

1939

A 12557

STYCZEŃ

1

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO
I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



BIBLIOTEKA
Instytutów Chemicznych
Uniwersytetu i Politechniki
we WROCŁAWIU

Nr. Inv. 2157

ROCZNIK 23

ORAZ

**WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU
CHEMICZNEGO**

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

ROCZNIK 14

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



TREŚĆ:

JÓZEF JANICKI. Przyspieszone garbowanie skór podeszwowych garbnikami krajowymi	1
Ing. G. OPENHEIM. Kauczuk a rozpuszczalniki organiczne. Zjawiska obserwowane jako podstawa pewnych teorii budowy	12
Wiadomości bieżące	20

SOMMAIRE:

JÓZEF JANICKI Le tannage accéléré des cuirs pour semelles avec des produits d'origine polonaise	1
Ing. G. OPENHEIM. Le caoutchouc et les solvant organiques. Phénomènes observés comme base de certaines théories de sa constitution	12
Nouvelles du jour	20

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

(INDUSTRIE CHIMIQUE)

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

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

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

WARUNKI PRENUMERATY „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO” WRAZ Z WIADOMOŚCIAMI PRZEM. CHEM. W KRAJU I ZAGRANICĄ:

ABONNEMENTS:

ROCZNIE 36 zł. . . . UN AN
PÓLROCZNIE . . . 20 zł. . . . 6 MOIS
KWARTALNIE . . . 10 zł. . . . 3 MOIS

Zmiana adresu w ciągu roku 50 gr.

Sprawy administracyjne wydawnictwa załatwia Administracja „Przemysłu Chemicznego”, do której należy w tych sprawach zwracać się listowo wnie pod adresem: Warszawa 32 ul. Łączności 8. Członkowie P. T. Ch. zechcą zwracać się do sekretariatu P. T. Ch., który załatwia przesyłkę „Przemysłu Chemicznego” członkom Towarzystwa.

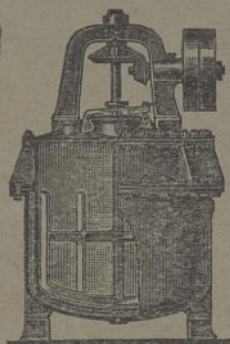
*Szybki
niekawatny
latwy..*



sposób mierzenia przewodnictwa płynów.
Philipsa uniwersalny mostek pomiarowy
„Philoscop” GM 4140, komórka pomiarowa
GM 4221 oraz oscylator n.c.z. GM 4260
... oto nowoczesne aparaty dla labora-
toriów i warsztatów.

BLIŻSZE SZCZEGÓŁY
i DEMONSTRACJE

PHILIPS
P. Z. S. A. WARSZAWA - KARŁKOWA 32/44
Wydział Przemysłowy TEL. 660-60



Wysokokwasoodporne i wytrzymałe na gorąco
emaliowane naczynia i aparaty
ze specjalnego żeliwa o dużej mocy i ze spawanych blach S. M.

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

GEBLER-WERKE AKT.-GES. RADEBEUL-DRESDEN

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

ZJEDNOCZONE FABRYKI ZWIĄZKÓW AZOTOWYCH

w Mościcach i w Chorzowie

wyrabiają prócz NAWOZÓW AZOTOWYCH
i FOSFOROWYCH w różnych sortymentach handlowych następujące

PRODUKTY CHEMICZNE:

AZOTOWE: Azot	CHLOROWE: Chlor ciekły
Amoniak skroplony	Ługbielący (podchlorynsodowy)
Wodę amoniakalną chemicznie czystą	Herbatox (preparat do tępienia chwastów)
Kwas azotowy chemicznie czysty	Chlorobenzen
Kwas azotowy techniczny	Paradwuchlorobenzen
Nitrozę	Ortodwuchlorobenzen
Azotyn sodowy	Chloronaftalen
Saletrę amonową	Woskol (woskol syntetyczny)
Saletrę sodową	
Saletrę potasową	R Ó Ż N E: Karbid
Salmiak rafinowany	Tlen
Salmiak sublimowany	Wodór
Węglan amonu	Wapień mielony
Siarczan amonu (do celów technicznych,	

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

IV KONKURS

Fundacji Stypendialnej im. S. A. „RADOCHA“

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

Przewodniczący Sądu Konkursowego
Dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej

(—) Prof. Dr T. Urbański

Warszawa, dnia 29 listopada 1938 r.

Sąd Konkursowy Fundacji Stypendialnej im. S. A. „Radocha“

na posiedzeniu w dniu 28 listopada 1938 r. po rozpatrzeniu prac nadesłanych na III Konkurs Fundacji, przyznał:

prof. Czesławowi Grabowskiemu

nagrodę w sumie **zł. 2.000.—** za pracę p. t. „Podstawy hydromechaniki przemysłu chemicznego“.

Dr Basińskiemu Antoniemu

nagrodę w sumie **zł. 800.—** za prace p. t. 1) „W sprawie stosowania ciężarów atomowych międzynarodowych, „racjonalnych“ i „praktycznych“ 2) „O trwałości hydrazoli haloidków srebra“ 3) „Studia nad trwałością koloidów. „O trwałości ujemnego koloidu jodku srebra“ 4) „Studia nad trwałością koloidów II.“ 5) „Szybkość rozpuszczania się miedzi w solach miedziowych“ 6) „W sprawie teorii adsorbcyjnej rozpuszczania“ 7) „O zmianie potencjału elektrokinetycznego koloidów halogenowych srebra przy rozcieńczaniu“.

Dr Chmielewskiej Irenie

nagrodę w sumie **zł. 700.—** za prace p. t. 1) „Badania nad barwnikiem czerwonej kapusty (Brassica Oleracea) cz. I i II.“ 2) „O barwnikach fioletowo zabarwionych ziemniaków“.

Inż. Rabkowi T. J.

nagrodę w sumie **zł. 700.—** za pracę p. t. „Otrzymywanie syntetycznego fenolu z chlorobenzenu“.

Dr Krzyżańskiemu Sewerynowi

nagrodę w sumie **zł. 500.—** za pracę p. t. „O strukturze nadtlenu cynku, rtęci i kadmu“.

Dr Spychalskiemu Romualdowi

nagrodę w sumie **zł. 500.—** za pracę p. t. „Srebro koloidowe. Preparatyka, rodzaj i stopień rozdrobnienia“.

Dr Drewskiemu Karolowi

nagrodę w sumie **zł. 300.—** p. t. „Potencjometryczne oznaczanie liczby jodowej“

Dr Kranzowi Maksymilianowi

nagrodę w sumie **zł. 300.—** za pracę p. t. „Syntetyczne wodorotlenki i tlenki żelazowe jako farby mineralne“.

Dr Moszewowi Janowi

nagrodę w sumie **zł. 300.—** za pracę p. t. „Syntezy połączeń typu 2'-fenylo-3'-4', 2, 3,-chinolino-chinoliny“.

Dr Urbańskiemu Włodzimierzowi

nagrodę w sumie **zł. 300.—** za pracę p. t. „Wpływ ruchu na przewodnictwo elektryczne pewnych hydrosolów“.

Dr Böhmowi Jarosławowi

nagrodę w sumie **zł. 200.—** za pracę p. t. „O pewnych pochodnych 5, 6-benzo chinoliny“.

Dr Czerskiemu Lucjanowi

nagrodę w sumie **zł. 200.—** za pracę p. t. „Rola dyfuzji w utlenianiu miedzi i żelaza“.

Inż. Kotschedoff-Sągajłto Irenie

nagrodę w sumie **zł. 200.—** za pracę p. t. „Zastosowanie kleju kostnego do przemysłu gumowego“.

Dr Lewandowskiemu Anzelmowi

nagrodę w sumie **zł. 200.—** za pracę p. t. „O strukturze sztucznych i naturalnych wodorotlenków żelazowych“.

Mgr Prebendowskiemu Stanisławowi

nagrodę w sumie **zł. 200.—** za pracę p. t. „Rozwój badań nad kwasem krokonowym“

Dr Pronerowi Mieczysławowi

nagrodę w sumie **zł. 200.—** za pracę p. t. 1) „O obecności heptozy w kilku krajowych gatunkach rozchodnika“ 2) „Badania nad melanogenezą liści gruszy czki jednostronnej“.

Dr Wojciechowskiemu Mieczysławowi

nagrodę w sumie **zł. 200.—** za pracę p. t. „Pomiary kilku stałych fizyko-chemicznych benzenu“.

Dr Zacharewiczowi Witoldowi

nagrodę w sumie **zł. 200.—** za pracę p. t. „O działaniu dwutlenku selenu na nopinen“.

Sąd Konkursowy Fundacji Stypendialnej im. S. A. „RADOCHA“

Warszawa, dnia 29 listopada 1938 r.

A1255 II

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XXIII

STYCZEŃ

1

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR LECH SUCHOWIAK

Przyspieszone garbowanie skór podeszgowych garbnikami krajowymi

Le tannage accéléré des cuirs pour semelles avec des produits d'origine polonaise.

JÓZEF JANICKI

Zakład Technologii Rolniczej Uniwersytetu Poznańskiego

Nadeszło 11 lipca 1938

W ostatnich czasach dokonuje się przewrót w sposobach garbowania skór, zwłaszcza podeszgowych. Istnieje mianowicie dążność zastąpienia garbowania powolnego, t. zw. *dołowego*, trwającego od 3–12 miesięcy, garbowaniem przyspieszonym, trwającym od 10 dni do 2 miesięcy. Do niedawna utrzymywało się mniemanie, że skóry garbowane systemem przyspieszonym są mniej wartościowe. Dopiero badania A. Küntzela¹⁾ dowiodły, że skóry podeszwove, garbowane systemem przyspieszonym, około 16 dni, w niczym prawie nie ustępują skórom garbowanym około 3 miesięcy systemem powolnym, w dołach. A. Küntzel znalazł jedynie nieco zmniejszoną wytrzymałość na rozerwanie u skór garbowanych systemem przyspieszonym. Badania angielskiego laboratorium t. zw. B. L. M. R. A.²⁾ wykazały, że skóry garbowane systemem przyspieszonym są nawet lepsze, niż garbowane systemem powolnym.

Istnieją różne sposoby przyspieszenia procesu garbowania, które można podzielić na pięć zasadniczych grup.

I. Przyspieszenie garbowania przez zmianę pH roztworu garbującego.

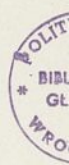
Szybkość garbowania garbnikami roślinnymi jest zależna od całego szeregu czynników, wśród których dominującą rolę odgrywa stopień dyspersji garbnika. Roztwór garbnika składa się z cząsteczek o rozmaitej wielkości, które łączą się z kolagenem i wnikają do wnętrza skóry z różną szybkością, przy tym garbniki o mniejszej drobinie wnikają prędzej.

Przy normalnym procesie garbowania stosuje się postępowanie przeciwnie, to znaczy, że skóry przechodzą najpierw proces garbowania w kąpielach już używanych. Badania wykazały, że stopień wysalania garbników z tych roztworów jest w stosunku do świeżych roztworów garbnikowych znacznie mniejszy, gdyż skóra absorbuje najpierw garbniki o dużej cząsteczce, bardzo wrażliwe na wysalanie, a później stopniowo mniejsze. Z tego powodu mamy w kąpielach garbujących już używanych znaczne nagromadzenie garbników o małej cząsteczce. Należy to tłumaczyć tym, że przy zetknięciu świeżych roztworów garbników ze skórą następuje najpierw rozładowanie hydrofobowych, ujemnie naładowanych części garbujących o dużej drobinie przez dodatnio naładowaną skórę (w kwaśnym ośrodku). Przy normalnym procesie garbowania, dostają się więc skóry najpierw do bardzo stabilnych roztworów o małej wielkości cząsteczki, łatwo dyfundujących do skóry. Jeśli natomiast umieścimy skórę od razu w kąpeli ze świeżym roztworem garbującym o wysokiej koncentracji, wówczas nastąpi bardzo szybko wytrącenie hydrofobowych garbników o dużej cząsteczce z roztworów garbujących i mechaniczne zapchanie otworów w skórze, przez co uniemożliwione zostaje dalsze przenikanie garbnika do środka skóry i w rezultacie otrzymamy t. zw. martwe zagarbowanie. Chcąc mimo to od razu garbować stężonymi roztworami garbników, należy z jednej strony zapobiec szybkiemu wytrącaniu się hydrofobowych części składowych roztworu garbującego, a z drugiej strony zwiększyć ich stopień dyspersji.

Powyższe zjawiska można uzyskać między innymi, przez odpowiednią regulację pH roztworu garbującego. Teoretycznie tłu-

¹⁾ A. Küntzel, Collegium 1936, 455.

²⁾ Cytacja z pracy A. Küntzela, Collegium 1936, 468.



maczymy to zjawisko tym, że przez zmniejszenie kwasowości kąpielii garbującej zostaje utrudnione rozładowanie cząsteczek garbnika, gdyż z obniżeniem kwasowości zmniejsza się także dodatni ładunek skóry tak dalece, że poza punktem izoelektrycznym zostaje ładunek skóry nawet odwrócony (powyżej $pH=5$). Przy wyższym pH mamy więc lepszą i szybszą dyfuzję garbnika bez jego wytrącania się na powierzchni skóry, zwłaszcza, że wraz z wzrostem pH zwiększa się również stopień dyspersji garbnika.

Opierając się na powyższych zjawiskach, podano cały czereg sposobów przyspieszonego garbowania na podstawie regulowania pH roztworu garbującego. Początkowo proponowano garbowanie w zwykłej temperaturze ekstraktami kwebrachowymi o gęstości $16^{\circ}Bé$ przy pH powyżej 6,0. Później Pawłowicz zmodyfikował metodę w ten sposób, że zamiast zwykłej temperatury, stosował temperaturę podwyższoną $30-37^{\circ}$. W ostatnim czasie uległa ta metoda dalszej modyfikacji. Zamiast garbować samym ekstraktem kwebrachowym, użyto w ostatnim stadium ekstraktu dębowego. Według tej zmodyfikowanej metody garbuje się więc ekstraktem kwebrachowym o $pH=8,0$ przez pierwsze 3 dni w temperaturze normalnej (pokojowej), następnie obniża się stopniowo pH do 7,0 przy jednoczesnym podwyższeniu temperatury do 40° , a w końcu traktuje się skórę ekstraktem dębowym w beczce przy $pH=3,8-4,0$. Weissberg używa, przy zupełnie zresztą identycznej metodyce, zamiast zwykłego, ekstraktu sulfonowanego⁵⁾. Schtykan⁶⁾ nie reguluje pH roztworu garbującego, lecz pH samej skóry białej. Należy wymienić tutaj również patenty amerykańskie, dzięki którym uzyskuje się znaczne przyspieszenie procesu garbowania przez dodanie roztworów buforujących, a mianowicie mieszaniny meta- i pirofosforanu sodu.⁷⁾

II. Przyspieszenie garbowania przez odwodnienie skóry białej⁸⁾.

Odwodnioną skórę białą można traktować od razu stężonymi roztworami garbników, które szybko ją przenikają i przeto proces garbowania jest ukończony w krótkim czasie.

Jednym ze sposobów odwodnienia skóry jest traktowanie jej acetonem. Po odwodnieniu skóry białej acetonem, suszy się ją w odpowiedniej temperaturze. Przygotowane w ten sposób skóry można traktować od razu stężonymi roztworami garbników⁹⁾. Inna metoda polega na lekkim zagarbowaniu skóry przed odwodnieniem rozcieńczonymi roztworami garbników, a po odwodnieniu wygarbowanie jej stężonymi roztworami.¹⁰⁾

Do tej samej grupy należy zaliczyć garbowanie alkoholowymi wyciągami z drzewa kwebrachowego¹¹⁾. Według autorów tego patentu, garbowanie tą metodą ma trwać od 2—5 dni. W Ameryce opatentowano metodę odwodnienia skóry naftą, t. zw. *solventnaftą* o ciężarze właściwym 0,862—0,892. Również i tym sposobem odwodnione skóry można garbować stężonymi roztworami garbników. Przy skórach podeszwywowych polecają najpierw przedgarbowanie słabymi roztworami garbników, a dopiero potem jej odwodnienie naftą, gazoliną względnie olejami mineralnymi lub roślinnymi i wreszcie wygarbowanie stężonymi roztworami garbników.¹²⁾

Nawet zwykłe mechaniczne wyciskanie skóry przed przełożeniem do następnego, gęstszego roztworu garbującego ma wpływać przyspieszająco na proces garbowania.¹³⁾

III. Przyspieszenie procesu przez garbowanie w próżni lub pod ciśnieniem. Stosowanie prądu stałego lub cyrkulacji roztworu garbującego. Kombinowanie powyższych czynności.

Garbowanie w próżni daje w myśl ostatnich badań C. Otia i G. Huidovici¹⁴⁾ znacznie lepsze wyniki, aniżeli garbowanie pod ciśnieniem. Przyspieszające działanie garbowania w próżni tłumaczy się zniesieniem sił kapilarnych w skórze, przez co uzyskujemy znaczne zwiększenie powierzchni chłonnej garbnika.

Według angielskiego patentu¹⁵⁾ garbowanie w próżni odbywa się w ten sposób, że ogrzewa się skórę białą w kotłach próżniowych do temperatury $30-40^{\circ}$, celem wy-

⁹⁾ Pat. ang. 243090.

¹⁰⁾ Pat. amer. 1621612.

¹¹⁾ Pat. niem. 534741. Drzewo kwebrachowe rośnie w Argentynie i Urugwaju (*Quebrachia Lorentzi*). Jest przez cały rok pokryte zielenią. Pień jego dolny jest bez gałęzi i 6—8 metrów wysoki, górna część jest natomiast mocno rozgałęziona. Wysokość całkowita 20 metrów. Strzała tego drzewa zawiera około 20% garbnika.

¹²⁾ Pat. amer. 1. 988684.

¹³⁾ Pat. niem. 480702.

¹⁴⁾ C. Otia i G. Huidovici, J. 1. S. L. L. T. C. 21, 304 (1937).

¹⁵⁾ Pat. ang. 370144 i 370145.

⁸⁾ Pawłowicz, Collegium 1927, 543; 1929, 669; 1931, 268; Pat. ros. 8195, 9796.

⁴⁾ Prefex, Leather Trades' Rev. 68, 1627 (1935).

⁵⁾ Weissberg, Collegium 1928, 362; 1931, 888.

⁶⁾ Schtykan, Collegium 1929, 662.

⁷⁾ Pat. amer. 2087849—Pat. ang. 471811.

⁸⁾ Skórą białą (*Blöße*) nazywamy skórę surową po namoczeniu, usunięciu włosa przez t. zw. nawapnowanie i następnie odwapnienie i neutralizację.

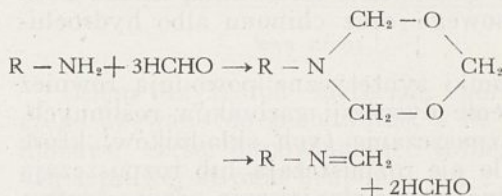
wołania pęcznienia skóry, po czym wprowadza się zagrzany roztwór garbujący i garbuje w wysokiej próżni. C. H. Tröger¹⁶⁾ stosuje szybko zmieniającą się próżnię naprzemian z ciśnieniem (w minucie 100—300 razy), a nadto wprowadza prąd stały o napięciu 20—25 V. Materiał elektrodowy składa się ze stopu ołowiu z antymonem. Płyn garbujący jest oddzielony od elektrod przy pomocy diafragmy¹⁷⁾. W innych patentach zaleca się podobne postępowanie, a nieraz samą cyrkulację roztworu garbującego z równoczesnym podnoszeniem temperatury^{14—23)}.

IV. Przyspieszenie garbowania przez dodatek skrobi, dekstryn, olejów sulfonowanych oraz ługu pocelulozowego do roztworów garbujących.

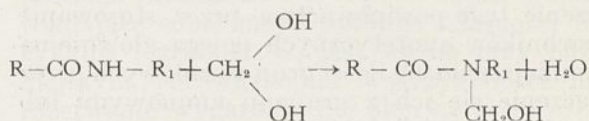
Osadzaniu się garbników na otworach skóry czyli t. zw. martwemu zagarbowaniu można zapobiec nie tylko przy pomocy regulacji pH, lecz również przez dodatek koloidów ochronnych, takich jak: skrobia, dekstryny, *Tragasol*, tragant itp.²⁴⁾. Do tej samej grupy należy zaliczyć sulfonowanie ekstraktu garbarskiego za pomocą Na₂SO₃ i garbowanie z dodatkiem olejów sulfonowanych lub NaHSO₃²⁵⁾. Znaczne przyspieszenie procesu garbowania można uzyskać przez dodatek samego oleju sulfonowanego, sporządzonego według opatentowanych metod²⁶⁾. Dodatek ługu pocelulozowego, stanowiącego produkt odpadkowy przy fabrykacji celulozy z drzewa, powoduje znaczne przyspieszenie procesu garbowania przez zwiększenie stabilności roztworów garbnika, zwiększenie dyspersji oraz zmniejszenie powinowactwa garbnika do kolagenu²⁷⁾. Te właściwości ługu pocelulozowego pozwalają na stosowanie roztworów garbujących o dużej koncentracji, bez niebezpieczeństwa martwego zagarbowania, a tym samym na przyspieszenie garbowania.

V. Przyspieszenie procesu garbowania przez przedgarbowanie skór aldehydem mrówkowym względnie innymi związkami chemicznymi (garbnikami syntetycznymi).

Działanie aldehydu mrówkowego na skórę jest niewątpliwie procesem chemicznym. Przez działanie tegoż aldehydu na kolagen pierwszorzędowe grupy aminowe zostają zamienione na grupy metylenoaminowe:

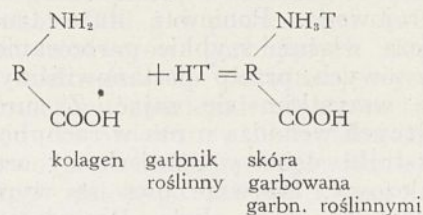


grupy peptydowe, zaś na grupy metylołowe:

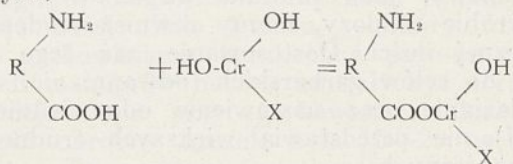


* uwodniona postać aldehydu mrówkowego

Podczas gdy pierwszy proces przebiega szybko, drugi wymaga stosunkowo długiego czasu. Przez garbowanie wstępne aldehydem mrówkowym następuje więc zmniejszenie ilości grup zasadowych w kolagenie. Ponieważ proces garbowania garbnikami roślinnymi następuje przez łączenie się garbnika z grupami zasadowymi kolagenu



a przy garbowaniu mineralnym, chromowym, odwrotnie przez wiązanie grup kwasowych,



przeto jasną jest rzeczą, że przez zmniejszenie ilości grup zasadowych w kolagenie, uzyskujemy zmniejszenie powinowactwa garbników roślinnych do kolagenu. Dzięki temu istnieje możliwość stosowania od razu roztworów garbujących o większym stężeniu, garbnik nie zostaje wytrącony na powierzchni skóry i dyfuzja następuje łatwo do wnętrza, powodując przez to szybkie wygarbowanie. Gerngross i Gor-

¹⁶⁾ C. H. Tröger, Chem. Zentr. 1930 II, 1179.

¹⁷⁾ Pat. franc. 686383.

¹⁸⁾ Pat. niem. 463084.

¹⁹⁾ Pat. niem. 548619.

²⁰⁾ Pat. niem. 557011.

²¹⁾ Pat. ang. 294996.

²²⁾ Pat. ang. 294997.

²³⁾ Pat. franc. 686383.

²⁴⁾ Genin, Halle aux Cuirs. Suppl. tech. 1929, 34.

²⁵⁾ Pat. amer. 1722398.

²⁶⁾ Collegium 1934, 435.

²⁷⁾ H. Herfeld, Ledertech. Rundschau 25, 49, 71, 78. (1933).

W. Vogel, Collegium 1933, 524; R. Escourrou, Cuir tech. 17, 155, (1928).

ges²⁸) zwrócili uwagę na fakt, że aldehydem mrówkowym można każdorazowo stan napęcznienia skóry utrwalić. Korzystając z tej właściwości opracował L. Houben²⁹) metodę fabrykacji skóry podeszwowej. W tym celu umieszcza skórę w kąpeli kwaśnej, by wywołać napęcznienie, a następnie utrwała to napęcznienie aldehydem mrówkowym i wreszcie garbuje stężonymi roztworami garbników. Ch. Kannel³⁰) proponuje specjalny sposób odwapniania skóry, potem jej wstępne garbowanie mieszaniną kwasu benzosulfonowego oraz chinonu albo hydrochinonu.

Garbniki syntetyczne powodują również zwiększenie dyspersji garbników roślinnych, oraz rozpuszczanie tych składników, które się wcale nie rozpuszczają lub rozpuszczają się trudno, nadto zmniejszają powinowactwo garbników roślinnych do kolagenu³¹). Zmniejszenie tego powinowactwa przez stosowanie garbników syntetycznych polega głównie na zmniejszeniu się ilości grup zasadowych przez łączenie się ich z grupami aminowymi lub peptydowymi kolagenu.

Problem szybkiego garbowania skór garbnikami roślinnymi jest bardzo ważny nie tylko ze względów gospodarczych, lecz także z punktu widzenia podniesienia obronności kraju.

Względy te skłoniły nas do zajęcia się zagadnieniem szybkiego garbowania skóry przy użyciu garbników pochodzenia wyłącznie krajowego. Ponieważ duże trudności nastęrcza właśnie szybkie garbowanie skór podeszwowych, przeto postanowiliśmy nimi przede wszystkim się zająć. Z surowców garbujących wchodzi u nas w rachubę głównie ekstrakt dębowy i świerkowy oraz ług pocelulozowy. Pierwsze dwa są wyrabiane w Polsce na dużą skalę. Posiadamy nieprzebrane bogactwo tych garbników, nawet w części niewykorzystane. Ług pocelulozowy, jako produkt odpadowy przy wyrobie celulozy, mamy również w dostatecznej ilości. Dostosowanie zaś tego ługu do celów garbarskich (odwapnianie, odżelazianie oraz nastawienie odpowiedniego pH) nie przedstawia większych trudności technicznych.

Krytyczne rozważanie poszczególnych sposobów przyspieszenia procesu garbowania prowadzi nas do wniosku, że do bliższego

badania nadaje się przyspieszenie procesu garbowania przez

1) odwodnienie skóry białej

2) regulowanie pH roztworu garbującego, gdyż pozostałe metody dają bądź to słaby efekt przyspieszenia, (dodatek dekstryn, skrobi, olejów sulfonowanych) bądź też prowadzą do otrzymania nieodpowiedniego produktu (garbowanie ws'ępne aldehydem mrówkowym daje skórę pustą), bądź też stosowanie ich wymagałoby zaprowadzenia odpowiedniej aparatury, często bardzo kosztownej (stosowanie próżni, ciśnienia, prądu stałego). Badania wstępne wykazały, że skóry odwodnione acetonem nie wykazują po wygarbowaniu własności skóry podeszwowej, gdyż są za miękkie i bardzo rozciągliwe. Ponadto usunięcie resztek acetonu ze skóry po jej odwodnieniu jest połączone z dużą stratą tego drogiego rozpuszczalnika, co czyniłoby garbowanie tym sposobem zbyt kosztownym. Dotychczasowe propozycje przyspieszenia procesu garbowania przy pomocy regulowania pH roztworu garbującego uwzględniały przede wszystkim same ekstrakty kwebrachowe względnie kombinowane garbowanie ekstraktem kwebrachowym i dębowym. Wobec powyższego postanowiliśmy zbadać:

1) czy przy garbowaniu systemem przyspieszonym można stosować garbniki, pochodzenia wyłącznie krajowego, a więc ekstrakt dębowy i świerkowy.

2) czy lepiej stosować sam ekstrakt dębowy, czy też mieszaninę ekstraktu dębowego i świerkowego.

3) porównać wartość skór otrzymanych metodą przyspieszoną ze skórami garbowanymi powoli.

4) czy dla związania dostatecznej ilości garbnika z kolagenem, konieczne jest by garbowanie prowadzić aż do pH kąpeli garbującej 3,0 czy też wystarczy pH 5,0 albo 4,0.

5) czy garbowanie w beczułkach daje jakieś zasadnicze korzyści w porównaniu z garbowaniem w dołach przy przyspieszeniu garbowania przez regulowanie pH.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań użyto:

1) G a r b n i k i: Ekstrakt dębowy (stały) wysuszony, sproszkowany, firmy *Quebracho* w Warszawie, o zawartości: H₂O 8,0%, substancyj nierozpuszczalnych 0,7%, rozpuszczalnych—91,3%, w tym garbników—67,7%, niegarbników—23,6%.

Ekstrakt świerkowy *Quebracho* z zawartością: H₂O—17,2%, substancyj nierozpuszczalnych—3,0%, rozpuszczalnych—79,6% w tym garbujących—44,5%, niegarbujących—35,1%.

²⁸) Gerngross i Gorges, *Collegium* 1926, 398

²⁹) L. Houben, *Collegium* 1935, 22.

³⁰) Ch. Kannel, Pat. franc. 740347.

³¹) A. Dahl, Gerber, 59, 50. (1933). B. N. Kowalewsky, *Collegium* 1930, 403. I. G. Farbenindustrie, Ratgeber der Lederindustrie. Frankfurt 1932.

M. C. Lamb, Pat. ang. 230565.

Ług pocelulozowy *Saxonia* pochodzący z firmy Kübler i Niethammer, w Gröditz koło Riesa w Niemczech o następującym składzie: wody—51,0%, substancji nierozpuszczalnych — 0,0%, rozpuszczalnych—49,0 w tym garbników — 27,0%, a substancji niegarbującej — 22,0%.

Analizę garbników krajowych wykonano metodą filtracyjną³²⁾. Części nierozpuszczalne oznaczono przy pomocy świec Berkefelda³³⁾. Analizę ługu podano z prospektu firmy Kübler i Niethammer.

2) **S k ó r a.** Do garbowania wzięto soloną skórę krowią, wagi około 20 kg.

Moczenie surowej skóry. Moczenie wykonano w kadzi drewnianej przez 6 dni przy codziennej zmianie wody o temperaturze 15°.

Wapnowanie skóry przeprowadzono w beczce, obracanej elektrycznym napędem (około 15 obrotów na minutę), roztworem wodnym o zawartości 6% CaO, 1% Na₂S i 210% H₂O na wagę skóry przy działaniu około 5 godzin. Po odpuszczeniu płynu odwapniającego, przepłukiwano skórę trzykrotnie wodą, po czym trzymano ją 12 godzin w kadzi ze świeżym mlekiem wapiennym. Następnie usunięto włos, tkankę podskórną, oraz warstwę mięsna nożem garbarskim i wypłukano skórę świeżą wodą.

Odwapnianie. Przed garbowaniem roślinnym należy starannie usunąć resztę wapna ze skóry, gdyż pozostawienie go, powoduje kruchość skóry i zbytnią jej twardość. Jeżeli użyto przy wapnowaniu siarczku sodowego, jak w przypadku powyższym, to należy przed odwapnieniem skórę włożyć do roztworu z czystym mlekiem wapiennym, gdyż w przeciwnym razie nie uzyskuje się należytego odwapnienia.

Odwapnienie w naszym przypadku przeprowadzono 1% roztworem kwasu siarkowego z dodatkiem 4% NaCl, obracając skórę w bębnie przez 4 godziny. Sól kuchenną dodaje się celem zapobieżenia pęcznienia skóry przy odwapnianiu kwasem.

Neutralizacja skóry. Nadmiar kwasu użytego przy odwapnianiu skóry należy starannie usunąć, gdyż może on się stać powodem martwego zagarbowania. Neutralizację przeprowadzono w bębnie przez trzykrotne płukanie świeżą wodą oraz 1% roztworem tiosiarczanu.

Do garbowania użyto tylko kruponu, tj. najlepszej i najrówniejszej części skóry. (La croupe po francusku tylna część, plecy). Brzuch szyja i głowa stanowią mniej wartościowe części skóry. Krupon stanowi 45—50%, rzadziej 50—60% wagi skóry.

Krupon podzielono według następującego schematu:

		prawa strona						lewa strona					
s ł o w a		3 P	6 P	9 P	12 P	15 P	18 P						
		2 P	5 P	8 P	11 P	14 P	17 P						
		1 P	4 P	7 P	10 P	13 P	16 P						
		1 L	4 L	7 L	10 L	13 L	16 L						
		2 L	5 L	8 L	11 L	14 L	17 L						
		3 L	6 L	9 L	12 L	15 L	18 L						

Celem uzyskania materiału porównawczego używano do garbowania, o ile to było możliwe, części odpowiadające sobie, po lewej i prawej stronie kruponu, jak z powyższego schematu wynika. Np. kawałek L₁ odpowiada kawałkowi P₁. Tylko części odpowiadające sobie mają podobne własności fizyczne i grubość, co jest ważne przy późniejszym porównywaniu wytrzymałości na rozerwanie wygarbowanej skóry.

Garbowanie skóry. Garbowanie skóry w praktyce odbywa się bądź to w t. zw. *dołach* bądź też w *beczkach*.

Garbowanie w *dołach* w laboratorium przeprowadziliśmy w naczyniach szklanych o wymiarach 24·21·8 cm. Temperaturę garbowania regulowano przez wstawienie tych naczyń do termostatu wodnego, ogrzewanego palnikiem gazowym. Dopływ gazu regulowano regulatorem toluolowo-rtęciowym.

Do garbowania w *dołach* użyto skóry wagi około 200 g i powierzchni 18·22 cm. Gęstość roztworów garbujących doprowadzano codziennie do pożądanej wysokości; pH oznaczono codziennie elektrometrycznie elektrodą chinhydronową i regulowano każdorazowo przez dodanie odpowiedniej ilości 4n ługu sodowego lub 4n kwasu mlekowego.

Garbowanie w *beczkach* przeprowadzono w aparacie systemu dr Wackera z Freibergu w Saksonii w beczkach szklanych pojemności około 1 litra. — Skóry użyte do garbowania w beczkach z powodu małych rozmiarów beczek musiały być 4 razy mniejsze niż przy garbowaniu dołowym. Płóć obrotów beczek była 15—20 na minutę. Temperaturę regulowano palnikiem gazowym.

Analiza wygarbowanej skóry.

Wygarrowaną skórę analizowano na wartość:

- 1) wody
- 2) popiołu
- 3) tłuszczu
- 4) substancji wymywalnych w tym a) garbujących i b) niegarbujących.

³²⁾ Vagda-Kalender, Drezno i Lipsk, 1932 str. 121.

³³⁾ tamże str. 107.

5) zawartość kolagenu (substancji skórnej).

6) garbnika związanego

7) wskaźnika przegarbowania

8) wydajność czyli t. zw. rendement.

Dla niektórych skór oznaczono ponadto:

9) nasiąkliwość wodą po 30 min. i po 24 godzinach

10) wytrzymałość na rozerwanie

11) rozciągliwość w chwili rozerwania

12) przepuszczalność na wodę.

Oznaczenia powyższe wykonano ściśle według przepisów obowiązujących dla chemików przesyłanych w międzynarodowym towarzystwie chemików garbarskich, t. zw. IVLIC, a opisanych (z małymi wyjątkami), w Gerberchemisches Taschenbuch (Vagda Kalender) wydanie z roku 1932. Szczegółowego opisu tych metod nie podaję z powodu braku miejsca.

Chciałbym tylko zaznaczyć, że tłuszcz ekstrahowano eterem naftowym. Nasiąkliwość badano w aparacie V. Kubelki i V. Nemece³⁴⁾. Przepuszczalność na wodę oznaczano aparatem wykonanym według danych Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie, w Fryburgu, w Saksonii przez firmę A. Meissner (tamże). Wytrzymałość na rozerwanie badano aparatem marki Gnom-model Meissner, z napędem ręcznym.

Garbowanie w „dołach” samym ekstraktem dębowym w porównaniu z ekstraktem dębowo-świerkowym.

W ciągu 16 dni koncentracji kąpieli garbującej od 8°Bé do 16°Bé oraz $pH=8,0-3,3$ i temperaturze 15—40°.

Ta seria doświadczeń miała na celu wykazanie, czy dla otrzymania w jak najkrótszym czasie skóry podeszwowej lepiej stosować sam ekstrakt dębowy, czy też mieszaninę dębowo-świerkową. Dalej chodziło o stwierdzenie, jak się przedstawia skóra wygarbowana w ciągu 16 dni metodą przyśpieszoną w porównaniu ze skórą podeszwową garbowaną powoli przez 60 dni.

Samym ekstraktem dębowym garbowano skórę L_1 , zaś mieszaniną ekstraktu dębowego i świerkowego skórę L_2 . Początkowe garbowanie prowadzono w temperaturze pokojowej celem uniknięcia ewentualnego uszkodzenia substancji skórnej przy stosowaniu stosunkowo wysokiego pH (8,0). Późniejsze podwyższenie temperatury, przy równoczesnym obniżeniu pH , zatem po częściowym przegarbowaniu skóry jest już nieszkodliwe, a równocześnie jest ono konieczne dla wy-

wołania napęcznienia skóry, bez którego otrzymanoby skórę płaską.

Przebieg garbowania w ciągu 16 dni ekstraktem dębowym względnie ekstraktem dębowo-świerkowym był następujący:

3 dni rozczysem o gęst.	8°Bé przy pH 8,0 w 15—20°
3 " " " " " "	10° " " " " 7,0 " 37°
3 " " " " " "	12° " " " " 6,0 " 39°
3 " " " " " "	14° " " " " 5,0 " 40°
3 " " " " " "	16° " " " " 4,0 " 40°

Powyższe garbowanie przeprowadzono w naczyniach szklanych. Po upływie 15 dni dogarbowano skórę ekstraktem dębowym względnie dębowo-świerkowym w beczkach o 5 obrotach na minutę przez 10 godzin. Gęstość ekstraktu była 16°Bé, $pH=3,3$, a temperatura pokojowa. Ekstrakt świerkowo-dębowy składał się z mieszaniny ekstraktu dębowego oraz świerkowego w równych częściach. Należy nadmienić, że pH mieszaniny ekstraktów dębowego i świerkowego były od dziesiątego do piętnastego dnia garbowania o ok. 0,5 wyższe, niż podano w powyższym schemacie dla garbowania samym ekstraktem dębowym.

Po wygarbowaniu obmyto skóry w bieżącej wodzie, przez co usunięto tylko część ekstraktu zaadsorbowanego mechanicznie na powierzchni skóry. W dalszych doświadczeniach zmieniono sposób wymywania. Wymyte skóry, po wysuszeniu w temperaturze pokojowej, naoliwiono lekko Degraminem, olejem mineralnym firmy Polmin. Skóry analizowano mniej więcej 20 dni po ich wygarbowaniu. Wyniki analiz zestawiono w tabelcy 1.

TABLICA 1.

Nr. skóry	Garbowanie w ciągu 16 dni		Garbowanie w ciągu 60 dni	
	E k s t r a k t e m			
	dęb- wym L_1	dęb- wym- świerk. L_2	dęb- wym L_5	dęb- wym- świerk. P_5
Woda	16,4	16,5	16,0	15,6
Tłuszcz	0,9	0,7	1,0	1,0
Popiół	0,8	0,8	0,6	0,8
Wymywalne	20,7	19,1	19,9	17,9
Niegarbujące . . .	6,5	—	5,4	4,1
Garbujące	14,2	—	14,5	13,8
Kolagen	27,7	32,2	33,3	30,8
Garbnik związ. . . .	33,5	30,7	29,2	33,9
Współcz. przegarbw.	120,9	95,3	87,6	110,0
Wydajność	365,0	317,0	311,0	336,0
Nasiąkl. po 1/2 g. . .	8,8	21,7	19,0	31,3
„ po 24 g.	42,5	50,5	25,4	36,3
Rozerwalność	150,0	170,0	149,0	158,0
Rozciągliwość	14,0	18,0	12,0	25,0

³⁴⁾ V. Kubelka i V. Nemece, Collegium 1933, 311.

Dla porównania podajemy w tabelicy 1 również wyniki analiz skór, garbowanych 60 dni samym ekstraktem dębowym lub mieszaniną ekstraktów dębowego i świerkowego, a więc około 4 razy dłużej. Do garbowania użyto skóry L_5 oraz P_5 . Gęstość kąpieli garbującej wynosiła początkowo $0,5^{\circ}Bé$, a następnie podwyższano ją stopniowo w ciągu 50 dni do $12^{\circ}Bé$, a pH od 5,5 do 3,5. Garbowanie odbywało się w temperaturze pokojowej ($15-20^{\circ}$). Wykończenie tych skór było takie same, jak przy skórach garbowanych systemem przyspieszonym, za wyjątkiem natłuszczenia. Zamiast *Degraminem* natłuszczano skóry ogrzane do 50° przez 10 sekundowe zanurzenie w stearynie o temperaturze 70° . Zawartość tłuszczu w tych skórach była z tego powodu wyższa. Dane analityczne tych skór przeliczono dla celów porównawczych na liczby odpowiadające zawartości 1% tłuszczu.

Szybkość garbowania skór samym ekstraktem dębowym jest większa aniżeli przy użyciu mieszaniny ekstraktów dębowego i świerkowego i to zarówno przy przyspieszonym, jak też powolnym sposobie garbowania. U skór garbowanych systemem przyspieszonym, samym ekstraktem dębowym, uzyskano już po 2 dniach zupełne przegarbowanie, natomiast przy użyciu mieszaniny ekstraktów dębowego i świerkowego osiągnano ten stopień przegarbowania dopiero po $3\frac{1}{2}$ dnia. Przy powolnym garbowaniu samym ekstraktem dębowym, po 5 dniach skóry wykazały zupełne przegarbowanie, podczas gdy przy użyciu mieszaniny ekstraktów dębowego i świerkowego były w tym czasie jeszcze w $\frac{1}{3}$ swej grubości surowe. Z tego też powodu odrzuciliśmy przy dalszych próbach domieszkę ekstraktu świerkowego, jako utrudniającą szybkie garbowanie.

Liczby zestawione w tabelicy 1 wykazują, że ilość związanego garbnika w skórach garbowanych w ciągu 16 dni jest prawie taka sama, jak garbowanych 4 razy dłużej; przy ekstrakcie dębowym jest nawet nieco wyższa przy szybkim garbowaniu aniżeli przy powolnym. Współczynnik przegarbowania jest dla skór garbowanych metodą przyspieszoną również bardzo wysoki, przy czym u skór garbowanych ekstraktem dębowym jest on nieco wyższy. Nasiąkliwość skór garbowanych metodą przyspieszoną jest wyższa aniżeli tych, które były garbowane powoli. Najprawdopodobniej przyczyna tego leży w lepszym natłuszczeniu tych ostatnich.

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że wytrzymałość na rozerwanie skór garbowanych systemem przyspieszonym nie jest mniejsza od wytrzymałości skór garbowanych

nych powoli. Wynika stąd, że przy stosowaniu wyżej podanej metody przyspieszenia garbowania nie następuje uszkodzenie włókien.

Garbowanie przyspieszone ekstraktem dębowym w beczułkach i dołach

W ciągu 13 dni przy stałej koncentracji ekstraktu dębowego oraz pH zmiennym w 4 seriach: pH 7,0—6,0, 7,0—5,0, 7,0—4,0 oraz 7,0—3,0 w temperaturze od 15° — 37° .

Ta seria doświadczeń miała na celu wykazać, czy i jakie korzyści zapewnia garbowanie w beczkach w porównaniu z garbowaniem w dołach. Dalej chodziło o stwierdzenie, czy można działać cały czas ekstraktem o tej samej gęstości, przez co uzyskalibyśmy znaczne uproszczenie procesu garbowania. Wreszcie chodziło o zbadanie, czy koniecznym jest prowadzić proces garbowania w granicach od pH 7,0 do 3,0, czy też wystarczy garbować w granicach $pH=7,0$ do 6,0 lub też 7,0—5,0, albo 7,0—4,0. Gdyby proces garbowania przyspieszonego można było prowadzić zmieniając pH w węższych granicach aniżeli 7,0—3,0, wówczas kontrola procesu przyspieszonego garbowania byłaby bardzo ułatwiona.

Przebieg garbowania w „beczulkach”.

Do beczki Nr. 1 dano odrazu 4 kawałki skóry, każdy wagi około 50 g (tj. $\frac{1}{4}$ ilości skóry wziętej do poprzedniej serii badań) i około 0,5 litra ekstraktu garbarskiego. Beczki obracano przez 3 dni. Po upływie tego czasu doprowadzono pH ekstraktu garbarskiego od 7,0 na 6,0 i garbowano dalej 1 dzień. Na piąty dzień wyjęto 3 skóry i dano do beczki nr 2 z ekstraktem garbarskim o pH 5,0 itd. Dalsze szczegóły wynikają z niżej podanego schematu garbowania w beczkach.

Przebieg garbowania w „dołach”.

Garbowanie w dołach przeprowadzono w sposób analogiczny, tylko zamiast dać skóry do beczek, włożono je do naczyń szklanych. Dalsze szczegóły garbowania w dołach wynikają z niżej podanego schematu.

Po ukończonym garbowaniu wymyło skóry dokładnie przez pozostawienie ich na noc w świeżej wodzie i następnie półgodzinne płukanie w beczce. Po wysuszeniu naoliwiono je lekko *Degraminem*.

Wyniki analiz tych skór zestawiono w tabelicy 2:

TABLICA 2

pH	Garbowanie w beczkach				Garbowanie w dołach			
	7,0—6,0	7,0—5,0	7,0—4,0	7,0—3,0	7,0—6,0	7,0—5,0	7,0—4,0	7,0—3,0
Skóra	1	2	3	4	5	6	7	8
Woda	18,0	17,8	17,0	16,8	17,8	17,8	16,8	16,5
Tłuszcz	1,1	0,7	1,1	0,6	0,3	0,8	1,1	0,7
Popiół	1,0	0,9	1,1	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0
Wymywalne	20,3	21,1	16,2	17,6	18,1	18,1	11,8	13,5
Niegarbujące	2,9	3,1	4,5	4,4	5,1	2,6	3,8	4,2
Garbujące	17,4	18,0	11,7	13,2	13,0	15,5	8,0	9,3
Kolagen	33,9	30,7	30,0	30,9	33,9	34,3	33,6	33,2
Garbnik związany	25,7	29,8	34,0	33,1	29,0	28,0	35,6	35,1
Wskaźnik przegarbowania	75,8	97,0	111,1	107,1	85,6	81,6	105,9	105,8
Wydajność	295,0	327,0	331,0	328,0	296,0	292,0	302,0	307,0

Schemat garbowania w beczkach.
Garbowano roztworem o 14° Bé:

Skórę 1.			
3 dni	przy pH 7,0	w temp.	15 — 20°
10 "	" "	" 6,0	" 37°
Skórę 2.			
3 "	" "	" 7,0	" 15 — 20°
1 dzień	" "	" 6,0	" 37°
9 dni	" "	" 5,9	" 37°
Skórę 3.			
3 "	" "	" 7,0	" 15 — 20°
1 dzień	" "	" 6,9	" 37°
2 dni	" "	" 5,0	" 37°
7 "	" "	" 9,0	" 37°
Skórę 4.			
3 "	" "	" 7,0	" 15 — 20°
1 dzień	" "	" 6,0	" 37°
4 dni	" "	" 5,0	" 37°
2 "	" "	" 4,0	" 37°
3 "	" "	" 3,0	" 37°

Schemat garbowania w dołach.
Garbowano roztworem o 14° Bé:

Skórę 5.			
3 dni	przy pH 7,0	"	15 — 20°
10 "	" "	" 6,0	" 37°
Skórę 6.			
3 "	" "	" 7,0	" 15 — 20°
1 dzień	" "	" 6,0	" 37°
9 dni	" "	" 5,0	" 37°
Skórę 7.			
3 "	" "	" 7,0	" 15 — 20°
1 dzień	" "	" 6,0	" 37°
7 dni	" "	" 5,0	" 37°
2 "	" "	" 4,0	" 37°
Skórę 8.			
3 "	" "	" 7,0	" 15 — 20°
1 dzień	" "	" 6,0	" 37°
4 dni	" "	" 5,0	" 37°
2 "	" "	" 4,0	" 37°
3 "	" "	" 3,0	" 37°

Wyniki te wykazują, że można przeprowadzić garbowanie systemem, przyspieszonym, zachowując przez cały czas jednakową gęstość ekstraktu dębowego. Okazuje się, że skóry są w zupełności przegarbowane. Przekrój ich był nawet równiejszy aniżeli przy stosowaniu ekstraktu o zmiennej gęstości.

Porównanie danych analitycznych skór garbowanych metodą przyspieszoną w beczkach oraz w dołach wykazuje, że garbowanie w beczkach nie wpływa korzystnie na ilość związanego garbnika w skórze. Widzimy bowiem, że ilości te są w obydwu przypadkach bardzo zbliżone z tym, że u skór garbowanych w beczce, ilość związanego garbnika jest raczej niższa. Rzecz szczególna, że ilość wymywalnego garbnika jest znacznie mniejsza u skór garbowanych w dołach, zwłaszcza u skór garbowanych przy pH od 7,0—4,0, oraz przy pH od 7,0—3,0. Ilość substancji wymywalnych wynosiła tam tylko 11,8 względnie 13,5% w porównaniu z 16,2% i 17,6% przy odnośnych skórkach garbowanych w beczkach. Wydajność skór garbowanych w beczkach była natomiast wyższa niż u skór garbowanych w dołach zwłaszcza przy garbowaniu w pH 7,0—4,0 oraz 7,0—3,0. Jeżeli teraz zważymy, że przy garbowaniu w beczkach następuje rozluźnienie włókien, a w związku z tym, jak to wynika z badań A. K ü n t z e l a zmniejszenie wytrzymałości na rozierwanie, to przy wyborze metod pierwszeństwo należy oddać bezwzględnie garbowaniu dołowemu.

Zawartość substancji wymywalnych wskazuje nadto, że celem otrzymania skór z maksymalną ilością związanego garbnika systemem przyspieszonym wystarczy zmienić pH w granicach od 7,0—4,0. W tych

bowiem warunkach mamy już minimum zawartości substancji wymywalnych względnie maksimum związanego garbnika. Dalsze zakwaszenie kąpieli garbującej nie zmienia bowiem ilości związanego garbnika względnie substancji wymywalnych.

Garbowanie przyspieszone ekstraktem dębowym na ciepło i na zimno.

W ciągu 15 dni przy stałej koncentracji ekstraktu garbującego o gęstości 14^oBé, pH 8,0—5,0 oraz pH 8,0—3,5 przy garbowaniu w temperaturze pokojowej, a pH 7,0—5,0 i 7,0—3,5 przy garbowaniu w temperaturze od 15—40^o.

a) *Bez dogarbowania ługiem pocelulozowym.*

W tej serii doświadczeń chodziło nam o stwierdzenie, czy garbowanie przyspieszone ekstraktem dębowym da się przeprowadzić bez konieczności podwyższenia temperatury, co uprościłoby znacznie przebieg garbowania przyspieszonego. Próby te okazały się pożądane, chociażby z tego powodu, że w poprzednich badaniach stwierdzono, że przy pH = 8,0 garbnik przeniknął na pozór skórę zupełnie już po 3 dniach garbowania w zwykłej temperaturze.

Pod wpływem podniesienia temperatury następuje napęcznienie skóry. Z tego właśnie powodu prowadzi się przyspieszone garbowanie przy wyższej temperaturze, by właśnie utrzymać skórę o odpowiedniej grubości. Jak już wyżej wspomniano, chodziło nam w niniejszej serii badań o garbowanie skóry metodą przyspieszoną bez potrzeby podwyższania temperatury. Ponieważ zachodziła obawa, że otrzyma się skórę płaską, a więc bez należytej grubości, przeto należało starać się inną metodą wywołać odpowiednie napęcznienie surowca. Przy powolnym garbowaniu dołowym następuje pęcznienie skóry pod wpływem kwasu mlekowego, powstałego drogą samowolnej fermentacji. Można więc było próbować napęcznienia przez umieszczenie skóry białej w kąpieli kwaśnej. Tego sposobu woleliśmy jednak nie próbować z tego powodu, że następne umieszczenie skóry w alkalicznej kąpieli garbującej, mogłoby, wskutek nagłego rozkładowania cząsteczek garbnika, wywołać martwe zagarbowanie. Wobec tego użyliśmy skórę białą, napęczniałą przez dłuższe leżenie w wodzie destylowanej o temperaturze 10^o, zabezpieczonej toluolem. Surowiec ten po 25 dniowym leżeniu napęczniał silnie. Użyto go zarówno do garbowania na zimno jako też na ciepło.

Garbowanie na ciepło w dołach przy pH 7,0—5,0 oraz pH 7,0—3,5

Skóra P ₁₃ — pH 7,0—5,0 ekstr. dęb. o gęst. 14 ^o Bé			
3 dni	pH 7,0	temp. 15 — 20 ^o	
2 „	„ 6,0	„ „	
2 „	„ 5,2	„ „	35 ^o
3 „	„ 5,0	„ „	37 ^o
3 „	„ 5,0	„ „	39 ^o
1 dzień	„ 4,9	„ „	39 ^o

Skóra P₁₆ — pH 7,0—3,5; ekstr. dęb. o gęst. 14^o Bé

3 dni	pH 7,0	temp. 15 — 20 ^o	
2 „	„ 6,0	„ 15 — 20 ^o	
2 „	„ 5,0	„ 35 ^o	
3 „	„ 4,0	„ 37 ^o	
3 „	„ 3,3	„ 39 ^o	
1 dzień	„ 3,3	„ 15 — 20 ^o	

Garbowanie na zimno w dołach przy pH 8,0—5,0 i 8,0—3,5.

Skóra P₁₄ pH 8,0—5,0; ekstr. dęb. o gęst. 14^o Be

2 dni	pH 8,0	temp. 15 — 20 ^o	
2 „	„ 7,0	„ 15 — 20 ^o	
3 „	„ 6,0	„ 15 — 20 ^o	
7 „	„ 5,0	„ 15 — 20 ^o	

Skóra L₁₄ pH 8,0 — 3,5; ekstr. dęb. o gęst. 14^o Be

Pierwsze 6 dni garbowano identycznie jak P₁₄ następnie

2 dni	pH 5,0	temp. 15 — 20 ^o	
2 „	„ 4,0	„ „	
4 „	„ 3,5	„ „	

Po ukończonym garbowaniu pozostawiono skóry na noc w czystej wodzie, potem płukano je przez pół godziny w beczce i pozostawiono na kilka dni w temperaturze pokojowej celem wysuszenia. Skóry natłuszczano stearyną, identycznie jak skóry garbowane systemem powolnym (patrz str. 7).

TABLICA 3

pH	Garbowanie na ciepło		Garbowanie na zimno	
	7,0—5,0	7,0—3,5	8,0—5,0	8,0—3,5
	bez ługu pocel.		bez ługu pocel.	
Nr skóry	P ₁₃	P ₁₆	P ₁₄	L ₁₄
Woda	17,5	20,0	18,4	18,3
Tłuszcz	0,9	1,3	1,9	1,1
Popiół	0,5	0,7	0,5	0,4
Wymywalne	9,8	8,2	8,6	8,8
Niegarbujące	1,9	2,2	1,9	1,9
Garbujące	7,9	6,0	6,7	6,9
Kolagen	32,9	27,4	41,9	41,2
Garbniki związ.	38,4	42,4	28,7	30,2
Współcz. przegarab.	116,7	154,7	68,5	73,3
Wydatność	306,0	356,0	237,0	242,0
Nasiąkliwość				
po 1/2 godz.	46,6	46,4	58,0	15,1
po 24 „	5,51	55,8	67,8	58,0
Rozzerwalność	205,0	143,0	187,0	174,0
Rozciągliwość	20,0	18,0	—	18,0
Przepuszczalność				
na wodę	10 cm	20 cm	10 cm	10 cm
2 godz. przep.	10 godz.	10 godz.	2 godz.	2 godz.
przep.	przep.	przep.	przep.	przep.

Z przeprowadzonych wyników okazuje się, że garbowanie systemem przyspieszonym bez podnoszenia temperatury nie daje zadawalających wyników. Skóra L_{14} , garbowana na zimno przy pH od 8,0—3,5 wykazuje typowe martwe zagarbowanie. Próba z kwasem octowym wykazuje aż 80% surowego włókna. Już znacznie lepiej przedstawiała się skóra P_{11} , wygarbowana na zimno przy pH od 8,0—5,0, gdyż próba z kwasem octowym wykazuje już tylko gdzieś w włókna surowe nieprzegarbowane.

Wynik powyższy można teoretycznie tłumaczyć stopniem dyspersji garbnika, który jest przy pH 3,5 zbyt mały, a powinowactwo do kolagenu stosunkowo duże, tak że przy obniżeniu pH od 5,0 do 3,5 następuje zapchanie garbnikiem otworów na powierzchni skóry, przez co dalsze ilości garbnika nie mogą się dostać do środka skóry i w ten sposób otrzymujemy typowe martwe zagarbowanie. Przy pH 5,0 jest stopień dyspersji garbnika znacznie większy, powinowactwo do kolagenu nie tak duże, tak że dalsze ilości garbnika mogą swobodnie przenikać do środka skóry i dokończyć proces garbowania.

Pomimo bardzo silnego napęcznienia skór użytych do doświadczeń tej serii, uzyskaliśmy zupełnie ich przegarbowanie przy systemie przyspieszonego garbowania na ciepło. Porównanie przekrojów skór garbowanych na ciepło przy pH 7,0 do 5,0 oraz pH 7,0 do 3,5 wykazuje lepsze i równiejsze przegarbowanie przy ostatniej koncentracji jonów wodorowych.

Tłuszczu było w powyższych skórkach nieco poniżej normy, a u niektórych nawet ilość ta jest niedostateczna. Sprawa ta zasługuje o tyle na podkreślenie, że natłuszczano je roztworem stearyny, na ciepło w sposób zupełnie analogiczny, jak skóry garbowane systemem powolnym, (patrz str. 7). Te ostatnie pobrały w tych warunkach przeszło 14% tłuszczu. Wyniki powyższe wskazują zatem, że skóry garbowane systemem przyspieszonym będą wymagały innych warunków natłuszczenia, aniżeli garbowane systemem powolnym.

Zawartość substancji wymywalnych okazuje się tu mniejsza niż skór z serii 1, co tłumaczyć należy lepszym wyczyszczeniem ich po wygarbowaniu.

b) Wpływ dogarbowujący ługu pocelulozowego.

W tej serii doświadczeń zbadano wpływ ługu pocelulozowego jako środka dogarbowującego (*Nachgerbung*). Garbowanie przeprowadzone w sposób analogiczny jak podano pod a) z tym, że po ukończonym garbowaniu traktowano skóry w ciągu 10 godzin w temperaturze pokojowej w beczce o 5

obrotach na minutę ługiem pocelulozowym o gęstości 17°Bé przy pH 3,5. Wyniki zestawiono w tablicy 4.

TABLICA 4

pH	Garbowanie na ciepło		Garbowanie na zimno	
	7,0—5,0	7,0—3,5	8,0—5,0	8,0—3,5
Nr skóry	z ługiem pocelulozowym		z ^z ługiem pocelulozowym	
	L ₁₃	L ₁₆	P ₁₇	L ₁₇
Woda	15,0	15,8	15,7	15,0
Tłuszcz	0,9	0,6	1,4	0,6
Popiół	0,8	1,5	1,9	1,4
Wymywalne	20,2	21,5	20,5	18,8
Niegarbujące . . .	7,1	8,2	8,8	8,1
Garbujące	13,1	13,3	11,7	10,7
Kolagen	31,6	30,0	38,0	33,3
Garbnik związ. . .	31,5	30,6	22,5	30,9
Współcz. przegarb.	99,7	102,0	59,2	92,8
Wydajność	328,0	343,0	271,0	311,0
Nasiąkliwość				
po 1/2 godz. . . .	25,1	22,9	16,9	26,8
po 24 godz. . . .	34,8	39,1	43,1	35,0
Rozzerwalność . .	155,0	116,0	144,0	132,0
Rozciągliwość . .	16	18	—	13
Przepuszczalność na wodę	30 cm	30 cm	30 cm	10 cm
2 dni	2 dni	2 dni	2 dni	2 godz.
nie	nie	nie	nie	nie
przep.	przep.	przep.	przep.	przep.

Wpływ dogarbowujący ługu pocelulozowego przedstawia się bardzo szczególnie. U skór garbowanych na ciepło dogarbowanie ługiem pocelulozowym nie dało żadnych dodatnich wyników, natomiast u skór garbowanych na zimno, wpływ dogarbowujący ługu pocelulozowego okazał się bardzo korzystny, zwłaszcza przy skórkach garbowanych przy pH 8,0—3,5. Skóra L_{14} traktowana samym ekstraktem dębowym zawierała, jak to już wyżej podkreślono, aż 80% surowego włókna. Skóra L_{17} natomiast garbowana tak samo, lecz dogarbowana ługiem pocelulozowym przy próbie kwasem octowym, nie wykazała już prawie żadnych surowych włókien. Poprawienie stopnia przegarbowania skór garbowanych na zimno, traktowanych dodatkowo ługiem pocelulozowym wynika również ze współczynnika przegarbowania. Podczas, gdy u skór garbowanych na ciepło współczynnik ten wynosił ponad 100, to u skór garbowanych na zimno, był on bardzo niski i wynosił 68,5 względnie 73,3. Po dogarbowaniu ługiem pocelulozowym podniósł się do 92,8 u skóry garbowanej przy pH od 8,0—3,5.

Zawartość substancji wymywalnych jest znacznie wyższa u skór traktowanych dodatkowo ługiem pocelulozowym i to zarówno przy garbowaniu na zimno, jak też na ciepło. Skóry garbowane na ciepło bez dodatku ługu pocelulozowego, miały stosun-

kowo mniej substancji wymywalnych niezależnie od tego, czy były garbowane przy pH od 7,0—5,0, czy też przy pH od 7,0 do 3,5.

Szczególnie jest to, że ilość związanego garbnika jest wyższa, albo równa u skór garbowanych na ciepło bez dodatku ługu pocelulozowego, niż u skór dogarbowanych tymże ługiem.

Przepuszczalność na wodę oraz chłonność wody zostaje przez dogarbowanie ługiem pocelulozowym znacznie zmniejszona. Skóry L_{13} i L_{16} garbowane na ciepło przy pH 7,0—5,0 oraz przy pH 7,0—3,5, należy pomimo niedostatecznego natłuszczenia uważać praktycznie za nieprzepuszczalne dla wody, podczas gdy skóry P_{13} i P_{16} niedogarbowane ługiem są stosunkowo łatwo przepuszczalne dla wody. Zawartość popiołu jest wyższa u skór dogarbowanych ługiem pocelulozowym.

Należy podkreślić, że ług pocelulozowy zmniejsza, i to w dosyć znacznym stopniu, wytrzymałość skór na rozerwanie.

Streszczenie.

Badania nad przyspieszonym garbowaniem skór podeszwowych garbnikami krajowymi (stałym ekstraktem dębowym oraz stałym ekstraktem świerkowym) przy pomocy regulowania pH oraz podwyższania temperatury, dały następujące wyniki:

1) Wykazano że, garbowanie samym ekstraktem dębowym daje lepsze wyniki, aniżeli mieszaniną ekstraktów dębowego i świerkowego.

2) Podano wyniki garbowania systemem dołowym ekstraktem dębowym oraz mieszaniną ekstraktów dębowego i świerkowego w ciągu 16 dni przy zmiennej koncentracji ekstraktu garbarskiego (8,0° Bé — 16° Bé) oraz pH = 8,0 — 3,3 w temperaturze 15°—40°.

3) Podano wyniki garbowania skóry podeszwowej w ciągu 13 dni systemem dołowym oraz w beczkach przy użyciu ekstraktu dębowego o stałej koncentracji (14° Bé) przy pH = 7,0—6,0; pH = 7,0—5,0; pH = 7,0—4,0; oraz pH = 7,0—3,0 w temperaturze 15—40°.

4) Wykazano, że skóry garbowane jak podano pod 2) i 3) nie różnią się zasadniczo od skór garbowanych systemem powolnym, w ciągu około 60 dni w zwykłej temperaturze, przy czym nie chodziło nam wcale o otrzymanie towaru typu handlowego, lecz raczej o uzyskanie materiału, celem porównawczej oceny różnych sposobów przyspieszenia garbowania.

5) Udowodniono, że celem związania dostatecznej ilości garbnika w skórach garbo-

wanych systemem przyspieszonym, wystarczy proces ten prowadzić przy pH = 7,0—5,0 względnie przy pH = 7,0—4,0. Garbowanie z końcową kwasowością przy pH = 3,5 albo 3,0 nie daje zasadniczo żadnych korzyści.

6) Pokazano, że przy szybkim garbowaniu niema zasadniczej różnicy czy użyto zmienną, czy też stałą koncentrację roztworu garbującego.

7) Garbowanie w beczułkach nie daje przy wyżej wymienionych sposobach garbowania, żadnych większych korzyści w porównaniu z garbowaniem w dołach.

8) Garbowanie ekstraktem dębowym w temperaturze pokojowej nie prowadzi do zadowalających wyników, przy czym garbowanie przy pH 8,0 do 5,0 okazuje się korzystniejsze niż przy pH 8,0—3,5.

9) Skóry garbowane systemem przyspieszonym natłuszczają się trudniej aniżeli powoli garbowane.

10) Stosowanie ługu pocelulozowego przy skórach garbowanych systemem przyspieszonym na ciepło, wpływa ujemnie na ilość związanego garbnika. Część bowiem już związanego garbnika dębowego zostaje w tych warunkach zastąpiona wymywalnymi substancjami z ługu pocelulozowego. Natomiast ługi wpływają dodatnio na chłonność oraz przepuszczalność skóry (zmniejszają znacznie chłonność i przepuszczalność) ujemnie zaś na jej wytrzymałość na rozerwanie.

Przy wykonaniu niniejszej pracy pomógł p. Klemens Długaj. Za okazaną pomoc składam Mu podziękowanie.

Równocześnie serdecznie dziękuje J. W. Panu Profesorowi Tadeuszowi Chrzęszczo wi, Dyrektorowi Instytutu Technologii Rolniczej, U. P. za okazaną mi życzliwość i cenne rady przy wykonaniu tej pracy, zaś Funduszowi Kultury Narodowej za pomoc materialną, umożliwiającą zakup niezbędnych aparatów garbarskich.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurden Untersuchungen über die Schnellgerbung von Sohlenleder mit einheimischen Gerbmitteln (Eichenholzekstrakt und Fichtenholzekstrakt) bei bestimmten pH-Werten und bei erhöhter Temperatur angestellt.

1) Mit Eichenholzekstrakt allein werden bessere Ergebnisse erhalten, als mit einer Mischung gleicher Teile von Eichenholzekstrakt und Fichtenholzekstrakt.

2) Es wird das Resultat einer 16 tägigen Versuchs-Grubengerbung mit Eichenholzekstrakt allein, sowie mit einer Mischung gleicher Teile Eichenholz- und Fichtenholzekstrakt von 8°—16° Bé und einem pH 8,0—3,3 bei einer Temperatur von 15°—40° angegeben.

3) Desgleichen werden die Ergebnisse von Versuchen über Gruben und Fassgerbungen angegeben, die während 13 Tagen mit Eichenholzekstrakt von konstanter Kon-

zentration und verschiedenem pH und zwar 7,0–6,0; 7,0–5,0; 7,0–4,0; und 7,0–3,0 bei einer Temperatur von 15–40° wird durchgeführt wurden

4) Es konnte gezeigt werden, dass die unter 2) und 3) erhaltenen Sohlenleder von den binnen 60 Tagen gegerbten grundsätzlich nicht abweichen. Bei allen diesen Untersuchungen wurde der Hauptwert auf das Erhalten von Vergleichsmaterial der verschiedenen Gerbarten gelegt, wobei darauf verzichtet wurde, Handelsware zu erhalten.

5) Es genügt die Schnellgerbung bei einem pH von 7,0–5,0 bzw. 7,0–4,0 durchzuführen. Eine zusätzliche Gärung bis zu einem pH von 3,3 bzw. 3,0 bringt keine weiteren Vorteile.

6) Die Schnellgerbung kann sowohl bei einer konstanten (14° Bé) als auch bei steigender Konzentration (von 8°–16° Bé) durchgeführt werden, wobei keine nennenswerten Unterschiede in den Ergebnissen beider Arbeitsweisen festgestellt werden konnten.

7) Für die von uns geprüfte Art der Schnellgerbung, ist es ohne Bedeutung, ob im Fass oder in der Grube gegerbt wird.

8) Bei gewöhnlicher Temperatur kann die Schnellgerbung auch unter Regulierung des pH im Gerbeekstrakt nicht durchgeführt werden, weil hierbei keine genügende Durchgerbung erzielt wird. Das Gerben bei einem pH von 8,0–5,0 erwies sich hierbei günstiger als bei einem pH von 8,0–3,5.

9) Die mittels Schnellgerbung erhaltenen Sohlenleder nehmen Fett schwieriger auf, als die während 60 Tagen gegerbten.

10) Die Nachgerbung mit Sulfitzelluloseablauge der durch Schnellgerbung bei erhöhter Temperatur erhaltenen Sohlenleder, wirkt ungünstig auf die Menge des gebundenen Gerbstoffes. Ein Teil des schon gebundenen Gerbstoffes wird unter diesen Bedingungen durch die auswaschbaren Gerbstoffsubstanzen der Sulfitablauge ersetzt. Die Nachgerbung mit Sulfitablauge erniedrigt die Wasseraufnahmefähigkeit und Wasserdurchlässigkeit, setzt aber die Reißzugfestigkeit herab.

Aus dem Institut für Landwirtschaftliche Technologie der Universität in Poznań.

KAUCZUK A ROZPUSZCZALNIKI ORGANICZNE.

Zjawiska obserwowane jako podstawa pewnych teoryj budowy.

Le caoutchouc et les solvants organiques.

Phénomènes observés comme base de certaines théories de sa constitution.

Inż. G. OPENHEIM

Nadeszło 23 lipca 1938

Wstęp ogólny: kauczuk surowy; chemia węglowodoru kauczukowego i reakcji wulkanizacji.

Własności fizyczne związków o niezbyt wielkim ciężarze cząsteczkowym, które przy pomocy metod klasycznych (destylacja, krystalizacja itd.) doprowadzone być mogą do określonego i wysokiego stopnia czystości i których budowa wewnętrzna nie ulega zmianom przy wyodrębnianiu, oczyszczaniu i badaniu, są funkcją ciśnienia i temperatury. Jedną z najważniejszych cech węglowodoru kauczukowego, cechą która znajduje swe odbicie w przeważnej ilości własności tego związku jest jego wysoki ciężar drobinowy, podawany jako wielkość rzędu stu tysięcy jednostek. Cechą szczególną związków o bardzo znacznym ciężarze molekularnym może być zdolność do rozpadu, degradacji cząsteczki lub też do zmiany jej struktury pod wpływem środków mniej lub więcej drastycznych stosowanych przy wyodrębnianiu czy oczyszczaniu związku. Węglowodór kauczukowy należy właśnie do związków tego rodzaju, o szczególnej wrażliwości w sensie fizyko-chemicznym. Z tego punktu widzenia wszelkie jego własności określone są nie tylko parametrami termodynamicznymi, lecz także—historją indywiduum badanego. Ze względów natury praktycznej znaczna ilość badań poświęcona była kauczukowi surowemu, lub też miękkiej gumie wulkanizowanej. Węglowodór kauczukowy w stanie mniej lub więcej oczyszczonym był natomiast przedmiotem najpoważniejszych może prac teoretycznych.

Słów parę o składzie kauczuku surowego i o chemii węglowodoru kauczukowego a także o procesie wulkanizacji ułatwi, być może, ogólniejsze podejście do tematu.

Kauczuk surowy otrzymywany jest na plantacjach przez odpowiednio przeprowadzoną koagulację mleczka¹⁾ i następną mechaniczną przeróbkę koagulum. Cząstki koloidalne węglowodoru kauczukowego w mleczku otoczone są warstewką zaadsorbowaną, w skład której wchodzi między innymi związki białkowe. Cząstki koloidalne mleczka zachowują częściowo swą strukturę pierwotną w kauczuku surowym. W tym sensie węglowodór kauczukowy jest fazą rozproszoną, zaś warstewka zaadsorbowana tworzy rodzaj siatki przestrzennej²⁾. Przeróbka mechaniczna jakiej podlega koagulum powoduje jednak częściowe zniszczenie otoczek adsorbujących; następuje zatem miejscowe zetknięcie i zlanie się zawartości cząstek koloidalnych i odwrócenie faz. Odnosi się to specjalnie do gatunku *pale crêpe*, który produkowany jest na młynach walcowych o różnej szybkości powierzchni walców i w mniejszej tylko mierze—do gatunku *smoked sheet*. Ogólne dane o składzie kauczuku surowego podaje następująca tabliczka³⁾:

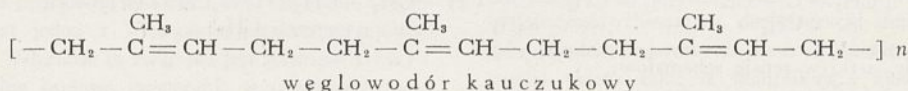
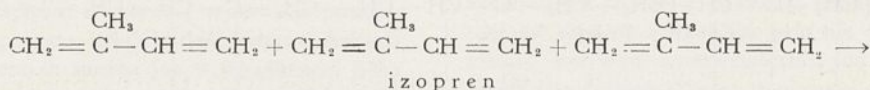
¹⁾ Przemysł chem. 22, 112 (1938).

²⁾ Sebrell, Park, Martin. Ind. Eng. Chem. 17, 1173 (1925).

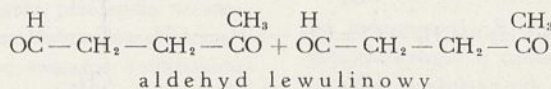
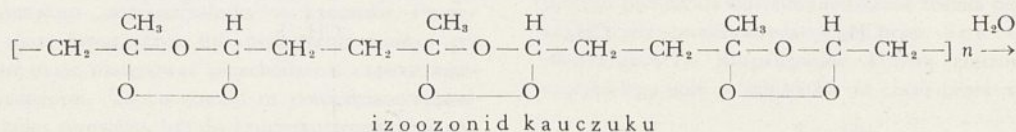
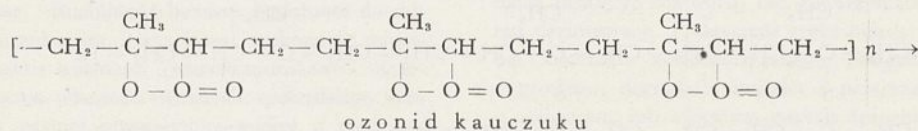
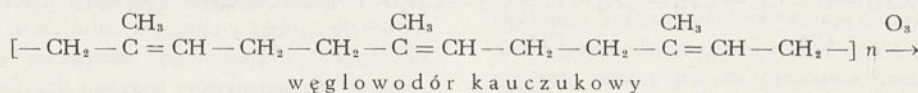
³⁾ Communications of the Netherlands Government Rubber Institute, Delft, Part II.

Składniki wg analizy konwencjonalnej	Gatunek kauczuku	
	Smoked sheet	Pale crépe
Wilgoć	0,61%	0,42%
Substancje rozpuszczalne w acetonie	2,89%	2,88%
Substancje „białkowe“	2,82%	2,82%
Popiół	0,38%	0,30%
Węglowodór kauczukowy	93,30%	93,58%

Związki chemiczne towarzyszące węglowodorowi kauczukowemu nie są jeszcze całkowicie zbadane, mimo licznych prac prowadzonych dla określenia ich chemizmu. W skład substancji rozpuszczalnych w acetonie wchodzi kwas tłuszczowy, jak olejowy, linolowy, stearynowy, fitosteryny i pewne ich pochodne jak etery, estry, glukozydy, l-metyloinozyt, a także pewne kwasy lotne i w wodzie rozpuszczalne, jak kwas mrówkowy⁴). Związki „białkowe” znajdujące się w kauczuku surowym znane są raczej pobieżnie. Wspomina się tu o gluko-proteidach⁵). Dokładniej opracowane są natomiast aminokwasy, powstające przy rozkładzie omawianych substancji⁶). Węglowodór kauczukowy jest bardzo wrażliwy na działanie tlenu powietrza, to też w kauczuku surowym wykryć można pewne produkty jego utlenienia, jak np. wysoce spolimeryzowane materiały



aby otrzymać schemat przypisywany węglowodorowi kauczukowemu. Obecność aldehydu lewulinowego między produktami hydrolizy izoozonidu węglowodoru kauczukowego,



Nie jest wyjaśniona kwestia budowy zakończeń łańcucha węglowodoru lub ewentualnej obecności pierścieni wielo-

⁴) Whitby, Dolid, Yorston. J. Chem. Soc. 1448 (1926).

Dekker. India-Rubber J. 70, 382 (1925).

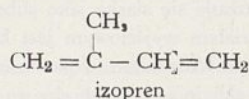
⁵) Spence, Kratz. Kolloid Z. 14, 262 (1914).

⁶) Midgley, Henne, Renoll. India Rubber J. 95, 414 (1938).

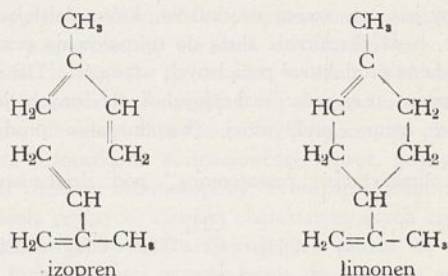
⁷) Van Rossem, Dekker. Kautschuk 5, 13 (1929).

żywicowate⁷). Podkreślić należy fakt, iż węglowodór kauczukowy stanowi około 93%—94% ogólnej ilości kauczuku surowego.

Elementem podstawowym budowy węglowodoru kauczukowego jest izopren (2-metylobutadien, 1,3):



Izopren a także blisko z nim spokrewniony limonen, związek z gromady terpenów:



otrzymują się jako produkty destylacji rozkładowej węglowodoru kauczukowego. Przez polimeryzację izoprenu otrzymuje się też związki do kauczuku bardzo zbliżone. Wystarczy wreszcie założyć następującą reakcję polimeryzacji:

stanowi jedną z głównych przesłanek dla przyjęcia schematu powyższego. Mowa tu o przemianach następujących:

węglowych; znaczny ciężar cząsteczkowy kauczuku jest przyczyną niewielkiej (statystycznie) ilości odpowiednich grup charakterystycznych (np. niewysyconych wiązań wartościowości) i ich znikomego wpływu na własności związku.

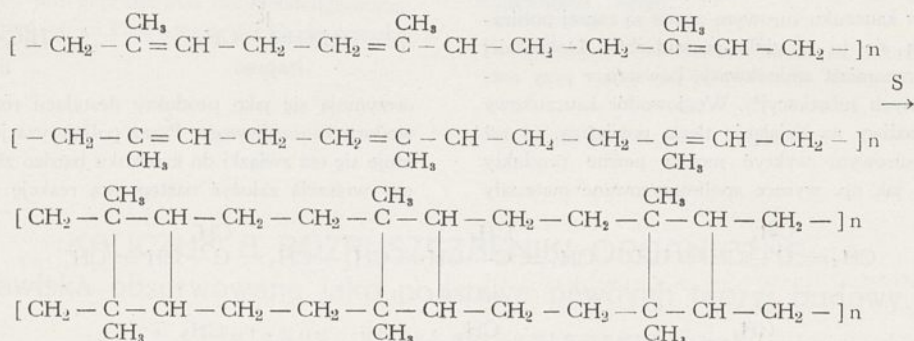
Reakcja wulkanizacji, prowadząca do wytworzenia gumy miękkiej polega w zasadzie na działaniu siarki w stosunku 3%—10% na ilość kauczuku w odpowiednich warunkach. Wulkanizacja, zarówno w technice jak i w laboratorium poprzedzona jest naogół przez proces mastykacji. Proces

ten zasługuje na znaczną uwagę, ponieważ związany jest z głębokimi przemianami struktury kauczuku surowego. Ten ostatni, w sensie reagentu chemicznego jest ciałem stałym. Abstrahując od pewnych metod technicznych, mających zresztą zastosowanie dość ograniczone, (wulkanizacja cienkich błon), o ile stosuje się siarkę jako substancję wulkanizującą i o ile materiałem wyjściowym jest kauczuk surowy, należy przed przeprowadzeniem wulkanizacji uzyskać dokładne zmieszanie składników. Wchodzą tu ponadto i inne jeszcze względy: mieszaniny kauczuku z samą tylko siarką nie mają prawie praktycznego zastosowania. W technice stosowany jest cały szereg składników, które działając bądź fizycznie, bądź chemicznie służą do uproszczenia przeróbki i do nadania produktowi pożądanych własności. Dla zmiśszania zatem reagentów reakcyjnych i dla innych jeszcze względów natury praktycznej, (kształtowanie produktów

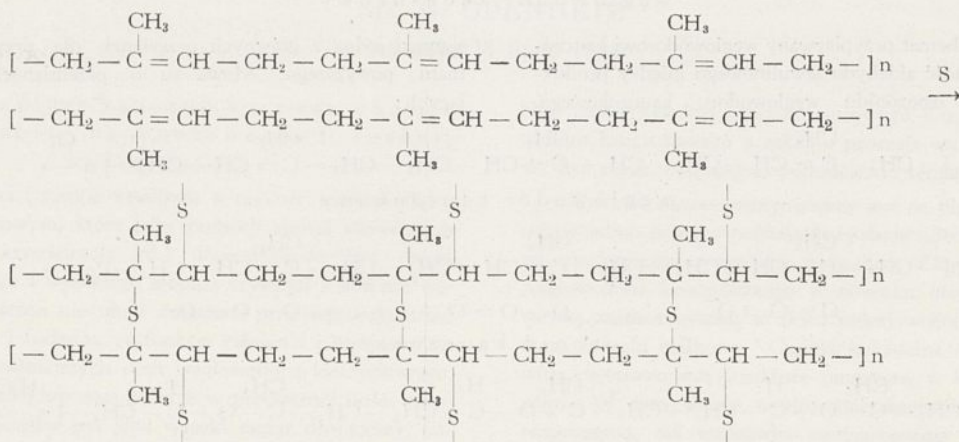
kauczukowych), poddawany jest kauczuk surowy wspomnianemu procesowi mastykacji. Proces ten sprowadza się do intensywnego mechanicznego mieszania i rozrywania surowca w temperaturze podwyższonej (30°—100°). Pod działaniem tlenu powietrza i czynników mechanicznych następuje cały szereg zmian fizyko-chemicznych, jak zniszczenie przestrzennej siatki związków białkowych, i chemicznych, jak częściowa depolimeryzacja. Kauczuk zmastykowany jest plastyczny i miękki, podczas gdy kauczuk surowy w temperaturze pokojowej jest materiałem do pewnego stopnia elastycznym i twardym.

Reakcja wulkanizacji jest procesem niezmiernie złożonym i wielostronnym; mimo znacznej ilości pracy i badań niema po dziś dzień ogólnej teorii roboczej wyjaśniającej ją w sposób zadowalający. Prawdopodobnie zachodzą tu między innymi przemiany następujące:

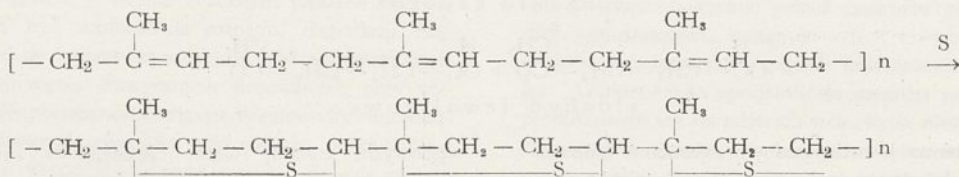
1) olimeryzacja „przestrzenna” pod działaniem katalitycznym siarki:



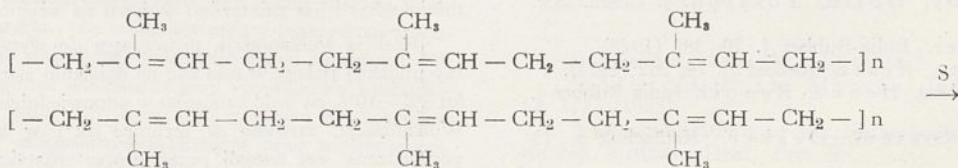
2) przyłączanie siarki w sensie schematów:

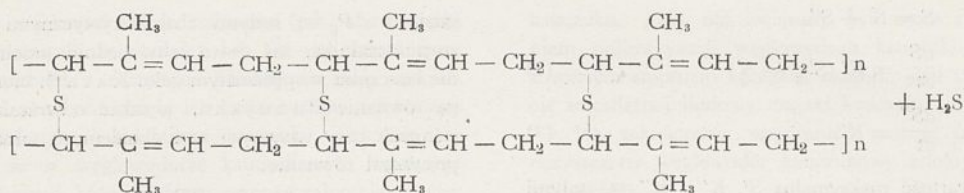


lub:



3) odwodornianie, np. w sensie schematu:





4) częściowy rozkład związku w kierunku wytwarzania merkaptanów, itd. Cechą reakcji wulkanizacji jest brak ogólnego związku bezpośredniego między ilością przyłączonej siarki a własnościami wytworzonego produktu.

Zjawisko pęcznienia kauczuku.

Własność pęcznienia liofilnych koloidów pod działaniem odpowiednich cieczy i tworzenia gelów zawierających znaczną ilość rozpuszczalnika może być podstawą do tworzenia teorii dotyczących budowy wewnętrznej ciał rozpatrywanych. W odniesieniu do kauczuku, zarówno w stanie surowym jak i po przeprowadzonej mastykacji, jak i wreszcie po zwulkanizowaniu, wielka złożoność i różnorodność przemian niezmiernie utrudnia ogólniejsze ujęcie tych zjawisk. „Wielofazowość” związku, (p. niżej), obecność domieszek, wrażliwość na działanie chemiczne tlenu i rozpuszczalników, ewentualna obecność nadmiaru reagentów służących do wulkanizacji, „historia” kauczuku—wszystkie te czynniki mogą wpływać i wpływają na zjawisko pęcznienia. Z tego też powodu, znaczna ilość wyprowadzonych wzorów matematycznych słuszną jest w ograniczonej tylko mierze⁸⁾. Proces pęcznienia kauczuku surowego lub zwulkanizowanego jest jedną z własności charakterystycznych tych substancji. Własność ta związana jest zapewne z wielkością i szczególną budową cząsteczki; w odróżnieniu od zjawisk, które cechują rozpuszczanie się ciał o cząsteczce zbliżonej rozmiarem do cząstki rozpuszczalnika i które polegają, przynajmniej w początku procesu, na wzajemnym przenikaniu (dyfuzji) cząsteczek rozpuszczalnika i ciała rozpuszczanego, w wypadku kauczuku i substancji zbliżonych, przemiany początkowe sprowadzają się naogół do dyfuzji i adsorpcji, lub absorpcji „rozsuszczałnika”⁹⁾ przez ciało rozpuszczane. Ruchliwość bowiem i zdolność do dyfuzji cząstek kauczuku jest, rzecz jasna, znakomicie mniejsza, niż odpowiednie własności „rozsuszczałników”. Z tego punktu widzenia własność tworzenia spęczniałego gelu jest związana w pewnej przynajmniej mierze z procesem tworzenia roztworu „rozsuszczałnika” w kauczuku. Procesowi temu może towarzyszyć, lub praktycznie biorąc, po procesie tym może następować przechodzenie cząstek kauczuku do roztworu. To co zostało tu powiedziane odnosi się do kauczuku surowego, lub do kauczuku zmastykowanego, który od stanu spęczniałego gelu przechodzi w stan zolu; przy zachowaniu odpowiednich warunków ostrożności utworzenie zolu może być nie związane z głębokimi przemianami substancji w sensie rozpadu cząsteczki. Kauczuk surowy zatem pod działaniem rozpuszczalników tworzy spęczniały gel, którego objętość wzrasta nieograniczenie dążąc, jako do swej granicy, do objętości rozpuszczalnika. (Utworzenie zolu). Kauczuk zmastykowany podlega przemianom tym łatwiej i prędzej, niż kauczuk surowy. Fakt ten

jest jedną z podstaw wspomnianego wyżej poglądu na istotę mastykacji. Zmniejszenie cząsteczki (depolimeryzacja) oraz zniszczenie „przestrzennej” siatki związków białkowych, utrudniającej zapewne zetknięcie reagentów, powinno działać w wymienionym kierunku przyspieszenia procesu pęcznienia i rozpuszczania. Kauczuk zwulkanizowany według schematów 1), 2), 3), (p. str. 14) uważany być może za „makro” cząsteczkę. Szczególny ten pogląd traktujący jako cząsteczkę dowolny zbiór atomów, połączonych pierwszorzędnymi jednostkami wartościowości, nawet, gdyby zbiór ten miał wymiary makroskopowe, utworzony został dla wytłumaczenia pewnych zjawisk charakteryzujących ciała wysoce spolimeryzowane. Do zjawisk tych zalicza się między innymi brak zdolności przechodzenia do roztworu omawianych tu substancji, przynajmniej bez towarzyszącej głębokiej destrukcji—rozpadu „makro-cząsteczki”. Kauczuk zwulkanizowany pod działaniem rozpuszczalników ulega pęcznieniu podobnie jak kauczuk surowy. Proces ten jednak związany jest na ogół z destrukcją chemiczną cząstki i dlatego też objętość spęczniałego gelu nie dąży do określonej granicy, lecz wzrasta nieograniczenie (do objętości rozpuszczalnika), z biegiem czasu; tym niemniej, gdyby można było powstrzymać chemiczną dezintegrację cząsteczki, objętość gelu dążyłaby zapewne do pewnej określonej granicy. Podkreślić należy fakt, iż komplikująca zjawisko pęcznienia kauczuku dezintegracja zachodzi naogół niezmiernie wolno. Temu należy zapewne przypisać często spotykany w starszej literaturze pogląd o „maksymalnej objętości spęczniałego gelu kauczukowego”. Reasumując: kauczuk surowy pod wpływem „rozsuszczałników” tworzy spęczniały gel i stopniowo przechodzi w stan roztworu—zolu; kauczuk zwulkanizowany zdolny jest do pęcznienia, lecz zasadniczo nie może utworzyć roztworu, bez towarzyszącej procesowi temu dezintegracji. Praktycznie rzecz biorąc jednak, pęcznienie kauczuku zwulkanizowanego połączone jest zawsze z procesem degradacji związku i przejściem w stan zolu o mniejszym, lub większym stopniu dyspersji. Dwutorowość procesu pęcznienia kauczuku określona została po raz pierwszy w ścisły sposób matematyczny przez Scotta i współpracowników¹⁰⁾. Rozpatrywano krzywą zmiany objętości spęczniałego gelu w zależności od czasu procesu:

$$S = f(t) \dots \dots \dots (1)$$

W równaniu (1) S oznacza procentowy wzrost objętości-gelu zachodzący w czasie t. Okazało się, iż niezależnie od użytego kauczuku i od „rozsuszczałnika” przebieg funkcji (1) posiada następujące cechy charakterystyczne: objętość spęczniałego gelu S wzrasta w początku procesu ze znaczną, lecz zmniejszającą się szybkością, poczem następuje druga część procesu pęcznienia, przebiegająca ze stałą i nieznaną naogół szybkością. Zastługą Scotta jest podział funkcji (1) na dwie funkcje wypadkowe (2) i (3) odpowiednio według równań:

⁸⁾ Webster. R. A. B. R. M. Journal Mfrs. 3, 1 (1934).

⁹⁾ Termin „rozsuszczałnik” ma tu znaczenie szersze, niż w literaturze technicznej o kauczuku.

¹⁰⁾ Trans. Inst. Rubber Ind. 5, 95 (1929); R. A. B. M. Journal 5, 81, 99 (1936).

$$S = S' + S''$$

$$\frac{dS'}{dt} = K'(S'_m - S') \dots \dots \dots (2)$$

$$\frac{dS''}{dt} = K'' \dots \dots \dots (3)$$

S'_m oznacza wartość maksymalną S' , K' i K'' są stałymi Łatwo zorientować się, że równanie (2) posiada postać równania kinetycznego reakcji jednocząsteczkowej. Według Scotta określa ono przebieg procesu fizykochemicznego adsorbpcji lub absorpcji płynu przez kauczuk. Proces określony równaniem (3), które po scałkowaniu odpowiada linii prostej, odnoszony jest do procesu stopniowej dezintegracji, lub depolimeryzacji kauczuku. Ujęcie procesu pęcznienia jako sumy dwóch zjawisk: fizykochemicznego i chemicznego pozwala na wprowadzenie dalszych uogólnień; okazuje się bowiem, że jeśli równanie (2) podane będzie w układzie odpowiednich zmiennych ułamkowych:

$$S_0 = \frac{S'}{S'_m} \dots \dots \dots (4)$$

$$T_0 = \frac{t}{T_m} \dots \dots \dots (5)$$

gdzie S'_m to największość równania (2) [określana jako maksimum procesu fizykochemicznego pęcznienia], zaś T_m —jest to w przybliżeniu okres czasu upływający do osiągnięcia maksimum S'_m [określany jako „czas pęcznienia”—swelling time] to równanie (2) przybierze postać:

$$\frac{dS_0}{dT_0} = K(1 - S_0) \dots \dots \dots (6)$$

Równanie (6) słuszne jest w pierwszym przybliżeniu dla dowolnego kauczuku i „rozpuszczalnika”. Stała charakterystyczna S'_m uważana być może za miarę zdolności spęcznienia „rozpuszczalnika”.

„Rozpuszczalniki” organiczne można naogół uszeregować w kierunku zmniejszającej się stałej S'_m w sposób następujący: chlorowcopochodne węglowodorów alifatycznych, węglowodory aromatyczne i hydroaromatyczne, węglowodory alifatyczne; związki zawierające tlen, jak estery, etery i alkohole posiadają niższą zdolność spęcznienia kauczuku. Nie udało się ustalić żadnej ogólnej zależności między własnościami fizycznymi płynu, a jego zdolnością spęczniającego. Klasyczne równanie Ostwalda¹¹⁾:

$$I \overline{QD} = K \dots \dots \dots (7)$$

gdzie Q to ilość rozpuszczalnika zaadsorbowanego, D —stała dielektryczna, K i n to stałe równania,—słuszne jest dla niewielu tylko „rozpuszczalników”.

Pęcznienie kauczuku związane jest z pewnymi przemianami energetycznymi przejawiającymi się w efektach cieplnych, w ciśnieniu wywieranym przez gel, a także w obniżeniu prężności pary nad układem kauczuk—„rozpuszczalnik”. Procesy tu zachodzące są w zasadzie nieodwracalne. Jednak według danych Poznaja¹²⁾ nie odnosi się to do wartości ciśnienia wywieranego przez spęczniały gel, które ujęte może być równaniem:

$$P = P_0 c^k \dots \dots \dots (8)$$

gdzie k i P_0 są stałymi charakterystycznymi dla danego rozpuszczalnika, zaś c —to odpowiednio przeliczone stężenie kauczuku w spęczniałym gelu. K a $t^{13)}$, biorąc pod uwagę równanie Poznaja¹²⁾, a także odwracalność zmiany ciśnienia pary nasyconej nad układem tu omawianym wywodził równanie:

$$P = \frac{-RT}{MV_0} \log \frac{p}{p_s} \dots \dots \dots (9)$$

gdzie P —to ciśnienie wywierane przez spęczniały gel, R —stała gazowa, M —ciężar cząstkowy „rozpuszczalnika”, V_0 —jego objętość właściwa, p_s —prężność pary nasyconej rozpuszczalnika, zaś p —ciśnienie pary nad omawianym tu układem. Wywiedzenie równania (9) stoi w bezpośrednim związku z wywodem analogicznego równania określającego ciśnienie osmotyczne w roztworach. Wydaje się jednak, iż ciśnienie osmotyczne uzależnione jest od energii kinetycznej cząstek roztworu, podczas gdy ciśnienie wywierane przez spęczniały gel stoi w związku z przemianami energii potencjalnej układu. Ujęcie efektów cieplnych obserwowanych przy procesie pęcznienia kauczuku w ogólne równanie nie jest możliwe, ponieważ wpływa na te efekty bardzo wiele przyczyn i w zależności od układu zmienia się nie tylko ich wielkość, ale i znak.

Zagadnienie wyodrębnienia węglowodoru kauczukowego i rozdziału na składniki o zbliżonej rozpuszczalności.

Zwykle sposoby oczyszczania związków organicznych polegające np. na frakcjonowanej destylacji, lub krystalizacji nie mogą być stosowane w odniesieniu do węglowodoru kauczukowego. Dostępne są natomiast metody oparte na wykorzystaniu różnej rozpuszczalności kauczuku i jego domieszek i na rozkładzie domieszek nierozpuszczalnych na ciała prostsze i rozpuszczalne. Zdolność rozpuszczania kauczuku stoi w pewnym związku z zdolnością spęczniającego „rozpuszczalnika”. Najlepszymi tedy „rozpuszczalnikami” kauczuku są węglowodory i pewne ich pochodne, związki tlenowe natomiast posiadają ograniczoną tylko zdolność rozpuszczania kauczuku. Wspomniano (p. str. 13), iż około 3% domieszek kauczuku surowego rozpuszcza się w acetonie. Ekstrakcja acetonowa stanowi zatem jedną z części procesu oczyszczania. Dla ułatwienia procesu ekstrakcji stosuje się zwykle kauczuk spęczniały uprzednio pod działaniem „rozpuszczalników”. Zagadnieniem nastrożającym znaczne trudności jest usunięcie substancji azotowych. Odróżniać tu należy metody chemiczne i metody fizykochemiczne. Metody chemiczne polegają na odpowiednio przeprowadzonej hydrolizie związków „białkowych”. Proces hydrolizy może być przeprowadzony przed koagulacją mleczka kauczukowego. Wymienić tu można prace Pummerera i współpracowników¹⁴⁾, którzy podawali mleczko działaniu rozcieńczonego ługu sodowego, MacPhersona¹⁵⁾, stosującego hydrolizę substancji azotowych w wysokiej temperaturze, oraz pracę Smitha, Saylora i Winga¹⁶⁾, używających trypsyny jako czynnika hydrolizującego białka. Możliwy jest też rozkład substancji „białkowych” w kauczuku skoagulowanym. Metody fizykochemiczne oczyszczania kauczuku polegają na ostrożnym prze-

¹³⁾ Kolloidchem. Beihefte 9, 104, (1918).

¹⁴⁾ Ber. 60, 2152 (1927).

¹⁵⁾ Bur. Standards J. Research. 8, 751 (1932)

¹⁶⁾ Bur. Standards J. Research. 10, 479 (1933).

¹¹⁾ Kolloid Z. 29, 100 (1921).

¹²⁾ Kolloidchem. Beihefte. 3, 417 (1912).

przewodzeniu węgłowodoru do roztworu (tak, aby związki azotowe pozostawały w osadzie), lub też—na cząstkowym strącaniu kauczuku z roztworu. Metody te mają specjalne znaczenie, ponieważ dzięki ich zastosowaniu przekonano się o „wielofazowej” strukturze kauczuku. Pokazało się mianowicie, że w węgłowodrze kauczukowym występuje cały szereg frakcyj, różniących się rozpuszczalnością, a więc zapewne zawierających cząstki o różnym ciężarze cząsteczkowym lub o różnym stopniu agregacji. Metoda frakcyjnego rozpuszczania kauczuku, najczęściej w lekkich „rozpuszczalnikach”, jak np. w eterze etylowym, opracowana została w szczególności przez Pummerera i współpracowników¹⁷⁾. Metoda cząstkowego strącania kauczuku z roztworu przez dodanie złego „rozpuszczalnika”¹⁸⁾ lub, przez stopniowe obniżanie temperatury roztworu kauczuku w odpowiednio dobranym „rozpuszczalniku”¹⁹⁾ wydaje się być bardziej skuteczną niż metoda poprzednia, jeśli chodzi o oddzielenie związków zawierających azot. Mimo dużej ilości prac i badań poświęconych zagadnieniu oczyszczenia węgłowodoru kauczukowego nie udało się po dzień dzisiejszy wyodrębnić związku tego w wysokim stopniu czystości i o jednocześnie niezmięnionej strukturze fizykochemicznej. Wspomniano już jednak, iż dzięki pracom tym udało się stwierdzić, że budowa węgłowodoru kauczukowego jest niejednorodna i że można rozdzielić go na szereg frakcyj o zbliżonej wielkości cząsteczki. Na zasadzie badań wcześniejszych²⁰⁾ sądzono, że w skład kauczuku wchodzi zasadniczo dwie frakcje: jedna—łatwo rozpuszczalna w lekkich „rozpuszczalnikach”, jak np. w eterze etylowym lub naftowym, szybko przechodząca do roztworów w rozpuszczalnikach ciężkich, jak w benzenie; frakcja ta po wulkanizacji dawała produkt miękki i mniej wytrzymały na naprężenie rozciągające; frakcję tę nazywano α -kauczukiem, lub kauczukiem-zolem; frakcja druga, gorzej rozpuszczalna i dająca po zwulkanizowaniu produkt wytrzymałszy i twardszy nazywana była β -kauczukiem, lub kauczukiem-gelem; produkt ten wykazywał na rentgenospektrografach prążki dyfrakcyjne związane z krystalizacją wewnętrzną węgłowodoru przy rozciąganiu²¹⁾. Cały szereg zjawisk, jak np. wpływ „historii” materiału przerabianego i używanych „rozpuszczalników” na stosunek ilościowy obu odmian kauczuku, wzajemne przejścia α -kauczuku w β -kauczuk pod działaniem pewnych czynników wskazuje na fakt, że w kauczuku występuje cały szereg frakcyj i że odmiany α - i β -nie są substancjami jednorodnymi²²⁾.

Prace prowadzone więc dla otrzymania „chemicznie czystego” węgłowodoru kauczukowego nie przyniosły pożądanego rezultatu, lecz rzuciły snop światła na dziedzinę teorii budowy kauczuku. Na wynikach tych prac oparty jest współczesny pogląd o rozmaitym rozmiarze cząstki

kauczuku. Fakt ten związany być może z różnym stopniem polimeryzacji węgłowodoru kauczukowego, lub też z różnym stopniem agregacji cząstek, jeśli stanąć na gruncie micellarnej budowy cząstki kauczuku.

Na zakończenie wspomnieć należy, iż odpowiednio oczyszczony węgłowodór kauczukowy zdolny jest do kryształizacji²³⁾.

Lepkość roztworów kauczuku.

Cechą charakterystyczną roztworów węgłowodoru kauczukowego jest ich wielka wrażliwość na działanie tlenu, światła, temperatury, domieszek zawartych w „rozpuszczalniku” itd. Poza to roztwory nawet bardzo rozcieńczone wykazują bardzo wysoki współczynnik lepkości. Interpretacja teoretyczna zjawisk, zachodzących w rozcieńczonych roztworach kauczuku (o stężeniu nie przekraczającym 1%) jest prostsza niż studium teoretyczne roztworów bardziej stężonych; wynika to z faktu, iż roztwory rozcieńczone podlegają prawu przepływu Newtona i mówić tu można o współczynniku lepkości płynu, jako o stałej fizycznej określonej równaniem:

$$\frac{dv}{dz} \eta = P \dots \dots \dots (1)$$

gdzie dv jest różnicą szybkości między dwoma elementarnymi płaszczyznami, wyodrębnionymi w płynie i znajdującymi się w odległości dz , P zaś jest różnicą sił działających na jednostkę powierzchni płaszczyzn wyodrębnionych, warunkującą przepływ laminarny cieczy. η —stała równania (1) określana jest jako współczynnik lepkości cieczy i przy przepływie laminarnym niezależna jest od szybkości cieczy. Rozpatrując przepływ cieczy przez rurkę kapilarną i odpowiednio całkując równanie (1) zauważamy, że można, iż dla cieczy podlegających prawu Newtona zachodzi stosunek prostej proporcjonalności między ciśnieniem u wylotu kapilary i ilością cieczy wypływającej w jednostce czasu. Mowa tu o znanym prawie Poiseuille'a wyrażonym równaniem:

$$\eta = \frac{K'p}{K''Q} \dots \dots \dots (2)$$

W równaniu (2)— Q oznacza ilość cieczy wypływającej w jednostce czasu, p —ciśnienie u wylotu kapilary, stałe zaś K' i K'' określone są wymiarami kapilary. Przepływ cieczy przez rurkę kapilarną, lub opadanie kulki w cieczy są praktycznie biorąc podstawą do określenia współczynnika lepkości.

Współczynnik lepkości roztworów kauczuku rzadko wyrażony jest w jednostkach bezwzględnych (centypoizach); częściej mówi się o współczynniku lepkości względnej:

$$\eta_{wzgl} = \frac{\eta_{roztw}}{\eta_{rozp}} \dots \dots \dots (3)$$

albo współczynniku lepkości właściwej:

$$\eta_{wl} = \frac{\eta_{roztw} - \eta_{rozp}}{\eta_{rozp}} \dots \dots \dots (4)$$

W równaniach (3) i (4) η_{roztw} i η_{rozp} oznaczają odpowiednio współczynnik lepkości roztworu i „rozpuszczalnika”.

W odniesieniu do rozcieńczonych roztworów kauczuku wypracowany został cały szereg koncepcji teoretycznych, wiążących współczynnik lepkości roztworu ze strukturą i wielkością cząsteczki rozpuszczonego kauczuku. Przede-

²³⁾ Smith, Saylor, Wing. l. c.

¹⁷⁾ Pummerer, Pahl. Ber. 60, 2162 (1927); Pummerer, Andriessen. Gündel. Ber. 61, 1583 (1928).

¹⁸⁾ Pummerer, Koch. Ann. 438, 294 (1925).

¹⁹⁾ Midgberg, Henne, Renoll. J. Am. Chem. Soc. 53, 2733 (1931).

²⁰⁾ Caspari. J. Soc. Chem. Ind. 32, 1041 (1913).

²¹⁾ Clark, Wolthuis, Smith. Rubber Age N. Y. 42, 35 (1937);

Smith, Saylor, Wing. l. c.

Smith, Saylor. Bur. Standards J. Research 13, 453 (1934).

²²⁾ Whitby. Trans. Inst. Rubber Ind. 5, 184 (1929); 6, 40 (1930).

wszystkim parę słów wyjaśnienia, jaka jest między innymi przyczyna nadmiernej rozbieżności poglądów na ciężar cząsteczkowy kauczuku; ciężar cząsteczkowy traktowany być może z rozmaitych punktów widzenia; w sensie chemicznym, jest to względna waga najmniejszej ilości substancji, posiadającej własności chemiczne dowolnej ilości substancji; w sensie fizykochemicznym—cząsteczka, to jednostka, która zużywa 0,5 kT ergów energii na każdy z trzech przestrzennych stopni swobody. Cząsteczka według tej definicji, określona być może przy pomocy pomiarów krioskopowych lub ebulioskopowych; w odniesieniu do układów zawierających cząsteczki o znacznej wielkości mówić można o rozmiarze cząstki z punktu widzenia „mechanicznego”; wówczas przez cząsteczkę rozumie się najmniejszą ilość substancji nie ulegającej dezintegracji pod działaniem pewnych sił mechanicznych działających w układzie; np. w roztworach kauczuku siłami tymi mogą być siły powodujące przepływ cieczy. Z tego, co zostało tu powiedziane wynika, iż znaleziony ciężar cząsteczkowy może być zależny od metody pomiaru i przyjętej interpretacji tego pojęcia. Różnorodność metod używanych dla określenia ciężaru cząsteczkowego kauczuku jest tedy jedną z przyczyn rozbieżności wyników.

Nawiązując do badań prowadzonych nad lepkością roztworów kauczuku wymienić należy w pierwszym rzędzie prace H. Staudingera i współpracowników²⁴). Według szkoły Staudingera cząsteczka kauczuku posiada następującą strukturę: jest ona bardzo długim łańcuchem, którego ogniwami są czterowęglowe reszty izoprenu (odpowiednio do schematu na stronie 13); reszty izoprenu połączone są przez wysycenie pierwszorzędnych wiązań wartościowości; łańcuch taki posiada pokrój sztywnego włókna o długości rzędu mikrona lub dziesiątych mikrona; wymiary prostopadłe do długości są rzędu niższego niż długość fali światła, to też „makro-cząsteczka” jest zasadniczo niewidzialna. Stopień polimeryzacji i odpowiadająca mu długość łańcucha waha się dla kauczuku w pewnych granicach. W rozcieńczonych roztworach cząsteczka kauczuku jest systemem, który podlega wszystkim trzem powyżej podanym definicjom. Zjawiska solwatacji i asocjacji mają według Staudingera znaczenie drugorzędne. Przyjęta szczególnie budowa cząstki kauczuku wiązana jest z całym szeregiem zjawisk, jak np. pęcznieniem pod wpływem „rozzupuszczalników”, wysoką lepkością nawet rozcieńczonych roztworów, odchyleniami od prawa Poiseuille’a, obserwowanymi w roztworach bardziej stężonych, z elastycznością kauczuku itd. Poglądy Staudingera oparte są na wieloletnich studiach układów zawierających substancje wysoce spolimeryzowane, jak np. polistyreny. Lepkość rozcieńczonych roztworów związków należących do danego szeregu homologicznego wyraża się wzorem:

$$\eta_{\text{wł}} = K_m \cdot M \cdot C \quad \dots \quad (5)$$

We wzorze (5) K_m oznacza „stałą ciężaru cząsteczkowego”, M —ciężar cząsteczkowy, c zaś—stężenie substancji. Staudinger rozpatruje prawo Einsteina o lepkości rozcieńczonych zawiesin sztywnych i kulistych cząstek, wyrażające się wzorem:

$$\eta_{\text{wł}} = K \cdot N \cdot \varphi \quad \dots \quad (6)$$

We wzorze (6) N —to ilość cząstek znajdujących się w roztworze, φ —to objętość cząstki w roztworze, K zaś stanowi stałą równania. Łatwo jest dowieść, że według Einsteina współczynnik lepkości roztworu nie zależy od stopnia rozproszenia (o ile asocjacja nie jest związana z kontrakcją objętości): jeśli bowiem c będzie stężeniem wagowym roztworu, s —gęstością ciała, M —ciężarem cząsteczkowym, n —stopniem asocjacji, N_1 —liczbą Avogadry, to:

$$N = \frac{cN_1}{Mn} \quad \dots \quad (7)$$

i

$$\varphi = \frac{Mn}{sN_1} \quad \dots \quad (8)$$

Podstawiając wartości z równań (7) i (8) do równania (6) otrzymamy:

$$\eta_{\text{wł}} = \frac{Kc}{s} \quad \dots \quad (9)$$

zaś dla substancji o zbliżonej gęstości:

$$\eta_{\text{wł}} = K'c \quad \dots \quad (10)$$

Staudinger rozpatruje szereg substancji o zbliżonej gęstości, o ciężarach cząsteczkowych odpowiednio M_1, M_2, M_3, \dots , i o objętościach cząsteczkowych odpowiednio $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$, znajdujących się w roztworze o stężeniu c . Roztwory te będą wykazywały ten sam współczynnik lepkości (według równania 10), a zatem słuszna będzie proporcja:

$$\frac{\varphi_1}{M_1} = \frac{\varphi_2}{M_2} = \frac{\varphi_3}{M_3} \quad \dots \quad (11)$$

która wynika z równania (6) i z odwrotnej proporcjonalności ciężaru i objętości cząstki. O ile zamiast równania Einsteina wziąć pod uwagę równanie Staudingera (5), to wyrażenie (11) przybierze postać:

$$\frac{\varphi_1}{M_1^2} = \frac{\varphi_2}{M_2^2} = \frac{\varphi_3}{M_3^2} \quad \dots \quad (12)$$

a zatem objętości cząstek rozpatrywanych przez Staudingera substancji wysoce spolimeryzowanych są odwrotnie proporcjonalne do kwadratów ich ciężarów cząsteczkowych. Wynik ten uzasadnia Staudinger wibracją cząstek w roztworze, skutkiem której objętość „makro-cząsteczki” równać się ma objętości walca, którego średnicą jest długość łańcucha, a wysokością—wymiar do długości prostopadły. Stała K_m jest według Staudingera stałą uniwersalną, zależną od ilości atomów węgla, wchodzących w „ogniwo” łańcucha. Dla polimerów izoprenu (4 atomy węgla w reszcie izoprenu) K_m wynosi $4 \cdot 0,83 \cdot 10^{-4}$. Wartość K_m określona została doświadczalnie dla roztworów kauczuku zdegradowanego; drogą ekstrapolacji wyliczono ciężar cząsteczkowy kauczuku, jako wielkość przenoszącą 170 000 jednostek. Według omawianych tu poglądów lepkość roztworów ciał wysoce spolimeryzowanych o cząsteczkach w kształcie włókna, nie zależy od elementów budowy cząstki, np. od obecności wiązań podwójnych. Postulat ten udowodniony został doświadczalnie, gdy okazało się, że współczynnik lepkości kauczuku uwodornionego nie różni się praktycznie od współczynnika lepkości roztworu kauczuku. Teoria rozcieńczonych roztworów ciał wysoce spolimeryzowanych utworzona przez Staudingera nie jest ogólnie przyjęta. Szczególnej krytyce podlega założenie sztywności cząstki, odrzucanie wpływu rozzupuszczalnika i ewentual-

²⁴) H. Staudinger. *Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen*. Berlin (1932).

²⁵) Williams. *Ind. Eng. Chem.* **29**, 172 (1937).

nych zjawisk solwatacji²⁵), oraz metoda ekstrapolacji wyników otrzymanych dla produktów degradacji kauczuku o ciężarze cząstkowym rzędu kilkudziesięciu tysięcy jednostek, do kauczuku o ciężarze cząstkowym ponad sto tysięcy jednostek. Inne interpretacje teoretyczne współczynnika lepkości rozcieńczonych roztworów kauczuku oparte są również naogół na odpowiednio zmodyfikowanym równaniu Einsteina. Tak np. Fikentscher i Mark²⁶), przyjmując zjawisko solwatacji kauczuku, i zakładając, że w roztworach rozcieńczonych stopień solwatacji jest proporcjonalny do długości łańcucha, otrzymują wzór:

$$\eta_{wl} = KcM^2 \dots \dots \dots (13)$$

gdzie c jest to stężenie, M —ciężar cząstkowy, a K —stała. Wyliczony z wzoru tego ciężar cząsteczkowy kauczuku wynosi około 10 000 jednostek. Odrzucając postulat sztywności cząstki Busse²⁷), wyprowadza równanie:

$$\eta_{wl} = Kc M^{\frac{2}{3}} \dots \dots \dots (14)$$

Rozcieńczone roztwory kauczuku, o których tu dotychczas była mowa, posiadają niemal wyłącznie znaczenie teoretyczne.

Roztwory stosowane w technice, o stężeniu od jednego procentu do dziesięciu i wyżej podlegały bardzo znacznej ilości badań; wyniki jednak prac odpowiednich trudniej jest wytłumaczyć teoretycznie. Wynika to z paru przyczyn, z których pierwszą jest fakt, iż przepływ laminarny roztworów takich nie podlega prawu Newtona i równanie (1) musi ulec następującemu przekształceniu:

$$\frac{dv}{dz} \tau = f(P) \dots \dots \dots (15)$$

równanie zaś (2) przybrać musi postać:

$$\tau = f\left(\frac{K'p}{K''Q}\right) \dots \dots \dots (16)$$

Współczynnik lepkości η jest tedy zależny od szybkości przepływu cieczy i mówić należy o średnim współczynniku lepkości cieczy; lub o średnim współczynniku lepkości względnej lub właściwej. W większości wypadków wartości te podawane są w literaturze bez dalszych wyjaśnień; wydaje się jednak, iż ten sposób podawania wyników nie jest zbyt ścisły i że znacznie bardziej ogólną metodą jest określanie „równania wypływu cieczy²⁸):

$$K'p = f(K''Q) \dots \dots \dots (17)$$

Krzywa w układzie osi: $K'p/K''Q$, która odpowiada geometrycznie równaniu (17) posiada kształt litery S; o ile ciśnienie powodujące wpływ cieczy zawarte jest w granicach:

$$0 < p < p_{min}$$

lub jeśli przekracza pewną wartość:

$$p_{max} < p$$

to równaniu wypływu cieczy odpowiada geometrycznie linia prosta. Kąt między osią odciętych $K'p$, a styczną do krzywej odpowiada średniemu współczynnikowi lepkości przy danym ciśnieniu powodującym wypływ (lub przy danej średniej szybkości przepływu). Okazuje się, że dla niezbyt rozcieńczonych roztworów kauczuku średni współczyn-

nik lepkości posiada wartość maksymalną w granicach ciśnienia: $0 - p_{min}$; wraz ze wzrostem ciśnienia powodującego wypływ od wartości p_{min} do wartości p_{max} . Średni współczynnik lepkości opada, aby znów osiągnąć wartość stałą gdy ciśnienie przekroczy p_{max} . Szczególna ta zmiana średniego współczynnika lepkości płynu wraz ze zmianą ciśnienia, lub co na jedno wychodzi, wraz ze zmianą szybkości wypływu, stała się bodźcem do wielu dociekań teoretycznych. Staudinger tłumaczy zjawiska tu opisane stopniową orientacją cząstek wraz ze wzrostem średniej szybkości wypływu. Ostwald i jego szkoła przypisują cieczy tu omawianej pewne własności elastyczne, które mają być przyczyną obserwowanych zjawisk²⁹).

Zmiana współczynnika średniej lepkości roztworu kauczuku w zależności od stężenia ma duże znaczenie w praktyce. Jako przykład całego szeregu równań półempirycznych, wyprowadzonych dla matematycznego ujęcia tego zjawiska podać można równanie Arrheniusza³⁰):

$$\eta_{wzg} = K^C \dots \dots \dots (18)$$

W równaniu (18) C oznacza stężenie, K zaś—stałą charakterystyczną. Przebieg zmiany średniego współczynnika lepkości roztworów tu omawianych w zależności od stężenia kauczuku był również badany przez Staudingera³¹) i przez Fikentschera i Marka²⁶). Otrzymane wyniki interpretowane były teoretycznie według powyżej opisanych poglądów.

Zaznaczyć należy, iż bardzo wiele pracy poświęcono badaniu wpływów różnych domieszek na lepkość roztworów kauczuku; okazało się, iż pod działaniem nieznacznych nawet ilości kwasów, zasad, przyśpieszaczy, związków utleniających itd. następują z reguły zmiany współczynnika lepkości, najczęściej w kierunku jego zmniejszenia. Zmiany tu obserwowane są nieodwracalne; przyczyny ich nie są całkowicie wyświetlone i są zapewne bardzo złożone. Poza zmianami natury fizyko-chemicznej, (solwatacja, asocjacja) mają tu znaczenie zmiany czysto chemiczne, jak izomeryzacja lub polimeryzacja (czy depolimeryzacja) cząsteczek kauczuku.

Prawa rządząca przepływem roztworów kauczuku o stężeniu wyższym niż 10% są mało zbadane. Układy te wykazują pewne cechy substancji elastycznych i zachowanie ich jest bardzo złożone.

Zakończenie:

Przytoczony tu szereg zjawisk i interpretacji teoretycznych bynajmniej nie wyczerpuje całokształtu wiedzy o układach: kauczuk—rozzpuszczalniki organiczne. W miarę możliwości podkreślano fakty najogólniejsze, mające związek z innymi układami koloidalnymi. Specjalnie dużo miejsca poświęcono poglądom Staudingera, które stanowią epokę w dziedzinie badań związków o wysokim stopniu polimeryzacji. Autor wyraża podziękowanie Dr. A. Van Rossemowi, Dyrektorowi Holenderskiego Instytutu Kauczukowego w Delft za łaskawe pozwolenie korzystania z biblioteki Instytutu.

²⁶) Kolloid-Z. 49, 135 (1929).
²⁷) Chemistry and Technologie of Rubber, Davis, Blake, New York, 1937).
²⁸) Reiner, Physics, 5, 321 (1934); Weissenberg, Rabinowitsch, Z. physik. Chem. 145, 1 (1929).

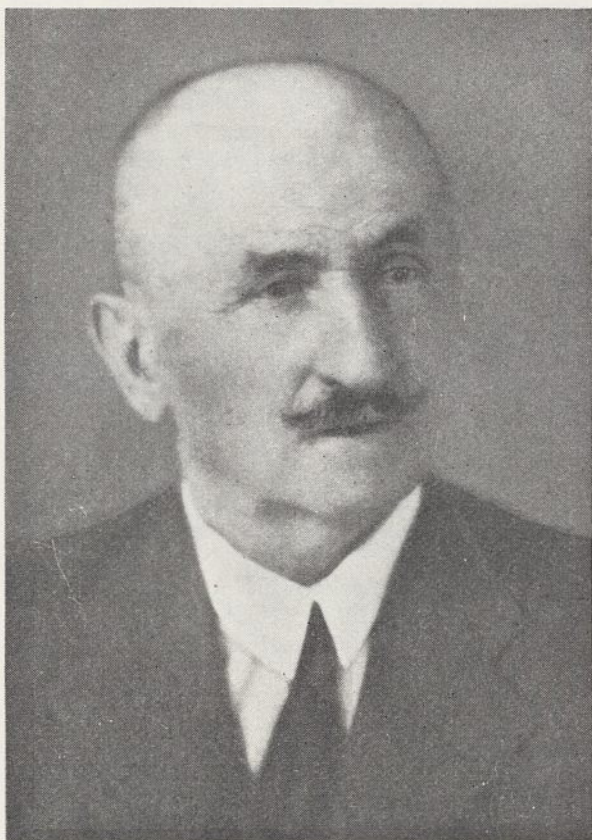
²⁹) Ostwald. Kolloid Z. 67, 211 (1934); Philippoff. Kautschuk, 12, 179, (1936).
³⁰) Z. physik. Chem. 1, 287 (1887); Gaunt. J. Soc. Chem. Ind. 33, 446 (1914).
³¹) Kautschuk, 13, 22 (1937).

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

† Inż. Adam Podoski urodził się dnia 15 września 1866 w Czupyrach na Ukrainie. Po ukończeniu gimnazjum OO. Jezuitów w Tarnopolu, studiuje w École Centrale des Arts et Manufactures w Paryżu, którą kończy w r. 1890, uzyskując dyplom inżyniera—mechanika. Pracuje w żywo wówczas organizującym się przemyśle cukrowniczym na Ukrainie i Podolu, zajmując odrazu, jako młody jeszcze jeszcze stosunkowo technik, jedno z czołowych miejsc w tym przemyśle.

Po wybuchu rewolucji komunistycznej, która zniszczyła jego cały dorobek—inż. Podoski wraca do kraju w roku 1923 przechodzi do pracy w Państwowej Fabryce Związków Azotowych w Chorzowie, gdzie kolejno zajmuje stanowiska: szefa Oddziału Zakupów, dyrektora Oddziału Sprzedaży,



dyrektora handlowego i od roku 1926 stanowisko naczelnego dyrektora, które zajmował do czasu połączenia się Mościc i Chorzowa tj. do roku 1933. Działalność Jego na terenie Państwowej Fabryki Związków Azotowych przyczyniła się do technicznego i finansowego rozwoju tej instytucji.

W sierpniu 1933 r. obejmuje inż. Adam Podoski kierownictwo Spółki Akcyjnej Eksploatacji Soli Potasowych.—Obejmuje je w momencie wyjątkowo trudnym dla tego przedsiębiorstwa. Osłabiony w wysokim stopniu skutkami kryzysu Tesp, wykazujący przytem duże niedonagania w dziedzinie technicznej, odżywa w rękach Prezesa inż. Adama Podoskiego, krzepnie i rozwija się. Pokonane zostały

trudności w dziale przeróbki surowców kałuskich i hołyńskich w fabryce chlorku potasu. Powstają podwaliny pod przyszły dział produkcji siarczanu potasu, kalimagnezji, tlenku magnezu i siarki. Powstaje niezmiernie cenne dla przedsiębiorstwa, źródło taniej energii, w postaci odwierconego zagłębia gazowego w rejonie Kałusza. Przedsiębiorstwo uzyskuje swój cel i jasny program techniczny. U schyłku swego życia otrzymuje Prezes Podoski wiadomość o korzystnych wynikach w dziedzinie poszukiwań soli potasowych w rejonie Kałusza i Hołynia.

Nie można pominąć dziedziny wychowawczej tego wielkiego przemysłowca i obywatela, który—nie zabijając w niczym samodzielności zespołu technicznego—wychował w tym krótkim stosunkowo okresie swej 5-letniej pracy w Tespie, zespół ludzi myślących kategoriami nie tylko, że się tak wyrażę „sztuki technicznej”, ale przede wszystkim ludzi umiejących cenić kalkulację i rentowność.

W połowie drogi w tym wielkim swoim zamierzeniu—to jest w doprowadzeniu do pełnej rozbudowy polskiego przemysłu potasowego, nie tylko w dziale górniczym, ale przede wszystkim w dziale chemicznym, realizowanym z młodzieńczą niemal energią do ostaniej chwili swego życia, musiał odejść.

☞ Zmarł we Lwowie, dnia 12 września 1938 r.

Trud Jego życia nagrodziła Rzeczpospolita, nadając Mu odznaczenie orderu Polonia Restituta i Złoty Krzyż Zasługi. Prócz tego otrzymał Odznakę Gwiazdy Górnośląskiej.

Głęboką troską przejęci i zasmuceni utratą człowieka o wielkim sercu i głębokim umyśle—dziś pamiętać musimy o jednym—aby plany, które przed przedsiębiorstwem postawił ś. p. Inż. Adam Podoski były realizowane możliwie szybko i dobrze.

Paralelizm między procesami naturalnego zwęglania i suchej destylacji węgla. Zastosowanie mieszanek węgli oraz postępy w technice koksowania rozszerzyły skalę jakości węgla, który może być użyty do produkcji koks metalurgicznego. Jednakże dla produkcji najlepszego gatunku koks metalurgicznego wciąż jeszcze trzeba najlepszego węgla koksującego. Zapasy takiego węgla są ograniczone, dlatego też powstaje pytanie, czy możliwe jest prostym sposobem sztucznie naśladować przemiany naturalne, jakim podlegał węgiel w pokładach, albo też przeprowadzić ten proces w odwrotnym kierunku z węglami, które już przeszły stan węgla koksującego. Dla każdego, kto interesuje się produkcją koks ważną jest zagadnienie zwęglania, gdyż głębsze wejrzenie w naturę tego procesu może nasunąć pomysł ekonomicznego sposobu umożliwiającego wykorzystanie tych rodzajów węgla, które przy dzisiejszym stanie techniki nie nadają się do produkcji koks metalurgicznego. Prof. H. L. Riley¹⁾ zwrócił uwagę na pewne, interesujące zjawiska paralelizmu między procesem naturalnego zwęglania i procesem suchej destylacji węgla. Podaje on wyniki własnych badań oraz szereg zjawisk o zasadniczej doniosłości dla przyszłych odkryć dotyczących natury węgla i koks.

¹⁾ Gas World, July 2, 1938.

Zwęglaniem nazywa się przemianę resztek roślinnych na węgiel. Czy różne rodzaje węgla, występujące w naturze, przedstawiają różne stadia tego procesu zwęglania, czy też są one produktem przemiany w krótkim stosunkowo okresie, lecz w wyjątkowych warunkach temperaturowych, są to zagadnienia podlegające dotąd jeszcze dyskusji. Opinia geologii klasycznej skłania się ku pogładowi, że tylko w wyjątkowych wypadkach może grać rolę temperatura wyższa niż 100°. Jednakże inni badacze, jak H. Bode i W. Gropp są zdania, że doświadczenia nad metamorfozą materiałów węglowych pod wysokimi ciśnieniami potwierdzają pogląd, że wyższe temperatury grały poważną rolę w procesie formowania się węgla i warunki naturalne uniemożliwiały wydzielanie się składników lotnych. Przypuszczano również, że temperatura 550° jest konieczna dla sformowania się antracytu, przy czym podczas jego tworzenia się miała miejsce destylacja w niskiej temperaturze.

Pod nazwą węgla rozumie się wielką ilość rozmaitych substancji i dlatego możliwe jest, że rozmaite warunki temperatury, ciśnienia, etc., spowodowały ich utworzenie się. Wysokie temperatury grały niewątpliwie rolę w pewnych wyjątkowych wypadkach, np. przy tworzeniu się węgla żuźlowych, jednakże jest pewne uderzające podobieństwo między własnościami koksów i węgla, przy czym te ostatnie wykazują pewne cechy charakterystyczne, których brak w koksach i które przemawiają za tym, że pewne powolne procesy zachodzące w temperaturach względnie niskich spowodowały rozwój tych cech. Badania autora nad procesem suchej destylacji węgla prowadzą do następujących wniosków. W początkowym stadium pirolizy substancji organicznej zaczyna się proces kondensacji związków aromatycznych powodując tworzenie się co raz to większych skupień policyklicznych. Duże płaskie cząsteczki utworzone w ten sposób układają się w mnogość małych skupień warstwowych, nie różniących się od małych siatek grafitowych. Te małe jednostki krystalograficzne nazwane są krystalitami. Dowiedzione jest, że w koksach przygotowanych w temperaturach względnie niskich są jeszcze rdzenie węglowodoro- we związane z atomami węgla. Obecnie atomy, jak np. wodór, tlen, azot i siarka grają wyraźną rolę w tego rodzaju strukturze, ponieważ są one usunięte tylko wtedy, gdy koks ogrzewa się do bardzo wysokich temperatur. Pomimo, że obraz tego procesu jest jeszcze niekompletny, istnieją poważne dowody, że podobny proces, z pewnymi jednak dość poważnymi różnicami, przebiega w czasie naturalnego zwęglania.

Rentgenogramy otrzymane metodą Debye-Scherrera wykazują duże podobieństwo struktury a) koksu otrzymanego z węgla w temperaturze 600°, b) antracytu z Poł. Walii, c) grafitu cejlońskiego. Koks i antracyt wykazują oczywiście wiele różnic makro- i mikroskopowych jednakże zdjęcia rentgenowskie wskazują, że najmniejsze cząstki, tj. krystality obecne są w obu substancjach. Fotografie rentgenowskie koksów otrzymanych w wyższych temperaturach wykazują, że w miarę wzrostu temperatury koksowania wielkość krystalitów rośnie. Otrzymane tą drogą dane, dotyczące stosunku wielkości krystalitów i ich rodzaju, są nader skąpe. Badania U. Hoffmanna wskazują, że krystality wielu węgla mają kształt płaski, soczewkowaty.

Wyniki badań prowadzonych przy pomocy promieni Roentgena są w zupełnej zgodności z badaniami chemicznymi, które od dawna prowadzi W. A. Bone w Anglii oraz wielu badaczy w Pittsburgu. Bone wykazał stopniowy

rozwój charakteru „benzenoidowego”, to jest wzrost struktury policyklicznej poprzez szereg: lignit—torf—węgiel—antracyt, badając produkty utlenienia tych paliw za pomocą alkalicznego roztworu nadmanganianu. Otrzymał on następujące wydajności procentowe kwasów benzeno-karboksylo- wych: lignina 12—16, torfy 10—25, węgle brunatne i lignity 22—34, węgle kamienne 39—46, antracyt 50. We wszystkich wypadkach otrzymano w znacznej ilości kwasy benzeno- pięcio- i sześćcio-karboksylove (kw. melitowy). Badacze amerykańscy otrzymali podobne wyniki dla serii koksów przygotowanych z czystej celulozy w temperaturach od 190 do 400°. Wykazano również, że wydajność kwasu melitowego, otrzymanego z węgla przez działanie środków utleniających, wzrasta przy przejściu do coraz wyższego rzędu węgla. To dowodzi, że kondensacja policykliczna jest większa w węglach geologicznie starszych. Ilość kwasu melitowego otrzymanego z koksu również wzrasta ze wzrostem temperatury, w jakiej przygotowano koks; wzrost ten jest bardzo duży, aż do temperatury 700°, nieznaczny dla temperatur wyższych. Dowodzi to, że w temperaturze 700° kondensacja policykliczna jest prawie zupełna.

Badania nad szybkością utleniania się węgla i koksów w nasyconym roztworze dwuchromianu potasu w czystym kwasie fosforowym wykazują, że zdolność utleniania się węgla zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości pierwiastka węglowego. Również i koks, otrzymane powyżej temperatury 650° wykazują zmniejszanie się szybkości utleniania się.

Nieliczne dotąd badania nad przewodnictwem elektrycznym węgla i ich odmian petrograficznych oraz szeregu koksów otrzymanych w temperaturach ponad 600° nasuwają przypuszczenie, że niektóre antracyty oraz lepiej przewodzące fuzyty, znajdowały się w okresie tworzenia się w temperaturze około 700°.

Jedną z najbardziej może uderzających własności wykazujących podobieństwo węgla różnego rodzaju do koksów otrzymanych w różnych temperaturach, jest ich zdolność adsorpcyjna. Badania nad adsorpcją dwutlenku węgla przez koks otrzymane w różnych temperaturach, wykonane przez Research Department of the South Metropolitan Gas Company wykazały, że wraz z rosnącą temperaturą odgazowania koksów ich własności adsorpcyjne wzrastają, osiągając maksimum w temp. 700°, następnie spadają w miarę podwyższania temperatury odgazowania. Maksymalną zdolność adsorpcyjną względem jodu w roztworze jodku potasu wykazują koks otrzymane w temperaturze 700° z cukru, skrobi i ligniny. Prace innych badaczy wykazały, że węgle w stanie bardzo rozdrobnionym adsorbują znaczne ilości dwutlenku węgla, przy czym adsorpcji towarzyszy podniesienie się temperatury. Węgle wyższego rzędu adsorbują więcej dwutlenku węgla, niż węgle młodsze. Podczas procesu zwęglania następuje wzrost gęstości i to nasuwa przypuszczenie, że wzrastająca zdolność adsorpcyjna nie da się wyjaśnić przez rozwinięcie makrostruktury powierzchniowej, lecz wyjaśnienia tego zjawiska należy szukać albo w zmianach charakteru chemicznego węgla, albo w stopniowym rozwinięciu struktury siatki krystalograficznej, podobnej do tej, jaka jest w węglach aktywnych.

Wyniki badań prowadzonych w South Metropolitan Gas Company wskazują, że sposób przygotowania koksu jak również i temperatura ma duży wpływ na wielkość adsorpcji. Z retorty 6-calowej w temperaturze 700° otrzy-

mano koks o zdolności adsorpcyjnej $25 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ na gram koks, gdy tymczasem z rury 1-calowej w próżni, ogrzewanej w kąpeli oliwanej otrzymano koks 700 stopniowy (liczone wg zawartości części lotnych) o zdolności adsorpcyjnej $36,6 \text{ cm}^3/\text{g}$. Najprawdopodobniej koks przygotowany w większej retorcie był wolniej odgazowany. *Sinkinson i Turner* podają zdolność adsorpcyjną dla antracytu z Pensylwanii równą $20,6 \text{ cm}^3/\text{g}$. Jest to naprawdę godne uwagi, że antracyt i koks 700 stopniowy wykazują tak duże podobieństwo pod względem zdolności adsorpcyjnej. Dalsze badania wykażą zapewne, czy ten odosobniony wypadek nie jest tylko przypadkowy.

Pomiar wytrzymałości mechanicznej węgla i koks przedstawia znaczne trudności techniczne. Jest oczywiste, że w wypadku kiedy materiał w dużych kawałkach jest poddany próbie polegającej na uderzeniu kawałków i ocena wytrzymałości opiera się na ich zdolności do rozbitcia się, to wynik jest w dużej mierze uzależniony od wcześniej powstałych pęknięć. Jest to wadą ogólnie stosowanych prób wytrzymałości koks, jak próba na zgniatanie, na spadek oraz do pewnego stopnia próba bębnowa. Ponadto złożona natura węgla i koks, obecność zanieczyszczeń okludowanych, naprężenia powstałe w okresie tworzenia się, wszystko to nasuwa przypuszczenie, że początkowe pęknięcia wpływają decydująco na wyniki tego rodzaju prób wytrzymałości. Badania prof. *Riley* i jego współpracowników dowiodły, że przy użyciu próbki o większym rozdrobnieniu ($0,56\text{--}1,2 \text{ mm}$) otrzymuje się wskaźnik, który pozostaje w ścisłym stosunku z wytrzymałością rzeczywistą badanego paliwa. Chociaż zbadano dotąd tym sposobem stosunkowo niewielką ilość węgla i trudno jest wyprowadzić ogólniejsze wnioski, jednakże wyniki już otrzymane wskazują, że istnieje tendencja wzrostu wytrzymałości węgla wraz ze wzrostem jego wieku geologicznego. Wyniki otrzymane dla kokсів przygotowanych z węgla niekoksujących pod ciśnieniem około $35 \text{ kg}/\text{cm}^2$ w temperaturze do 600° nie różnią się bardzo od wskaźników wytrzymałości antracytu.

Wykazany wyżej uderzający paralelizm między procesami zwęglania i suchej destylacji nie nasuwa większych wątpliwości co do istnienia głębszego podobieństwa między węglem i koksem. Jest jednak i wiele poważnych różnic. Większość węgla posiada makro- i mikrostrukturę fizyczną, odkrytą dzięki badaniom mikroskopowym, której zupełnie brak w koksie. Badania promieniami Roentgena wykazały obecność struktury włóknistej w błyszczących odmianach węgla. Inne badania wykazują, że antracyt ma wyraźną strukturę anizotropową. Wskazuje to na to, że podczas zwęglania zachodzi powolne szeregowanie się krystalitów, tak że w ciągu długiego okresu czasu płaskie skupienia dążą do ułożenia się równoległe do płaszczyzny pokładu; rezultaty tego widoczne są w antracycie. Zmiany, jakie zachodzą podczas szybkiego procesu suchej destylacji są zbyt gwałtowne i chaotyczne, ażeby mogło nastąpić takie ułożenie się warstw krystalitów.

Na podstawie opublikowanych dotąd danych można naszkicować ciekawy bardzo paralelizm między procesami naturalnego zwęglania i suchej destylacji węgla. Opiera się on na następujących dowodach:

- podobieństwo fotografii metodą Debye-Scherrera, dla antracytu i koks otrzymanego w temperaturze 600° ,
- zwiększanie się krystalitów podczas zwęglania i podczas suchej destylacji,

c) rozwijanie się struktury policyklicznej w obu procesach, jak to wykazują badania przy pomocy utleniania,

d) zmniejszanie się zdolności utleniania się roztworem kwasu chromo-fosforowego w miarę posuwania się procesu zwęglania oraz procesu suchej destylacji do temperatury 650° ,

e) przewodnictwo elektryczne antracytu i koks,

f) zwiększanie się zdolności adsorpcyjnej węgla w miarę wzrastania wieku geologicznego węgla, oraz kokсів w miarę podwyższania temperatury odgazowania do 700° ,

g) wytrzymałość mechaniczna węgla i koks.

Większość tych dowodów będzie niewątpliwie rozszerzona w niedalekiej przyszłości. Wyniki dalszych badań promieniami Roentgena oraz zdolności adsorpcyjnej wyjaśnią zapewne różnicę w szczegółach, które przyczynią się do lepszego zrozumienia obu procesów. Przytoczone dowody wykazują niewątpliwie, że proces tworzenia się antracytu w naturze ma dużo podobieństwa do procesu suchej destylacji węgla do temperatury 700° . Znaczenie tej krytycznej temperatury było omówione w pracach ogłoszonych wcześniej. Charakter anizotropowy węgla dostarcza jeszcze jednego dowodu uzasadniającego pogląd, że proces zwęglania jest procesem przebiegającym wolno i dlatego musiał on mieć miejsce w temperaturach względnie niskich.

Czy możliwe jest sztuczne postarzenie węgla i czy można będzie tanim sposobem polepszyć własności koksownicze węgla, jest to zagadnienie, które wkrótce może nabrać wielkiej doniosłości. Już teraz literatura patentowa zawiera wzmianki o procesach stosujących wstępną obróbkę termiczną i traktowanie wodorem. Pomijając jednak rozważania praktyczne należy stwierdzić, że zwęglanie i sucha destylacja węgla budzą duże zainteresowanie teoretyków. Szczegółowe badania tych procesów mogą dostarczyć wyników mających duże znaczenie dla techniki.

A. Jarzyński

XVIII Kongres Chemii Przemysłowej, który rozpoczął się w stolicy wysoce uprzemysłowionego okręgu lotaryńskiego—*Nancy*—niestety nie dokończył swych prac. Z powodu ogłoszenia częściowej mobilizacji we Francji i groźby wojny europejskiej Kongres został zawieszony, trwając tylko dwa dni.

Na czele Komitetu Honorowego stał Prefekt departamentu Meurthe i Moselle, *H. Bosney*, prezesem Komitetu Organizacyjnego był *L. de Marcheville*, a Komitetu Technicznego i Naukowego dyrektor Wyższej Szkoły Przemysłu Chemicznego prof. *Travers*. Prace Komitetu podzielone zostały na 6 grup, które obejmowały 22 sekcje.

Grupa I. Fabryka i laboratorium—zawierała sekcje 1—3, w których tematem referatów była chemia analityczna wyposażenie i urządzenia laboratorium, i fabryki, ogrzewanie, oświetlenie, zagadnienie energetyczne, wytwarzanie niskich temperatur, woda, higiena przemysłowa.

Grupa II. Paliwa. Sekcje 4—6 zajmowały się paliwami stałymi, suchą destylacją, zgazowaniem, paliwami płynnymi środkami napędowymi, smarami, bitumami, asfaltami, procesami spalania, detonacją i środkami wybuchowymi.

Grupa III. Metalurgia i przemysł nieorganiczny. Sekcje 7—12 obejmowały, wielkie piece, stalownie, odlewnie żeliwa i miedzi, metalurgię stopów lekkich, elektrometalurgię, stale specjalne, korozję, elektrochemię, nawozy sztucz-

ne, materiały budowlane jak wapno, cementy, gipsy, ceramikę, szklarstwo, materiały ogniotrwale.

Grupa IV. Przemysł organiczny. Sekcje 13 do 17: Produkty farmaceutyczne, fotograficzne, gazy bojowe, perfumy, barwniki, bielenie, farbiarstwo i drukarstwo, masy plastyczne, żywice, kauczuk, włókna naturalne i sztuczne, tłuszcze, mydła, świece, i gliceryny.

Grupa V. Przemysł rolniczy i rolnictwo zawierające sekcje 18—21: Barwniki skór i garbniki, przemysł farbiarski, cukrownictwo, przemysły fermentacyjne, jak piwowarstwo, gorzelnictwo i winiarstwo, przemysł spożywczy (wyrób konserw, mleczarstwo, młynarstwo, piekarstwo), chemię, i fizjologię gleby, nawozy, substancje owadobójcze.

Grupa VI wreszcie, obejmująca jedną tylko sekcję, zajmowała się naukową organizacją pracy i zagadnieniami gospodarczymi.

Na początku posiedzenia sekcji przed i po południu wygłaszany był zazwyczaj dłuższy referat, po którym dopiero następowały referaty 20-minutowe.

Po zakończeniu prac w sekcjach o 11 rano i 17,30 odbywało się posiedzenie plenarne z referatem którejś ze znakomości naukowych.

Dnia 22. IX. 38 r. o godz. 17 nastąpiło w sali Poirel uroczyste otwarcie Kongresu. Przy stole prezydiálním zasiadli Prefekt departamentu Meurthe i Moselle, H. B o s n e y jako przewodniczący, Robert M o n d, rektor Uniwersytetu w Nancy L. B r u n t z, prezes Komitetu Kongresu L. de M a r c h e v i l l e, dyrektor A. T r a v e r s, Sekretarz Generalny i twórca Societé de Chimie Industrielle J. G é r a r d, dyrektor Instytutu Metalurgii w Stokholmie C. B e n e d i c k s.

Po odegraniu przez orkiestrę wojskową marsza lotaryńskiego prefekt otworzył Kongres, oddając głos p. M a r c h e v i l l e, który mówił o trafnym wyborze Nancy—centrum silnie rozwiniętego przemysłu—jako siedziby Kongresu, przy czym wyliczył i scharakteryzował poszczególne gałęzie tego przemysłu. Z kolei przemówił rektor Uniwersytetu B r u n t z, witając zgromadzonych w imieniu uczelni lotaryńskiej. Mówca w bardzo ładnym przemówieniu dał obraz Lotaryngji—jej przyrody, przemysłu, charakteru i obyczajów mieszkańców. Po nim mówił znany uczonec Robert M o n d, który rozwinął przed słuchaczami historię prac nad otrzymaniem sody. Następnie odbył się odczyt prof. A. T r a v e r s a pod tytułem „Chemia i życie nowoczesne”. Na wstępie autor wspominał, że powstanie, rozwój i śmierć wszystkich istot jest niczym innym jak tylko procesem chemicznym. Chemia odgrywa olbrzymią rolę w życiu. Wystarczy wymienić kilka przykładów, by zdać sobie z tego jasno sprawę. Umożliwiła ona rolnictwu dokonanie wielkiego postępu, dzięki analizie gleb, dzięki nawozom i syntezie azotanów. Chemia stworzyła racjonalne użytkowanie węgla jak: destylację wysoko i niskotemperaturową, zgazowanie, uwodornienie, środki komunikacji—drogi, koleje żelazne, automobile w znacznym stopniu chemii zawdzięczają swój postępek. Ta wspaniała nauka powinna jednak rozwijać się tylko w dziedzinie pokojowej, by odgrywać naprawdę swą dobroczynną rolę twórczyni postępu. A chemicy powinni być dzielnymi pionierami zbliżenia między narodami. Kongresy ułatwiają właśnie tę pracę.

Po uczczeniu pamięci zmarłego uczonego włoskiego Mikołaja P a r r a v a n o, prof. T r a v e r s powitał serdecznie

delegację zagraniczną, wybitne osobistości, które zaszczyliły Kongres swą obecnością i w wszystkich zgromadzonych członków. Po tym odczycie odbył się niezmiernie ciekawy referat profesora C. B e n e d i c k s a z Instytutu Metalografii w Sztokholmie, zatytułowany „Kapilarność ziaren metalicznych”. We wszystkich metalach występują dwa rodzaje ziaren 1) ziarna tzw. przypadkowe, które tworzą się podczas szybkiego krzepnięcia metalu i których ogólna powierzchnia przeważnie jest bardzo duża, 2) ziarna normalne, zwane kapilarnymi, które tworzą się z poprzednich przez termiczne działanie, pod wpływem napięcia powierzchniowego, istniejącego w wiązaniach kryształów. Istnieniem siły napięcia powierzchniowego tłumaczy się też skłonność ziaren do wzrostania. Iloczyn $A \cdot S$, gdzie A —napięcie powierzchniowe, a S —powierzchnia, maleje. Teoretycznie uzasadnione jest, że, tak jak w przypadku cieczy, istnieją w roztworach stałych obce substancje, które działają w kierunku obniżenia napięcia powierzchniowego wiązań, co jak wiadomo zwiększa stężenie tych ciał na granicach ziaren. Autor substancje te nazywa horofilami w przeciwstawieniu do horofobów, które zwiększają napięcie powierzchniowe. Horofile przez obniżenie napięć kapilarnych powodują stabilizację wiązań, lecz jednocześnie zmniejszają ich moc. Nasuwa się więc wniosek, że ilość tych substancji stabilizujących, musi być znikoma, w przeciwnym bowiem przypadku wytrzymałość metalu ulegnie zbyt silnemu zmniejszeniu. Działanie adsorpcji jest szczególnie silne, jeśli tworzą się ugrupowania atomów, odznaczające się dużą twardością. Do najbardziej aktywnych stabilizatorów wiązań należą, aluminium z azotem i w pewnych przypadkach magnez i wanad również w obecności azotu.

Po odczycie prof. B e n e d i c k s a nastąpiło zamknięcie inauguracyjnego posiedzenia Kongresu.

Tego samego dnia o godzinie 21, odbył się raut dla członków Kongresu, wydany przez władze miejskie w pięknych salonach Hotel de Ville. Program wieczoru miał być bardzo uroczysty i urozmaicony—przewidziane były stroje wieczorowe, tańce, które jednak w ostatniej chwili „à cause de la situation” zostały odwołane. Był to pierwszy znak, że Kongres nie odbywa się w normalnych warunkach i że bieg wydarzeń w Europie może i poważniej niż w tym wypadku zaważyć na jego losach.

W piątek 23 września rozpoczęły się właściwe obrady Kongresu w sekcjach: chemii analitycznej, wyposażenia i urządzeń aboratoryjnych i fabrycznych, środków wybuchowych, chemii nieorganicznej, ceramiki, przemysłów fermentacji.

Wygłoszono ogółem 58 referatów. Bardzo ciekawą pracę przedstawił prof. U b b e l o h d e. Tematem była rola detonatorów w procesie spalania. Pewne związki chemiczne wykazują zdolność powodowania wybuchów w motorze, jeśli stężenie ich nie przekracza 1:100000. Wyjaśniono ich rolę w spalaniu się węglowodorów, badając następujące punkty: 1/ konieczność uprzedniej aktywacji w celu wywarcia wpływu na samo spalanie, przy małych stężeniach, 2) proces chemiczny i mechaniczny aktywacji polegający na rozrywaniu wiązań w molekuły w miejscu, gdzie występują dwa atomy tlenu obok siebie, 3) działanie detonatorów na spalanie różnych węglowodorów, 4) mechanizm tworzenia się detonatorów w normalnym procesie spalania węglowodorów, 5) natura związków powodujących wybuchy w motorach spalinowych.

Przed południem odbyło się posiedzenie plenarne, na którym wygłoszony został przez inż. Verdier w zastępstwie prof. Heyrovsky'ego z Uniwerstytetu Karola w Pradze odczyt p. t. „Zastosowanie polarografu”. Polarograf jest to przyrząd rejestrujący automatycznie krzywe elektrolityczne natężenia i napięcia prądu, dając szczegółowy obraz przebiegu elektrolizy. W elektrolizie tej używa się elektrody rtęciowej kroplowej w połączeniu z elektrodą rtęciową zwykłą. Metoda ta może wykryć ciała elektroredukujące lub utleniające, oraz niektóre substancje o właściwościach katalitycznych i adsorbujących. Najmniejsza objętość cieczy analizowanej wynosi 0,005 cm³ najmniejsze stężenie, które można wykryć wynosi od 10⁻⁵ do 10⁻⁶ równoważnika gramowego na litr przy dokładności pomiaru 1—2%. W ostatnich latach opracowano mnóstwo sposobów praktycznych i literatura przedmiotu obejmuje ogółem 400 publikacji. Z licznych przykładów zastosowania tej metody wliczyć należy: wykrywanie śladów Na w Al lub Mg, Bi w Pb, Cu w mosiądzach, Ni, Mo, Co w stalach, Pb, lub C₆H₅NO₂ we krwi, nikotyny w tytoniu, witaminy C w soku pomarańczy, określenie stałości środków wybuchowych stosownie do zawartości NO₃, NO₂, NO, dwuacetylu w sztucznym maśle, analizę diagnostyczną serum patologicznego itd.

Referat zgromadził bardzo liczne audytorium i był żywo oklaskiwany zarówno za bardzo ciekawą treść, jak i za świetny sposób wygłoszenia.

Po południu odbył się na plenum niemniej interesujący odczyt, dyrektora naukowego, Towarzystwa Commentry—Fourchamboule i Décazeville, Chevenarda, o zastosowaniu metod fizycznych w chemii metali.

Wybitny uczony w dziedzinie metalografii i twórca metody dilatometrycznej podzielił swój referat na trzy części: W pierwszej części omówił ogólne metody fizyczne stosowane w analizie metali, drugą część poświęcił metodom dilatometrycznym ze szczególnym uwzględnieniem badań przy pomocy dilatometru różnicowego, trzecia wreszcie zawierała metody kontroli produktów fabrykacji.

Wieczorem w Teatrze miejskim odbyło się przedstawienie galowe i tym razem strojów wieczorowych nie odwołano.

W sobotę rano obrady sekcji zostały przerwane i Kongres zawieszono. Nie pozbawionym pikanterii był fakt, że wieść ta przypuszczalnie nie od razu dotarła do odległego dość Instytutu Fizyki i obradująca tam sekcja materiałów wybuchowych długo jeszcze kontynuowała swe prace.

Normalnie według programu, Kongres zakończyć miał swe prace 27 września, uroczystym posiedzeniem o godz. 17-tej w sali Poirel pod przewodnictwem Ministra Gospodarstwa Narodowego, R. Patenotre. Wieczorem odbył się miał oficjalny bankiet w salonach Hotel de Ville.

Dnia 28 i 29 września miały być poświęcone zwiedzaniu licznych zakładów przemysłowych rejonu lotaryńskiego, po czym po bankiecie w Metz—wycieczka do W. Ks Luksemburg, i zapoznanie się z tamtejszym ciężkim przemysłem. Dnia 2 października po powrocie do Nancy—miało się odbyć zakończenie nieoficjalnej części Kongresu.

Organizacja na ogół była bardzo dobra. Kongresowi został poświęcony specjalny numer „Chimie et Industrie”, który otrzymywał każdy członek Zjazdu.

Numer ten, prócz programu i dość szczupłego przewodnika, zawierał też streszczenia niektórych referatów i ciekawe artykuły o Lotaryngji i jej licznych przemysłach. Prócz tego Komitet wydał niektóre referaty w osobnych odbitkach, które można było nabyć po dość przystępnych cenach.

Pod jednym tylko względem gospodarze francuscy nie stanęli na wysokości zadania. Nie zdobyli się na elementarną grzeczność, stosowaną przez wszystkie inne narody, we wszystkich innych krajach, na wszystkich innych kongresach. Ani w sali Poirel, ani na gmachach hoteli nie zawieszono ani jednej cudzoziemskiej flagi. A przecież delegacji innych narodów byli dość licznie reprezentowani.

Z Polski wzięli udział w kongresie prof. Broniewski, prof. Urbański, doc. dr. Zmaczyński, inż. Zamoyński inż. Łoskiewicz i autor niniejszej wzmianki.

Gustaw Hantke.

Międzynarodowa Unia Chemiczna. Komisja nowych odczynników: W. Böttger, Lipsk—F. Feigl, Wiedeń—A. S. Komarowski, Odesa,—C. J. van Nieuwenburg, Delft—N. Stafford, Manchester, postanowiła odtąd rozróżniać pomiędzy odczynnikami reakcjami specyficznymi i selektywnymi i poleca przyjęcie tego rozróżnienia w praktyce.

Specyficzne są takie odczynniki i reakcje, które w stosowanych przy nich warunkach doświadczenia wykrywają jedną tylko substancję (lub jon).

Selektywne zaś są te odczynniki i odczyny, które są charakterystyczne dla pewnej, względnie nie dużej liczby substancji.

Wynika z tego, że mogą istnieć odczyny i odczynniki o różnych stopniach selektywności, podczas gdy specyficzność nie da się stopniować i odczyny oraz odczynniki mogą tylko albo być albo nie być specyficzne.

Komunikat w sprawie II-go wydania Norm Naftowych. W lipcu br. ukazało się drugie wydanie Norm Naftowych, zawierające właściwości i normalne metody badań przetworów naftowych. Komisja Przetworów Naftowych P.K.N. prowadzi jednakże w dalszym ciągu swoje prace.

Stale postępy w produkcji przetworów naftowych, ulepszenia urządzeń smarnicznych etc. wymagają ustawicznego doskonalenia, jako też skrupulatnego śledzenia przez ogół fachowy norm naftowych, podobnie jak się to dzieje w innych krajach (np. corocznie uzupełnienia amerykańskich Norm Naftowych). Sekretariat Komisji Przetworów Naftowych P.K.N. zwraca się z prośbą do ogółu techników, aby ewentualne uwagi, odnoszące się do zauważonych niejasności, lub proponowanych ulepszeń zechcieli przesyłać pod adresem: Sekretariat Komisji Przetworów Naftowych P.K.N. Drohobycz, raf. „Galicja”. Bardzo pożądana byłaby ewentualna dyskusja na łamach pracy fachowej.

Komisja Przetworów Naftowych ma zamiar wprowadzić wzorem zagranicznych Norm wydawanie, w miarę potrzeby, okresowych uzupełnień do II-go wydania Norm Naftowych.

Sekretariat Komisji Przetworów Naftowych P.K.N.
inż. W. J. Piotrowski

