

otrzymywania w stanie dostatecznie czystym antracenu, fenantrenu i karbazolu.

Tak się złożyło, że, rozwiązując szereg zagadnień natury techniczno-badawczej w Stanach Zjednoczonych, autor tego artykułu miał nieustannie do czynienia z różnymi układami, których dalsza przeróbka polegała na rozkładaniu składników za pomocą tej lub innej metody fizyko-chemicznej. W olbrzymiej większości przypadków pomysły wyniki osiągnięto za pomocą metody krystalizacji. Zazwyczaj chodziło o zastosowanie metod dotychczas nie stosowanych lub stosowanych bardzo rzadko, i to w przypadkach całkiem odmiennych układów. Stąd też, równocześnie z opracowaniem nowych metod oczyszczania za pomocą krystalizacji, stało się koniecznym opracowanie nowej aparatury i nowych metod dokładnego oznaczania temperatur równowagi, ustalającej się w układach o co najmniej jednej fazie stałej i ciekłej. Stopniowo też rozwinęła się nowa technika pomiarów, które opisane zostały przez autora tego artykułu w monografii, zatytułowanej „Kriometria“ z podtytułami „Oczyszczanie za pomocą krystalizacji i badanie stopnia czystości substancji roztopionych“.

Monografia ta uzupełniona jest i przygotowywana do druku przez J. R. Andersona, który będzie współautorem tej książki.

W odróżnieniu od monografii, ogłoszonych przez autora drukiem w Stanach Zjednoczonych podczas wojny, „Kriometria“ nie będzie obejmowała żadnej pracy, wykonanej w Polsce. Nie będzie też poprzedzona szeregiem artykułów i prac oryginalnych, jak to miało miejsce w monografiach o „ebuliometrii“, o „fizykochemicznych własnościach węgla kamiennych i o procesie koksowania“ lub o „Mikrokaloymetrii“.

Dotychczas ogłoszona została tylko jedna praca z zakresu kriometrii.

Streszczając tu, w wielkim bardzo skrócie, wyniki badań, mających na celu opracowanie

ogólnych metod oczyszczania za pomocą krystalizacji, autor tego artykułu dążył do takiego rozwiązania zagadnienia, aby krystalizacja stała się tanim, dogodnym, a czasem nawet niezbędnym uzupełnieniem metody destylacyjnej. Aby ten końcowy cel móc osiągnąć, potrzeba jeszcze szeregu badań naukowych, naukowo-technicznych i konstrukcyjnych. W pewnych bowiem przypadkach można się będzie ograniczyć do stosowania t. zw. selektywnych rozpuszczalników, w innych potrzeba będzie dodawać trzeciego składnika, aby otrzymać wyniki pożądane, wreszcie w pozostałych przypadkach wskazane będzie posługiwanie się aparatem krystalizacyjnym o działaniu ciągłym. O ile próby półtechniczne i techniczne potwierdzą obserwację, dokonane dotychczas w skali doświadczeń laboratoryjnych, wówczas kolumna rektyfikacyjna zostanie sprzężona z aparatem do krystalizacji ciągłej.

Byłoby ze wszechmiar pożądane, aby młode polskie siły naukowe i techniczne przyczyniły się do rozwoju tej gałęzi nauki i techniki, która ma przed sobą dość szerokie widoki rozwoju.

Odsyłacze.

- ¹⁾ Lecat M., „L'azéotropisme“, Bruxelles (1918).
- ²⁾ Świętosławski W., Roczniki Chem., 10, 97 (1930) i „Ebulliometric Measurements“, New York (1945).
- ³⁾ Świętosławski W., „Ebuliometria“, Warszawa (1936) i „Ebuliometry“, Kraków (1936), New York (1937).
- ⁴⁾ Świętosławski W., „Ebulliometric Measurements“, New York (1945).
- ⁵⁾ Anderson J. R., Ind. Eng. Chem. 37, 541 (1945), 37, 1052 (1945). Część prac Andersona nie mogła być dotychczas ogłoszona drukiem ze względu na to, że pomysły jego są przedmiotem zgłoszeń patentowych. Z tych powodów też w art. pominięto również to wszystko, co jest związane z technicznym rozwiązaniem, Andersonowskiej metody oczyszczania benzenu.
- ⁶⁾ Świętosławski W., „Coke Formation Process and Physicochemical Properties of Coals“, New York (1942), „Ebulliometric Measurements“, New York (1945) i „Microcalorimetry“, New York (1946).

Kwas octowy lodowaty

według pat. polsk. No. 8264 J. Turski i W. Iwanowski

Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2 Aflage, t. 4, strona 647.

Z szeregu bardzo licznych możliwości otrzymywania kwasu octowego w technice znalazły zastosowanie następujące drogi: 1) fermentacja węglowodanów, prościej ujmując, cukrów, 2) sucha destylacja drzewa, 3) z acetyleny poprzez aldehyd octowy, 4) z alkoholu mety-

lowego przez utlenianie ze stadium przejściowym aldehydu octowego w większości metod. Natomiast metoda z metanolu i CO, jak dotąd, pozostała w sferze teoretycznej, gdyż prowadzi do zbyt skomplikowanych domieszek, trudnych do usuwania z gotowego kwa-

su. Prowadzone podczas minionej wojny studia w tym ostatnim kierunku w Kaiser Wilhelm Institut dały pod względem pomienionym rezultat raczej ujemny.

Najstarsza metoda przez fermentację cukrów jest niezwykle dogodną metodą produkowania octu konsumpcyjnego, dającą produkt najbardziej odpowiadający wymaganiom higieny i smaku. Do tego rodzaju fabrykacji, prowadzonej w szeregu wypadków w zwykłym gospodarstwie domowym, nadają się najlepiej różne wina owocowe, które, kwaśniejąc, nadają swój cenny bukiet otrzymanemu octowi. W metodzie masowej stosuje się alkohol, który w rezultacie daje dobry artykuł spożywczy, jednak już o mniejszej wartości smakowej od wymienionych poprzednio. Konsumpcję tych rodzajów octu oblicza się przeciętnie na około 0,5 litra na głowę mieszkańca danego kraju rocznie.

Metoda suchej destylacji drzewa stosuje się obecnie głównie dla otrzymywania węgla aktywowanego, przy czym ocet jest produktem ubocznym. Jest to produkcja szczątkowa. Esencja jadalna, otrzymywana na tej drodze przez rozkład wapna szarego, daje ocet o smaku nieco ostrzejszym, niż octy jadalne fermentacyjne. Jak stwierdziły ostatnie badania, smak ten powstaje skutkiem obecności bardzo nieznacznych, trudno wykrywalnych związków lotnych i odpornych na utlenianie czterowartościowej siarki, fosfoniowych i niekiedy nawet minimalnych ilości arsoniowych. Stosowana od niedawna metoda ekstrakcji octu octanem etylu dawała znacznie czystszy produkt, niż otrzymywany z szarego wapna.

Metoda z acetyleny cieszy się największym popytem wielkiej wytwórczości kwasu octowego, jak I. G. Farbenindustrie, Dr. A. Wacker w Burghausen, Lonza, Kuhlmann, I. C. I. w Billingham, Shawinigan itd. Jest to metoda, operująca łatwo dostępnym produktem wyjściowym, jak acetylen, który dzisiaj stał się produktem wyjściowym dla technologii cennych przemysłowych produktów. Metoda otrzymywania z acetyleny wymaga dość poważnych inwestycji i nie daje się zainstalować w mniejszych rozmiarach, niż kilka ton dziennie. Cechą ujemną tej metody jest to, że w otrzymywanym kwasie lodowatym zawsze znajdują się ślady rtęci, które pozostają następnie w otrzymywanych błonach z acetylocelulozy. Defekt ten szczególnie dawał się uczuć podczas ostatniej wojny przemysłowi niemieckiemu. Poza tym związana jest ta metoda z dość trudnym i mało dostępnym surowcem w charakterze katalizatora, jak rtęć. Jakkolwiek ilości rtęci, znajdujące się w tym kwasie, nie mogą mieć wpływu na

zdrowie konsumenta, to jednak zawartość tej rtęci nadaje produktowi smak ostrzejszy, niż smak octu fermentacyjnego.

Metoda kwasu octowego z acetyleny wyparła z wielkiego przemysłu metodę z szarego wapna. Metoda ekstrakcji ma zasadniczy defekt, że może być tylko stosowaną w miejscu suchej destylacji drzewa i nie daje produktu, nadającego się do transportu do licznych wytwórni, jak to miało miejsce z wapnem szarym, kiedy Niemcy stosowali duże ilości wapna szarego, importowanego ze Słowacji i Jugosławii.

Konsumpcja lodowatego kwasu octowego wzgl. esencji octowej zależy od stopnia uprzemysłowienia kraju. W Niemczech przed wojną konsumpcję tę obliczano na ca. 400 gr. na osobę, w Stanach Zjednoczonych, mniej uprzemysłowionych chemicznie, około 200 gr. na osobę rocznie. Ilości te ulegają wahaniu zależnie od koniunktury, którą wojna radykalnie zmieniła.

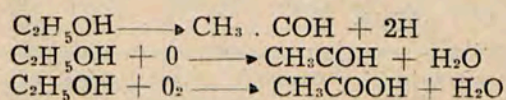
Najpóźniej stosunkowo na widownię wystąpił kwas octowy lodowaty z alkoholu etylowego. Większość państw przed pierwszą wojną europejską prowadziła politykę finansową, opartą na konsumpcji alkoholu. Dowcipnie opowiadają, że flota brytyjska powstała głównie z podatku od whisky i piwa. Stąd biurokracja upraszczała sobie niepomierne we wszystkich krajach politykę alkoholową. Stąd np. przed pierwszą wojną w przemyśle chemicznym niemieckim urobiła się ogromna niechęć do alkoholu, jako surowca pomocniczego. Stosowano go, jako produkt wyjściowy, jako malum necessarium, ale nie uznawano recept, w których alkohol odgrywał rolę rozpuszczalnika, lub w ogóle środowiska reakcji. Metody, które dla tych celów posiłkowały się alkoholem, nie były stosowane w przemyśle chemicznym, aby uniknąć kłopotliwego dozoru fiskalnego w fabryce. Dość przypomnieć, że metoda otrzymywania indyga Sandmeyera stała się dopiero możliwą do zastosowania technicznego, kiedy z receptury laboratoryjnej usunięto alkohol, zastępując go bardzo subtelną dyspersją produktów przejściowych. Stąd przed pierwszą wojną metody oparte na dawnym i cennym spostrzeżeniu Döbereinera pozostawały w sferze czysto teoretycznej.

Po pierwszej wojnie światowej szereg krajów, a szczególnie Niemcy znaleźli się wobec nadmiaru alkoholu i gorzelnicy, z którymi nie bardzo wiedziano, co robić po pokryciu konsumpcji fiskalnej. Monopole spirytusowe we wszystkich krajach cieszyły się tak urobiną opinią, że trudno było myśleć, aby znaleźć przedsiębiorców, skłonnych do zwykle dość jałowych dyskusji z władzami fi-

skalnymi. Aby ten wstręt przezwyciężyć i we właściwy sposób okiełznać bierność Monopolu Spirytusowego, powstał w Niemczech po pierwszej wojnie specjalny Instytut Badawczy pod kierunkiem syna wybitnego chemika, Ostwalda. Instytut ten miał opracowywać zasadnicze formy dla ochrony praw fiskalnych państwa, jednak w taki sposób, aby zachęcić przemysł do konsumowania alkoholu w szerszych rozmiarach i obalić panujące do tego surowca uprzedzenia, powstałe w wyniku polityki Monopolu Spirytusowego.

Pod wpływem tych wiadomości w r. 1925 zwrócił się do mnie prof. W. Iwanowski, czy nie byłoby dobrze, abyśmy założyli w Polsce grupę chemików, mających na celu wyłącznie pracę w technologii alkoholu etylowego i jako zachęcające do tego kroku liczbę przytoczył ilość gorzelnii polskich, stojących w tym czasie z braku zapotrzebowania na alkohol i następnie na ogromne ilości alkoholu odpadkowego, marnującego się bezużytecznie. Tak np. przytoczył drożdżownię Lubań, która wylewała dziennie około 20 hektolitrów alkoholu, gdyż oddestylowanie go nie opłacało się. Monopol Spirytusowy pozwalał go tylko sprzedać, jako produkt eksportowy zagranicę, gdzie ofiarowywano 21 złotych za hektolitr, kiedy koszt własny z dostawą do Gdańska wynosił 20 złotych za hektolitr. Rozpiętość tego rodzaju jest dla przedsiębiorcy niżej własnego bezpieczeństwa. Zdecydowaliśmy, że faktami opracowywanymi przez nas będziemy usiłowali poruszyć z wygodnych posiad nie ziemi, ale Polski Monopol Spirytusowy. Ustaliliśmy na początek następujący program pracy: prof. Iwanowski miał objąć wszelkie działy przerobu alkoholu bez naruszania zasadniczego rdzenia alkoholu i w pierwszym rzędzie zajął się mieszkankami opałowymi spirytusowymi, przewidując opracowanie w następstwie nowych metod otrzymywania alkoholu bezwodnego systemem ciągłym, opartych na odwadniających własnościach różnych soli nieorganicznych. Wyliczając wówczas różne sole, nadające się do tego celu, przeoczyliśmy tak piękny produkt, jak gips, który znacznie później z takim talentem został wykorzystany przez firmę z Leverkusen. Jednak stanęliśmy na tym punkcie widzenia, że wśród wielu związków Wernerowskich znajdziemy podstawę do odwadniania, co zresztą o tyle nie było nowością, że tego rodzaju metodę odwadniania stosował już Raymund Lullus i Basilius Valentinus. Mnie natomiast przypadł w udziale przerób alkoholu, oparty na procesach chemicznych, naruszających zasadniczy rdzeń alkoholu etylowego. Na pierwszy ogień poszło opracowanie metody otrzymywania kwasu octowego lodowatego z alkoholu, a na-

stępnie opału stałego do użytku domowego, znanego jako „Meta“. Temat ten nie był dla mnie nowością. Już w r. 1912 przeprowadziłem pewne badania nad otrzymywaniem aldehydu octowego z alkoholu. Stwierdziłem, że przy przepuszczaniu alkoholu przez rozpalone do czerwoności ciała porowate, jak porcelana niepolewana, cegła ogniotrwała, tektura azbestowa zachodzi pyrogenetyczny rozkład alkoholu na wodór i aldehyd octowy, z niewielką wydajnością. Jeżeli dodać do pary alkoholu powietrze, to wydajność aldehydu octowego podwaja się i potraja, zależnie od warunków reakcji. Były to spostrzeżenia o małej wartości technicznej na razie. Jednak, kiedy do owych ciał porowatych dodawałem mały procent miedzi lub srebra koloidalnego, to wydajność aldehydu znacznie wzrosła i ten pojawiał się w niższych temperaturach. Na zasadzie swych badań byłem skłonny do następującego wyjaśnienia sobie przebiegu procesu Döbereinera, lub znanego redukcji miedzi alkoholem metylowym: pod wpływem temperatury zachodzi znana reakcja pyrogenetycznego rozkładu alkoholu na aldehyd i wodór. Bez tych metali są to reakcje w pewnej mierze odwracalne, czego dowodziłaby znacznie większa ilość rzekomo nieprzereagowanego alkoholu w produktach katalizy. Obecność metali gromadzących na swej powierzchni tlen powietrza, sprzyja szybkości utlenienia wodoru na wodę i aldehyd octowy, którego nawet pewna część ulega dalszemu utlenianiu na kwas octowy, zwykle występujący w niewielkich ilościach w produktach katalizy:



W tym ostatnim kierunku daje się znacznie łatwiej przesunąć tę reakcję, jak tego dowiodły liczne badania szeregu autorów w różnych krajach, przez zastosowanie wyższych form utlenienia tlenków metalicznych, jak chrom, wanad, molibden. Natomiast w kierunku otrzymania tylko aldehydu z alkoholu najlepszymi zaletami wykazały się metale: miedź i srebro. Miedź skutkiem swej łatwości utleniania nie wydawała mi się nigdy dobrym katalizatorem dla otrzymywania aldehydu mrówkowego. W r. 1914 proponowałem postawienie produkcji formaliny, opartej raczej na katalizatorze srebrnym. W r. 1926 I. G. Farbenindustrie całą swoją produkcję formaliny oparła na katalizatorze srebrnym, zupełnie niezależnie od moich spostrzeżeń.

Po pierwszej wojnie ukazała się niezwykle ciekawa i pod względem ekonomicznym metoda Wohl-Gibsona otrzymywania kwasu fta-

lowego z naftalenu i antrachinonu z antracenu. Metoda ta polegała na zmieszaniu par naftalenu lub antracenu z powietrzem w ściśle stechiometrycznych stosunkach i następnie, w temperaturze optymalnej, na przepuszczeniu tej mieszaniny poprzez katalizator, składający się głównie z pięciotlenku wanadu. Produkty katalizy gwałtownie studzono, wydzielając zupełnie czyste. W Polsce nie można było w zagadnieniach powstałych w r. 1931 oczyszczać antracenu do pożądanego stopnia czystości ze względu na małe zapotrzebowanie antrachinonu i samego antracenu. Chemik francuski rozwiązał specjalnie dla Polski tę metodę, posiłkując się aparaturą doświadczalną dla antracenu 60 — 65%-ego i otrzymując zupełnie czysty antrachinon. Metoda, zmodyfikowana przez Huber'a, jednak nie mogła być prowadzona w większych rozmiarach ze względu na trudności usuwania ciepła rozwijającej się reakcji egzotermicznej w szybki i niezawodny sposób w oznaczonej ilości. Metoda Hubera była postawiona w Zakładach Chemicznych w Winnicy.

Metoda Wohl Gibsona była dla mnie poniekąd wzorem do naśladowania w rozwiązaniu metody otrzymywania aldehydu octowego z alkoholu etylowego.

W tym stanie rzeczy powierzyłem w charakterze pracy dyplomowej powyższy temat p. J. Małachowskiemu. Zagadnienie podzieliśmy na dwa zasadnicze etapy: 1) metoda otrzymywania aldehydu octowego na możliwie opracowanym katalizatorze srebrnym i następnie 2) metoda utleniania aldehydu na kwas octowy lodowaty.

Praca, trwająca około półtora roku, dała następujące wyniki. Najlepszym katalizatorem, opracowanym przez p. J. Małachowskiego, okazał się azbest, wzgl. niepolewana porcelana, pokryta czernią kolloidalnego srebra, utrwalonego następnie przez przepalenie w rurze do 600° C.

P. Mał. zorganizował stały dopływ mieszaniny pary alkoholu i powietrza, ustalając w specjalnie skonstruowanej rurze do pomiarów temperatury, że katalizator ten działa najlepiej w temperaturze około 340 — 350° C.

Na razie gospodarką cieplną całego procesu nie zajmowaliśmy się, pozostawiając tę sprawę do rozważania, po zasadniczym opracowaniu właściwej metody chemicznej.

Jako rezultat otrzymaliśmy aldehyd octowy wraz ze znacznymi ilościami par aldehydu, z wodą, pochodzącą z reakcji i wodą z surówki 91%, jaką stosowaliśmy do produkcji, aby sobie w stosunku do Monopoli Spirytusowego możliwie uprościć na przyszłość sytuację.

Mieszaninę tych aldehydów, skroploną w dwóch etapach, łączono następnie i depoli-

meryzowano kwasem i następnie zupełnie czysty aldehyd, wrzący w 21° C. zbierano oddzielnie. Wydajność otrzymano między 94 — 95% teorii.

Aldehyd ten utleniał się w obecności octanu manganowego z wydajnością około 96 — 97% teorii. Stosowaliśmy do utleniania czysty tlen. Zatem przeciętna wydajność kwasu octowego w przeliczeniu na absolutny alkohol wynosiła 90 — 91% teoretycznej. Był to rezultat na pracę laboratoryjną zupełnie zadowalający i kalkulujący się.

Po ukończeniu przez p. Małachowskiego studiów, ten ostatni pracował jeszcze kilka miesięcy nad trwałością wzgl. stałością katalizatora, mierząc wydajności aldehydu i w rezultacie czynność katalizatora okazała się zadowalającą i niezmienną po kilku miesiącach pracy.

Następnie, już po opatentowaniu, przystąpiliśmy do opracowywania aparatury i gospodarki cieplnej w pomienionym procesie. Tu przyjął udział adjunkt Zakładu Maszynoznawstwa, inż. Niewiadomski. Opracowano wspólnie z nim mierniki do alkoholu i powietrza, aparat do odparowywania alkoholu, aparat do wymiany cieplnej, następnie aparat do katalizy czyli konwertor, chłodnice, zbiornik aldehydu surowego, aparat z kolumną destylacyjną do aldehydu czystego, aparat do utleniania tegoż aldehydu tlenem z maszyny Lindego i następnie aparat do oddestylowywania kwasu octowego lodowatego od katalizatora.

Następnie, już samodzielnie, J. Turski przystąpił do opracowywania aparatu do utleniania aldehydu powietrzem. Aparaty do aldehydu octowego za wyjątkiem cystern i zbiornika powietrza, regulującego równomierny dopływ, były wykonane z blachy kotłowej; pozostałe aparaty przewidywano wykonać ze stali szlachetnej 2V, a aparat do utleniania aldehydu na kwas octowy z glinu metalicznego, natomiast aparat do destylacji kwasu octowego lodowatego ze stali szlachetnej ew. z 2V lub 4V z chłodnicą srebrną i odbieralnikiem ze stali szlachetnej lub ewentualnie kamionek.

Co do gospodarki cieplnej, to wspólnie z prof. Iwanowskim opracowano następujący rozdział źródeł ciepła i zasady regeneracji ciepła. Do ogrzewania konwertora postanowiono stosować gazy spalinowe ze stojącego oddzielnie paleniska, przeprowadzane przez spiralnie przechodzące kanały ogrzewnicze wzdłuż konwertora z zachowaniem zasady przeciwnieprądu, aby najgorętsze gazy stykały się z najzimniejszymi miejscami konwertora. Dalej gazy spalinowe po podgrzaniu konwertora, miały przejść do oddziału destylacji surówki wraz z kolumną destylacyjną, skąd surówka

miała się zbierać w opieczętowanej cysternie, z której już ściekała poprzez miernik do parownika alkoholu. Parownik alkoholu i aparat do wymiany cieplnej dla podgrzewania i wymieszania z powietrzem ogrzewano przy pomocy surowego aldehydu octowego, wychodzącego z konwertora, z katalizy. Gazy, w ten sposób ogrzane, składające się z alkoholu etylowego w stanie pary z powietrzem, po podgrzaniu wchodziły do konwertora w temperaturze około 200° C., a wychodziły po katalizie jako mieszanina zakwaszonej kwasem octowym pary wodnej, zmieszanej z aldehydem octowym w temperaturze około 380 do 400° C., przechodząc do wymiany cieplnej, już wzmiankowanej. Z wymiany cieplnej gazy szły do parownika spirytusu, czyli surówki alkoholowej i następnie, oziębione, wchodziły do pierwszej chłodnicy solankowej, gdzie skraplały się przez chłodzenie do 400° C. (woda z paraaldehodem), a pozostały aldehyd skraplał się ostatecznie w chłodnicy z solanką i całość zbierano do jednego odbieralnika, z którego była okresowo transportowana do kolumny destylacyjnej ze zbiornikiem, wyłożonym ołowiem, gdzie ulegała przez dodanie kwasu zdepolimeryzowaniu i oddestylowaniu do oddzielnego odbieralnika aldehydu octowego.

Z odbieralnika aldehyd ulega transportowaniu do aparatu utleniającego z glinu, który ma odmienną konstrukcję; zależnie od rodzaju utleniania tlenem, czy powietrzem, w obecności soli manganowych wzgl. octanu manganowego w ilości około 0,1%. Ściekający surowy kwas octowy lodowaty zbiera się w odbieralniku, skąd okresowo przeciska się go do kotła ze stali szlachetnej z 4V (dno), do oddestylowywania poprzez srebrną chłodnicę do kominkowego odbieralnika prawie 100% kwasu octowego lodowatego. Przed każdą destylacją dodajemy do destylatora około 0,1% nadmanganianu potasowego. Pozostały po destylacji (którą się prowadzi do pozostałości 1/8 kwasu surowego) roztwór octanu manganowego stosuje się w charakterze katalizatora. Częściowo może być regenerowany na nadmanganian dla przyszłych produkcji, lub odpowiednio wymieniany we właściwej wytwórni.

Następnie opracowaliśmy specjalny rodzaj katalitycznego srebra pod postacią sopli srebrnych, aktywowanych aldehydem na powierzchni. Taki katalizator po upływie trzech miesięcy działania nie wykazywał najmniejszego spadku zdolności katalitycznych. Aktywowanie polegało na wprowadzaniu par aldehydu octowego na rozżarzone sople srebra metalicznego.

Tuż zaraz po opracowaniu samej metody, rozpoczęliśmy badania rynku i jego możliwo-

ści. Ze strony włoskiej otrzymaliśmy propozycję umowy na trzy lata na dostawę 1000 ton rocznie pod gwarancją bankową. Taką propozycję otrzymaliśmy w r. 1927 ze strony Norwegii. W tym też czasie Bosnische Elektrizitäts Gesellschaft ogłosiło patent, zameldowany w r. 1925, na otrzymywanie aldehydu octowego z alkoholu przy pomocy srebrnej spirali, jako katalizatora. W r. 1936 firma w Anglii, w Salt End blisko Hull, produkuje 10000 ton kwasu octowego lodowatego z alkoholu. Również wielka firma Shawinigan w Kanadzie wytwarza 1/3 część swej olbrzymiej produkcji (50000 ton kwasu lodowatego rocznie) z alkoholu.

Pomimo tak, zdawałoby się, świetnych horoskopów, nie udało się nam przebrnąć przede wszystkim poprzez Monopol Spirytusowy Polski. Po rozjeźdzeniu się w naszych kalkulacjach, przedstawionych całkowicie uczciwie, Monopol Spirytusowy zdecydował się dopuścić alkohol do przerobu na lodowaty kwas octowy po cenie 1 zł. 50 gr. przv. cenie giełdowej kwasu lodowatego w Hamburgu po 1,12 franka szwajcarskiego (po kursie 1,72 zł. tego polskiego). Następnie mieliśmy dość zabawny wypadek: zwróciła się do nas firma Lignoza z prośbą o rozpatrzenie się w możliwościach produkcji kwasu octowego według naszego patentu. Odpowiedzieliśmy, że poza odstąpieniem licencji i uruchomieniem, żadnych innych gwarancji nie dajemy, że nasz patent nie będzie przez Bosnische Gesellschaft kwestionowany, jakkolwiek nic w Polsce nie patentował. Przerażona dyrekcja zwróciła się z własnej inicjatywy o poradę do swego adwokata w Berlinie, który znowu miał znajomego chemika, Niemca. Od niego przerażona firma dowiedziała się, że to jest strasznie stara metoda, już ogłoszona przez Döbereinera i od tego czasu nikt w Niemczech nie odważył się tą metodą posiłkować. To „fachowe“ spostrzeżenie zakomunikowano nam ze strony dyrekcji Lignozy całkiem poważnie. W związku z takim poważnym podejściem do rzeczy, zerwaliśmy wszelkie dalsze pertraktacje z Lignozą. Zresztą, w tym czasie zarysowywały się grupy w Polsce, które za trudy bojowe szukały rekompensaty w przemyśle i uważały go za swoją domenę, a przynajmniej za związaną z tymi, którzy całkowicie szli za ich zwyczajnym rydwanem. Kwestie rozpoczętych przez prof. Iwanowskiego badań nad mieszanymi podjął Instytut Badawczy. W związku z beznadziejną sytuacją, jaka się zarysowała dla naszych możliwości dalszej pracy nad utylizowaniem nadmiaru alkoholu, postanowiliśmy uznać to zagadnienie w ówczesnych warunkach za beznadziejne. Dopiero w r. 1932 firma Rotsztein w Kutnie uruchomiła produk-

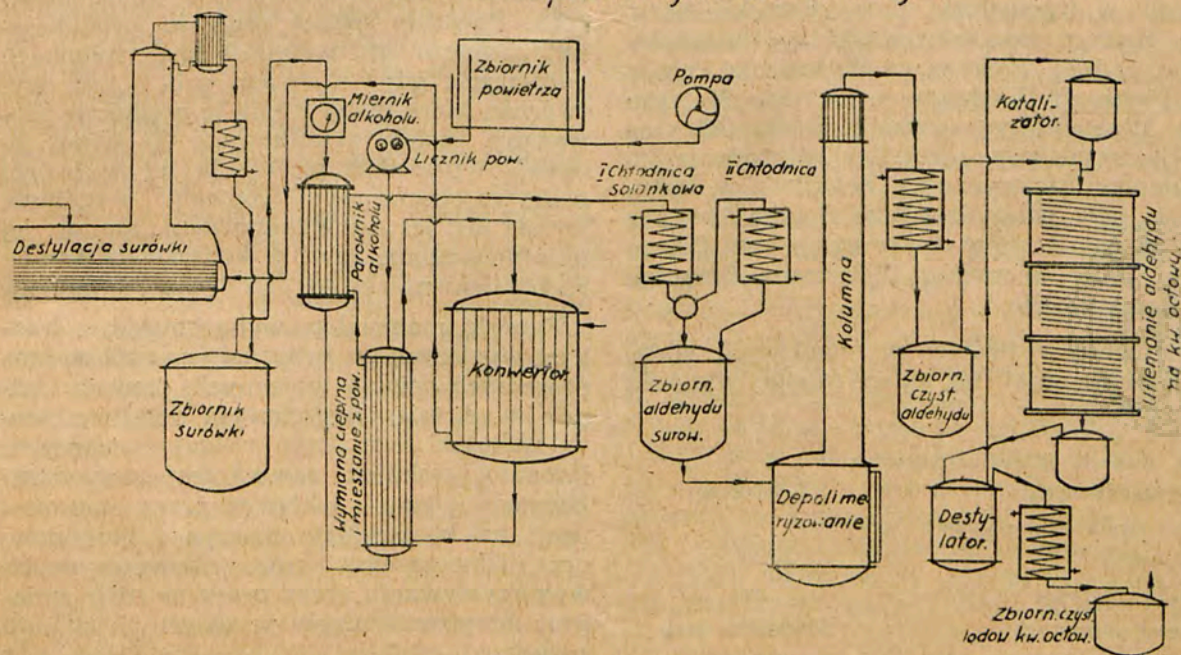
cję kwasu octowego z alkoholu w dobie już mocno spóźnionej i ten temat już, jako inna zupełnie metoda, do nas obecnie nie należy.

Ciekawe również, jak w r. 1926 zareagował związek producentów octu jadalnego, fermentacyjnego. Otóż, ponieważ producenci tego octu mieli etykietowany ocet winny ze spirytusu, to projekt otrzymywania czystej i łagodnej w smaku po rozcieńczeniu esencji octowej z lodowatego kwasu z alkoholu niezmiernie tym producentom przypadł do smaku. Przewidywali w przyszłości ogromne uproszczenie produkcji przez zwykłe rozcieńczenie kwasu octowego z alkoholu wodą i nadawanie mu bukietu przez dodatek jakiegoś wina owocowego w niewielkiej ilości. Stąd

zniknęłyby wszelkie kłopoty z dość wrażliwymi Mycoderma acetici.

W przeglądzie powyższej metody nie podaję sposobu ominięcia niebezpiecznego momentu powstawania podczas utleniania tlenem kwasu nadoctowego, grożącego konsekwencjami wybuchu przy niewłaściwej konstrukcji aparatu. Powyższe kwestie zaprowadziłyby nas zbyt daleko i rozszerzyłyby i tak w dostatecznej mierze rozwlekły artykuł. Również nie wyszczególniałem olbrzymiej literatury patentowej i naukowej w kwestii mechanizmu i różnych odmian i metod otrzymywania aldehydu i wprost kwasu octowego z alkoholu.

Schemat produkcji kwasu octowego.



Stan i widoki przemysłu górniczych materiałów wybuchowych i środków zapalczących w Polsce

Dr JERZY POCHWAŃSKI

Przemysł górniczych materiałów wybuchowych i środków zapalczących obejmuje zarówno produkcję chemiczną niektórych wybuchowych indywiduali, jak np. nitrogliceryny, azotku ołowiu, acetylenku miedzi i wielu innych, jak i procesy technologiczne i fizykochemiczne przeróbki tych substancji surowych na właściwe, bezpieczne formy użytkowe, jak patроны, kapiszony, zapalniki, lonty itp.

Górnictwo stosuje obecnie głównie dwa typy materiałów wybuchowych, a mianowicie typ materiałów wybuchowych nitroglicerynowych tzw. dynamitowych i typ materiałów wybuchowych amonowo-saletrzanych. Proch czarny znajduje w górnictwie bardzo ograniczone zastosowanie dla celów specjalnych, natomiast używany jest w dużych ilościach do wyrobu lontów prochowych oraz w pirotechnice. Do inicjowania materiałów wybucho-