

Początkowo obecność chloru w p-położeniu
uważano za niepożądaną, okazało się jednak,

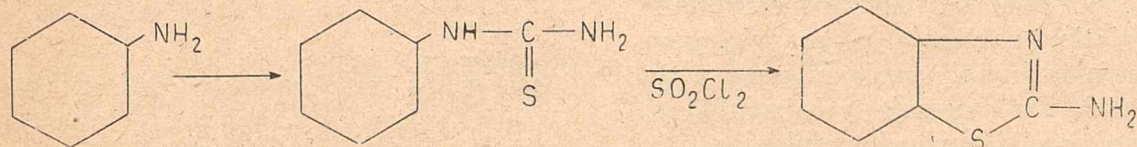
że tego rodzaju konfiguracja wpływa dodat-
nio na żywość barwy i trwałość barwnika.

Barwniki te zdobyły ostatnio znaczną po-
zycję w Niemczech, Anglii i USA. Również
bardzo znany i szeroko stosowany barwnik,
a mianowicie 6-6-dwuetoksyindygo można

otrzymywać na tej drodze. Jednak należy
zauważyć, że obok chloru w p-położeniu po-
wstają inne produkty chlorowane, wywiera-
jące ujemne działanie na odcień wybarwie-
nia.

Ta okoliczność stała się bodźcem do opra-
cowania nowych syntez. Okazało się, że ami-
ny, np. p-fenetydyna, z rodanowodorem daje
przejściowe związki amino-rodanowe, które

dają się przeprowadzić w aminotioazol. Reakcja ta zachodzi w roztworze kwasu octowego z rodankiem amonu w obecności Br.

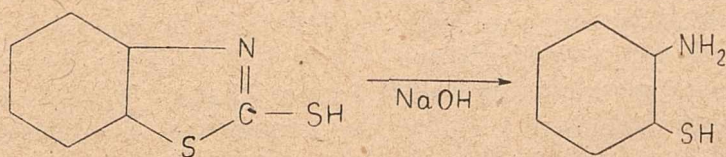


Jednak i na tej drodze otrzymuje się produkty niższakowicie wolne od związków, zawierających chlorowice.

Inna droga opiera się na spostrzeżeniu, że pierwszorzędowe aminy aromatyczne przy spiekaniu ich z rodankiem amonu dają się przeprowadzić w pochodne niesymetryczne tiomocznika.

Ale i tutaj przy zamykaniu pierścienia powstają niepożądane produkty chlorowania.

Celem otrzymania 6-6-dwuetoksyindyga najlepszą okazała się następująca synteza: z kwasu o-cjanosulfonowego z PCl_5 powstaje sulfochlorek, który przez redukcję przechodzi w karboaminomerkaptan. Ten ostatni, reagując z kw. chlorooctowym i przez następne stapianie z alkaliem, daje oksytio-naften. Reakcja ta przebiega gładko w skali wielkoprzemysłowej i daje produkty bardzo czyste.



Jeszcze inna synteza o-aminomerkaptanów wychodzi z merkaptotioazolu.

Na tej drodze wytwarza się barwniki w USA.

Tani i dobry barwnik otrzymuje się, wychodząc z chloro-p-ksylolu poprzez sulfochlorek.

Zamknięcia pierścienia i utlenienia dokonuje się, działając kwasem chlorosulfonowym.

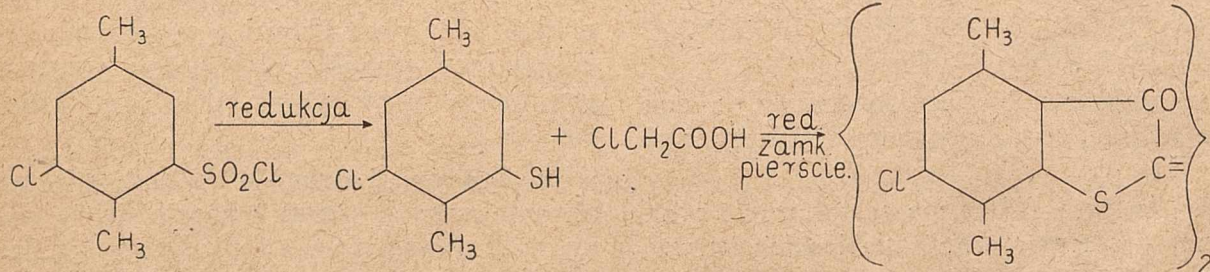
Spostrzeżenia, dokonane w ciągu wymienionych powyżej procesów, potwierdzają fakt, że obecność chlorowca zwiększa żywość barwy jak również odporność barwnika na działanie światła.

Wykorzystując to, dokonano kondensacji oksytioaftenu z chlorowaną izatyną; stwierdzono również, że 5,6,7-trójkloronaften z 5,7-dwuchloro-izatyną tworzy fioletowy barwnik, przewyższający odpornością na światło fiolet z izowiolantronu.

Ogólnie mówiąc, metoda chlorosiarkowa otworzyła nowe możliwości syntezy. Na przykład łatwo dostępny i tani 1,2,3-trójklorobenzen z kwasem chlorosulfonowym daje sulfochlorek, ten zaś normalnie używaną drogą (redukcja i zamknięcie pierścienia przy pomocy kwasu chlorosulfonowego) przechodzi w odpowiedni barwnik. Barwniki tioindygo-

we, uzyskiwane tą drogą, odznaczają się trwałością oraz żywością barwy i stanowią poważne osiągnięcie w dziedzinie barwników kadziowych.

A. O.



W. BRYTANIA

Rozwój brytyjskiego przemysłu barwnikarskiego

(„The Industrial Chemist“, sierpień 1947 r.)

Przez całe stulecie przed 1914 r. Europa była wolna od konfliktów, poważnie zakłócających międzynarodowy handel. System wolnego handlu i prywatnej inicjatywy, na którym wyrósł przemysł brytyjski, nie zachęcał do świadomego planowania. Rzecz naturalna, gdy wojna (wielka 1914 r.) wybuchła, naród brytyjski miał bolesne przebudzenie. Młodszy, rozpoczynający życie, usłyszeli wyrażenie: „przemysły kluczowe“; z nich niektóre, będąc nieznaczących rozmiarów, istotnie uzależniały od siebie wielkie przemysły. Jednym z najważniejszych przemysłów tego rodzaju był przemysł barwnikarski. Dziś, gdy Brytyjskie Towarzystwo Chemiczne, najstarsze na świecie, obchodziło stulecie swego powstania, na czasie będzie rzut oka na przebieg kryzysu w 1914 r., który spowodował uświadomienie Anglii, co do ważności wpływu, jaki chemia organiczna zaczęła wywierać na życie ludzkie w nowoczesnym świecie.

Import.

Sytuacja w 1914 roku była taka, że W. Brytania zużywała rocznie barwników wartości w okrągłych cyfrach za £ 2.000.000. Barwniki te były głównie zużywane przez wielki przemysł włókienniczy, którego produkcja roczna osiągnęła wartość ca £ 200.000.000. Przemysł włókienniczy był tak samo ważny podczas wojny, jak i podczas pokoju, ponieważ trzeba było przyodzierać wojsko i cywilów, jak również dostarczyć towaru na eksport, za co otrzymywało się żywność i surowce dla przemysłu wojennego. Barwniki były niezbędne również dla wielu innych przemysłów, jak farby i lakiery, skóra, papier, atramenty — wszystko niezbędne do prowadzenia wojny. Przemysł brytyjski stanął wobec przykrego stanu rzeczy, że przez długie lata importował barwniki głównie z Niemiec, w mniejszej mierze ze Szwajcarii, razem 90% barwników, zaś pozostałe 10% produkował sam, lecz z importowanych półproduktów; kilka zaledwie z nich było wartościowych, trwałych barwników.

Alizaryna.

Nie ma potrzeby tutaj wspominać smutnej historii przemysłu barwnikarskiego w Anglii, założonego w r. 1856 przez genialnego Perkinsa, świetnie prowadzonego przez kilkadziesiąt lat i następnie dopuszczonego do upadku. Gdy przyszedł okres ostrej konkurencji, angielski przemysł nie potrafił rozwinąć dostatecznego rozmachu badawczego, jaki właśnie miał miejsce w Niemczech. Wielki rozwój Niemiec zaczął się wkrótce po wojnie Francusko - Pruskiej 1870—71, kiedy potęga polityczna Niemiec wzrosła i prawdopodobnie względy zarówno polityczne jak i handlowe przyczyniły się do rozwoju niemieckiego przemysłu barwnikarskiego. Potęga akademickich niemieckich szkół chemii organicznej była, rzecz jasna, — niezmierną korzyścią dla tego kraju. W okresie od 1880 aż do 1914 r. był w Brytanii tylko jeden czynnik, walczący o niezależność brytyjskiego przemysłu włókienniczego. Zrzeszenie wytwórców (farbiarzy) czerwieni tureckiej założyło „The British Alizarin Company“, ażeby utrzymać fabrykację alizaryny i pochodnych barwników w Anglii i zapewnić zbyt swoich fabrykatów.

Gdy wybuchła wojna (1914) egzystowało kilka mniejszych fabryk oprócz B. A. Co. produkujących barwniki: dwie największe to: Messrs. Read Hollyday and Sons, Ltd., w Huddersfield oraz Levinstein w Manchester. Niektóre z nich miały po kilku chemików naukowców, lecz ogólna liczba chemików była boleśnie mała. Doniosłość ciężkiej sytuacji była szybko oceniona przez czynniki międzynarodowe, poczym Rząd powołał Komitet pod przewodnictwem Lorda Moultona do zbadania sprawy i powzięcia kroków zaradczych. Cenna pomoc była wyświadczona Komitetowi przez Stowarzyszenie Farbiarzy i Kolorystów. Na skutek zaleceń Komitetu Lorda Moultona powstała popierana przez Rząd Spółka do produkcji barwników z kapitałem £ 3.000.000 dostarczoną przez konsumentów (przemysł włókienniczy), oraz pożyczką Rządu £ 1.500.000. Zakłady Read Hollyday i Synowie zostały przejęte przez nową spółkę

nazwaną „British Dyes Ltd.“, której wyznaczono zadanie fabrykowania w najszybszym czasie barwników najbardziej potrzebnych dla przemysłu celem uniezależnienia Anglii od zagranicznych fabrykatów.

Brak Chemików.

Do kierowania pracą zostali zaproszeni tak znani chemicy, jak W. H. Perkin Junr., syn założyciela tego przemysłu, M. O. Forster oraz J. C. Carn. Jednocześnie A. G. Green, kierujący u Levinsteina oraz W. J. Pope dopomagali Jamesowi Morton, który, chcąc produkować dla swoich celów trwałe barwniki, potrzebne mu do specjalnych materiałów, zgromadził grupę chemików, aby rozpocząć z niczego początki brytyjskiego przemysłu barwników kadziowych. Środki, jakimi dysponowała nowa Spółka, byłyby niedostateczne, aby wywiązać się z zadania w rozsądnym czasie. Na szczęście pomiędzy mniejszymi fabrykantami barwników trafiali się ludzie zdolni, posiadający cenne doświadczenie, tak że ich wysiłki osiągnęły cel. Naturalnie, trudności na każdym kroku były niesłychane. Przede wszystkim w Anglii było stosunkowo mało chemików - organików, posiadających doświadczenie praktyczne, zaś jeszcze mniej z jakąkolwiek znajomością barwników. Było duże zapotrzebowanie na chemików w innych przemysłach, jak również do prowadzenia wojny chemicznej, rozpoczętej przez Niemców w 1915 r., gdy tymczasem szereg tak cennych chemików został już przed tym wcielony do sił zbrojnych.

Nauczyciele chemii zostali ściągnięci ze szkół do fabryk, zaś profesorowie uniwersytetów oraz studenci stanęli do produkowania w małych porcjach w swoich laboratoriach tak niezbędnych czystych odczynników. Urządzeń aparaturowych wszelkiego rodzaju, koniecznych dla fabrykacji barwników, praktycznie w Anglii nie było; trzeba było zaprojektować i przystąpić do wytwarzania autoklawów, oraz naczyń emaliowanych.

Pomimo wszystkich trudności, przez czas wojny, zakończonej w 1918 r., został osiągnięty znaczny postęp. Producentom brytyjskim udało się zaspokoić najpilniejsze potrzeby, aczkolwiek konsumenci cierpieli ogromne niewygody, otrzymując gorsze barwniki po wyższych cenach i w niedostatecznych ilościach. Jasne było dla wszystkich zainteresowanych, że długi okres ochrony tego przemysłu

będzie konieczny, ażeby mógł on przeciwstawić się konkurencji przemysłu niemieckiego. Poprzez lata wysiłków, kilka ostrych walk trzeba było stoczyć w obronie tego przemysłu, aby zapewnić mu dalszą egzystencję.

W roku 1919 popierana przez Rząd Spółka The British Dyes Ltd. została wzmocniona przez połączenie ze Spółką Levinstein Ltd., która wówczas poważnie rozbudowała swój oddział doświadczalny, czyniąc też znaczne postępy w produkcji półproduktów i barwników. To nowopowstałe towarzystwo zostało nazwane The British Dyestuffs Corporation Ltd. z kapitałem zakładowym £ 10.000.000. Posiadało ono szereg wytwórni w Huddersfield, miało stare zakłady Turnbridge firmy Read Hollyday oraz nową fabrykę w Dalton, zbudowaną z rozmachem; w Manchester miało Zakłady Levinsteina (w Blackley) szybko rozbudowywane, oraz fabrykę Claus i Co. w Clayton; w Ellermare Port fabrykę, którą firma niemiecka Meister Lucius i Brünning zbudowała w 1914, mając zamiar produkowania indyga, które zostało później uruchomione przez Zakłady Levinsteina.

Pierwszy kryzys nie kazał na siebie długo czekać. Rząd ograniczał import. Pewnego dnia partia kwasu pyrogallusowego, zatrzymana przez Komisję celną, stała się precedensem akcji przeciwko Rządowi. Sprawa była sądzona przez lorda Sankey, który w dniu 17.12.1919 orzekł, że w czasie pokoju Rząd nie ma prawa zabronić importu (za wyjątkiem niektórych materiałów wojennych) w drodze zarządzenia. To orzeczenie otworzyło szeroko drzwi dla nieskrępowanego importu zagranicznych barwników, czego zagraniczni konkurenci nie omieszkali w pełni wykorzystać. Inne znów drzwi — reparacyjne drzwi, zostały też otwarte, ponieważ Anglia otrzymywała reparacje z Niemiec częściowo w postaci dostaw barwników. Orzeczenie Sankey'a stawało się prawdziwym nieszczęściem dla ciężko walczących producentów barwników, aczkolwiek sprawiło znakomitą ulgę konsumentom barwników. Upłynął cały rok, zanim tak szeroko otwarte drzwi zostały znów zamknięte, rok, w którym ponadto zaszedł w przemyśle ciężki kryzys. Ustawa o barwnikach (The Dyestuffs Import Regulation-Bill) została uchwalona w grudniu 1920 r. i została wprowadzona w życie z dniem 15 stycznia 1921. Ta ustawa przeszła nie bez opozycji konsumentów, aczkolwiek Colour

Users Association popierało ją. Na mocy ustawy, na okres 10 lat zakazany został wszelki import barwników bez specjalnych na to zezwoleń. Został powołany komitet licencyjny do regulowania importu, który był dopuszczalny z dwóch powodów: albo zapotrzebowany barwnik nie jest produkowany w kraju, albo jest produkowany, lecz cena jest nadmiernie wysoka. Łatwo się zorientować, że warunki, w których przemysł barwnikarski był chroniony, w znacznej mierze zostały spełnione. Pierwszym zadaniem było produkowanie pełnej gamy barwników (do wszystkich celów), które dotychczas były importowane w wielkiej ilości, następnie, osiągnięcie takiego poziomu kosztów produkcji, żeby być konkurencyjnym z zagranicą. Prace badawcze, mające na celu syntezę nowych, lepszych barwników — były trudnym zadaniem. Trudności te były zbawienne, ponieważ dały chemikom znakomitą okazję do zyskania głębokiego i szerokiego doświadczenia w chemizmie, oraz fabrykacji barwników. Istotną kwestią była też sprawa cen barwników; w 1923 r. Komitet uchwalił ceny w wysokości trzykrotnej od przedwojennego standardu; w r. 1925 ten mnożnik został zmniejszony na $2\frac{1}{2}$. Producenci barwników stale byli naciskani w kierunku obniżki cen i ich chemicy dokładali starań, aby temu sprostać. Aby obniżyć ceny, nie wystarczy zwiększyć wydajność operacji i same procesy chemiczne prowadzić czysto i dokładnie, lecz gama kolorów musi być rozszerzona, aby w tym skomplikowanym przemyśle należycie wykorzystać wszystkie półprodukty. Na ogół system licencji zdał egzamin. Zarówno producenci jak i konsumenci współpracowali z Komitetem w duchu zgodnej przyjaźni. Zanim nastąpił nowy kryzys w r. 1930, zaszło wydarzenie o pierwszorzędnej doniosłości dla przemysłu barwnikarskiego, a mianowicie utworzenie w r. 1926 Imperial Chemical Industry

Jaśniejszy horyzont.

Włączenie The British Dyestuffs Corp. Ltd. w nowy koncern było niewątpliwie uznaniem jego postępów i wzrastającego znaczenia. Ono niezwłocznie rozjaśniło horyzont brytyjskiego przemysłu barwnikarskiego. Znaczenie tego stało się jasne dla każdego w następujących latach.

Utworzenie I.C.I. było potężną odpowiedzią dla niemieckich przemysłowców, którzy

ogłosili powstanie ich własnego koncernu I. G. Farbenindustrie w poprzednim roku, aczkolwiek nieoficjalnie egzystował już od czasu wojny. Przy sposobności należy zaznaczyć, że British Dyestuffs Corp. w roku 1925 został zwolniony od kontroli Rządu.

Kryzys w roku 1930 pokazał, jak bardzo lekcje pierwszej wojny światowej zostały zapomniane. Ustawa o barwnikach (The Dyestuffs Import Regulation Act z r. 1920) wygasła po upływie 10 lat. Ówczesny Rząd po okresie wahań zdecydował, że Ustawa ma wygasnąć, i że przemysł barwnikarski powinien stanąć na własnych nogach, jeżeli będzie mógł, (pomimo upomnień ze wszystkich stron, łącznie z Federacją Przemysłów Brytyjskich, że odnowienie ustawy jest niezbędne). Na szczęście Izba Lordów zajęła odmienne stanowisko, niż Izba Gmin i przy pomocy poprawki odnowiła ustawę w ostatniej chwili. Ustawa została uratowana i od tego czasu nie była już zagrożona. Zbytelnym jest dociekać, co by się stało, gdyby Ustawa nie była odnowiona; było dostatecznie dużo czasu między 1930 a 1939 r. dla brytyjskiego przemysłu organicznego, aby stoczyć się do upadku; każde osiągnięcie znacznie szybciej może być zburzone, niżby można było je zbudować.

Ustawa nie tylko chroniła brytyjski przemysł barwnikarski i uniezależniała brytyjski przemysł włókienniczy od zagranicznej kontroli; stworzyła ona znakomite warunki dla wychowania i kształcenia licznych zastępów chemików - organiczków zarówno w badaniach, jak i produkcji, chemików rzeczywiście niezbędnych w czasach wojny do spełnienia najbardziej odpowiedzialnych zadań. Stwarzając warunki pracy dla chemików oraz wspomagając uczelnie wyższe, przyczyniła się do zaludnienia ich zakładów chemii organicznej zarówno w nauczaniu, jak i pracach badawczych. Nie bez znaczenia jest fakt, że wielu niedawnych poważnych wynalazków w dziedzinie chemii organicznej, znanych jako chemoterapia, dokonali chemicy, wychowani w atmosferze barwnikarskich prac badawczych.

Nowe barwniki.

Brytyjski przemysł barwnikarski od r. 1914 w swoim dorobku miał nie tylko odtworzenie pod innymi nazwami gamy barwników dawniej produkowanych w Niemczech lub Szwaj-

carii, chociaż pełna taka lista barwników już sama byłaby potężnym wyczynem. Chemicy brytyjscy z miejsca zaczęli robić własne wynalazki; barwnik Caledon Jade Green, wynaleziony przez chemików Scottish Dyes Ltd, obecnie członka I.C.I. wchodzi na pierwsze miejsce poważnych odkryć. W krótkim czasie był on w powszechnym użyciu, jako jeden z najtrwalszych barwników kadziowych.

Barwniki do sztucznego jedwabiu octanowego.

Pomimo zaabsorbowania chemików brytyjskich odtworzeniem barwników niemieckich, w latach 1920—1930 znaleźli oni czas do pracy i do rozwiązania nasuwających się problemów, jak: farbowanie nowego włókna celulozy octanowej, jak również dobór barwników do jedwabiu wiskozowego. Jedwab octanowy postawił farbiarzy wobec nowego problemu, ponieważ posiada charakter chemiczny całkowicie odmienny od zwykłej bawełny, wełny lub jedwabiu (prawdziwego); wobec jego powinowactwa do barwników, potrzebne były nowe barwniki i nowe metody farbowania. W tym wypadku dużo się zawdzięcza braciom Dreyfus, którzy mimo wielkich trudności wytrwale prowadzili doświadczenia i następnie produkcję barwników.

Było całkowicie słusznym, że w r. 1938 Medal Perkina Towarzystwa Farbiarzy i Kolorystów został przyznany dr-owi H. Dreyfus'owi za jego pracę nad rozwojem produkcji octanu celulozy, oraz J. Baddiley'owi za zasługi w odrodzeniu brytyjskiego przemysłu barwnikarskiego. Baddiley we współpracy z A. Shepherdson'em przyczynił się do rozwoju zastosowania rozpylonych barwników do farbowania octanu celulozy. Później został wynaleziony nowy rodzaj barwnika rozpuszczalnego w wodzie dla jedwabiu octanowego — klasa barwników Solacet. Problem jedwabiu wiskozowego miał odmienny charakter. Tu włókno zbyt chętnie absorbowało zwykłe barwniki do bawełny; trzeba było wynaleźć barwniki o mniejszym powinowactwie — jako takie wprowadzono klasę „Icyl“.

Z biegiem czasu nacisk na współzawodnictwo naśladowe stawał się mniejszym, stały się możliwe bardziej oryginalne badania, uwidoczniło się to w ruchu patentowym. Poczynając od 1926 r. obserwuje się stały wzrost wydanych patentów na półprodukty i barwniki brytyjskiego pochodzenia. Pomiędzy nowymi wynalazkami — co najmniej dwa zasłu-

gują na specjalną wzmiankę. Ftalocjaniny (Monastral) — stanowią klasę barwników całkowicie nową, dla chemii i przeto stanowią osobliwość w rozwoju barwnikarstwa po 1914. Ukazują się one w najprostszych odmianach, jako niebieskie i zielone pigmenty o najwyższym stopniu trwałości. Rozpuszczalne barwniki dla wełny, bawełny oraz barwniki siarczynowe (sulphide dyes), zawierające te same chromofory, zostały wprowadzone później. Inny wynalazek stanowi klasa barwników Carbolanowych, znakomitych pod względem wszechstronnej ich trwałości. Są one typowe dla dzisiejszych zapotrzebowań na lepsze i trwalsze barwniki, co powoduje, że każdy krok naprzód bywa trudniejszy niż poprzedni.

Te wynalazki przypadają na czas, poprzedzający wybuch wojny 1939 — 1945 r. Jednocześnie z tymi pracami brytyjscy chemicy odegrali swoją rolę w okresie pomiędzy wojnami na innym odcinku, obejmującym rozwój pomocniczych produktów chemicznych do farbowania i wykańczania. Zostało ustalone, że dalszy rozwój i postęp w technologii barwników i farbowania byłby nieosiągalny bez lepszego, naukowego zrozumienia procesów farbowania, jak również zrozumienia czynników, atakujących różne rodzaje trwałości kolorów. Uświadomienie sobie tego spowodowało zwiększenie zakresu zasadniczych doświadczeń.

Dane statystyczne.

Osiągnięcia Brytyjskiego przemysłu barwnikarskiego są imponujące. W r. 1913 całość produkcji barwników i półproduktów w Anglii wynosiła około 4.069 ton. W latach 1937 i 1938 cyfry są: 28.243 oraz 20.313 ton wartości £ 5.890.000 i £ 4.467.000. Spory eksport został osiągnięty; liczby za te same dwa lata wynoszą: 5.775 i 3.985 ton wartości £ 1.365.975 i £ 1.133.186. Ten eksport zgrubsza kompensuje import p/g wartości, cyfry dla ostatniego są: 2.356 i 2.129 ton, wartości £ 1.400.685 i £ 1.361.656. Barwniki importowane stanowią specjalne gatunki nie produkowane w kraju, o wysokiej cenie. Cyfry wykazują, że wartość produkcji wynosi 90% na wagę i 75% na wartość barwników skonsumowanych przez dwa lata. Anglia posiada obecnie pełną gamę barwników brytyjskiej produkcji o najwyższej jakości dla wszystkich celów zwykłych i specjalnych.

Wodoodporne tkaniny z celulozy

(„The Dyer“ Nov 22, 608 (1946))

Celuloza octanowa (lub inne organiczne pochodne celulozy) może być trwale wodoodporna, jeśli się ją przed właściwym impregnowaniem podda działaniu utleniających czynników.

Utlennianie to osiąga się w prosty sposób przez zanurzenie materiałów w rozcieńczonym wodnym roztworze np. nadmanganianu potasu, kwasu nadjodowego, wody utlenionej, nadboranu sodu lub podchlorynu sodu.

Bardzo dobre rezultaty otrzymuje się przy użyciu KMnO_4 . Stosuje się go w stężeniu 0,1—3% w stosunku do wagi roztworu. Roztwory mogą mieć odczyn dowolny. Pożądany stopień utlenienia zostaje osiągnięty w okresie 15 min. do 8 godz. i przy temp. 40—90°C.

Przy użyciu KMnO_4 konieczne jest usunięcie z materiałów osadu tlenków. Przeprowadza się to w kąpeli, zawierającej 0,3—5% kwaśnego siarczynu sodu z dodatkiem (lub bez) 0,05—0,5% kwasu siarkowego w temp. 20—60°.

Czas kąpeli 5—60 min. Po tej operacji materiał myje się i suszy, następnie poddaje się właściwej impregnacji substancjami zmniejszającymi zdolność zwilżania się włókien.

Stosowane powszechnie kąpiele składają się z wodnej emulsji wosku, wosku parafino-

wego (1—5%) i soli Al (0,2—4%) jak np. octanu, stearynianu, oleinianu lub innych kwasów organicznych.

Dla utrwalenia emulsji dodaje się 1% kwasu mrówkowego. Można także stosować nasycanie roztworem octanu Al, następnie roztworem mydła lub emulsją kwasu tłuszczowego.

Przezroczyste wyroby celulozowe.

Nadawanie przezroczystości włóknom lub wyrobom celulozowym, osiągnąć można przez ich impregnowanie alkalicznym roztworem celulozy (z dodatkiem ZnO) i następną merceryzacją.

W patencie 573.768 opisany jest sposób traktowania wyrobów tekstylnych roztworem celulozy w alkalicznym cynkaniu sodu i wytrącania celulozy na materiale.

Według wynalazcy proces ten przewyższa znacznie sposoby impregnowania roztworami viskozy lub eterami celulozy, ponieważ odpada regeneracja celulozy lub suszenie przed domerceryzowaniem.

Używanie roztworu cynkanu celulozy ma jeszcze i tę dobrą stronę, że dla jego przyrządzania można używać nie tylko zregenerowaną celulozę lecz także miazgę drzewną lub bawełnianą.

Przezroczyste wytwory celulozowe przy użyciu cynkanu sodu

(„The Dyer“ December 6 (1946))

Przezroczystość wytworów celulozowych (np. tkanin) można osiągnąć przez impregnację roztworem zregenerowanej celulozy w alkaliach, ksantogianem celulozy, roztworem celulozy w amoniakalnym tlenku miedzi lub alkalicznym roztworem eterów celulozy, a następnie przez merceryzację.

Używana jest także kombinacja tych procesów z traktowaniem kwasami (np. siarkowym o 50° B°).

W patencie Nr 581.436, zgłoszonym przez Heberlein et Co, A. G. Wattwil, w Szwajcarii, opisany jest nowy sposób nadawania przezroczystości przez traktowanie tkaniny roztworem celulozy w cynkaniu sodu lub potasu

i następne wytrącenie celulozy na materiale.

Opisany w patencie sposób przewyższa poprzednie znacznym uproszczeniem w pracy, ponieważ strącanie lub regeneracja celulozy, czy suszenie przed merceryzacją jest zbędne i dzięki temu cały proces może być przeprowadzony w jednej operacji. Ponadto, dla przyrządzenia roztworu impregnującego nie trzeba koniecznie używać zregenerowanej celulozy, lecz może być użyty linters bawełniany lub miazga drzewna.

Rozpuszczanie może być znacznie ułatwione przez dodanie niewielkich ilości H_2O_2 . Jako płyn impregnacyjny służą roztwory

cynkanu celulozy, zawierające 2—5% celulozy o całkowitej alkaliczności 5—8% (w przeliczeniu na NaOH).

Po impregnacji, celulozę można zregenerować przez strącenie przy pomocy soli, lub rozcieńczonych kwasów.

Strącanie to nie jest jednak konieczne, jak w dotychczas stosowanych sposobach. Do otrzymania dobrych efektów przezroczystości wystarczy impregnować roztworem cynkanu celulozy, następnie wyžąć i poddać merceryzacji w parze. Zależnie od stopnia naprężenia w czasie merceryzacji, otrzymać można całą „gamę przezroczystości”: od zupełnie klarownych poprzez opalizujące do mlecznych.

Przykład: Bielony i niemerceryzowany muślin bawełniany impregnuje się roztworem celulozy w cynkanie sodu, zawierającym 4% celulozy, 2% ZnO i 6% alkaliów (przeznaczonych na NaOH). Natychmiast po impregnacji tkaninę merceryzuje się roztwo-

rem NaOH (30° Bé) przez $\frac{1}{2}$ min., następnie zmywa się ług gorącą wodą, zobojętnia rozcieńczonym kwasem, znów zmywa wodą i suszy pod naprężeniem.

Roztwór celulozy w cynkanie sodu przygotowuje się w następujący sposób: 7,5 kg. NaOH rozpuszcza się w 15 kg wody, do gorącego roztworu wprowadza się 2,5 kg ZnO i całość podgrzewa się do otrzymania klarownego roztworu, poczym dodaje się 3 kg wody, studzi do temp. pokojowej, wrzuca porcjami, stale mieszając, 5 kg odpadków wiskozowego sztucznego jedwabiu, pociętego na małe kawałki i odstawia na 1—2 dni, poczym dopełnia się całość do 100 kg, wlewając powoli zimną wodę i energicznie mieszając.

Podczas rozcieńczania celuloza, uprzednio mocno spęczniała, przechodzi do roztworu. Gotowy roztwór musi stać 1 dzień, poczym przesącza się go i dobiera odpowiednie stężenie, dodając wody lub roztworu NaOH.

Sprawozdanie z patentu 580979 R. W. Monerieff H. Holmes

(„The Dyer“ December 6 (1946)).

Wynalazca przekonał się, że lniane materiały, traktowane roztworami kwasów organicznych o cięż. cz. conajmniej 200 i bezwodnikami wyższych kwasów tłuszczowych lub ich podstawionych pochodnych (o cięż. cz. conajmniej 250), ulegają estryfikacji, przy czem przyrost na wadze wynosi 1—5%. Przemiany te powodują, że materiał staje się bardzo wytrzymały na rozerwanie zarówno w stanie suchym, jak i wilgotnym.

Stosunek kwasu organicznego do bezwodnika może wynosić od 1,5 do 3 cząsteczek kwasu na 1 cząsteczkę bezwodnika. Rozpuszczalnikiem może być jeden z węglowodorów aromatycznych np. ksylen.

Stężenie kwasu i bezwodnika razem waha się w granicach 5—10%. Temperatura kąpieli i czas nasycania materiału są wzajemnie zależne np.: 130—150°C. przy dwugodzinnym nasycaniu.

Po skończonym nasycaniu usuwa się materiał z kąpieli, odeiska nadmiar roztworu na walcach lub wirówkach. Wskazane jest prze-

mywać materiał wrzącym czterochlorkiem węgla. Resztki jego usuwamy przez odparowanie w strumieniu gorącego powietrza.

Materiał lniany skutkiem tego traktowania staje się nie tylko wytrzymałszy na rozerwanie, lecz także polepsza swój połysk i odporność na mięcie. Nadto ulega zmniejszeniu zdolność zwilżania się włókien lnianych, tak, że możemy uważać je za uodpornione na wodę.

Przykład: Włókna lniane dobrego gatunku zanurza się w kąpieli zawierającej 5% kwasu stearowego, 1% bezwodnika octowego i 94% ksylenu o temp. 140°C. Stosunek objętości kąpieli do objętości materiału impregnowanego wynosi 50:1. Nasycanie trwa około 2 godz. poczym wyjmuję się materiał z kąpieli, przemycza wrzącym czterochlorkiem węgla, aż do usunięcia wolnego kwasu i suszy w 110°C. Impregnowane włókno wykazuje wytrzymałość na rozerwanie w stanie suchym o 1/3 większą niż nieimpregnowane, a w stanie mokrym o 1/6.

J. P.

Największe Brytyjskie Laboratorium Badawcze

(„The Chemical Age“)

Barwniki stanowią obecnie trochę więcej niż 60% obrotu oddziału produkcyjnego ICI; poza tym chemikalia dla włókiennictwa i wykończalnictwa, chemikalia dla przemysłu gumowego, żywice syntetyczne, syntetyczny kauczuk, polimery nylonowe, syntetyczne leki, oraz insektycydy stanowią poważną grupę produkcyjną, zatrudniającą ca 10.000 ludzi w siedmiu fabrykach, których produkcja jest kontrolowana przez Zakład Badawczy Hexagon House w Manchester.

Ten ostatni, jako mózg centralny, mieści największy oddział doświadczalny ICI, stanowiący największą grupę chemicznych laboratoriów badawczych w całym Imperium Brytyjskim. Zatrudnia on prawie 600 ludzi, z których 300 — są to wykształceni chemicy i jest podzielony na 6 wydziałów, zajmujących się artykułami:

- 1) barwniki,
- 2) leki,
- 3) polimery,
- 4) ogólna chemia organiczna,
- 5) chemia fizyczno - badawcza oraz
- 6) projektowanie aparatury i zagadnienia ruchowe produkcji.

Praca Zakładu z grubsza może być podzielona na trzy odcinki:

- a) wynalazki,
- b) opracowanie metod produkcji dla wybranych produktów,
- c) udoskonalenie procesów.

Z pięciu większych odkryć na odcinku barwników, dokonanych w okresie międzywojennym, trzy zostały dokonane przez Wydział Badawczy Hexagon House:

Caledon jaspisowy zielony,
Błękit Monastralowy oraz

barwniki klasy Disperol i Duranol, stanowiące pierwszą pełną gamę dobrych barwników dla włókna octanowego (acetocelulozy).

Na innych odcinkach prac należy odnotować rozwój w dużej skali produkcji Mepacryny, odkrycie Paludryny, produkcję Perspektu oraz Metoksonu — środków selektywnych do tępienia chwastów dla rolnictwa.

Chemik - badacz zajmuje się tylko stroną chemiczną zagadnienia. Może on odkryć nowy związek chemiczny i skreślić drogę wyprodukowania go. Jednak aby ocenić, czy i w jakim stopniu nowy produkt może być pożyteczny, konieczny jest całkiem odmienny rodzaj wiedzy i doświadczenia. Toteż specjaliści eksperci (lekarze, farbiarze itp.) wydają orzeczenia o każdym nowym wynalazku.

S. R.

SZWAJCARIA

Pochodne trójnaftaloylobenzenu

(Chimia Nr 7, 15.7.1947)

H. E. Fierz-David, L. Blaughey, W. v. Kranichfeldt.

Trójnaftaloylobenzen może tak jak antrachinon dawać pochodne, mające charakter barwników.

Przez redukcję podstawowych trójnaftaloylobenzenów powstają zielone barwniki kadziowe. Spośród nich wyróżniają się specjalnie siłą barwienia bezwodnik chinhydronu, β -trójmetoksytrójnaftaloylobenzen oraz pochodna chlorowcowa, otrzymywana przez

działanie nadmiaru bromu na trójnaftaloylobenzen.

Trójmetoksypochodna barwi wełnę i bawełnę na ładny kolor żółto - oliwkowy, odporny na światło, ale mało wytrzymały na chlor i gotowanie z sodą. Pochodne chlorowcowe w miarę wzrostu zawartości chlorowca objawiają coraz większe powinowactwo do włókien, zwłaszcza pochodzenia zwierzęcego. Bromopochodna, o której była mowa powyżej, barwi na kolor silnie zielony.

A. O.

U. S. A.

Patenty z dziedziny barwników

„Nowosti chemiczeskoj literatury“ podają w zeszytach z 1946 r. szereg patentów USA z dziedziny barwników.

Kilka patentów dotyczy barwników pyrolowych, a mianowicie patent USA Nr 2382917 podaje otrzymywanie nowych pochodnych pyrołu przez działanie sulfonującego kwasu na 2,4-dwuarylopyrol, ogólnego typu: II.

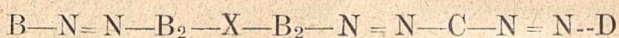
R'' i R' — aryle

R' — H, alkil, aryl, grupa aminowa albo acyloaminowa.

Patent 2382133 mówi o barwnikach monoazowych ogólnego typu I

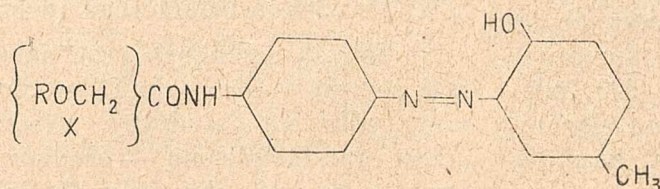
Patent Nr 2381599 mówi o barwnikach trójazowych zawierających miedź.

Barwniki trójazowe ogólnego typu

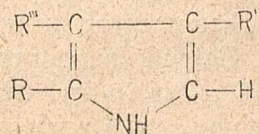


B_2 — pierścień benzenowy, X — grupa NHCO lub NHCONH, B — reszta kwasu o-hydroksykarbonowego z pierścieniem benzenowym

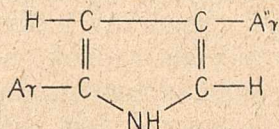
I



II



III



Patent 2382915 mówi o otrzymywaniu podstawionych pyrołu w pozycji 2—4 ogólnego typu III, drogą odwodnienia 2,4—dwu arylopyroliny lub 2,4—dwuarylopyrolidyny w fazie ciekłej w $t = 250 - 260^\circ\text{C}$.

Oprócz patentów, dotyczących barwników tego rodzaju znajdują się też inne dotyczące barwników azowych.

A — alkil, oksyalkil.

C — reszta dwuazowanego kwasu 1 — amino

2 — naftolo — 6 (lub 7) — sulfonowego

D — reszta kwasu 2 — acylamino — 6 — naftolo — 8 — sulfonowego. Sole sodowe tych

barwników są to czarne ciała proszkowate,

rozpuszczalne w wodzie. Pod działaniem sub-

stancji, wydzielających miedź, barwią baweł-

nę na kolor zielony aż do oliwkowego.

Z. S. R. R.

Wytwarzanie półproduktów w niemieckich fabrykach

(„Chim. Prom.“ Nr 6 — 1947)

Produkcja barwników w Niemczech w 98% znajdowała się w ręku towarzystwa akcyjnego I. G. Farbenindustrie, produkującego do 2500 różnych „marek“ barwników, przy czym około $\frac{2}{3}$ całej wytwarzanej produkcji przeznaczano na eksport. Ten różnorodny asortyment barwników wymagał odpowiednio rozszerzonego asortymentu półproduktów, liczba których dochodziła do 4000. Część ich

jednakże zużywano tylko w charakterze surowca dla środków farmaceutycznych, mas plastycznych itp., a nie w charakterze barwników. Poszczególne półprodukty (chlorobenzen, fenol, kwas salicylowy) wytwarzały również i inne firmy (Heyden, Rütgerswerke, Raschig).

Półprodukty w koncernie I. G. wytwarzano w 7 fabrykach, produkujących barwniki (Le-

verkusen, Höchst, Ludwigsrafen, Wolfen, Mainkur, Offenbach, Ürdingen) i częściowo w kilku fabrykach, nieprodukujących barwników (Griesheim, Schkopau i kilka innych). Przeważającą ilość półproduktów otrzymywano w jednej fabryce, a tylko bardzo niewielką ich liczbę (około 20) o największym tonażu produkowano w 2 — 3 fabrykach.

Zasadniczy surowiec — aromatyczne węglowodory i niektóre połączenia heterocykliczne — otrzymywano z produktów suchej destylacji węgla (przeważnie przy jego koksovaniu), którą się zajmowano (blisko w $\frac{3}{4}$) bezpośrednio w kopalniach węgla. Mniejsze znaczenie posiadała smoła z gazowni. Koksoownie dawały prócz koksu 90% benzol, czysty benzen, toluen i ksyleny, solwentnaftę, roztwory fenolanów (z wody amoniakalnej i surowego benzolu) i smołę z węgla kamiennego. Smoły i roztwory fenolanów przerabiano w specjalnych fabrykach (przeważnie firmy Gesellschaft für Teerverwertung i Rütgerswerke). Smołę destylowano w periodycznych aparatach rektyfikacyjnych. Były również aparaty „ciągłe“, pracujące wg. zasady frakcjonowanej kondensacji (Duisburg-Meiderich) o produkcji 100 tys. ton rocznie i frakcjonowanego wyparowania (Raschig w Ludwigs-hafen, 4 instalacje, każda po 14,4 tys. ton rocznie). Łącznie przerabiano rocznie do 2.30 tys. ton smoły (1942 r.).

Nomenklatura produktów, dostarczanych przez te fabryki, jest bardzo urozmaicona. I. G. do wytwarzania półproduktów stosował 90% benzol, solwentnaftę, zasady pirydynowe, mieszaninę i oddzielne izomery krezoli, naftalen prasowany i krystaliczny, czysty tienek dwufenylenu, fluoren, acenaften i 40% antracen.

90%-wy benzol destylowano na czyste: benzen, toluen i mieszaninę ksylenów bezpośrednio w fabrykach barwników w aparatach o działaniu periodycznym z kolumnami talerzowymi. Mieszaninę ksylenów rozdzielano przez destylację na frakcję 138 — 139° (ksylol F), zawierającą 65—70% meta, — 20—22% para — i 5% orto-izomeru i frakcję 143—144°, zawierającą przeważnie o-ksylen. Czasami poszczególne izomery wyodrębniano zapomocą wymrażania (para przy — 55°), albo zapomocą sulfonowania i frakcjonowanej hydrolizy. Z solwentnafty potrzebny pseudokumul (1.2.4-trójmetrylobenzol) wyodrębniano w postaci jego 5-sulfokwasu. Surowy (40%-owy) antracen przerabiano na 93—95%-owy produkt zapomocą dwukrotnej krystalizacji z zasad pirydynowych. Z przesączu, po odpędzeniu rozpuszczalnika zapomocą dwukrotnej krystalizacji z chlorobenzolu, otrzymywano czysty (97—98%-owy) karbazol.

W ostatnich czasach karbazol używano zasadniczo nie do produkcji barwników, tyl-

Roczna zdolność produkcyjna ważniejszych półproduktów i zużycie ich przez przemysł barwnikarski.

Półprodukty	Zdolność produkcyjna	Zużycie przez przemysł barwników	Wytwarzające fabryki
Anilina	25	5,3	Ürdingen Höchst, Ludwigshafen.
Nitrobenzol	34	9	
Chlorobenzol	30	7	Leverkusen, Ludwigshafen Wolfen, Bitterfeld, Niederaue, Weisig (Heidn)
Fenol	46,7		Leverkusen, Ludwigshafen (Raschig)
	w tej liczbie 18,6 syntetycznego	0,8	Niederaue (Rütgerswerke).
Nitrochlorobenzol	—	2,7	Griesheim, Leverkusen, Wolfen.
Dwunitrochlorobenzol	—	6,4	
O — nitrotoluoł	—	1,4	Leverkusen.
P — nitrotoluoł *)	—	1,1	Griesheim
Bezwodnik ftalowy	12	1,0	Ludwigshafen, Schkopau.
Benzydina	—	0,8	Leverkusen, Griesheim.
Alfanitronaftalen	3,6	1,4	
Alfanaftyloamina	—	1,1	Leverkusen.
Betanaftol	8	3,3	Ludwigshafen, Höchst.
H — kwas	—	1,2	Leverkusen.
Antrachinon	—	1,7	Ludwigshafen, Leverkusen.

*) Zdolność produkcyjna mieszaniny nitrotoluenów w Leverkusen 36 tys. ton.

ko do „insektycydów“, wykorzystując czteronitrokarbazol, jako środek do walki ze szkodnikami winnic (Nirozan). W charakterze produktów wyjściowych w niewielkiej ilości stosowano także dwufenyl, tetralinę i dwufenylenosulfit. Produktów tych nie wydzielano z węgla kamiennego, tylko otrzymywano: dwufenyl — zapomocą pyrolizy benzolu, tetralinę zapomocą uwodorniania naftalenu, a dwufenylenosulfit — przez działanie siarki na dwufenyl w obecności chlorku glinu.

Do produkcji 60 tys. ton barwników (maksymalna przedwojenna produkcja) stosowano surowce organiczne: benzol, naftalen, antracen, toluol, karbazol, zasady pirydynowe, ksylol i inne.

Należy zaznaczyć, że ilość stosowanych surowców zabezpieczała wytwarzanie półproduktów, niezbędnych do wytworzenia barwników. Łączna produkcja poszczególnych ważniejszych półproduktów (aniliny, fenolu, bezwodnika ftalowego) wielokrotnie przewyższała zużycie ich do wyrobu barwników (patrz tablica).

TECHNOLOGICZNE METODY WYTWARZANIA PÓŁPRODUKTÓW

Sulfonowanie. Znaczną część (7200 ton na rok) fenolu syntetycznego otrzymywano z kwasu sulfobenzolowego. Sulfonowanie benzolu prowadzono zapomocą 2 moli monohydratu bez stosowania ciśnienia. Sulfokwas zobojętniano siarczynem (ze skierowaniem dwutlenku siarki do fabryk kwasu siarkowego), a kwas siarkowy zapomocą kredy (z wykorzystaniem kwasu węglowego do rozłożenia fenolanu). Przez odparowywanie przesączu (od gipsu) otrzymywano suchą sól sodową benzosulfokwasu. Sulfonowanie benzolu wg metody, zaproponowanej przez francuskich chemików, — „w parze“ nie znalazło zastosowania w niemieckim przemyśle. Według zdania niemieckich specjalistów, metoda ta obniża wydajność o 10% w porównaniu do opisanego wyżej sposobu.

Do sulfonowania naftalenu (prasowanego) w celu uzyskania beta-sulfokwasu stosowano kwas siarkowy przy 158—163°.

Hydroliza alfasulfokwasu była połączona z odpędzeniem około 6% wyjściowego naftalenu. Beta-sól wyodrębniano zapomocą neutralizacji siarczynem (w Höchst) i kwaśnego wysalania solą kuchenną (w Ludwigsha-

fen). Antrachinon sulfonowano na alfasulfokwas w obecności siarczanu rtęciowego, na betamonosulfokwas — 20% oleum w temp. do 145°. W szeregu wypadków podczas sulfonowania do masy sulfonowanej dodawano siarczanu sodu (produkcja β dwusulfokwasów antrachinonu, soli Szeffera, Soli — R).

Charakterystycznym jest dość długi okres sulfonowania, dochodzący do 48 godzin, (Sól R, 1—5 dwusulfonaftaleno-kwas) ze zmienną w czasie wysokością temperatury.

Przy sulfonowaniu, przy którym powstawała gęsta masa, prócz zwykłych aparatów do sulfonowania stosowano obracające się bębny do wypiekania o pojemn. 3 — 4 m³, zaopatrzone w ogrzewanie gazowe, podobne do bębnow do mieszania. W celu ulepszenia mieszania, do wnętrza bębnow rzucano „gwiazdy“, czyli odlane z żelaza lanego masywne bryły (wpisane jedna w drugą dwie trójkątne piramidy). Aminosulfokwasy (kw. sulfanilowy, kw. orto-toluidyno-para-sulfonowy) produkowane na wielką skalę, wypiekano w piecu kanałowym o działaniu ciągłym, do którego wchodziło 11 wagonetek z tacami, na które wlewano amino siarczan. Każda wagonetka przechodziła przez piec w ciągu 12—14 godzin. Piec ogrzewał się gorącymi gazami, przesuwającymi się na spotkanie wagonetek. Temperatura gazów przy wejściu do pieca równała się 230 — 280°. Wydajność sulfokwasów — 98% teoretycznej.

Z nowych produktów należy wymienić 6-sulfokwas tetraliny otrzymywany zapomocą sulfonowania tetraliny 98%-owym H₂SO₄ przy 105°, jak również dwuoksy-dwufenylosulfonu przez działanie 2 cząsteczek fenolu na 1 mol bezwodnika (w postaci 65%-owego oleum) w roztworze o-dwuchlorobenzolu z oddestylowaniem wody wraz z rozpuszczalnikiem.

Nitrowanie. Przy nitrowaniu benzolu, toluolu, ksylolu w celu otrzymania mononitropochodnych charakterystycznym jest stosowanie zbyt małych ilości kwasu azotowego, (do 5%) widocznie dlatego, żeby zmniejszyć zawartość dwunitropołączeń w mononitroprodukcje. Po oddzieleniu nitropołączeń od przerabianego kwasu, przemycano je wodą i neutralizowano, a nadmiar węgłowodoru oddestylowywano z parą wodną. Zwracano baczność na zapobieganie niebezpiecznemu dodawaniu mieszanki kwasów nitrujących w wypadku zatrzymania mieszania. W proce-

sie nitracji stosowano automatyczne urządzenie, łączące kran i aparaturę, wprawiającą w ruch mieszadło, które przerywało dopływ mieszaniny kwasów do nitratorów po zatrzymaniu mieszania.

Proces nitrowania prowadzono w większości wypadków periodycznie. Niektóre produkty (nitrobenzol, nitrotoluol), otrzymywano, stosując aparaturę ciągłą. W Urdingen do podawania odczynników do nitratora o ciągłym działaniu przy produkcji nitrobenzolu stosowano dwie pary mierników, napełnianych kolejno reagentami. Poziom płynu w miernikach regulowany był zapomocą rurki powietrznej, co zabezpieczało stałość dodawanej porcji odczynnika, a tym samym stałość stosunków mieszaniny nitrującej i benzolu. Krany mierników regulowane były przez specjalne urządzenie mechaniczne. W celu rozdzielania izomerów nitroproduktów (nitrotoluenów, nitrochlorobenzenów) stosowano zwykłą kombinację destylacji i wymrażania. To ostatnie zachodziło bez mieszania w aparatach o znacznej powierzchni chłodzącej, o typie wymienników cieplnych z rurkami (o średnicy 2—3") lub kotłami, całkowicie wypełnionych węzownicami. Po zakończeniu krystalizacji ciecz eutektyczną spuszczano, a pozostały w aparacie para-izomer, po przemyciu wyjściowym produktem (toluolem), albo spirytusem metylowym, spuszczano z aparatu.

Przy destylacji eutektyku nitrochlorobenzenów, prócz orto- i para-izomerów wydzielano frakcję, zawierającą około 70% metanitrochlorobenzenu. Frakcję tę przerabiano na czysty m-nitrochlorobenzen przez działanie roztworu ługu przy 140°; domieszka p-nitrochlorobenzolu przechodziła w p-nitrofenolan.

Zapomocą krystalizacji w podwyższonej temp. (59°) większą część o-i p-izomerów wydzielano z surowego dwunitrobenzolu w postaci potrójnego eutektyku. Z eutektyku (przez rozpuszczenie w podwójnej ilości gorącego kwasu siarkowego 66° Bé, albo monohydratu H_2SO_4 z następnym oziębieniem) wydzielano dwunitrobenzol, zużytkowywany do otrzymywania o-fenylenodwuaminy i niektórych innych połączeń. Do oczyszczenia m-dwunitrobenzolu stosowano także metodę O. M. Gcjosenko (św. aut. 40343), tj. stosując roztwór siarczanu sodu.

1.5 i 1.8-dwunitronaftaleny rozdzielano, traktując ich mieszaninę dwuchloroetanem

i filtrując przy 50°C. W osadzie otrzymywano 1,5-izomer; przez odparowywanie i oziębianie przesączu otrzymywano 1,8-dwunitronaftalen, który zużytkowywano przy produkcji naftalenodwuaminy, mającej zastosowanie w syntezie barwników azowych.

W wielu wypadkach nitrowanie (oksy i alkilooksy połączeń) prowadzono zapomocą kwasu azotowego (60% i niżej) przy podwyższonej temperaturze bez dodawania kwasu siarkowego. Czasami stosowano przy tym rozpuszczalnik organiczny np. o-dwuchlorobenzol przy nitrowaniu alizaryny, betaetoksynaftalenu.

Z nowych nitropołączeń, które znalazły znaczne zastosowanie, należy wymienić 1, 3, 6,8 - czteronitrokarbazol, który można uważać za czynny, aktywny początek „Nitrozanu” — środka do walki ze szkodnikami winorośli i sadów owocowych. Produkcja tego środka osiągnęła taki poziom (200 ton na miesiąc), że produkowany dawniej w nadmiarze karbazol stał się produktem deficytowym.

Chlorowanie. Z podanych wyżej liczb wpływa wniosek, że metoda chlorowania była szeroko rozpowszechniona w Niemczech, ponieważ zdolność produkcyjna sześciu urządzeń do produkcji chlorobenzolu, jednego z ważniejszych chloroproduktów szeregu aromatycznego, osiągnęła 30 tys. ton. Wszystkie te urządzenia są różne — 4 pracowały wg. metody ciągłej, 2 (Leverkusen, Ludwigshafen), wg. periodycznej. Jako katalizator stosowano żelazo metaliczne, lub chlorek żelazowy (Leverkusen, Wolfen). Zastosowanie chlorku żelazowego pozwalało na wykorzystanie w Leverkusen w charakterze chloratorów zwykłych, dużych (15 m³) kotłów z mieszadłami. Stopień chlorowania przy produkcji chlorobenzolu jest różny. W przedsiębiorstwach, nie wchodzących w skład I. G. (w Niderau, Weissig), wskutek trudności ze zbytem polichloroków benzolu, stopień chlorowania był bardzo niski i chlorowany roztwór zawierał około 80% benzolu. W fabrykach I. G. polichloroki benzolu znajdowały znaczne zastosowanie i chlorowanie na monochlorobenzol prowadzono do ciężaru właściwego 1,06-1,08 (płyn chlorowany zawierał 20—30% benzolu). Dla zmniejszenia powstawania o-dwuchlorobenzolu dodawano go (w postaci eutektyku z p-dwuchlorobenzolem) do benzolu. W ten sposób, zależnie od warunków, moż-

na całkowicie zahamować lub zmniejszyć powstawanie polichlorków.

Duże znaczenie przypisywano oczyszczaniu benzolu, ponieważ obecność zanieczyszczeń w benzolu (tiofen) doprowadzała przy rektyfikacji produktu do wydzielania chlorowodoru. Przed chlorowaniem benzol starannie odwadniano, traktując bezwodnym chlorkiem wapnia lub wodorotlenkiem sodu.

Głębokie chlorowanie benzolu, prowadzone metodą ciągłą, było stosowane w Wolfen, Bitterfeld.

Największą produkcyjność aparatu, użytego do reakcji, osiągnięto w Weissig, gdzie chlorowanie prowadzono w aparacie wypełnionym żelaznymi pierścieniami Raschiga bez oziębiania, z ciągłym podawaniem z dołu benzolu i chloru przy 70—79°. Ciepło reakcji niweluje się, pochłaniane skutkiem parowania znacznej części benzolu. Analogiczną zasadę opisano w sowieckim świad. autor. B. E. Berkmana Nr 63784. Przy niskim stopniu chlorowania (Niderau, Weissig) rektyfikację prowadzono bez neutralizowania chlorowanego benzolu. W Weissig chlorobenzol odpędzano od polichlorków w postaci azeotropu z parą wodną. W fabrykach I. G. mieszaniny o znacznym stopniu chlorowania neutralizowano przed destylacją zapomocą sody, lub wodorotlenku sodu. Destylację stosowano periodyczną w dużych (na 40 m³) aparatach z kolumnami talerzowymi (na 40 i więcej talerzy) i z dodatkiem alkali.

Dwuchlorobenzol wymrażano w aparatach, opisanych w związku z rozdzielaniem nitroproduktów.

Chlorobenzol stosowano do produkcji fenolu (około 50% całej produkcji), nitropochodnych i szeregu innych syntez. P-dwuchlorobenzol zużytkowywano na szeroką skalę jako środek przeciwko insektom, o-dwuchlorobenzol (przeważnie w postaci eutektyku z paraizomerem jako rozpuszczalnik). Obydwa miały również pewne zastosowanie w syntezie. Produkowano sposobem technicznym i trójchlorobenzole, mające zastosowanie również w charakterze wysokowrzących rozpuszczalników, a poszczególne izomery (1,2,4 i 1,2,3) do syntez. Produkowano i stosowano do syntez również i 1,2,4,5-czterochlorobenzol.

Sześciochlorobenzol otrzymywano na aparaturze doświadczalnej, zapomocą przepuszczania pary benzolu i chloru, rozcieńczonych

azotem, przy 580—600° przez rurkę kwarcową.

Zwracano znaczną uwagę na m-dwuchlorobenzol. Udowodniono możliwość otrzymania go zapomocą izomeryzacji p-dwuchlorobenzolu przez działanie AlCl₃ i HCl pod ciśnieniem (1,2,4-trójchlorobenzol przy tejże przeróbce daje 1,3,5-izomer). W Griesheimie nitrodwuchlorobenzol produkowano zapomocą chlorowania (przy 200°C) m-dwunitrobenzolu.

Wytwarzano w znacznych ilościach chloropochodne toluolu. Mono-chloro pochodne toluolu z Cl otrzymywano zapomocą chlorowania toluolu w obecności trójchlorku antymonu. Zastosowanie żelaza daje niższą (do 15%) wydajność mieszaniny o- i p-chlorotoluenów z mniejszą zawartością cennego p-izomeru (37% zamiast 50% z antymonem). Do rozdzielania o- i p-izomerów stosowano dokładną destylację cząsteczkową i wymrażanie. Dalsze chlorowanie p-chlorotoluolu daje mieszaninę 2,4 i 3,4-dwuchlorotoluenów z przeważającą ilością cennego 2,4 izomeru. Izomery rozdzielano zapomocą destylacji próżniowej.

Fenol chlorowano przez dodawanie SO₂Cl₂ (chlorek sulfurylu) przy 40° i następnym przetrzymywaniem w temp. 85°; o- i p-chlorofenole rozdzielano przez destylację pod próżnią (6 mm). Toluol i jego chloropochodne (wszystkie trzy izomery monochlorotoluolu, 2,4-dwuchlorotoluol) przechodziły w znacznym stopniu w chloropochodne w bocznym łańcuchu. Chlorowanie prowadzono w ołowianej lub niklowej aparaturze przy temp. wrzenia. W celu otrzymania chlorku benzylu, chlorowanie prowadzono bez żadnych innych dodatków, przy większym stopniu chlorowania dodawano trójchlorek fosforu (do 1,5%). W poszczególnych wypadkach (chlorowanie m-chlorotoluolu) stosowano naświetlanie masy reagującej elektrolampą. Troskliwie zapobiegano dostaniu się do masy reagującej śladów żelaza. Produkt przed chlorowaniem poddawano uprzednio destylacji w aparaturze wyłożonej ołowiem. Chlor, dostarczany do chlorowania, przepuszczano przez filtr w celu zwolnienia od cząstek rdzy.

Przy otrzymywaniu chlorku benzylu dobre rezultaty dawała aparatura o działaniu ciągłym. Chlor i gorący (96°) toluol doprowadzano od spodu do szklanej kolumnienki, wypełnionej pierścieniami Raschiga. Tempera-

tura w kolumnie sięgała 130—145°C. Z roztworu chlorowanego, otrzymywanego w ciągu miesiąca z kolumny o pojemności 1256 ml., wydzielono 1300 kg czystego chlorku benzolu. Pracowano na kolumnie metalowej o pojemności około 60 l.

Redukcja nitrowiązków. Zasadniczą metodą otrzymywania aromatycznych amin z nitrowiązków pozostawała klasyczna metoda redukcji, zapomocą żelaznych opiłków w obecności elektrolitów. Otrzymywane przez fabrykę opiłki żelazne, zawierały znaczną ilość domieszek. Poddawane przeto były powtórному oczyszczaniu zapomocą separatora elektromagnetycznego i zmieleniu, z następnym oddzieleniem frakcji o wymaganym stopniu rozdrobnienia.

Czasem zamiast zmielenia stosowano tylko oddzielenie pyłu (produkcja aniliny w Hoechst). W celu otrzymania aniliny w Ürdingen przygotowanie wiórków (opiłków) przeniesiono do osobnego budynku, równego co do objętości blisko 50% budynku, w którym umieszczono reduktory i aparaty destylacyjne. Potrzebne do redukcji elektrolity otrzymywano bezpośrednio w reduktorze przy dodaniu do żelaznych opiłków kwasów: solnego, octowego, mrówkowego, siarkowego. Do reduktora dodawano czasem gotowy roztwór chlorku żelazowego, lub chlorku żelazowego i chlorku glinu (co w następstwie pozwalało otrzymać z osadu tlenków pigmenty o różnych odcieniach). Stosowano reduktory o pojemności do 20 m³, z indywidualnym napędem (siła motoru do 45 kw). Anilinę otrzymywano w dwóch fabrykach. (Ürdingen i Hoechst), przez redukcję zapomocą wiórków żelaznych i w fabryce Ludwigshafen (od 1926 r. zdolność produkcyjna do 4000 ton rocznie) — przez redukcję wodorem przy 170—250°. Katalizator przygotowywano mieszaniną w betoniarni dużych kawałów pumeksu z zawiesiną węglanu miedzi w roztworze krzemianu sodu. Surowy katalizator ładowano do aparatów kontaktowych, wypełnionych masą, w postaci dwóch dużych naczyń po 50 m³ każde. W celu odprowadzenia znacznej ilości ciepła reakcji stosowano duży nadmiar wodoru (50 cząstek na cząsteczkę nitrobenzolu), wracającego do procesu po oddzieleniu produktów reakcji. Katalizator pracował bez przeładunku blisko rok, poddany tylko przez ten czas kilku regeneracjom. Na 1 tonę aniliny zużywano około 1 kg węglanu

miedzi. Ubocznie powstawało 0,3—0,4% o-aminofenolu, wydzielanego z resztek w kotle. Metoda ta nie została rozpowszechniona, jednakże redukcja nitrobenzolu zapomocą użycia wiórków żelaznych (w obecności chlorku żelazowego i jego mieszaniny z chlorkiem glinu) dawała w postaci ubocznego produktu pigmenty (tlenki żelaza) żółtego, brązowego, czerwonego i czarnego koloru o wartości równej w przybliżeniu wartości aniliny (otrzymuje się ich blisko dwa razy więcej, niż aniliny).

Alfa-naftyłaminę otrzymywano, stosując redukcję nitronaftalenu zapomocą wiórków żelaznych w reduktorach o pojemności 16 m³ z dodatkiem roztworu chlorku żelazowego. Naftyloaminę ekstrahowano z masy poredukcyjnej benzolem przy 50—60°. Liczba ekstrakcji zmieniała się od 4 do 10, w zależności od gatunku wiórków. Oczyszczenie naftyloaminy odbywało się zapomocą destylacji w próżni po odpędzeniu benzolu.

Benzydynę produkowano w dwóch fabrykach. W Griesheim nitrobenzol redukowano do hydrazobenzolu, stosując pył cynkowy w roztworze solwent-nafty w obecności niewielkiej ilości stężonego roztworu ługu sodowego przy 120—125°. Reakcja dobiegała końca po 2—3 godz. Roztwór hydrazobenzolu w solwent - nafcie zlewano z osadu tlenku cynku, osad przemywano solwent - naftą i rozpuszczalnik odpędzano z parą wodną. Pastę tlenku cynku przerabiano na biel cynkową zapomocą suszenia w suszarce obrotowej. Roztwór hydrazobenzenu w benzolu przegrupowywano na benzydynę, działając przy 20—25° kwasem siarkowym (20—22° Bé), a następnie zobojętniano sodą. Roztwór benzydyny w solwent-nafcie oddzielano przy 90° od wodnego roztworu siarczanu; przy oziębianiu roztworu, benzydynę wykrystalizowywano, następnie odfiltrowywano. Pozostałą w solwent-nafcie benzydynę wyciągano kwasem solnym i strącano siarczanem sodu; siarczan benzydyny dodawano do przegrupowywania przy następnej operacji. Benzydynę oczyszczano zapomocą suszenia w próżni przy 170°, a następnie destylowano przy 220° pod ciśnieniem 15 mm. Analogicznie produkowano w Griesheim toludyne i dwuanizydynę.

W Leverkusen nitrobenzen redukowano z początku do azobenzolu, zadając w niklowym aparacie przy 70° amalgamatem sodu

(0,2%-owy), otrzymanego zapomocą elektrolizy, i wodą. Po zakończeniu redukcji warstwę azobenzolu (80% azobenzolu, 9—11% azoksybenzolu, 7—8% hydrazobenzolu i 2—3% aniliny) oddzielano od skoncentrowanego roztworu ługu sodowego (zużywanego do produkcji barwników siarkowych i fluorku sodu) i przeprowadzano w hydrazobenzol, dodając pyłu cynkowego i roztworu ługu sodowego. Uwolniony od tlenu cynku (zapomocą zneutralizowania kwasem) hydrazobenzol przegrupowywano działaniem 10%-owym kwasem solnym przy 8—12°, z następującym potem wysalaniem i filtrowaniem chlorowodoru benzydyny. Szereg pochodnych benzydyny (3,3-dwukarbonowy kwas, 2,2-dwusulfokwas itp.) otrzymywano z odpowiednio wymienionych pochodnych nitrobenzolu zapomocą redukcji pyłem cynkowym i sodą kaustyczną i następującym przegrupowaniem w kwasie siarkowym lub solnym. Pył cynkowy zawierał zwykle około 2% ołowiu i 1,5% kadmu. Przeprowadzono z dodatnim wynikiem w półfabrycznej skali doświadczenia regeneracji pyłu cynkowego z tlenu cynku zapomocą elektrolizy roztworów cynku sodu (Na_2ZnO_2). Zużycie prądu wynosiło około 3000 kw-godz. na 1 t. cynku. Otrzymany na tej drodze pył cynkowy, badany przy redukcji winyloacetyleny na butadien, wykazał podwyższoną aktywność.

W szeregu wypadków nitrogrupę zamieniało na aminogrupę nie zapomocą redukcji, a działaniem wodnego roztworu amoniaku. Tak np. otrzymano 1-aminoantrachinon-2-karbonowy kwas (przy 125—130° pod ciśnieniem) i 5 nitro-amino-2 chlorobenzoesowy kwas (bez zastosowania ciśnienia).

Stapianie z ługiem i inne reakcje sulfokwasów

Obok znacznego rozwoju metody otrzymywania oksypoląceń z odpowiednich chloropochodnych, dość duży asortyment połączeń tej grupy otrzymano zapomocą alkalicznego ługowania sulfokwasów; jako zasadniczy odczynnik stosowano wodorotlenek sodu. Jednocześnie należy zaznaczyć dość częste stosowanie wodorotlenku potasu (lub jego mieszanin z wodorotlenkiem sodu), w szczególności do małotonażowych produktów np. aminofenoli, tetralolu-2, aminonaftoli itp. Fenol otrzymywano w Leverkusen przez

stapianie z ługiem suchego 96—98% benzolo-sulfonatu sodu z 2,45 cząsteczkami wodorotlenku sodu przy 315—325°. Oddzielony od siarczyny stopiony roztwór zadawano kwaśnym węglanem sodu, osad sody odfiltrowywano, roztwór fenolanu (i fenolu) zadawano nadmiarem kwasu węglowego, kwaśny węglan odfiltrowywano (i zwracano do obiegu), warstwę fenolu oddzielano od wodnej warstwy i po podkwaszeniu mocnym kwasem siarkowym, oraz po oddzieleniu warstwy siarczanu, czysty fenol oczyszczano zapomocą destylacji. Wydajność fenolu wynosiła 88—89% w stosunku do teoretycznej, w przeliczeniu na benzol. Ubocznie na 1 t. fenolu otrzymywano 0,4 t. sody.

Betanaftol otrzymywano zapomocą stapiania soli sodowej betanaftalenosulfonowego kwasu z 2,2 cząsteczkami wodorotlenku sodu przy 320°, z następującym potem wydzielaniem betanaftolu zapomocą dwutlenku siarki (w Hoechst) lub z 2,5 cząsteczkami wodorotlenku sodu (w Ludwigshafen) i z dalszym zmieszaniem z roztworem siarczanu sodu, oddzieleniem siarczyny i wydzielaniem betanaftolu zapomocą kwasu siarkowego. Po oddzieleniu przy 94° betanaftolu z wodnego roztworu, wydzielano przez wymrażanie siarczanu sodu. Po oddzieleniu siarczanu sodu roztwór macierzysty mieszało z następną stapianą frakcją. W ten sposób zwiększony w tym wypadku rozchód alkaliu kompensowano ubocznie otrzymanym siarczynem i siarczanem sodu. Wydajność β -naftolu w przeliczeniu na β -sól wynosiła 88%, a w przeliczeniu na naftalen (prasowany, p. krzepn. 79,0°)—73% w Ludwigshafen i 78% w Hoechst (w stos. do teoret.).

Do otrzymania szeregu oksysulfokwasów wykorzystywano często działanie roztworów alkaliu pod ciśnieniem. Tak 1,5 naftalenosulfokwas otrzymywano z dwusulfokwasu działaniem w ciągu 24 godzin 20%-owego roztworu ługu sodowego przy 230° i 22 atm., 1,8-dwusulfokwas (kwas chromotropowy) otrzymywano z 1-naftyłamino-3,6,8-trójsulfokwasu przez działanie roztworu wodorotlenku sodu przy 230° i 27—29 atm. (jednocześnie aminogrupa przechodziła w hydroksyl): 2-oksykarbazolo-3,6,8-trójsulfokwas otrzymywano przez działanie na czterosulfokwas 25%-owym roztworem wodorotlenku sodu przy 245° i 30—32 atm. W szeregu antrachinonowym zamieniano sul-

fogrupę na oksygrupę (bez dodatkowego wprowadzenia oksygrupy) zapomocą stapiania z wapnem wg. M. A. Iljińskiego; 1,5-dwuoksyantrachinon otrzymywano zapomocą działania na dwusulfokwas mieszanią wapna i chlorku magnezu w wodnej zawieszynie przy 230°; 2,6-dwuoksyantrachinon otrzymywano przez działanie wodnej zawieszyny wapna przy 180—185°, przy 9 atm.

Przy zamianie w wiązaniu antrachinonowym sulfogrupy na amino — i metyloamino grupę w charakterze utleniacza stosowano tylko nitrobenzolosiarczan sodu; przy wytwarzaniu 1-metyloaminoantrachinonu dodawano również siarczany miedzi.

Zamiana haloidu na inne substancje zastępcze. Paranitroanilinę produkowano w 2 fabrykach (w Wolfen i Hoechst) przez działanie stężonego (27%) wodnego roztworu amoniaku na p-chloronitrobenzol (produkcji paranitroaniliny przez nitrowanie acetanilidów w Niemczech nie było). Analogicznie otrzymywano o-nitroanilinę i chloronitroanilinę (z nitropochodnych o- i p-dwuchlorobenzolu).

W 1938—39 r. w podanych wyżej fabrykach wprowadzono do użytku urządzenia ciągłe dla tych procesów pod ciśnieniem 100—200 atm. w kotłach zeberkowych. Aparatura o pojemności (podgrzewacz i reaktor) 70 l. dawała miesięcznie do 13 t. paranitroaniliny.

Z dwunitrochlorobenzolu przez działanie wodnego roztworu metyloaminy przy 100° w Griesheim otrzymywano dwunitrometyloanilinę (wyjściowy surowiec do produkcji tetrylu). Produkcji aniliny z chlorobenzolu w Niemczech nie było, ale prace doświadczalne w tej dziedzinie (przy okazji należy powiedzieć, że nie miały dobrego przygotowania) były prowadzone. Fenol natomiast z chlorobenzolu produkowano w szeregu fabryk. Najpierw była zorganizowana produkcja fenolu w fabryce Raschiga w Ludwigshafen na dużej doświadczalnej aparaturze o wydajności 5 ton fenolu na dobę. Chlorobenzol zamieniał się w fenol przy przepuszczaniu par chlorobenzolu i wody nad fosforanami metali. Aparatura została zrujnowana podczas bombardowania w 1941 r. Inne firmy niemieckie użyły za podstawę produkcji fenolu sposobu amerykańskiej firmy Dow Chemical Company, który polegał na traktowaniu chlorobenzolu roztworem wodorotlenku sodu pod ciśnieniem do 300 atm. przy

380—390°. W Leverkusen pracowały 2 agregaty (każdy na 200 t. fenolu miesięcznie), w których hydroliza chlorobenzolu (z dodatkiem dwufenylo-eteru) zachodziła w rurkach stalowych wykładanych niklem. Fenol wydzielano z roztworu fenolanu (z którego zapomocą ekstrakcji dwu-p-propylowym eterem wydobywano dwufenylo-eter) zapomocą ciągłego podkwaszania kwasem solnym. Po oddzieleniu fenolu roztwór wysalający uwalniano od niego zapomocą ekstrakcji dwu-p-propylowym eterem. Firma Rütgerswerke w fabryce w Niderau prowadziła hydrolizę w przybliżeniu w tych samych warunkach, lecz w autoklawach, wykładanych niklem. W poszczególnych przypadkach (otrzymywanie 2-oksyantraceno-3-karbonowego kwasu) dla zmiany chloru na hydroksyl w charakterze odczynnika używano wodnego roztworu piperydyny w obecności miedzi w 155°. 3-oksydwufenylenooksyd (zamieniany w następstwie w aryldy kwasu karbonowego, stosowane do barwienia lodowego) otrzymywano przy działaniu na 3-bromodwufenylenooksyd roztworem wodorotlenku sodu przy 245° w obecności miedzi.

W dużej skali w Leverkusen produkowano p-nitro-fenetol. Alkoholowy roztwór p-nitrochlorobenzolu gotowano w reaktorze o pojemności 20 m³. Skroplony w chłodnicy alkohol przechodził do rezerwuaru z wodorotlenkiem sodu, skąd w postaci alkoholowego roztworu wodorotlenku sodu wracał do reaktora. Po zakończeniu reakcji, dla zamiany na nitrofenetol 10% nitrofenolanu, powstającego ubocznie, masę poreakcyjną zadawano chlorkiem etylu pod ciśnieniem.

Chlor zamieniano na metoksyl przez działanie na chloronitro-połączenia metyloalkoholowym roztworem wodorotlenku sodu pod ciśnieniem. Z 3-nitro-4-chlorotoluolu, otrzymywano w ten sposób eter metylowy nitro-p-krezolu, redukujący się dalej do krezydyny. Z chlorku benzylidenu, jego chloropochodnych i szeregu innych omega-dwuchloro-pochodnych homologów aromatycznych węglowodorów, otrzymywano aldehydy przez działanie blisko 75%-wego kwasu siarkowego przy 60—80°, następne rozcieńczanie wodą, oddzielanie warstwy oleistej i wydobywanie kwasu karbonowego z aldehydu przez zadanie sodą.

Określone miejsce w wytwarzaniu półproduktów znalazła zamiana chloru na fluor

w omega-trójhloropochodnych toluolu. Produkcyjnie otrzymano meta- i parachloro-omega-trójfłurotoluole, omega-sześciofluorom-ksylol, mające zastosowanie do syntezy amin (nitrowanie i redukcja, czasami zastąpienie chloru w jądrze) dających z naftalami A S jaskrawe i wyjątkowo trwałe zabarwienia. Chlor zastępowano fluorem zapomocą nagrzewania pochodnych benzotrójhloru z bezwodnym fluorowodorem (HF) do 100 — 110° przy 25 atm. ze spuszczeniem powstającego podczas reakcji chlorowodoru przez znajdującą się pod ciśnieniem chłodnicę zwrotną.

Przemiana aminopółłączeń w oksypółłączenia i odwrotnie

Wysokie wydajności w produkcji aniliny, brak jakiegokolwiek odpadków (wykorzystanie szlamu do pigmentów), przy nieustannym powiększaniu zapotrzebowania na fenol pobudziły fabrykę w Hoechst do rozpracowania produkcyjnej metody otrzymywania fenolu z aniliny przez działanie 20 procentowego kwasu fosforowego pod ciśnieniem przy 350—400°, w aparaturze wykładanej srebrem. Dla usunięcia ubocznego powstawania dwufenyloaminy zaproponowano dodawanie jej do masy reagującej. Po hydrolizie, fenolodwufenyloaminową warstwę rozdzielano przez destylację, po czym z wodnej warstwy regenerowano kwas fosforowy (po dodaniu równoważnej ilości kwasu azotowego w stosunku do amoniaku) przez osadzanie w postaci trójanilinofosforanu. Filtrat po trójanilinofosforanie uwalniano od resztek kwasu fosforowego zapomocą wapna i odparowywania roztworu azotanu amonu. Trójanilinofosforan zamieniano przez ogrzewanie w monoanilinofosforan, który wracał znów do reakcji. W skali produkcyjnej sposobu tego nie zrealizowano. Analogicznie zaproponowano otrzymywanie rezorcyny z m-fenyleneodwuminy.

Alfanaftol i szereg jego sulfokwasów otrzymywano z odpowiednich amin przez ogrzewanie z rozcieńczonym kwasem siarkowym pod ciśnieniem, rzędu 10 atm.

Meta-toluidynę i 3,5-dwumetyloanilinę produkowano odpowiednio z m-krezolu i symetrycznego ksyleneolu przez zadanie amoniakiem, w fazie gazowej w obecności katalizatorów.

W związku z rakotwórczością betanaftyloaminy nie korzystano z zastosowania jej jako produktu wyjściowego do syntezy gamma — (2,8-aminonaftolo-6 sulfo-) i J kwasów (2,5-amino-naftolo-7 sulfo-). Kwas gamma produkowano z 2-naftolo-6,8-dwusulfokwasu (g-kwasu) przez ogrzewanie z roztworem amoniaku i siarczynem amonu do 185° (ciśnienie 22—25 atm.) przy dodawaniu do autoklawu do końca procesu aminowania mocnego roztworu wodorotlenku sodu, w celu usunięcia reakcji zwrotnej i z następnym dodawaniem roztworu 2-naftyloamino-6,8-dwusulfokwasu do 70% wodorotlenku sodu.

J-kwas produkowano zapomocą sulfonowania kwasu Tobiasa (2-naftyloamino-1 sulfokwasu) do 2-aminonaftaleno-1,5,7, trójsulfokwasu z dalszym zwykłym działaniem (hydroliza sulfogrupy do stanu 1, ługowanie z alkaliemi 2-naftyloamino-5,7-dwusulfokwasu).

Dwuazowanie, jako proces odnoszący się przeważnie do produkcji azobarwników, tutaj opuszczamy.

Zaznaczamy, znaczne rozpowszechnienie w produkcji reakcji Sandmeyera do wprowadzenia haloidu i grupy cyanowej, a także zamianę diazogrupy na wodór (np. w syntezie 2-naftolo-4-sulfokwasu) i redukcję związków diazoniowych do odpowiednich arylohydrzyn.

Fluorobenzen otrzymywano w Hoechst przez wprowadzenie azotynu do roztworu aniliny w bezwodnym fluorowodrze i wykorzystanie do syntezy insektycydu giksa (dwufluorodwufenylootrójhlorometan).

Opracowano sposób zamiany grupy diazono na grupę cyjanową przez działanie zw. diazownego na izonitroaceton z następującą zmianą oksymów aroilacetylu-R-C (=NOH)-COCH₃ przez działanie kwaśnych odczynników (np. chlorku tionylu, zawierającego stężony kwas siarkowy) na nitryl RCN i kwas octowy. Sposób ten zastosowano w produkcji 4-chloro-5-nitro-2-cyjanolu z 4-chloro-5-nitro-2-aminoluolu. Wydajność wyniosła ponad 80% w stosunku do teoretycznej.

Araminowanie. Dwufenyloaminę otrzymywano w 2 fabrykach zapomocą jednakowej metody — przez dłuższe ogrzewanie aniliny z dodatkiem 0,3% trójhloru fosforu w autoklawach o pojemności 5 m³, przy podnoszącej się w ciągu 48 godzin temperaturze (od 300 do 325°) i ciśnieniu (10 — 11 atm.) (ze

spuszczaniem powstającego amoniaku). 45% aniliny zamienia się przytym w dwufenyloaminę, wydajność w stosunku do zużytej aniliny wynosi do 92% teor.

Fenyloalfanaftyloaminę produkowano przy dłuższym ogrzewaniu alfanaftyłminy z aniliną w obecności 1% p-toluolosulfokwasu. Do analogicznych reakcji stosowano w charakterze katalizatora kwas sulfanilowy. Fenylobeta - naftyloaminę otrzymywano przez nagrzewanie betanaftolu z aniliną z dodatkiem kwasu siarkowego.

Jod (0.1—0.2% ogólnego załadowania) uważano za dobry katalizator do reakcji powstawania wtórnych amin z amin i fenolu.

Alkilowanie. W celu otrzymania metylo- wych i etylowych pochodnych amin prowadzono reakcję na aparaturach o działaniu ciągłym, wg. dwóch różnych metod; monoetylo- i dwuetylo-anilinę produkowano, przepuszczając alkoholowy roztwór aniliny z dodatkiem 0,30% w stos. do aniliny trójechlorku fosforu przez układ z trzech, jeden za drugim włączonych autoklawów przy temp. podnoszącej się do 200 — 300° i ciśnieniu 90–95 atmosfer.

Skład otrzymanej mieszaniny amin: 20% aniliny, 65% monoetyloaniliny, 15% dwuetyloaniliny.

Zasadniczym, podstawowym produktem była monoetyloanilina, zużytkowywana prze- ważnie do produkcji dwufenylo-dwuetylomocznika — Centralitu, stabilizatora dla prochu bezdymnego. W czasie wojny produkcja monoetyloaniliny przewyższała 700 t. miesięcznie. Mieszaninę rozdzielano przez destylację w próżni, przy czym otrzymywano 90–96% -tową wtórną aminę. Dwuetyloanilina w większej części wracała do procesu. Analogicznie w znacznie mniejszych ilościach, produkowano monometyloanilinę, wypuszczaną po destylacji w postaci 85% produktu. W dużych ilościach produkowano dwumetyloanilinę (w Ludwigshafen) przez przepuszczanie pary aniliny wraz z dwumetylowym eterem (odpadek produkcji metanolu) ponad aktywnym tlenkiem glinu w 230–295°. Stosowany w nadmiarze eter dwumetylowy nasy- cany był parą aniliny w wyparce. Mieszani- na par dostawała się do kontaktowego apa- ratu o pojemności 2 m³, przechodząc z po- czątku dla obniżenia ciepła reakcji przez ru- ry Filda, a następnie przez katalizator. Mie- szanina amin, wychodząca z katalizatora,

zawierała 94–96% dwumetyloaniliny. Po oddzieleniu od wody i metanolu mieszanina amin z dwumetylowym eterem dostawała się do drugiego kontaktowego aparatu o pojem- ności 1 m³, z którego wychodziła już 99,5 — 99,6%-owa dwumetyloanilina. Wydajność w stosunku do teoretycznej wynosiła 97,6%.

Kontakt pracował 5 — 6 lat bez zmian. Wysoką długotrwałość pracy kontaktowego aparatu osiągnięto przez zastosowanie wypar- nika z krążeniem aniliny. Przy wyparniku z całkowitym wyparowaniem aniliny aparat pracował tylko przez 6 — 8 tygodni. Wydaj- ność aparatury wynosiła do 200 t. dwumety- loaniliny miesięcznie. Na tej samej aparatu- rze w analogicznych warunkach z o-toluidy- ny i eteru etylowego otrzymywano mono-ety- lo-o-toluidynę.

Do wyrobu półproduktów wykorzystano znaczny asortyment amin, zawierających róż- ne wprowadzone grupy alkilowe. Najszerzej stosowano aminy, zawierające oksyetylową reszkę CH₂CH₂OH.

Oksyetylowanie amin zachodziło albo przez działanie roztworu etylenochlorhydriny na nadmiar aminy przy 95 — 100° albo (częściej) przez stopniowe dodawanie tlenu etylenu do aminy przy 120 — 140° pod niewielkim ciś- nieniem. Wykorzystano dwu(oksyetylo) po- chodne, jak również i alkilooksyetyloaminy. Przez działanie na aminy nitrylu i eterów kwasu akrylowego, otrzymywano odpowied- nie. N-arylowe pochodne betaaminopropiono- wego kwasu, przez działanie chloroetanosul- fokwasu — N-arylopo pochodne tauryny. Te ostatnie otrzymywano również przez działa- nie siarczyny na kwaśne etery siarkowe po- chodnych oksyetylowych.

Metol otrzymywano z p-aminofenolu przez działanie kwasu chlorooctowego z następują- cym potem odszczepieniem kwasu węglowego przez ogrzewanie p-oksyfenyloglicyny z mie- szaniną chlorobenzolu i cykloheksanonu do 134 — 138°.

Już w czasie wojny w przemyśle niemiec- kim odrzucono dawniej stosowaną, zwykłą metodę otrzymywania fenyloglicyny przez wzajemne oddziaływanie aniliny i kwasu chlorooctowego. Całą jego produkcję (jak również i indygo z niego) skupiono w Lud- wigshafen, gdzie na anilinę działano formal- dehydem, cjankiem sodu i kwasem węgło- wym w 50° i przy 3 atm. ciśn. Powstały nitryl fenyloglicyny zmywano ługiem przy 100 —

110°, następnie nadmiar aniliny ekstrahowano benzolem i roztwór soli fenyloglicyny odparowywano.

Acylowanie. Charakterystyczną jest wielka różnorodność reszt kwasowych, wprowadzanych do półproduktów, a tym samym do otrzymywanych z tych półproduktów barwników.

Wielki jest asortyment aryliidów kwasu acetoctowego, otrzymywanych przez wzajemne oddziaływanie eteru acetoctowego i amin w ksylolu z dodatkiem niewielkiej ilości trójetanolaminy i odpędzeniem powstającego podczas reakcji alkoholu w kolumnie rektyfikacyjnej. Opracowano i przygotowano do wprowadzenia sposób otrzymania aryliidów przez działanie dwuketonu (otrzymywanego z kwasu octowego zapomocą pirolizy przy 700° w obecności trójetylfosforanu z następującą potem polimeryzacją ketonu i przepuszczaniem go przez kolumnę, zraszaną dwuketonem) na aminy w obecności wody.

Prócz aryliidów kwasu acetoctowego w poszczególnych wypadkach stosowano aryliidy kwasu benzoctowego i jego pochodnych. Z innych acylów należy podkreślić użytkowywanie pozostałości kwasu chlorooctowego, kwasu 2,4- i 2,5-dwuchlorobenzoowego, o-trójfłuro-m-toluilokwasu. W charakterze acylów do produkcji połączeń typu azotoli stosowano (oprócz zwykle stosowanego kwasu betaoksynaftoesowego) 2—oksy 3—karbonowe kwasy karbazolu, 5,6,7,8 — czterohydronaftalenu, antracenu, a także 3-oksy—2 karbonowe kwasy dwufenylenooksydu i dwufenylenosiarczyny i kwas oksykarbonowy 1,2 benzokarbazolu.

Acylowanie zapomocą tych oksykarbonowych kwasów prowadzono przez nagrzewanie kwasu z aminą i trójechlorkiem fosforu w rozpuszczalniku organicznym, zwykle toluolu lub chlorobenzolu.

Utlenniania toluolu, m—ksylolu, chloropochodnych toluolu (w jądrze) do odpowiednich kwasów karbonowych dokonywano w aparaturze o działaniu ciągłym, pracującej przy 200 atm. ciśn. i temp. 305—315°. W charakterze utleniacza stosowano wodny roztwór dwuchromianu sodu. W tym celu, żeby ostateczny roztwór nie zawierał znacznego nadmiaru wolnych alkali, do masy dodawano kwasu siarkowego, lub otrzymywanego przez utlenianie np. kwasu benzoowego. Otrzymywany w wyniku reakcji wodny roztwór soli kwasu odfiltrowywano od wodorotlenku chromu

(zużywanego do produkcji zielonego pigmentu chromowego) i zakwaszając, wydzielano kwas. Aparatura, o ogólnej pojemności 300 l., dawała 4 t kwasu benzoowego na dobę.

W czasie wojny, w związku z zakazem korzystania z połączeń chromu do produkcji pigmentów, stosowano metodę utleniania toluolu zapomocą powietrza w stanie płynnym przy 135° i 2 atm. z dodatkiem naftoesanu lub benzoesanu kobaltu. Chlorotoluole utleniano do kwasów chlorobenzoowych zapomocą powietrza przy 140° i ciśn. atmosferycznym. KsylOLE tym sposobem można łatwo utlenić do kwasów toluilowych.

Bezwodnik ftalowy otrzymywano, stosując utlenianie prasowanego naftalenu (temp. krzepn. 78,0°) zapomocą powietrza nad tlenkiem wanadu, nałożonym na żel kwasu krzemowego. Roztopiony naftalen oczyszczano, działając węglem aktywowanym.

Kontakt umieszczano w pionowych rurkach o średnicy 25 mm, oziębianych cyrkulującą mieszaniną stopionego azotynu sodu i azotanu potasu. Temperatura kontaktowania 350 — 365°.

Aparat, zawierający 3 m³ katalizatora, dawał około 1000 t bezwodnika ftalowego na rok, czyli ca 125 kg/g. Katalizator pracował od r. 1937 bez zmian. Surowy bezwodnik ftalowy zadawano 0,15% kwasem siarkowym przy ogrzewaniu, po dodaniu kredy destylowano w próżni i tworzyły się „łuski“. W Ludwigschafen do otrzymania kwasu benzoowego mieszaninę gazową, wychodzącą z kontaktowego aparatu i zawierającą bezwodnik ftalowy, kierowano z dodatkiem pary wodnej do znajdującego się w piecu kopalnianym katalizatora (przy 340°), który powstawał dzięki nałożeniu zawiesziny tlenków cynku i glinu w roztworze krzemianu sodu na pumeks. Wskutek zawartości siarki w wyjściowym naftalenie, katalizator szybko „zatrzymał się“. Co tydzień wymieniano jedną szóstą część katalizatora. Kwas benzoowy oczyszczano od antrachinonu działaniem roztworu kwaśnego siarczyny.

Antrachinon otrzymywano wyłącznie przez utlenianie antracenu. Dokładnie rozdrobiony (pozostałość na sicie z 10.000 otworkami na 1 dm²) 93—95%-wy antracen utleniano w Leverkusen w dużych (30 m³) utleniaczach zapomocą wodnego roztworu kwaśnego chromianu sodu i kwasu siarkowego w ciągu 30—

36 g. przy temp. 100—110° pod niewielkim ciśnieniem. Po filtrowaniu roztwórow soli chromowych wykorzystywano do produkcji garbników, a antrachinon suszono i przekrystalizowywano z nitrobenzolu. W Ludwigshafen antracen utleniano powietrzem przy 320—390° w obecności nałożonego na pumeks wanadianu żelaza.

Stosowano piec kontaktowy o średnicy 2,6 i wysokości 6 m.; wewnątrz pieca na 9 półkach umieszczano 1440 l. katalizatora. Odprowadzenie ciepła reakcji osiągnęto zapomocą przegrzanej wody, która cyrkulowała w węzownikach, umieszczonych w aparacie kontaktowym na każdej z półek (przy czym temperatury na różnych półkach były różne). We wchodzącej do reakcji mieszaninie pary z powietrzem, zawartość antracenu wynosiła 21 kg. na 1 m³. Wychodząca z kontaktowego aparatu mieszanina reagująca przechodziła przez wymiennik ciepła i następnie była kierowana do kondensacji kolejno do czterech wież z płóczkami o kształcie pierścieni, do dwóch kamer, wypełnionych łańcuchami, periodycznie wstrząsanymi i do wieży z pierścieniami Raschiga. Wydajność 99,6 procentowego antrachinonu wynosiła 95—97% teoretycznej.

Wydajność aparatury sięgała do 30 t miesięcznie. Acenaftenochinon otrzymywano z acenaftenu po przez oksym działaniem kwasu azotowego na odpowiedni eter etylowy.

W poszczególnych wypadkach stosowano reakcję wewnątrz — cząsteczkowego utleniania — redukcji. Tak np. p - aminobenzaldehyd otrzymywano przez nagrzewanie alkoholowego roztworu p - nitrotoluolu z roztworem siarki w wodorotlenku sodu, 1 - amino-2 - aldehydoantrachinon przez działanie roztworu bezwodnika siarkowego w kwasie chlorosulfonowym na 1 - nitro - 2 - metyloantrachinon, a następnie redukcję antrachinoizooksazolu zapomocą roztworu siarczanu żelazowego.

Procesy kondensacji. Łączenie prostych związków węglowych na bardziej złożone — szeroko wykorzystano w niemieckim przemyśle barwnikarskim.

Tak dwufenyl otrzymywano przez przepuszczanie pary benzolu przy 800° przez węzownicę miedzianą, zawierającą mangan. Czas przebywania pary w węzownicy przy 800° — około 2,5 sek.

Produkt reakcji wracał do wyparnika benzolowego, w którym stopniowo zbierał się dwufenyl. Przez destylację otrzymywano czysty dwufenyl (wydajność 69%) i 17% terefenylów i wyżej skondensowanych produktów.

4,4 dwunitrostylben — 2,2-dwusulfokwas otrzymywano przez utlenianie powietrzem przy 48 — 62° alkalicznego roztworu soli sodowej p-nitrotoluolu — o-sulfokwasu z dodatkiem mydła i siarczanu manganu.

Reakcję Blanca — wprowadzenie grupy chlorometylowej przez działanie formaliny i chlorowodu (czasami z dodawaniem środków kondensujących np. chlorku cynku) wykorzystano do syntezy o- i p-dwuchlorku ksylicydeny z toluolu i chlorku benzylu, jak również — niektórych, zastąpionych przez chlor w jądrze, pochodnych chlorku benzylu.

4,4 czterometyloldwuaminodwufenylometan przygotowywano z dwumetyloaniliny przez działanie formaliny w obecności niewielkiej ilości (3,5%) kwasu mrówkowego i 0,5% monometyloaniliny. Po zakończeniu reakcji inicjowano ją na nowo przez dodanie monometyloaniliny. Czteroetylohomolog tej zasady otrzymywano przez kondensację dwumetyloaniliny w obecności kwasu sulfanilowego.—1.1. Dwu—(4-aminofenyl)—cykloheksan i niektóre jego pochodne, otrzymywane przez kondensację cykloheksanonu z aniliną i jej pochodnymi w obecności kwasu solnego przy 125°, wykorzystano do reakcji dwuazowania.

Szereg aldehydów wyrabiano przez wprowadzenie grupy aldehydowej do tłuszczowo-aromatycznych potrójnych amin, do pochodnych indolu przez działanie na nie N-metyloformaldehydu C₆H₅N (HCO) CH₃ i chlortlenku fosforu, czasami z zastosowaniem benzolu i o-dwuchlorobenzolu w charakterze rozpuszczalników.

W ten sposób otrzymywano np., 2-chloro-4-dwumetyloaminobenzaldehyd z m-chloro-dwumetyloaniliny.

Za pomocą reakcji Friedel-Kraftsa produkowano chlorek 2,5 dwuchlorobenzoilu przez działanie fosgeny na roztwór o-dwuchlorobenzolu w czterochloroetanie w obecności chlorku glinu. Mieszaninę 1.5— i 1.8—dwubenzoilonaftalenu (z przewagą pierwszego—„transketonu“) otrzymywano przez działanie chlorku benzoilu i chlorku glinu na naftalen, z następnym rozdzielaniem przez działanie chlorobenzolu, w którym izomer 1.5 rozpuszcza się słabiej niż izomer 1.8. Za-

mieniano 1,5 dwubenzoilnaftalen na dwubenzopyrenchinon przez wdmuchiwanie tlenu do jego roztworu w stopie chlorków glinu i sodu przy 160 — 170°.

Kwas chlorobenzoiło—i toluilo-benzoesowy otrzymywano w nowym (budowa 1941 r.) oddziale w Ludwigshafen przez dodanie bezwodnika ftalowego do namiaru 2.—2,2 części cząsteczek chlorku glinu w nadmiarze (7,5 części) chlorobenzolu (względnie toluolu) przy 45 — 50°.

Produkt kondensacji podawano przez pompę sposobem ciągłym do wieży porcelanowej wysokości około 6 m, o średnicy 1 m, gdzie go zadawano podawaną również w sposób ciągły równą objętością 10%-wego kwasu siarkowego. Większa część pozostałej aparatury była również wykonana z porcelany.

Dla zabezpieczenia ciągłości pracy przy każdej z wież ustawiono po 2 aparaty dla przeprowadzenia reakcji kondensacji.

Warstwę roztworu kwasu aroilbenzoesowego w nadmiarze chlorobenzolu (lub toluolu) oddzielano w rozdzielaczu od warstwy roztworu soli glinu, przemywano wodą i odciągano kwas aroilbenzoesowy zapomocą 1,5%-wego roztworu wodorotlenku sodu. Po oddzieleniu warstwy chlorobenzolu (toluolu), powracającego po destylacji z powrotem do reakcji, kwas wydzielano, też bez przerw, zakwaszając 10% kwasem siarkowym z następującym potem filtrowaniem na gumowanym obrotowym filtrze. Po wysuszeniu w suszarce talerzykowej, kwas chlorobenzoiło-benzoesowy zamieniano na beta-chloroantra-

chinon przez ogrzewanie z 16% oleum do 145°. Kwas toluilobenzoesowy podlegał najpierw nitrowaniu.

Dzięki następującej potem międzycząsteczkowej kondensacji produktu nitrowania w 10%-wym oleum przy 115° otrzymywano 1-nitro-2-metyloantrachinon. Zdolność produkcyjna aparatury kwasu chlorobenzoiło-benzoesowego wynosiła 1200 t rocznie.

Benzantron otrzymywano zapomocą kondensacji antrachinonu z gliceryną w kwasie siarkowym z zastosowaniem pyłu żelaznego w charakterze środka redukcijnego.

Oksykarbonowe kwasy otrzymywano z fenolanu sodu (czasami potasu) przez działanie dwutlenku wodoru pod ciśnieniem. Charakterystycznym jest stopniowe przeprowadzenie karbonizacji — po zadaniu dwutlenkiem wodoru odpędzono powstały wolny fenol i następnie znów powtarzano karbonizację.

Kwas salicyłowy otrzymywano przez działanie na bezwodny fenolan sodu dwutlenkiem węgla pod ciśnieniem do 4,5 atm. i w temp. 150—165°, fenol odpędzono (11% załadowanego) przy 185—190° i fenolan powtórnie zadawano dwutlenkiem węgla.

Kwas betahydroksynaftoesowy otrzymywano zapomocą karboksylowania betanaftolanu przy 220—260° w 3 fazach z trzykrotnym odpędzaniem w próżni betanaftolu (do 42% załad.).

Analogicznie otrzymywano i inne kwasy oksykarbonowe, zużytkowane w produkcji Azotoli.

W. M.

Notatka bibliograficzna

BARWNIKI

1. H. E. Fierz-David: „Künstliche Organische Farbstoffe“.
2. H. E. Fierz-David: „Grundlegende Operationen“.
3. „Fortschritte der Teerfarbenindustrie“. Dzieło, wydawane corocznie przez P. Friedländera, w okresie 1877—1926 r.
4. Dalszy ciąg poprzedniego dzieła, wydawany pod tytułem: „Fortschritte der Teerfabrikation“ przez Fierz-Dawida.
5. Thorpe I. F. i C. K. Ingold: „Synthetic Coloring Matters“, New-York, 1923.
6. I. Thorpe i R. P. Lindstead: „The Synthetic Dyestuffs and Their Intermediate Products“. London, 1932.
7. A. A. Gribów i H. M. Kasatkin: „Osnownyje processy w proizwodstwie poluproduktów“.
8. Dr. Fran. Mayer: „Teerfarbstoffe“.
9. Gustaw Schultz: „Farbstofftabellen“.
10. Colonz — Index und Supplement, Rowe F. M. Brandford, 1928.
11. Groggins: „Unit Processes in Organic Synthesis“, New York, 1938.
12. R. Mohlau i H. Th. Bucherer: „Farbenchemisches Praktikum“, 1926.
13. O. Lange: „Die Schwefelfarbstoffe“, Lipsk, 1925.

FARBIARSTWO

1. Knecht, Rawson & Lowenthal: „Monnal of Dyeing“.
2. C. M. Whittaker & Wilcock: „Dyeing with Coal — Tar Dyestuffs“.
3. Matthews: „Application of Dyestuffs“.
4. Knecht and Fothergill: „The Principles and Practice of Calico Printing“.
5. Astbury: „Fundamentals of Fibre Structure“.
6. Zanker: „Die Färberei“.
7. Heuser: „Die Apparatenfärberei“.
8. Horsfall & Lawzie: „Dyening of Textile Fibres“.
9. Szarowa i Cwietkow: „Podgotowka i kraszenie naturalnowo i iskusstwennowo szółka“.
10. Chwala: „Textilhilfsmittel“.
11. Weyrich: „Das Farben & Bleichen der Textilfasern in Apparaten“.
12. Elbers: „Bedienung der Arbeitsmaschinen zur Herstellung bedruckter Baumwollstoffe“.
13. Heermann: „Färberei — Textilchemische Untersuchungen“.
14. Georgiewites, Haller & Lichtenstein: „Handbuch des Zeugdrucks“, Lipsk, 1930.
15. L. Diserens: „Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe und Hilfsmittel der Textilindustrie“, Basel, 1941.

S t a t y s t y k a

Wykonanie planu pod względem wartości.
Rok 1947 według planu trzyletniego.

Wartość produkcji, określona ostatecznie w planie trzyletnim na rok 1947	zł. 561.500 tys.
Wykonanie planu	zł. 575.216 tys.
Procent wykonania	102,4%

Z ważniejszych artykułów nie wykonano planu pod względem ilościowym w odniesieniu do sody, kwasu siarkowego i superfosfatu. Produkcja wymienionych artykułów przedstawia się jak następuje: w tonach

Kwas siarkowy — niedostateczne dostawy piryków w pierwszym półroczu;

Superfosfat — niedostateczne dostawy

Wykonanie planu pod względem ilości.

P r o d u k t	Ilość planowana	Wykonanie	
		ton	% planu rocznego
Soda surowa	193 275	141 244	73,1
Kwas siarkowy	66 308	47 662	71,9
Superfosfat	263 000	182 976	69,6
Barwniki	1 592	2 082	130,8
Azotniak	116 000	120 812	104,1
Saletrzak	66 475	70 330	105,8
Azotan amonu	6 000	8 480	141,3
Opony wszelkie	2 060	2 770	135,1
Płyty podeszwowe	1 400	1 996	142,8
Biel cynkowa	6 600	7 740	117,2

Uwaga: Powody niewykonania planu produkcji w wyżej wymienionych działach wytwórczych:

Soda surowa — plan za wysoki, brak fachowców, zły stan aparatury; 24 przerwy w produkcji, tj. 12% wszystkich przestołów w przemyśle chemicznym;

kwasu siarkowego, zwłaszcza obcego (Zjedn. Przem. Metali Niezależnych).

Powyższe niedobory skompensowane zostały nadwyżką produkcji w innych ważnych działach naszej wytwórczości. Wymieniamy tu w tonach:

barwniki, azotniak, saletrzak, azotan amonu, opony, płyty podeszwowe oraz biel cynkową.

Porównawcze zestawienie produkcji w latach 1946 i 1947

P r o d u k t	P r o d u k c j a		Wzrost. prod. r. 1937=100
	r. 1937 w tonach	r. 1947 w tonach	
Kwas siarkowy	31 968	47 662	149
Soda surowa	116 267	141 244	121
Wapno chlorowane	1 558	3 540	227
Dwuchromiany (sodu i potasu)	151	477	316
Barwniki	1 569	2 082	132
Superfosfat	159 050	182 976	115
Azotniak	99 189	120 812	122
Saletrzak	37 061	70 330	192
Mydła wszelkie	4 255	7 054	166
Ultramaryna	149	515	345
Elektrody węglowe	4 688	5 360	114
Opony samochodowe i motocyklowe	511	1 406	275
Obuwie zawodowe	412	1 152	280
Płyty podeszwowe	1 090	1 996	183

Porównawcze zestawienie produkcji w latach 1937 i 1947

W szeregu artykułów przekroczona została w sposób poważny produkcja przedwojenna:

P r o d u k t	P r o d u k c j a		Wzrost. prod. r. 1937=100
	r. 1937 w tonach	r. 1947 w tonach	
Soda (surowa) — r. 1938	136 899	146 457	107,0
Barwniki	2 002	2 082	104,0
Azotniak	68 100	120 810	177,4
Azotan amonu	2 900	8 480	292,4
Opony	2 478	2 770	111,8
Płyty podeszwowe	410	1 996	487,8
Superfosfat	163 450	182 970	112,0

Prenumerata roczna 500.— zł., $\frac{1}{2}$ roczna 250.—

Cena numeru 100.— zł.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbąński Tadeusz, Prof. Świderek Marian, Prof. Leśniński Wacław, Prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Zamoyski Tadeusz, inż. Orszagh Andrzej, mgr. Rytlowa Zofia.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Lwowska 17 tel. 8.58.02. Konto w P. K. O. Nr I-4680. Redaktor Inż. F. Wajngot

CENA OGŁOSZEŃ: Cała strona 40.000 zł., $\frac{1}{2}$ strony 25.000 zł., $\frac{1}{4}$ strony 15.000 zł.

Spółdz. Wydawn. „WIEDZA” Druk. Nr 8, W-wa, ul. Piusa XI Nr 15. B-42876