

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ZESZYT 5.

LWÓW, MAJ 1928.

ROCZNIK XII.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

W. DOMINIK.

PRZYCZYNKI DO STUDJÓW NAD KATALIZATORAMI REAKCJI $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$.

II.

W poprzednim artykule pod tym samym tytułem¹⁾ poruszyłem zagadnienie porównywania aktywności katalizatorów stałych, służących do przyspieszania reakcji gazowych. Dotąd zagadnienie to traktowane było tylko opisowo przez podawanie rezultatów uzyskanych w zbliżonych warunkach.

Jeżeli chodzi o katalizatory dla reakcji $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, to porównywano je dotąd przez podawanie koncentracji CO , osiąganey danym katalizatorem w pewnej temperaturze, przy pewnym stosunku pary wodnej do gazu wodnego lub do wodoru, zawartego w gazie katalizowanym i przy pewnej szybkości przepływu^{2, 3)}. Szybkość przepływu określano przytem objętością gazu wodnego, przechodzącą w ciągu godziny przez jednostkę objętości katalizatora.

Tego rodzaju porównanie ma tylko względną wartość orientacyjną i jeżeli n. p. Taylor podaje, że jeden katalizator przy szybkości przepływu 7000 litrów na godzinę i litr pojemności dał gaz o zawartości 1,8% CO , drugi zaś przy 5000 litrów na godzinę i litr — 1,2% CO , to nie mamy podstawy do oceny, czy i który z nich należy uważać za lepszy od drugiego.

Znacznie ważniejszą rzeczą byłoby, ażeby na podstawie rezultatów katalizy z gazem o danym składzie można było przewidzieć, jakich rezultatów

¹⁾ Przemysł Chem. 11. 557. (1927).

²⁾ H. S. Taylor. Ind. Hydrogen, str. 68.

³⁾ Evans & Newton. J. Ind. Eng. Chem. 18. (1926).

od danego katalizatora można się spodziewać przy katalizie gazu o innym składzie.

W doświadczeniach przytaczanych przeze mnie w cytowanym artykule był używany gaz miejski o pewnej zawartości H_2 , CO i CO_2 . W praktyce jednak poddaje się katalizie gaz wodny i ważnym jest, aby na podstawie doświadczeń z gazem miejskim można było przewidzieć rezultaty dla gazu wodnego. Ażeby znaleźć odpowiedź na te pytania w zasadach kinetyki chemicznej, należy rozważyć, jakie różnice w przebiegu reakcji może spowodować katalizator.

Jeżeli powierzchnia katalizatora służy tylko jako środowisko reakcji dwucząsteczkowej, jak w wypadku katalizy CO i H_2O , to częstość wchodzenia w reakcję będzie zależna od częstości uderzeń dwóch reagujących rodzajów cząsteczek na powierzchni, a więc od iloczynu koncentracji obu rodzajów cząsteczek. Jeżeli powstaje półprodukt na powierzchni katalizatora, ilość jego będzie tem większa, im większa będzie koncentracja gazu, dającego z powierzchnią ten półprodukt. Częstość wchodzenia drugiego gazu w reakcję z półproduktem będzie zaś tem większa, im więcej tego półproduktu jest na powierzchni i im większa koncentracja reagującego z nim gazu.

W obu więc wypadkach dla danej powierzchni katalizatora częstość wchodzenia w reakcję dwóch wchodzących w grę cząsteczek będzie proporcjonalna do iloczynu koncentracji reagujących składników gazowych, czyli równanie szybkości reakcji będzie mieć taki sam kształt, jak gdyby katalizatora nie było. Spółczynnik szybkości reakcji będzie jednak zależny od czynnej powierzchni katalizatora. Dla reakcyj innych stosunki mogą się układać różnie, zależnie od roli katalizatora¹⁾.

W wypadku reakcji $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ będzie więc np. przyrost koncentracji CO_2 w czasie dt następujący:

$$d[CO_2] = \{ a[CO] \cdot [H_2O] - b[CO_2] \cdot [H_2] \} dt \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$d[CO_2]$ będzie w pewnym odstępie czasu tylko wtedy równe zero, gdy

$$a[CO] \cdot [H_2O] - b[CO_2] \cdot [H_2] = 0 \quad \text{czyli}$$

$$\text{gdy } \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} = \frac{a}{b}, \text{ lub inaczej, gdy } \frac{a}{b} = K,$$

t. j. gdy osiągnięty został stan równowagi w fazie gazowej.

Oznaczając przez „ p ” prężności cząstkowe poszczególnych gazów i pary wodnej i podstawiając je zamiast koncentracji mamy ze względu na stałość objętości podczas reakcji,

$$dp_{CO_2} = \{ a \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O} - b \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2} \} dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Jeżeli wychodzimy z jakiejś mieszaniny gazowej, w której prężności początkowe będą

¹⁾ A. F. Benton: Kinetics of Catal. Gaz Reactions. J. Ind. Eng. Chemistry **19**. 494. (1927)-

$$p_{H_2O} = w_0 \text{ atm}$$

$$p_{H_2} = h_0 \quad "$$

$$p_{CO} = c_0 \quad "$$

$$p_{CO_2} = x_0 \quad "$$

to po pewnym czasie „t“ pobytu w przestrzeni wypełnionej katalizatorem prężności będą w , h , c , x , przyczem będzie

$$w_0 + h_0 + c_0 + x_0 = w + h + c + x$$

t. j. przyjmując stałą temperaturę, zmiana objętości nie nastąpi. Wobec tego, że

$$w_0 - w = c_0 - c = h - h_0 = x - x_0$$

równanie (2) przyjmie kształt

$$dx = \{ a[c_0 - (x - x_0)] \cdot [w_0 - (x - x_0)] - b x (h_0 + x - x_0) \} dt \quad (3)$$

$\frac{dx}{dt}$ będzie równe 0 dopiero po bardzo długim czasie i wtedy będzie zarazem

$$\frac{x(h_0 + x - x_0)}{\{c_0 - (x - x_0)\} - \{w_0 - (x - x_0)\}} = \frac{a}{b} = K \quad \dots \quad (4)$$

Równanie powyższe jest ze względu na „x“ równaniem drugiego stopnia i posiada dwa pierwiastki, mianowicie:

$$x_1 = x_0 + \frac{1}{2} \frac{x_0 + h_0 + K(w_0 + c_0)}{K - 1} + \sqrt{\frac{1}{4} \left\{ \frac{x_0 + h_0 + K(w_0 + c_0)}{K - 1} \right\}^2 - \frac{x_0 h_0 - K w_0 c_0}{K - 1}} \quad \dots \quad (5)$$

$$x_2 = x_0 + \frac{1}{2} \frac{x_0 + h_0 + K(w_0 + c_0)}{K - 1} - \sqrt{\frac{1}{4} \left\{ \frac{x_0 + h_0 + K(w_0 + c_0)}{K - 1} \right\}^2 - \frac{x_0 h_0 - K w_0 c_0}{K - 1}} \quad \dots \quad (6)$$

z których, jak łatwo sprawdzić na przykładzie liczbowym, tylko x_2 oznacza prężność CO_2 w mieszaninie gazowej po osiągnięciu stanu równowagi określonego stałą K .

Uwzględniając pierwiastki x_1 i x_2 możemy przedstawić równanie (4) następująco:

$$x(h_0 + x - x_0) - K\{c_0 - (x - x_0)\}\{w_0 - (x - x_0)\} = (x - x_1)(x - x_2)(K - 1) \quad \dots \quad (7)$$

Nadając zaś równaniu (3) formę:

$$\frac{dx}{K\{c_0 - (x - x_0)\}\{w_0 - (x - x_0)\} - x(h_0 + x - x_0)} = b dt$$

widzimy, że można je przy uwzględnieniu (7) napisać jako

$$\frac{dx}{(x - x_1)(x - x_2)} = -b(K - 1) dt$$

albo po całkowaniu

$$\ln \frac{x - x_2}{x - x_1} \cdot \frac{x_0 - x_1}{x_0 - x_2} = -b(K - 1)(x_1 - x_2)t \quad \dots \quad (8)$$

czyli

$$- b(K-1)(x_1-x_2)t$$

$$\frac{x-x_2}{x-x_1} = \frac{x_0-x_2}{x_0-x_1} \cdot e \quad (8a)$$

Równania (8) i (8a) podają postęp reakcji (wzrost prężności CO_2) w czasie zetknięcia mieszaniny gazowej z katalizatorem.

W równaniu tem jedyną stałą, zależną od katalizatora, jest „b”, wartość charakteryzująca użyteczną powierzchnię katalizatora przy danej temperaturze.

Czas zetknięcia się gazu z katalizatorem jest zależny od szybkości przepływu gazu przez przestrzeń wypełnioną katalizatorem. Jeżeli przez jednostkę objętości przepływa w jednostce czasu V objętości gazu, to przyjmując równomierny przepływ, gaz pozostaje w zetknięciu z katalizatorem przez czas $t = \frac{1}{V}$

Litr objętości mieści około 1 kg katalizatora, tak że V można odnieść również do wagi katalizatora. Równanie (8a) możemy więc napisać w formie

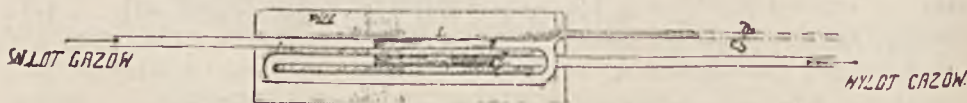
$$\frac{x-x_2}{x-x_1} = \frac{x_0-x_2}{x_0-x_1} \cdot e^{-b(K-1)(x_1-x_2)\frac{1}{V}} \quad (9)$$

albo też
$$b = - \frac{V}{(K-1)(x_1-x_2)} \ln \frac{x-x_2}{x-x_1} \cdot \frac{x_0-x_1}{x_0-x_2} \quad (10)$$

Wartość „b” określoną równaniem (10) możnaby nazwać charakterystyką danego katalizatora reakcji $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ dla danej temperatury (odpowiadającej stałej K) i dla danego rozdrobnienia (wielkość ziarn).

Wartość ta pozwalałaby obliczyć szybkość przepływu mieszaniny reakcyjnej dopuszczalną przy pewnych wymaganiach co do składu mieszaniny poreakcyjnej (koncentracja CO) a uwarunkowaną poza tem tylko składem początkowym mieszaniny t. j. składem gazu i stosunkiem użytej pary wodnej. W ten sposób, „b” mogłoby być dogodną miarą aktywności katalizatora.

Rozumowanie powyższe potwierdza się doświadczalnie, jeżeli starannie usunąć powody błędów, t. i. jeżeli porównanie przeprowadzać z katalizatorem o jednakowym stanie rozdrobnienia i przy jednej i tej samej temperaturze, co naogół jest dosyć trudnym zagadnieniem. Może służyć do tego celu rura zagięta jak na rys. 1.



Rys. 1.

W rurce umieszcza się dwie jednakowe warstwy I i II tego samego katalizatora, dbając o jednakową temperaturę w obu warstwach. Mierzy się ilość gazu, kondenzat i analizuje się gaz tak po przejściu obu warstw, jak i po przejściu jednej warstwy. Gaz, który przeszedł przez obie warstwy był

dwa razy dłużej w zetknięciu z katalizatorem niż gaz analizowany po przejściu jednej warstwy. Inaczej mówiąc szybkość przepływu przez jednostkę objętości (lub wagi) katalizatora jest w pierwszym razie dwa razy mniejsza niż w drugim. Charakterystyka „b” znaleziona z jednej analizy powinna pozwolić na obliczenie rezultatów drugiej analizy.

Jako przykład może służyć doświadczenie wykonane w warunkach następujących:

Przez dwie warstwy katalizatora długo używanego o średnicy ziarna 2—3 mm, każda po 18 gr katalizatora przechodziła mieszanina gazowa o składzie początkowym¹⁾

4,8%	obj.	CO ₂
11,8%	„	CO
36,0%	„	H ₂
34,5%	„	pary H ₂ O, poza tem metan i azot.

Temperatura między rurkami wynosiła 473° C.

Przepływ gazu 31,1 l/godz., pary 16,4 l/godz., razem 47,5 l/godz., wszystko w odniesieniu do warunków normalnych.

Według poprzednich oznaczeń będzie pod ciśnieniem całkowitem równem $p=1 atm$

$$x_o = 0,048 atm$$

$$c_o = 0,118 \text{ „}$$

$$h_o = 0,360 \text{ „}$$

$$w_o = 0,345 \text{ „}$$

$$\text{Temperaturze } 473^\circ \text{ C odpowiada } K = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} = 8,2.$$

Z równania (4) mamy:

$$\frac{x(x+0,312)}{(0,166-x)(0,393-x)} = 8,2$$

$$\text{skąd znajdujemy } x_1 = 0,5433 \quad x_2 = 0,1367$$

Analiza gazów po katalizie dała 17,4% CO₂ skąd łatwo wyliczyć, że $x=0,1276$.

Uwzględniając, że w tym wypadku

¹⁾ Mieszaninę powyższą sporządzono z gazu o składzie 7,2% CO₂, 0,4% O₂, 17,8% CO i 56% H₂ przez nasycenie go parą wodną, której ilość, pozostała po reakcji, oznaczono przez skroplenie. Z ilości pary po reakcji oraz z koncentracji CO₂ początkowej i poreakcyjnej znaleziono ilość pary zużytej podczas reakcji podług równania

$$\% CO_2 \text{ po reakcji} = \frac{\% CO_2 \text{ przed reakcją} + x}{100 + x} \cdot 100$$

gdzie x oznaczaiłość cm^3 pary wodnej (odniesioną do $t = 0^\circ C$ i $p = 760 mmHg$), jaka weszła w reakcję na każde $100 cm^3$ pierwotnego gazu, Uwzględniając, że tlen podczas katalizy wszedł z wodorem w reakcję, otrzymujemy „poprawiony” skład gazu 7,3% CO₂, 18% CO i 55,3, w zaokrągleniu 55% H₂.

$$V = \frac{47500}{36} = 1320 \text{ cm}^3/\text{g katalizatora i godzinę}$$

otrzymujemy z równania (10)

$$b = - \frac{1320}{7,2(0,5433 - 0,1367)} \ln \frac{0,1276 - 0,1367}{0,1276 - 0,5433} \cdot \frac{0,048 - 0,5433}{0,048 - 0,1367}$$

czyli $b = 1092$.

Znając „ b “, możemy z równania (8a) obliczyć, jakie x otrzymamy przy użyciu tego samego katalizatora i tego samego gazu początkowego w tych samych warunkach, jeżeli czas zetknięcia gazu z katalizatorem będzie inny np. dwa razy krótszy, albo, co na to samo wychodzi, jeżeli badany gaz przejdzie tylko przez jedną z dwóch jednakowych warstw katalizatora.

$$\text{Mamy wtedy } \frac{x - 0,1367}{x - 0,5433} = \frac{0,048 - 0,1367}{0,048 - 0,5433} \cdot e^{-1092 \cdot 7,2 \cdot 0,4064 \frac{1}{2 \cdot 1320}}$$

$$\frac{x - 0,1367}{x - 0,5432} = 0,0534$$

czyli $x = 0,1137$,

co odpowiada koncentracji CO_2 w gazie bez pary wodnej 15,8% CO_2 . Próbką gazu wziętą po przejściu pierwszej warstwy dała 16,0% CO_2 .

Cały szereg doświadczeń wskazuje na to, że kataliza gazu wodnego przebiega według przytoczonego równania, jednak możliwość małych różnic temperatury obniża ścisłość doświadczeń.

Możność stosowania równań 8 i 10 pozwalałaby na zupełne opanowanie procesu otrzymywania wodoru z gazów technicznych o różnym składzie i w różnych warunkach. Dalsze badania w tym kierunku są w toku, a rezultaty ich będą w odpowiednim czasie podane do wiadomości. Chodzi przede wszystkim o sporządzenie aparatury, w której z dostateczną ścisłością dałaby się stwierdzić stosowalność przytoczonego równania.

Zakład Chemii nieorganicznej Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie.

Zusammenfassung.

Ueber die Katalysatoren der Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Auf Grund theoretischer Erwägungen wird für den Verlauf der katalytischen Reaktion



eine Gleichung angegeben von der Form

$$\frac{x - x_2}{x - x_1} = \frac{x_0 - x_2}{x_0 - x_1} \cdot e^{-b(K-1)(x_1 - x_2) \frac{1}{V}}$$

welche an die Reaktionsgleichung für bimolekulare Reaktionen in homogenen Systemen erinnert in welcher aber „ b “ eine für gegebenes Katalysatormuster bei gegebener Temperatur charakteristische Grösse ist.

Es bedeutet in der Gleichung:

$$K = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \text{die Gleichgewichtskonstante für gegebene Temperatur,}$$

V Die Raumgeschwindigkeit des Gas- und Dampfgemisches, in cm^3 pro Stunde und Gram des Katalysators,

x Teildruck des CO_2 in dem Reaktionsgemische,

x_0 Teildruck des CO_2 vor der Reaktion,

x_1 und x_2 die Wurzeln der Gleichung

$$\frac{x(p_0H_2 + x - x_0)}{\{p_0CO - (x - x_0)\} \{p_0H_2O - (x - x_0)\}} - K = 0$$

in welcher p_0H_2 , p_0CO und p_0H_2O die Teildrucke des Gaskomponenten vor der Reaktion bedeuten. x_2 stellt dabei den Teildruck von CO_2 im Gleichgewichtszustande für gegebenes Reaktionsgemisch dar.

Die Versuchsergebnisse sprechen für die Richtigkeit der Gleichung.

Es wird vorgeschlagen, die Grösse „ b “ als Mass der Aktivität der für die genannte Reaktion zu verwendenden Katalysatoren zu benutzen.

Institut für Anorganische Chemie der Landwirtschaftlichen Hochschule in Warschau.

S. GAŚIOROWSKI i S. PILAT.

BADANIA NAD T. ZW. LICZBĄ SMOŁOWĄ OLEJÓW.

Jednym z oznaczeń stosowanych przy określaniu własności olejów smarowych i cylindrowych jest t. zw. liczba smołowa. Sposób wykonania tego oznaczenia (Holde Untersuchungsmetoden 1924, str. 115, t. zw. „metoda akcyzowa“) polega na wytrząsaniu w ściśle określonych warunkach oleju z kwasem siarkowym i odczytywaniu ilości pochłoniętych przez powstającą warstwę terową ciał asfaltowych. Przez odbiorców często jest wymagane pewne maximum liczby smołowej; wymaganie to nieraz bardzo uciążliwe dla rafinerji, miałyby raczej bytu, gdyby metoda stosowana dawała wyniki ściśle oraz będące odpowiednikiem dobroci oleju oraz możności jego stosowania w praktyce. Stwierdzenie tego było celem naszych badań przyczem doszliśmy do przekonania, że ani pierwszemu ani drugiemu warunkowi metoda ta nie odpowiada.

Pierwszym błędem, którym jest obarczona metoda oznaczania liczby smołowej jest błąd w odczycie poziomu dolnej warstwy terowej gdy liczba smołowa jest dużą a ter twardszy, ciała bowiem zaabsorbowane przez kwas siarkowy częściowo opadają natychmiast, częściowo dopiero stopniowo i powodują nieraz, że powierzchnia teru jest pagórkowata i odczyt nieściśly. Co prawda błąd ten jest nieznaczny, wynosić może do 2 jednostek liczby smołowej.

Jakość benzyny nie wpływa na wysokość liczby smołowej; wykonano doświadczenia z benzynami krańcowymi z cięż. gat. 0.654 oraz 0.785 i otrzymano wyniki identyczne w granicach błędu doświadczalnego.

Głównem i najważniejszym źródłem błędów jest benzyna pochłaniana przez warstwę terową. Pochłanianie benzyny przy tym oznaczeniu jest rzeczą znaną, próbowaliśmy jednak znaleźć jakiś miernik ilości pochłanianych, ująć tą ilość w jakiś wzór matematyczny, aby móc przez wprowadzenie poprawek

oznaczać rzeczywistą liczbę smołową. Z kilku sposobów oznaczania benzyny pochłoniętej przez warstwę terową najskuteczniejszym okazał się sposób najprostszy, mianowicie oddestylowanie wprost z większej ilości teru benzyny w strumieniu pary wodnej i mierzenie skondensowanej benzyny. Przekonałiśmy się, że począwszy od niskich liczb smołowych procent zawartości benzyny w odniesieniu do ilości wydzielonego teru rośnie, aczkolwiek w stopniu niezbyt wielkim, następnie przy wysokich liczbach smołowych spada i to w miarę jak ter staje się ciężko płynnym. W stosunku jednak do wydzielonych z olejów i zaabsorbowanych przez warstwę terową części smolistych, ilość benzyny zdaje się być procentowo największą przy najmniejszych ilościach, przy których wynosi przeszło 50%. Za ilustrację może służyć poniższa tabelka, w której przytoczono kilka charakterystycznych przykładów z szeregu wykonanych oznaczeń.

Liczba smołowa	Ilość benzyny wydzielonej z teru	% benzyny w odniesieniu do teru	% benzyny w odn. do pochłoniętych ciał smolistych	Ilość ciał smolistych bez benzyny	Właściwa liczba smołowa
16	4,08 <i>cm</i>	22,7	51	3,92	7,84
22	5,06 „	24,1	46	5,94	11,88
44	9,65 „	30,1	43,8	12,35	24,70
60	5,70 „	14,2	19	24,30	48,60

Liczba smołowa prawdziwa, t. j. faktyczna ilość wydzielonych i zawartych w warstwie terowej ciał asfaltowych różni się zupełnie od rzekomej liczby smołowej, którą obecnie przy oznaczeniu za taką podajemy; nie tylko jednak się różni, ale nie stoi do niej w żadnym stałym stosunku, który by umożliwił obliczenie jej na podstawie oznaczonej liczby smołowej; widzimy wprawdzie, że w miarę wzrostu, liczby smołowe rzeczywiste zwiększają się znacznie szybciej od liczb smołowych oznaczonych, wzrost ten nie jest jednak regularny. Ilość pochłanianej benzyny zależną jest widocznie między innymi również od jakości strącanego teru i nie da się cyfrowo ująć; dokładne zaś oznaczanie benzyny zaabsorbowanej wymaga operowania tak dużymi ilościami i jest tak uciążliwe, że dla oznaczeń praktycznych nie wchodzi w rachubę. Nasuwałoby się pytanie czy okres odstawiania charakterystyczny dla tej metody (1 godzina) nie jest za krótki i czy po dłuższym okresie czasu benzyna porwana w pierwszej chwili nie wydzieli się z warstwy terowej. Przeprowadzone w tym kierunku badania okazały, że zawartość benzyny w warstwie terowej po 1-godzinnym odstawianiu i po szeregu godzin odstawiania, są prawie zupełnie identyczne.

Dla praktycznego zastosowania liczby smołowej ważnym jest pytanie,

czy jest ona addytywną, t.j. czy przez zmieszanie dwóch albo więcej olejów o różnych liczbach smołowych, można uzyskać olej o liczbie smołowej będącej średnią arytmetyczną liczb smołowych składników mieszaniny. Już na podstawie podanych spostrzeżeń nad pochłanianiem benzyny addytywność staje pod znakiem zapytania; wobec zjawiska bowiem, że ilość pochłanianej benzyny nie stoi w stałym stosunku do wydzielonego teru, ilość jej pochłonięta przy mieszaninie olejów *A* i *B* nie będzie średnią arytmetyczną z ilości pochłoniętych przy oznaczaniu liczb smołowych olejów *A* i *B*. Ze tak jest rzeczywiście potwierdziły liczne doświadczenia, z których podajemy poniżej kilka charakterystycznych przykładów:

	Liczba smołowa obliczona	znaleziona
Olej <i>A</i>	—	24
Olej <i>B</i>	—	2
Mieszanina 50% <i>A</i> . + 50% <i>B</i> . .	13	16
<hr/>		
Olej <i>C</i>	—	44
Olej <i>B</i>	—	2
Mieszanina 50% <i>C</i> . + 50% <i>B</i> . .	23	24
<hr/>		
Olej <i>D</i>	—	7,2
Olej <i>E</i>	—	34
Mieszanina 54,9% <i>D</i> . + 45,1% <i>E</i> . .	21.9	24
<hr/>		
Olej <i>F</i>	—	1
Olej <i>G</i>	—	48
Mieszanina 54,7% <i>F</i> . + 45,3% <i>G</i> . .	22'3	32.

Jak widać z tych przykładów (szereg dalszych oznaczeń dał wyniki podobne) liczba smołowa mieszaniny nie da się obliczyć z liczb smołowych pojedynczych składników i tak zwane nastawianie olejów celem uzyskania pewnej liczby smołowej musi być czysto empiryczne i nie da się oprzeć na teoretycznych podstawach.

Bez względu na to, że oznaczenie liczby smołowej daje wartości fałszywe i nie dające się ze sobą porównywać, przeprowadziliśmy badania nad jej względną wartością t. j. nad tem, czy z wielkości jej można sądzić o dobroci oleju przy zastosowaniu praktycznym. Wychodziliśmy z założenia, że ciała asfaltowe i żywicowe, t. j. wysokocząsteczkowe związki o bardzo złożonej budowie, zawierające tlen i często siarkę, twarde albo ciężko płynne, działają ujemnie przy ogrzaniu, przyczem następują szkodliwe dla maszyny wydzieliny, tworzenie się koksu i t. d. Wybraliśmy zatem dwa oznaczenia stosowane przy badaniu olejów cylindrowych, dające nam poznać zawartość tych ciał oraz zachowanie się olejów w wysokich temperaturach, mianowicie oznaczenie ilości asfaltów oraz t.zw. Carbonisation value według Conradsona

w tej myśli, że liczba smołowa, o ileby rzeczywiście była miarą dobroci olejów powinna stać w pewnym stosunku do tych własności. Szereg charakterystycznych wyników podajemy poniżej:

L. p.		liczba smołowa	% asfaltów	liczba Conradsona
1.	Olej cylindrowy	0	0,05	3,99
2.	" "	9	0,58	4,16
3.	" "	21	0,14	3,75
4.	" "	22	1,20	4,29
5.	" "	24	0,07	4,57
6.	Olej wulkanowy	28	0,	3,47
7.	Olei cylindrowy	40	0,41	4,11
8.	" "	44	0,	4,19
9.	" "	44	1,26	3,2
10.	" "	36	3,18	9,24
11.	" "	40	3,37	9,53
12.	" "	60	4,24	11,25.

Widzimy, że olej o liczbie smołowej 0 nie jest wolny od asfaltów i nie posiada wcale najniższej zdolności wytwarzania koksu, podobnie jak olej o liczbie smołowej 9. Olej pod tymi względami najlepszy (liczba 6.) wykazuje stosunkowo wysoką liczbę smołową 28, a bardzo dobry olej cylindrowy 8. posiada wyższą liczbę smołową od oleju 10., który jak wskazują obie pozostałe własności nie nadaje się do użytku. Wynika z tego, że oleje o tych samych liczbach smołowych (np. oleje 7. i 11.) mogą być pod względem zawartości asfaltu i zdolności koksovania zupełnie różne i odwrotnie oleje pod tymi oboma względami identyczne mogą mieć różne liczby smołowe. Widocznie nie tylko procent pochłoniętej benzyny (ewentualnie oleju) może liczbę smołową nieproporcjonalnie podwyższyć, lecz również w pewnych warunkach ciała asfaltowe i żywicowe mogą się rozpuszczać w kwasie siarkowym niezupełnie i liczba smołowa wypada zanisko.

Wychodząc z założenia, że oleje o wyższej liczbie smołowej a zatem posiadające większą zawartość związków nienasyconych oraz produktów łatwo ulegających polimeryzacji powinny być mniej wytrzymałe na gorąco, ogrzewano oleje o różnych liczbach smołowych, przez 2 godziny do 200° C. i oznaczano przed i po ogrzewaniu zawartość asfaltu. Pokazało się, że o ile olej pierwotny wolny jest od asfaltów lub zawiera ich minimalny procent, to nie tworzą się one przy ogrzewaniu bez względu na wysokość liczby smołowej; i tak np. oleje o liczbie smołowej 0 i 44, pierwszy zawierający 0,02% a drugi 0% asfaltu przy ogrzewaniu nie zmieniły się. Przy traktowaniu w analogiczny sposób olejów zawierających większe ilości asfaltów procent tych ostatnich rósł znacznie podczas ogrzewania, ale zupełnie niezależnie od wysokości liczby smołowej. Jako charakterystyczne przykłady mogą służyć olej cylindrowy

o liczbie smołowej 21 i pierwotnej zawartości asfaltów, 0,14⁰/₀, przy którym ilość ich wzrosła przy ogrzewaniu o 300⁰/₀, oraz olej o liczbie smołowej 48 i zawartości asfaltów 1,28⁰/₀, u którego zawartość ich przy ogrzewaniu wzrosła zaledwie o 70⁰/₀. Nie udało się zatem stwierdzić, aby od wysokości liczby smołowej zależała zdolność tworzenia się asfaltów w wysokich temperaturach.

Wkońcu postanowiono zbadać, czy liczba smołowa może oddać usługi przy ocenianiu półproduktów pod względem zdatności ich do wyrobu olejów cylindrowych. Liczba smołowa nie daje nam jednak pod tym względem zadowalającego rezultatu. Przedewszystkiem związki rozpuszczające się w kwasie siarkowym i opadające do warstwy terowej, mogą pochodzić w większej części bądź z lekkich frakcyj danego surowca, bądź z ciężkich, tworzących pozostałość, wskutek czego nie wiemy czy znajdują się one w destylacie, czy też w pozostałości. Potwierdzają to badania ciężkiego redukatu oleju niebieskiego, używanego jako surowca do wyrobu oleju cylindrowego. Redukat ten wykazał liczbę smołową 44 i przy destylacji w kotle laboratoryjnym, przyczem nieuniknione były rozkłady, zwiększające bądź co bądź silnie zawartość ciał, powodujących wysokość liczby smołowej, dał przy każdorazowym oddestylowaniu 60⁰/₀, zależnie od ilości zużytej pary wodnej, oleje cylindrowe o liczbach smołowych 36,40 oraz 60 (ostatni bez pary). W dwóch pierwszych wypadkach otrzymaliśmy zatem oleje o niższej, w ostatnim o znacznie wyższej liczbie smołowej od materiału wyjściowego, z czego wynika, że tak jak z surowca o wysokiej liczbie smołowej, a zatem a priori nie nadającego się do wyrobu oleju cylindrowego, można przez odpowiednią destylację otrzymać produkt możliwy, tak również i odwrotnie. Jeżeli przytem zwrócimy uwagę na spostrzeżenia Gurwicza¹⁾, że półprodukty okazujące pewną liczbę smołową, mogą dawać przy koncentracji redukaty o liczbie smołowej 0, musimy dojść do przekonania, że wbrew wypowiedzanemu niekiedy zdaniu oznaczenie liczby smołowej zawodzi również jako metoda, służąca do orjentacji, jakie oleje cylindrowe otrzymamy z danego półproduktu.

Reasumując powyższe rezultaty musimy dojść do przekonania, że stosowane dziś oznaczenie liczby smołowej, z jednej strony wskutek pochłaniania benzyny przez warstwę terową daje wyniki zupełnie błędne i nie dające się zbliżyć do rzeczywistości przez zastosowanie odpowiednich poprawek, z drugiej strony przez porównywanie wyników otrzymywanych przez oznaczanie przy poszczególnych olejach cylindrowych liczby smołowej nie można otrzymać danych pozwalających określić porównawczo jakości tychże olejów.

Wkońcu oznaczenie liczby smołowej nie może dawać dostatecznych wskazówek, jakie oleje cylindrowe będzie dawał dany surowiec (pozostałość ropna lub redukat).

Zakład Technologji Nafty Politechniki Lwowskiej.

¹⁾ Neftjanoje Dielo 1914, 6.

T. RABEK.

O DZIAŁANIU SZYBKOZMIENNEGO POLA ELEKTRYCZNEGO (CICHYCH WYŁADOWAŃ ELEKTRYCZNYCH) NA OLEJE MINERALNE I ROŚLINNE.

Dział przemysłu nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego (Komunikat 7).

Badania nad wpływem cichych wyładowań elektrycznych ew. silnego szybkozmiennego pola elektrycznego, na przebieg różnych reakcyj chemicznych i zachowanie się w nim związków organicznych, zapoczątkowane w ubiegłym stuleciu przez M. Berthelot'a i opracowane przez cały szereg badaczy, doprowadziły między innymi do odkrycia tak zwanych „woltoli“¹⁾.

Okazało się mianowicie, że oleje roślinne lub zwierzęce, a więc zawierające tłuszcze, trójglicerydy, poddawane działaniu cichych wyładowań elektrycznych, ulegały przemianie w kierunku powstawania produktów posiadających znacznie większy współczynnik tarcia wewnętrzznego, czyli lepkość. Preparaty te, zmieszane z olejami mineralnymi w odpowiednich stosunkach dawały doskonałe smary nie ustępujące w niczem, a nawet pod pewnemi względami lepsze od smarów czysto mineralnych wówczas stosowanych.

Podczas wojny światowej państwa centralne, cierpiące na brak produktów naftowych, a w szczególności olejów smarnych, zmuszone były do zastąpienia ich produktami innego pochodzenia o tej samej wartości. Skutkiem tego był rozwój przemysłu woltoli, tembardziej, gdy się okazało, że do fabrykacji ich nadają się niedrogie stosunkowo, gorsze gatunki olejów roślinnych i te oleje mineralne, które ze względu na ich bardzo nieznaną lepkość, a duże ilości były również w niskiej cenie. Po wojnie przemysł woltoli zaczął się rozwijać i w innych krajach.

W Polsce, mamy dość znaczne ilości surowców potrzebnych do produkcji woltoli, zarówno olejów roślinnych jak i mało lepkich olejów mineralnych, dlatego też Chemiczny Instytut Badawczy na propozycję przemysłu naftowego podjął się opracowania poniższego tematu. Niektóre rezultaty tej pracy podaję obecnie do wiadomości publicznej.

Zagadnienie opracowania metody technicznej, uszlachetniania olejów mineralnych przy pomocy wysokoczęstotliwych cichych wyładowań elektrycznych należało rozbić na trzy części; pierwszą była sprawa opracowania odpowiedniego typu aparatury, drugą metody samego prowadzenia procesu z uwzględnieniem użycia oleju mineralnego jako głównego surowca, a olejów roślinnych jako dodatkowych. Należało więc opracować takie warunki wol-

¹⁾ Zgodnie z propozycją p. W. Kączkowskiego i H. Bortnowskiej Przemysł Chem. 12. 99. (1928) wprowadzam spolszczoną nazwę woltole zamiast „voltole“.

tolizowania, w których niewielka ilość oleju roślinnego ulegałaby jaknajdalej idącej całkowitej polimeryzacji, aby w rezultacie z mieszanki z olejem mineralnym otrzymać produkt odznaczający się bardzo znaczną lepkością, tembardziej, że sam olej mineralny nie polimeryzuje się albo wcale, albo w bardzo nieznacznym stopniu ¹⁾, (p. niżej). Trzeciem zagadnieniem byłoby opracowanie mieszanek ze zwoltolizowanego produktu o bardzo znacznej lepkości z olejem mineralnym mało lepkiem, tak, aby w rezultacie mógł otrzymać pożądane marki handlowe olejów smarnych, o określonych zupełnie własnościach fizycznych, najlepiej odpowiadających warunkom stawianym przez technikę.

W pierwszej części podane zostaną rezultaty związane z aparaturą laboratoryjną i techniczną, zarówno odnoszące się do części elektrycznej jak i do właściwej aparatury woltolizacyjnej. Część druga obejmować będzie stronę chemiczną procesu, wpływ różnych czynników na przebieg polimeryzacji, oraz własności fizyczne i chemiczne półproduktu. W części trzeciej omówię własności techniczne smarów otrzymywanych przy pomocy woltoli.

Część I.

Przechodząc do dotychczasowych metod i aparatów służących do otrzymywania woltoli, nadmienić należy, że już w 1911 r. Alex. de Hemp tin ne opatentował ²⁾ sposób otrzymywania olejów, o bardzo znacznej lepkości z produktów mało lepkich, przy pomocy cichych wyładowań elektrycznych. Sposób woltolizacji polegał na działaniu cichych wyładowań elektrycznych, pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze gazu obojętnego (H_2, N_2 , i t. p.) na oleje zwierzęce lub roślinne (tłuszcze lub wolne kwasy tłuszczowe) z dodatkiem oleju mineralnego, celem uniknięcia powstawania żelatynowych mas. Otrzymany preparat o lepkości (wiskozie) do 170° Englera przy $20^\circ C$, stosowany był jako produkt wyjściowy do fabrykacji woltoli handlowych.

W dodatkowym patencie ³⁾ podaje metodę, wg. której należy woltolizować początkowo czysty olej roślinny lub zwierzęcy aż do $ca 70^\circ$ Englera, a następnie domieszać 10% oleju mineralnego i tak „rozcieńczoną“ mieszaninę poddawać dalszemu działaniu cichych wyładowań elektrycznych aż do osiągnięcia znowu $70^\circ E$. Poczem znów rozcieńcza się 10% oleju mineralnego. Po dodaniu 20% oleju mineralnego można woltolizować do $90^\circ E$, a po dodaniu dalszych 10% do pożądanego stopnia lepkości.

Przeróbka pierwszej partii czystego oleju roślinnego lub zwierzęcego, nie zawsze przebiegała gładko, powstawały często żelatynowe masy silnie spolimeryzowanego, a nie „rozpuszczonego“ w pozostałej masie oleju, przeto

¹⁾ E. Eichwald. Z. angew. Chem. 35.505 (1922), L. Hock. Z. Elektrochem. 29.111. (1923).

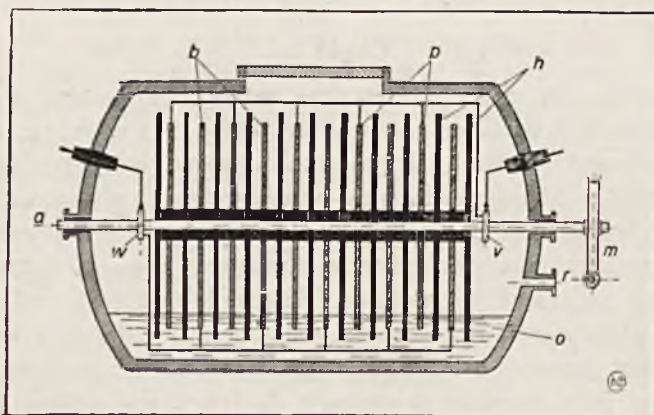
²⁾ P. niem. 234543 kl. 23 e. (1911) Cem. Centr. 1911. I. 1663.

³⁾ P. niem. 236294 kl. 23 e. (1911) Cem. Zentr. 1911. II. 325.

w następnym patencie¹⁾. Hemptinne zmienia powyższe metody w tym sensie, że do uprzednio przygotowanej partji preparatu o odpowiednim stopniu lepkości, dodaje się niewielkie ilości ciekłego oleju organicznego (roślinnego lub zwierzęcego) ew. mieszaniny z olejem mineralnym i poddaje działaniu cichych wyładowań.

Polimeryzacja małych ilości dodanego oleju w obecności silnie spolimeryzowanego produktu pierwotnego, przebiega bez niepożądanych zakłóceń i bardzo szybko. Proces prowadzi się do pożądanego stopnia lepkości. Następnie wyjmuje się pewną ilość przerobionego produktu, a na jego miejsce dolewa się tą samą ilość świeżego oleju i woltolizuje w dalszym ciągu. Tym sposobem pracuje się zawsze z tą samą ilością pierwotnie zagęszczonego oleju.

W technicznym wykonaniu według opisów spotykanych w literaturze²⁾ woltolizację prowadzi się sposobem perjodycznym w aparatach wyobrażonych schematycznie na rys. 1³⁾.



Rys. 1.

Jest to leżący żelazny kocioł hermetycznie zamknięty na 1500—3000 kg oleju. Wewnątrz umieszczona jest pozioma oś (a) posiadająca prostopadle elektrody aluminiowe w postaci tarcz (b). Są one oddzielone od siebie za pomocą szklanych lub tekturowych płyt (h) o znacznie większej średnicy, w celu zapobieżenia krótkiemu spięciu. Ogólna powierzchnia elektrod metalowych w takim aparacie dochodzi do 600 m². Odległość pomiędzy kolejno po sobie następującymi płytami metalowymi i izolacyjnymi wynosi od 2—3 mm,

¹⁾ P. niem. 251591 kl. 23 e. (1911) Cem. Zentr. 1912. II. 1058.

²⁾ K. Schütt. Umschau, 29.526. (1925), Ind. u. Techn. 3.127. (1922). Friedrich Z. Ver. Deut. Ing. 65. 1171 (1921).

³⁾ P. niem. 185931 kl. 12 h. (1904). Cem. Zentr. 1907. II. 650.

a pomiędzy elektrodami metalowymi obdarzonymi różnoimiennymi ładunkami elektrycznymi od 8—12 mm. Wszystkie nieparzyste elektrody metalowe posiadają wspólne połączenie stykowe z jednym biegunem źródła prądu elektrycznego, a parzyste z drugim (p). W aparatach dużych znajdują się cztery oddzielne kompleksy elektrod zaopatrzone oprócz tego w specjalne czerpaki, które przy obrocie czerpią olej z dna aparatu i następnie wylewają go w taki sposób, że spływa on cienką warstwą pomiędzy elektrodami.

Proces prowadzi się w atmosferze wodoru pod ciśnieniem 60—65 mm Hg z ogrzany olejem do temperatury nie przekraczającej 80°C prądem jednofazowym o 600 okresach na sek. i napięciu 3000—5000 Volt. Natężenie prądu płynącego przez aparat, wynosi zależnie od ciśnienia 19—25 Amp.

Aparatura stosowana dotychczas, zbudowana jest do procesu typowo okresowego, ponieważ jednak wszędzie tam, gdzie proces ciągły da się zastosować, stanowi on bezwzględną przewagę nad okresowym, więc i w tym razie, dążeniem moim było zbudować taką aparaturę, aby można było w niej polimeryzować olej stale dopływający z jednego, i odprowadzać gotowy produkt z drugiego końca. Bardzo poważną trudność stanowił tutaj czas, w ciągu którego olej miał osiągnąć pożądaną stopień lepkości, jeśli się uwzględni, że długotrwałe procesy znacznie łatwiej dadzą się prowadzić okresowo niż sposobem ciągłym. Zbudowanie aparatury ciągłej w której olej miałby pozostawać około 16 godz.¹⁾ przy możliwie wielkiem rozwinięciu jego powierzchni było zagadnieniem bardzo trudnem. Prócz tego należało się spodziewać, że czas ten w rzeczywistości będzie o wiele dłuższy, gdy będzie się polimeryzować nie czysty tłuszcz jak robili wspomniani autorzy, ale stosunkowo ubogą mieszanekę z olejem mineralnym. Prócz tego chciałem osiągnąć przyrosty lepkości przynajmniej 20—30 krotne (do 200° E przy 20°C) a wspomniany czas przerobu dawał przyrosty zaledwie 16 krotne, należało się więc spodziewać, że czas w którym olej pozostawałby pod działaniem wyładowań wzrośnie przynajmniej dwukrotnie.

Zauważono w technice, dodatni wpływ częstotliwości prądu elektrycznego w kierunku zmniejszenia czasu przerobu. Dlatego też chcąc zmniejszyć do minimum czas, w którym olej miał pozostawać pod działaniem cichych wyładowań elektrycznych zastosowałem bardzo znaczne częstotliwości należące już do dziedziny prądów stosowanych w radjotechnice. W rezultacie udało się zmniejszyć czas przerobu do kilku godzin, a przez co i prowadzenie procesu z małą stosunkowo aparaturą w sposób ciągły.

Polimeryzacja oleju zachodzi pod działaniem cichych wyładowań elektrycznych, wyłącznie na granicy podziału fazy ciekłej i gazowej. Wyjaśnienie tego zjawiska na podstawie teorii woltolizacji stworzonej przez Nernst'a podane będzie w drugiej części niniejszej pracy. Samo zmienne pole elek-

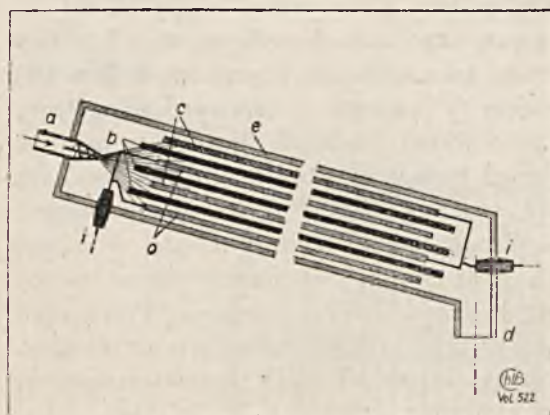
¹⁾ E. Eichwald. Z. angew. Chem. 35.505. (1922). L. Hock. Z. Elektrochem. 29.111. (1923).

tryczne nie wywołuje zmian wewnątrz warstw cieczy, w kierunku zwiększenia jej lepkości. Wskazuje na to technika wysokoczęstotliwych transformatorów, które nieraz pracują całymi miesiącami przy częstotliwości liczonej na setki tysięcy okresów, a olej w którym są zanurzone prawie nie zmienia swej lepkości.

Przy konstruowaniu aparatury ciągłej do woltolizowania olejów, należało mieć na uwadze prócz odpowiednich warunków elektrycznych, możliwe wielkie rozwinięcie powierzchni oleju, oraz przedłużenie do maximum czasu, w którym olej miał przepływać przez aparat.

Możliwe tu były trzy rozwiązania zagadnienia.

Jedno polegało na rozpyleniu oleju do mgły, i w tej postaci miało się go wprowadzać do aparatu przedstawionego schematycznie na rys. 2. Mgła



Rys. 2.

olejowa wytryskująca z rozpylacza (a) dostawała się pomiędzy elektrody (c, o) oraz płyty izolatora (b), którym było szkło, mika lub tektura. Elektrody nieparzyste (c) były połączone z jednym, a parzyste (o) z drugim biegunem źródła prądu o wysokim napięciu.

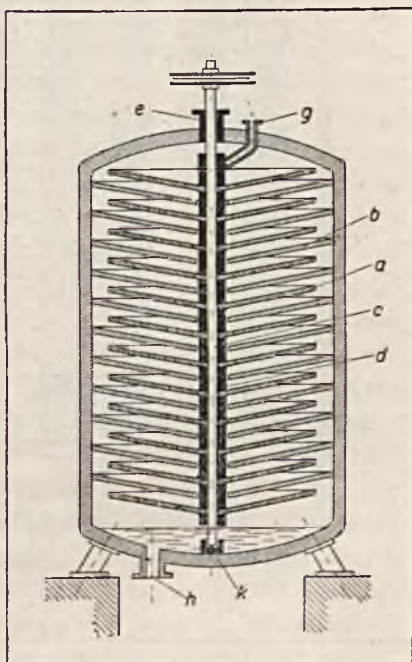
Wskutek działania zmiennego pola elektrycznego na zawieszoną kroplek oleju w atmosferze gazowej wewnątrz aparatu (e) ulegałyby ona niemal natychmiastowemu „skrople-

niu“ pokrywając cienką ale równomierną warstewką wszystkie elektrody. Te ostatnie ustawione były pochyło, pod niewielkim kątem do poziomemu, tak że warstewka cieczy mogła powoli spływać wzdłuż nich ulegając jednoczesnemu działaniu wyładowań. Przez odpowiednie nachylenie elektrod względem poziomemu, można było dowolnie, w szerokich granicach regulować czas spływania cieczy z elektrod. Olej podgęszczony miał spływać do odbieralników przez (d). Doświadczenia wykazały, że kąt nachylenia do poziomemu, winien wahać się w granicach 5–10°, aby szybkość spływania oleju o lepkości średnio 6° E wynosiła do 15 cm³/min, przy zwiększonej lepkości szybkość spływania będzie oczywiście odpowiednio mniejsza. Koncepcja ta jednak jakkolwiek dobra w swoim założeniu, nie dała się zastosować do woltolizowania olejów, z tej przyczyny że rozpylenie oleju o stosunkowo dość znacznej lepkości (ca 6–9° E), przy użyciu samego tylko ciśnienia cieczy, bez rozpylania przy pomocy strumienia gazu, nie dało się wykonać. Próbowano ciśnień dochodzących do 40 atmosfer bez rezultatu. Rozpylenie zaś przy pomocy strumienia gazu, jakkol-

wiek stosunkowo łatwo daje się przeprowadzić nawet z bardzo lepkiemi cieczami (próbowano oleje do $20^{\circ}E$), nie mogło tu być zastosowane, gdyż aparat ma pracować pod próżnią, wypompowanie zaś dużych ilości wprowadzanego gazu i utrzymywanie dużej próżni wewnątrz było technicznie nierealne. Przy zastosowaniu jednak do innych reakcyj między cieczą i gazem, przy użyciu cieczy małoplepkiej ($1-2^{\circ}E$) aparat ten może bardzo dobrze spełnić swe zadanie, gdyż konieczny warunek rozwinięcia dużej powierzchni reagującej cieczy jest tu znakomicie spełniony.

Rozwiązanie drugie¹⁾ (rys. 3) polegało na wytworzeniu cieniutkiej warstewki cieczy na wirujących tarczach (a), poziomych, lub stożkowych o bardzo dużym kącie rozwartym, osadzonych na wspólnej osi (c).

Dzięki działaniu siły odśrodkowej, spływający na tarczę olej zostaje rozciągnięty w formie nadzwyczaj cienkiej warstewki, dochodzącej wg. pomiarów z olejem o lepkości $10^{\circ}E$ do grubości $0,5\text{ mm}$. Przy odpowiedniej szybkości obrotowej i kącie rozwarcia stożka warstewka ta jest zupełnie jednolita i wszędzie o tej samej grubości. Przytem, pomimo zaprzestania dopływu oleju na tarczę, pozostaje ona zwilżoną cienką warstwą cieczy, o ile oczywiście przy zbyt wielkiej ilości obrotów siła odśrodkowa nie będzie większa od siły przyczepności oleju do materiału tarczy. Dzięki temu, można doprowadzić olej bardzo powoli na tarczę, mając tą pewność, że będzie ona nim zawsze pokryta. Wyrzucony na zewnątrz tarczy olej dostaje się na drugą elektrodę (b) ustawioną równoległe do ruchomej tarczy, i po niej spływa dzięki sile ciężkości na następną tarczę wirującą. Doświadczenia wykonane z tym aparatem wykazały jego doskonałe funkcjonowanie.



Rys. 3.

Trzecim sposobem osiągnięcia celu byłby aparat przedstawiony na rys. 4²⁾, konstrukcyjnie i mechanicznie najprostszy, jednak pod względem warunków elektrycznych, panujących w nim, gorszy od pozostałych. Rozwinięcie powierzchni reagującego oleju do maksimum, zostało tu osiągnięte

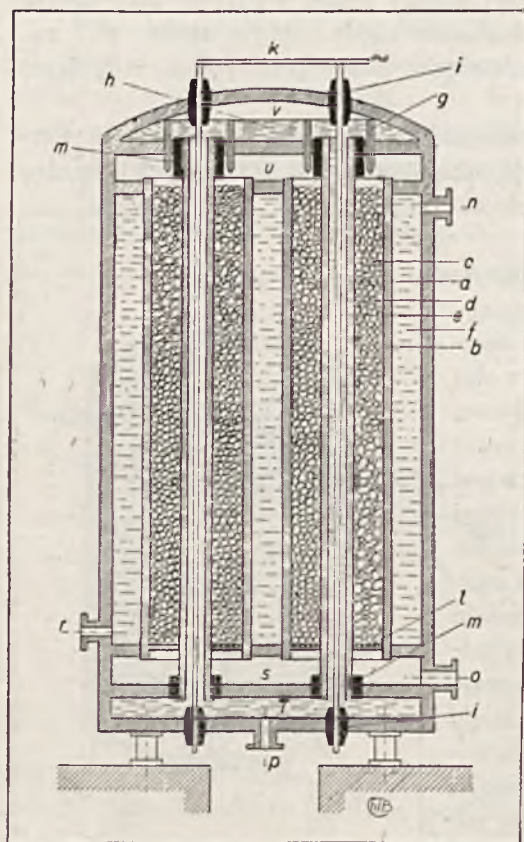
¹⁾ Zgłoszone do ochrony patentowej w Polsce za Nr. $\frac{P\ 21765}{U. P. 34201/27}$ z dnia 1/XII 1927 r.

²⁾ Zgłoszone do ochrony patentowej w Polsce za Nr. $\frac{P\ 21777}{U. P. 34448/27}$ z dnia 2 XII 1927 r.

przez zwilżanie olejem wypełnienia, składającego się z dielektryku, a umieszczonego pomiędzy elektrodami (a , b).

Okazuje się, że wyładowania elektryczne doskonale przebiegają w przestrzeni gazowej pomiędzy wypełnieniem, głównie po powierzchni tego ostat-

niego. Dzięki zastosowaniu wypełnienia, ma się możliwość ogromnego zwiększania powierzchni cieczy z jednej, i zmniejszenia szybkości przepływu przez aparat z drugiej strony. Wielkość powierzchni oleju i czas spływu cieczy da się regulować wielkością kawałków wypełnienia. Np. w aparaturze stosowanej przezemnie przy wypełnieniu ze żwiru kwarcowego o wielkości ziarna przeciętnie 5 mm, i puszczaniu oleju o lepkości $1,6^0E$ przy $60^0 C$, szybkość spływania oleju w kierunku pionowym wynosi $3 \text{ cm}^3/\text{min}$. Szybkość ta jest prawie niezależna od ilości doprowadzonego oleju, o ile ilość ta nie przekracza 10 cm^3 oleju na 1 cm^2 przekroju aparatu, na 1 godzinę. Powyżej tej ilości wypełnienie zostaje całkowicie zalane olejem i dzięki ciśnieniu górnych warstw cieczy, szybkość spływania wzrasta. Poza tym nie ma tam już właściwie powierzchni rozdziału obu faz, cieczy i gazu, i dlatego po przekroczeniu pewnej granicy



Rys. 4.

w ilości dopływającego oleju, polimeryzacja ustaje.

Należy tu jeszcze nadmienić, że rozdzielenie obydwóch metalowych elektrod płytką dielektryku jest konieczne, samo wypełnienie chociaż składające się z materiału izolacyjnego nie wystarcza. W braku przegradzającego dielektryku zachodzi pomiędzy elektrodami, nawet pod ciśnieniem atmosferycznym, wyładowanie powierzchniowe w postaci iskier, które przez wysoką temperaturę pirogenują olej, który ulega zwęgleniu pogarszając jeszcze sprawę. Początkowo pracowałem w ten sposób że elektroda wewnętrzna otoczona była rurką szklaną, jednakże ponieważ energia elektryczna poprowadzona do aparatu w bardzo znacznym stopniu zamienia się na

ciepło, a wskutek stosunkowo małej powierzchni elektrody otoczonej szkłem, ilość wytwarzanego ciepła na jednostkę powierzchni była tak znaczną, że szkło pomimo chłodzenia nie wytrzymało tych nagłych zmian temperatury i pękało. To samo zresztą odnosi się do innych materiałów izolacyjnych, jak rurki z papieru lub ebonitu i t. p.

Następnie na propozycję p. Dra L. Wasilewskiego otoczyłem płaszczem izolacyjnym elektrodę zewnętrzną. Była ona jednocześnie energicznie chłodzona wodą. Aparat w tych warunkach pracował bardzo dobrze, i o ile pilnowałem aby chłodzenie powierzchni szkła na elektrodzie zewnętrznej było dostateczne, przebicia ani pęknięcia nie zaobserwowałem nawet przy gęstości prądu o napięciu 4000 volt wynoszącej 0,003 amp./m² i częstotliwości do 7000 okres./sek. Jednakże w technicznym wykonaniu aparatury na wielką skalę, budowanie elektrod otaczanych płaszczem szklanym, czy z innego dielektryku, pociągałoby za sobą zbyt wiele trudności natury mechanicznej lub konstrukcyjnej. Chcąc ominąć tą trudność opracowałem typ elektrody¹⁾ zbudowanej całkowicie z metalu, otoczonej warstwą ciekłego dielektryku, którym jest sam olej podlegający polimeryzacji. Dzięki urządzeniu przepływu oleju izolującego w płaszczu otaczającym elektrodę, mogę ją jednocześnie chłodzić, a olej podgrzewać do temperatury, w której zachodzi polimeryzacja. Jednocześnie przez ruch oleju można dać stosunkowo niewielką grubość warstwy izolacji, wynoszącą zaledwie kilka milimetrów, wystarczającą jednak w zupełności do zabezpieczenia od przebicia. Zagadnienia związane z samym przebiegiem polimeryzacji w zależności od konstrukcji aparatu i w związku z tem od warunków elektrycznych, omówione będą w drugiej części niniejszej pracy.

Wszystkie wymienione wyżej typy aparatów do reakcji pomiędzy cieczą i gazem, elektrycznie można uważać jako kondensatory. Nie wdając się tu, z powodu szczupłości miejsca, w teorię elektryczne tego rodzaju elektryzatorów i woltolizatorów, które dokładnie opracowane przez E. Warburg'a i jego uczniów można znaleźć w ich pracach oryginalnych, zaznaczyć muszę, że stosując zwykle wzory na pojemność kondensatora, i opór jego przy przepływie prądów zmiennych, otrzymuję wartości zgadzające się z pomiarami bezpośrednimi. Wypełnienie z kawałków dielektryku pomiędzy elektrodami można w obliczeniach przyjmować tak, jak gdyby zajmowało ono całą przestrzeń. Traktując wymienione wyżej aparaty jako kondensatory elektryczne należy zauważyć, że pierwszy i drugi będą posiadały największą pojemność, wskutek dużej ilości okładek, wielkiej ich powierzchni i małej odległości pomiędzy nimi. Można więc wskutek tego dać w nich stosunkowo dużą gęstość prądu na jednostkę powierzchni, przy mniejszym napięciu i duże natężenie pola elektrycznego, wielkości, które wraz z częstotliwością

¹⁾ Zgłoszone do ochrony patentowej.

dotąd wpływają na przebieg polimeryzacji. W aparacie typu przedstawionego na rys. 3, z powodów natury konstrukcyjnej, nie można robić zbyt małej odległości pomiędzy elektrodami. Wpływa to co prawda ujemnie na pojemność elektryczną aparatu i natężenie pola elektrycznego, wskutek czego chcąc osiągnąć lepsze warunki elektryczne, należy pracować ze znacznie większymi napięciami, i pod większą próżnią, niż w aparatach poprzednich lub okresowych stosowanych w Niemczech. Pomimo to jednak, dzięki użyciu wysokoczęstotliwego prądu, można przy dziesięciokrotnie mniejszym zużyciu prądu na jednostkę powierzchni elektrod otrzymywać po upływie zaledwie 1 godz. przyrosty lepkości dochodzące do 100%, z 10% mieszanką oleju mineralnego i oleju rzepakowego (10% ol. rzepakowego i 90% oleju mineralnego na wagę), podczas gdy np. L. Hock i E. Eichwald¹⁾ otrzymywali przy użyciu czystych tłuszczów ew. kwasów tłuszczowych te same przyrosty po 6 godz. czyli w czasie znacznie dłuższym. (Bliższe szczegóły p. dalej).

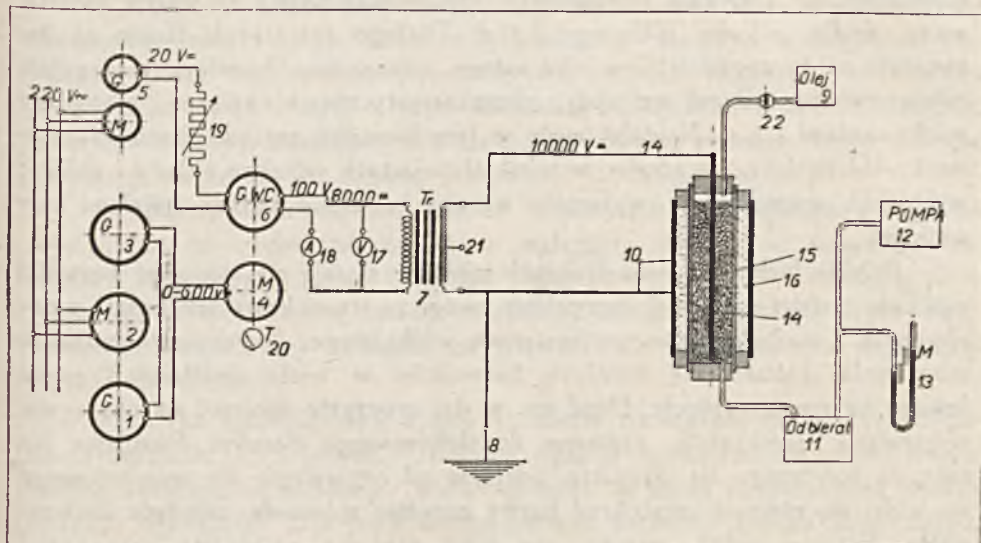
Urządzenie części elektrycznej wykonane zostało przez firmę C. Lorenz A. G. w Berlinie. Składa się ona z prądnicy wysokoczęstotliwej o mocy 2 KVA, dającej szybkozmienny prąd jednofazowy o napięciu pierwotnym do 100 volt i częstotliwości 7600 okres./sek. Dzięki zastosowaniu prądu stałego do zasilania motoru, obracającego prądnicę, ma się możliwość regulowania szybkości obrotów, a przez to i częstotliwość w bardzo szerokich granicach od 500 okres./sek. przy 200 obr./min. do 8000 okres./sek. przy 3000 obr./min. Instalacja prądu stałego o mocy około 4,5 KW. składa się z motoru zasilanego trójfazowym prądem o napięciu 220 volt, sprzężonego z dwoma generatorami prądu stałego, które można puszczać szeregowo w kierunku zgodnym lub przeciwnym, dzięki temu, ma się możliwość osiągnięcia prądu stałego o napięciu regulowanym od 0 volt. do 600 volt. Szybkozmienny prąd otrzymywany z wysokoczęstotliwego generatora transformuje się następnie do pożądanej wysokości napięcia w specjalnym transformatorze wysokoczęstotliwym.

Ogólny schemat aparatury do polimeryzacji olejów przedstawiony jest na rys. 5.

1, 2, 3, jest to układ przetwornicowy dający prąd stały o napięciu od 0 do 600 volt. Prądem tym, zasilany jest motor (4) sprzężony z prądnicą wysokoczęstotliwą (6). Oddzielna przetwornica jednotwornikowa (5), służy do wzbudzenia generatora (6). Regulując wzbudzenie, ma się możliwość regulacji napięcia szybkozmiennego prądu. Otrzymany prąd wysokoczęstotliwy transformuje się w transformatorze (7) i stąd idzie do woltolizatora (10). Pomiar częstotliwości uskutecznił przy pomocy tachometru, (20) mierząc szybkość obrotową generatora (6). Zewnętrzna elektroda woltolizatora, (16) jak

¹⁾ L. Hock, Z. Elektrochem. 29. III. (1923). E. Eichwald, Z. angew. Chem. 35. 505 (1922).

również i jeden biegun transformatora są uziemnione (8). Elektrode (16) stanowi woda, chłodząca ją jednocześnie. Olej ze zbiornika (9) spływa do aparatu, a następnie do odbieralnika (11). Potrzebną próżnię daje pompa (12).



Rys. 5.

Summary.

The author describes the process of polymerisation of the mixture of mineral and vegetable oils, under the action of high-frequency electric current. The product under the name „voltol“ is used for lubricating of the most delicate parts of several engines. In the first part of the work are described: the old periodic apparatus (fig. 1) and three new ones, in which the author exhibits to polymerisation the oil mixtures (fig. 2, 3, 4). The new apparatus's are continuous, and more yieldingness than the old one, they are patented in Poland.

Warszawa. Chemiczny Instytut Badawczy. Marzec 1928 r.

E. TREPKA.

OZNACZENIE TRWAŁOŚCI WYFARBOWAŃ NA WPŁYW ŚWIATŁA.

Do interesującej rozprawy, ogłoszonej przez p. W. Kączkowskiego w marcowym zeszycie „Przemysłu Chemicznego“¹⁾, pragnę dorzucić nieco uwag.

¹⁾ W. Kączkowski, „Wytyczne dla badania trwałości barwników na światło“. Przemysł Chem. 12. 141. (1928).

Zdaniem mojem — ustalenie norm trwałości wyfarbowań nie jest bynajmniej zagadnieniem teoretycznym, dalekiem od potrzeb codziennego życia. Ktokolwiek używa kolorowych tkanin (a któż ich właściwie nie używa?), musi liczyć się z większą lub mniejszą odpornością barwy na wpływ światła, wody, mydła, chlorku bielącego i t. d. Dlatego też fabryki tkanin zwykle zwracają na to zagadnienie wielką uwagę, odznaczając barwione szczególnie odpornymi barwnikami materiały, charakterystycznymi napisami, stemplami opakowaniami i t. d. Najdalej może w tym kierunku zaszedł niemiecki przemysł włókienniczy, stwarzając w wielkich miastach odrębne składy i sklepy, w których sprzedaje się wyłącznie wyroby barwione bardzo trwałymi barwnikami.

Polskie farbiarnie oraz drukarnie również starają się stosować barwniki możliwie trwałe, zwracając oczywiście uwagę na stosunkowy ich koszt, w porównaniu z wartością samego materiału włóknistego. Zagadnienie jednakże stosowania dostatecznie trwałych barwników w wielu dziedzinach czeka jeszcze na rozstrzygnięcie. Dość np. w dni uroczyste spojrzeć na chorągwie o barwach narodowych, używane do dekorowania domów. Pomijając już fakt, że spostrzega się wszelkie odcienie od ceglatego do amarantowego — widzi się również częstokroć barwy zupełnie spłowiałe, zaledwie dostrzegalne. Fatalny widok, przynoszący ujmę zarówno należnemu szacunkowi wobec godeł państwowych, jak i wymaganiom najprostszej estetyki! A widok oddziały żołnierzy, kroczących w mundurach o różnych odcieniach koloru ochronnego „khakki“...

Zasadnicza standaryzacja trwałości wyfarbowań, stworzenie celowej i łatwo zrozumiałej skali „norm trwałości“, a jednocześnie stworzenie możliwie prostych metod, które pozwolą nabywcom (zwłaszcza instytucjom rządowym, komunalnym i t. p.) stwierdzać w szybki sposób stopień trwałości wyfarbowań, jest niewątpliwą i dotkliwie odczuwaną społeczną potrzebą.

Opracowanie takich norm i takich metod nie jest zadaniem łatwym, zwłaszcza jeżeli chodzi o określenie trwałości barwników na światło; lecz właśnie dlatego, że sprawa jest trudną, nie należy jej komplikować momentami ubocznymi, mało istotnymi.

Według p. W. Ką cz k o w s k i e g o — światło dzienne nie może być przyjęte za podstawę porównywania trwałości wyfarbowań, gdyż jest zbyt zmienne, w zależności od szeregu warunków, a częstokroć zbyt słabe. Twierdzi natomiast p. Ką cz k o w s k i, że „za sprawdzian trwałości na światło musi być przyjęte światło sztuczne o dużym natężeniu“.

Można nie zgodzić się z powyższem twierdzeniem, a to z następujących powodów:

1. Próby laboratoryjne mają na celu określenie, czy i w jakim stopniu farbowany materiał podlegający badaniu oprze się działaniu słońca w warunkach praktycznego życia, muszą więc być podejmowane w podobnych

warunkach. Nabywca kolorowej tkaniny, płowiejącej rychło na słońcu, miałby niewielką pociechę w ustaleniu faktu, że kolor jej jest odporny na wpływ „sztucznego światła o dużym natężeniu“.

2. Pomimo oddawna prowadzonych badań nie udało się dotychczas zastosować takiej lampy, która odpowiadałaby wszelkim wymaganiom stawianym przez dotychczasowe metody naświetlenia. Stwierdza to również p. Kączkowski. Należy z całym naciskiem podkreślić, że światło sztuczne, padające z lampy kwarcowej lub innej, jest również zmienne, będąc zależne od natężenia prądu, od stopnia przepalania się lampy etc etc.

3. Gdyby skonstruowaną została idealna lampa, zaspakająca wszelkie wymagania, to trudno przypuścić że znalazłaby się ona we wszystkich zakładach badawczych, dając wszędzie identyczne rezultaty. W każdym razie — nawet używając takiej lampy należałoby zawsze uprzednio wypróbować i określić stopień jej działania na barwniki, w porównaniu z działaniem światła słonecznego.

Praktyka kolorystyczna w pewnej mierze rozwiązała już problemat badania trwałości wyfarbowań. Działanie światła sprawdza się przez jednoczesne naświetlenie badanego wyfarbowania, ze skalą porównawczą dobrze znanych barwników. Dla prób można używać zarówno światła słonecznego, jak i odpowiedniej lampy prowadząc naświetlenie do chwili, kiedy równoległe wystawiony pasek tkaniny barwionej w indygu zblednie w określonym stopniu.

Dlaczego, jako miarę oddziaływania światła (co jest zawsze lepsze niż miary czasu: dni lub godziny naświetlania) ustalono zmiany zachodzące w stopniu zabarwiania tkaniny farbowanej w indygu? Dla dwu powodów:

A) Indygo posiada tę cenną a rzadką właściwość, że płowieje nie zmieniając odcienia, nadaje się więc szczególnie z tego względu do porównań.

B) Indygo daje się z tkaniny w łatwy sposób wyekstrahować (kwasem octowym lodowym), a następnie dokładnie ilościowo oznaczyć. Wskutek tego możemy z dość znaczną dokładnością porównywać intensywność wyfarbowania tkanin, oczywiście — tkanin identycznych pod względem tkackim) przy pomocy ilościowych metod analitycznych.

Schematycznie można więc przedstawić sobie metodę tych badań następująco:

Fabryka (dająca gwarancję solidności) farbuje kilkanaście sztuk perkalu normalnego typu (zawierającego określoną ilość nitek na 1 calu kwadr.; określony Nr. przędzy) w indygu, osiągając pewne dość ciemne zabarwienie, odpowiadające użyciu ściśle określonej ilości gramów indyga na metr kwadratowy²⁾.

²⁾ Równomierność zabarwienia na całej długości wszystkich sztuk danej tkaniny kontroluje się próbami analitycznymi.

Stopień zabarwienia oznaczymy jako *A*. Ponadto fabryka farbuje jeszcze po kilka sztuk w coraz jaśniejszych odcieniach (również ściśle scharakteryzowanych i skontrolowanych; oznaczamy je jako *B*, *C* i *D*). Odcień *B* odpowiada naświetlanemu przez jeden dzień w pełnym słonecznym świetle) lub przez odpowiednią ilość godzin w świetle typowej lampy) odcieniowi *A*.

Odcień *C* odpowiada analogicznie naświetlaniu przez 3 dni, a odcień *D* przez 10 dni.

Polski Komitet Normalizacyjny lub też właściwa podkomisja normalizacyjna mogą przechowywać w ciemnym i suchym pomieszczeniu wszystkie te sztuki, udzielając próbek z nich czynnikom zainteresowanym. Badane wyfarbowanie naświetla się równolegle z porównawczą skalą, oraz z kawałkiem tkaniny indygowej. Naświetlanie trwa do chwili kiedy odcień próby *A* nie spowieje do *B*, do *C* lub *D*, w zależności od stawianych wymagań. Skalę porównawczą można ułożyć z 8-iu, 12-stu lub 15-stu barwników, charakteryzując ich trwałość kolejnymi numerami. Można ewentualnie zwiększyć ilość odcieni tkanin indygowych, różniczkując tym sposobem mierzenie stopniowego wpływu światła.

Opracowanie metod normalizacyjnych służących do określenia stopnia odporności barwnika na wpływ mydła, wody, chlorku bielącego i t. d. nie nastroży większych trudności.

Instytucje normalizacyjne mają przed sobą wdzięczne zadanie do spełnienia.

W. JASTRZĘBOWSKI.

NOWE ZDOBYCZE CHEMICZNE W NIEMCZECH.

Niemcy, kraj ubogi w naftę, produkowały jej przed wojną niewiele. Utrata Alzacji i Lotaryngji, gdzie produkowano około 46.910 tonn (1917) rocznie, pogorszyła ich produkcyjne stanowisko do tego stopnia, że przedwojenne wydobycie (1913) około 120.000 tonn rocznie w poszczególnych latach od r. 1918—1922 spadło o blisko 70 %. W ciągu następnych lat sytuacja się poprawiła, a rok 1926 wykazał dobrze podwojoną produkcję w porównaniu z r. 1922. Wynosiła ona w r. 1922 42.000 tonn w r. zaś 1926 95.382 tonn. Dziś wydobycie ropy ogranicza się prawie wyłącznie do okręgu Dolnej Saksonji, a udział Niemiec w produkcji światowej, dosięgającej w r. 1926 około 150.9 milj. tonn wynosi zaledwie około 0.06 %. Rola więc Niemiec jako producenta jest minimalna.

Natomiast jako konsument Niemcy tworzą rynek bardzo pojemny. Biorąc pod uwagę rozwój przemysłu i lokomocji (specjalnie ruchu automobilowego) oraz przyszłość w nowych wynalazkach, pracujących wytworami ropy, można się liczyć z nieproporcjonalnie wielkimi możliwościami konsumcji.

Statystyki niemieckie obliczają zapotrzebowanie produktów ropy w latach 1923/4/5 na 560.000 tonn — 725.000 i 961.000 tonn. W r. 1926 możnaby oceniać zapotrzebowanie na około 1.000.000 tonn. Własną produkcją więc Niemcy pokryć mogą tylko niewielki ułamek konsumcji, wyrażający się w niespełna 10%.

W tych warunkach zależność od importu z zagranicy jest widoczna. Zależność ta była bardzo wielką bolączką podczas wojny, a głód naftowy potęgowany dynamiką techniki wojennej, konsumującej olbrzymie ilości benzyny kazał szukać nowych dróg produkcji ropy.

Tutaj należy też szukać przyczyny usilnych zabiegów, celem stworzenia samowystarczalności.

Według Brückmanna, generalnego dyrektora towarzystwa Erdöl- und Kohlen-Verwertung A. G. wóz ropy do Niemiec w r. 1930 będzie musiał wynosić około 2.5 milj. tonn wartości około 600 milj. marek. Sumy bardzo wymowne dla bilansu handlowego Rzeszy.

Z kłopotliwego położenia Niemiec, stara się przemysł chemiczny wyjść przez uzyskanie ropy z węgla, tego materiału podstawowego, którego w Niemczech są olbrzymie zapasy. Usiłowania skoncentrowały się przede wszystkim na znanym już powszechnie systemie Bergiusa — produkcji ropy z węgla przez t. zw. uwodornienie.

Do niedawna spodziewano się tym systemem otrzymać z 1000 kg węgla 490 kg ropy, 210 kg wzgl. m^3 gazów i 300 pozostałości smołowych. W najświeższych próbach udało się ilość ropy podnieść do 650 kg z 1000 kg.

Ten sam Brückmann przypuszcza, że produkcja tym systemem w r. 1929 może osiągnąć 250.000 tonn, czyli odpowiadałaby przewidywanemu wzrostowi importu w r. 1928. Wzrost ten szacuje się z $1\frac{3}{4}$ miliona tonn importu w r. 1927 do 2 milj., w r. 1928. Przy tych obliczeniach i zamiarach otwarcia wielu nowych fabryk na dalszą produkcję około 200.000 tonn, możnaby się spodziewać utrzymania importu ropy do Niemiec na stałym poziomie, pokrywając stopniowo coraz to większe zapotrzebowanie materiałów popędowych do r. 1932 (ten rok jest uważany jako przelomowy w ruchu automobilowym w Niemczech) własną produkcją.

Spodziewaćby się zatem można że w ciągu 10 lat zapotrzebowanie Niemiec około 2.5 milj. tonn rocznie zostanie pokryte własną produkcją.

Z punktu widzenia gospodarczego taka produkcja równałaby się oszczędzeniu wielkiego eksportu dewiz. W r. 1927 przy ewentualnym imporcie 1.4 milj. tonn produktów ropy, trzeba się liczyć z wyjściem około 280 milj. kapitału. Przy zapotrzebowaniu około 2.5 milj. tonn z sumą około 600 milj. marek.

Cyfry zatem o znaczeniu pierwszorzędnym, zwłaszcza jeśli się zważy nowe możliwości ruchu automobilowego. (W Ameryce przypada na 7 mieszkańców 1 samochód, w Anglii na 21, we Francji na 26, w Niemczech na około 350 mieszkańców).

Pierwsze wiadomości o upłynnieniu węgla przez Bergiusa na większą skalę zostały ogłoszone w r. 1912. Po kosztownych eksperymentach laboratoryjnych, sprawa weszła w stadium handlowe. Podczas gdy Bergius zajmował się upłynnieniem, wzgl. uwodornieniem sproszkowanego węgla w formie pasty (przez zmieszanie ze smołą, dziegiem i olejem mineralnym), pod ciśnieniem 120 atmosfer przy 400—500° bez katalizatorów, to I. G. Farbenindustrie A. G. przy podobnej metodzie upłynnienia stosuje katalizatory.

Bergius używa węgla kamiennego, jako materiału podstawowego, — I. G. Farbenindustrie A. G. zaś surowego węgla brunatnego. Patent Bergiusa został ostatecznie zakupiony przez I. G. Farbenindustrie A. G. Towarzystwa to w olbrzymich zakładach w Oppau i Leuna wzięło w swe ręce eksploatację nowego wynalazku, z pomocą nowych doświadczeń, jakie wprowadził już system Habera i Boscha z racji wyrobu amoniaku z azotu powietrza.

Oprócz tych dwu systemów, należy zanotować nowe zdobycze:

Fischer i Tropsch, pracujący w instytucie badania węgla w Mühlheim, wynaleźli nowe cenne sposoby uwodorniania tlenku węgla wodorem pod wysokim ciśnieniem z pomocą katalizatorów uzyskując płynne i stałe węglowodory. (Od benzyny do parafiny). Z drugiej strony I. G. Farbenindustrie A. G. opracowała sposób, który obecnie wprowadza w czyn na szeroką skalę, a mianowicie otrzymywanie alkoholu metylowego (obok alkoholów wyższych) również przez uwodornianie tlenku węgla wodorem pod wysokim ciśnieniem. Ten wynalazek potrafił już stworzyć silną konkurencję na rynkach światowych alkoholowi metylowemu, podchodzącemu z suchej destylacji drzewa.

Ponieważ tlenek węgla jest produktem niezupełnego spalania węgla, przedstawiają wspomniane wyżej prace nad tlenkiem węgla dalsze zdobycze w dziedzinie przeróbki węgla.

Do realizacji obu metod stosowanych przez I. G. Farbenindustrie A. G. w Leuna, jak również przy pracach nad syntetycznym amoniakiem metodą Habera i Boscha i nad syntetyczną benzyną potrzeba olbrzymich ilości wodoru dla redukcji azotu wzgl. węgla. Wodór ten otrzymuje się w gazakach z surowego węgla brunatnego za pomocą wdmuchiwania na zmianę gorącego powietrza a następnie pary wodnej. Przez odpowiednie kierowanie reakcją przy redukcji, można łatwo otrzymać produkty o niskiej temp. wrzenia jak benzynę, albo o wysokiej, jak smary. Zapotrzebowanie benzyny i podobnych derywatów o niskiej temp. wrzenia przekracza znacznie zapotrzebowanie węglowodorów wyższych, wobec czego przez „krakowanie“ otrzymuje się za pomocą gwałtownego ich rozkładu węglowodory niższe a więc benzynę. —

Wyżej opisana metoda I. G. Farbenindustrie A. G. da się również rozszerzyć z pewnymi modyfikacjami na ciężkie gatunki ropy, zawierające wyższe węglowodory, wskutek czego wzbudziła ona wielkie zainteresowania potentata naftowego Standard Oil Co. of New-Jersey, z racji wydobywania przez ten koncern wielkich ilości ropy ciężkiej. Umowa zawarta między I. G. Farbenindustrie A. G. a a Standart Oil w letnich miesiącach 1927 r. przewiduje właśnie nabycie przez Standard Oil Co. licencji na wykorzystanie tego patentu w Ameryce.

Nową metodę otrzymywania ropy z węgla, stosuje I. G. Farbenindustrie A. G. stosownie do dzisiejszego zapotrzebowania w ten sposób, że głównie wyrabia gatunki benzyny o niskiej temp. wrzenia, ubocznie zaś wyższe węglowodory dla otrzymania nafty świetlnej i środków opałowych. —

Syntetyczna benzyna ma posiadać wszystkie właściwości naturalnej benzyny z ropy, tak, że znawca odróżnić ją może jedynie z powodu jej słabszej woni w porównaniu z naturalnym produktem, a nawet woń ma być przyjemniejszą.

Chemiczne koła spodziewają się zatem, że nowa benzyna odpowie wszystkim warunkom konkurencyjnym i bez trudności uzyska na rynku przewagę, podobnie jak to miało miejsce przy zastąpieniu barwnika marzanny

przez sztuczną alizarynę, naturalnego indyga przez sztuczne, a wreszcie jak to się dzieje współcześnie przy jedwabiu naturalnym wypieranym przez sztuczny mimo to, że jedwab sztuczny i naturalny są różne pod względem chemicznym.

Wyparcie wwozu saletry chilijskiej, od czasu kiedy sztuczne nawozy azotowe wyrabia się, skompensowało do pewnego stopnia Niemcom straty, poniesione przez przemysł chemiczny na rynkach światowych wskutek wojny.

Od powodzenia syntetycznej benzyny i upłynnienia węgla zależeć będzie bezsprzecznie dalsze utrwalenie światowego stanowiska Niemiec na polu chemicznym.

W. DIAMAND.

PIERWSZE PRÓBY SAMODZIELNEGO PLANOWEGO ROZWIĄZANIA CAŁOŚCI POLSKIEJ SPRAWY NAFTOWEJ.

W grudniu u. r. zawiązał się polski „Syndykat Przemysłu Naftowego Sp. z o. o.“. Syndykat ten jest eksperymentem gospodarczym tak ciekawym i o tak wielkiem znaczeniu dla całego przemysłu naftowego, że zasługuje nawet na omówienie w piśmie techniczno naukowem, nie poświęconem naogół sprawom polityki gospodarczej.

Nowozawiazany syndykat różni się bowiem zasadniczo od wszystkich dawniejszych karteli na terenie polskiego przemysłu naftowego przede wszystkim tem, że poraz pierwszy usiłuje pchnąć na drogi rozwiązania całość polskiego zagadnienia naftowego, nie poprzestając na fragmentarycznym ujęciu jednostronnych interesów gospodarczych.

Niniejsze streszczenie ma za zadanie ogólną charakterystykę szczególnej zupełnie sytuacji w jakiej znalazł się polski przemysł naftowy, oraz naświetlenie roli jaką w sytuacji tej powierza się syndykatowi.

Powszechnie wiadomą jest rzeczą, że polska produkcja ropy naftowej nie jest wystarczającą dla pokrycia pełnej zdolności wytwórczej polskich rafinerij naftowych i że rafinerje te na skutek tego wykazują przeciętnie tylko około 60% wykorzystania.

Ten niedostatek produkcji ropy jest najważniejszym momentem pośród aktualnych zagadnień naftowych.

Niedostatek produkcji ropy datuje się w zasadzie jeszcze z okresu przedwojennego. W ślad bowiem za rosnącą olbrzymimi skokami produkcją ropy naftowej w latach 1900 do 1909 również przemysł rafineryjny szybko się rozwijał. Po roku 1909 zaczyna się w produkcji ropy proces odwrotny, mianowicie innymi spowodowany zatopieniem bogatych kopalń tustanowickich. Rafinerje nadal się jeszcze przez pewien czas rozwijały.

Spadek produkcji ropy po roku 1909 ilustruje następujące zestawienie:

TABLICA I.

Okres I. zniżka		Okres II. wahania		Okres III. poprawa		Okres IV. zniżka	
rok	tonn	rok	tonn	rok	tonn	rok	tonn
1909	2,053.000	1915	730 000	1921	705.000	1926	796.000
1910	1,761.000	1916	919.000	1922	713.100	1927	723.000
1911	1,453.000	1917	849.000	1923	737.000		
1912	1,187.000	1918	822.000	1924	770.000		
1913	1,071.000	1919	834.000	1925	812.000		
1914	878.000	1920	765.000				

Już w latach 1911 do 1914 mamy okres, w którym można już mówić o pewnym niedostatku ropy naftowej, niedostatku może mniej groźnym niż obecny, o czym później mowa, ale nie mniej dotkliwym, gdyż w owym czasie ropę galicyjską przerabiały nie tylko obecne rafinerje polskie, ale rafinerje czeskie, austriackie oraz niemieckie.

Od roku 1909 należy odróżniać **cztery różne okresy**. Pierwszy z nich obejmuje czas **1909 do 1914** pierwsze półrocze. Jest to czas niemniej gwałtownego spadku produkcji ropy, jak gwałtowny był jej wzrost od roku 1906 do 1909. Jednak był to równocześnie czas, w którym kapitały coraz nowe garnęły się do polskiego przemysłu naftowego i istniejące już kapitały naftowe każdej chwili zdolne były podjąć nowe wiercenia poszukiwawcze na równi z eksploatacyjnymi. Spadek produkcji uchodził za zjawisko przejściowe.

Od roku 1914 do 1920, to czas **wojenny**. Mimo zupełnego prawie za-stoju w ruchu wiertniczym, spadek produkcji ropy zostaje zrazu zahamowany, potem odbywa się już powoli.

Rok 1921 stanowi **najniższy** poziom produkcji ropowej od czasu roku 1904. Zaczyna się okres trzeci od czasu roku 1909, okres równocześnie pierwszy za rządów już polskich na warunkach pracy pokojowej. W momencie tym w całej pełni odczuwane są skutki zaniedbania nowych wierceń w czasach wojennych. Rząd czyni pierwsze świadome kroki w celu ożywienia upadającej produkcji ropnej. Następne lata 1922 do 1925 przynoszą dalsze w tym kierunku wysiłki i pewne owoce tych wysiłków. Równocześnie w latach tych dojrzewają podstawy sytuacji obecnej.

Warunki ogólne nie sprzyjały bowiem ożywieniu ruchu wiertniczego na poważną skalę. Do roku 1924 wiertnictwo polskie bite było inflacją i roz-winąć się nie mogło, przeciwnie upadało. Nie można było trzymać przez miesiące marek polskich na opłacanie robót wiertniczych, skoro w ciągu dni lub tygodni wszystko topniało w dewaluacji, a posiadanie walut obcych było wzbronione. Wiercić mogły tylko takie przedsiębiorstwa, które potrzebne na to środki mogły w miarę potrzeby czerpać z zagranicy, lub szczęśliwie spekulowały na różnych obiektach krajowych, lub w końcu nie przestrzegały obowiązujących w Polsce przepisów walutowych. Rzecz zrozumiała w okresie tym kapitał polski został wycofywany z większości placówek przemysłu i gór-nictwa naftowego na rzecz uprzywilejowanych faktem warunków i przepisów walutowych kapitałów zagranicznych.

Zagraniczne te kapitały jednak nie szukały w Polsce pracy pionierskiej, gdyż mogły ją znaleźć gdzieindziej w znacznie korzystniejszych geologicznie warunkach.

Kapitały zagraniczne do Polski ścigała chęć albo uzyskania odpowiednich wpływów, albo tylko widoki pracy czysto eksploatacyjnej, to jest wierceń na dobrze stosunkowo już poznanych terenach roponośnych.

Zrazu, rzecz oczywista, każdy nowy produkcyjny szyb eksploatacyjny oznaczał wzrost wydobywania ropy w stosunku do r. 1921 i chwili poprzedniej. Jednak proces ten nie trwał niestety długo. W roku 1925 polska powojenna produkcja ropy naftowej osiągnęła swój szczyt na poziomie przeciętnej z lat 1904 i 1905. Potrzeba aż było lat pięciu dla uzyskania wzrostu produkcji o 107.000 tonn, podczas gdy 20 lat przedtem wzrost taki trwał krócej niż rok, a w latach 1906 do 1909 nawet tylko 2 do 3 miesiące. Już tak powolne tempo wzrostu produkcji pomimo podjętych na nowo wierceń było nieco niepokojące.

Od roku 1926 zaczyna się **okres czwarty**, okres który pozbawił nas wielu iluzji i przyniósł niemiłe poznanie: „Znane nam pola naftowe już się wyczerpują“.

TABLICA II.

Rok	Ilość otworów samopłynących	Ilość otworów ropowych w ruchu wogóle	Produkcja ropy tonn	Przeciętna miesięczna produkcja na czynny szyb ropowy
1925	24	2 305	812.000	43·8 tonn
1926	22	2 333	796.000	42·1 „
1927	21	2 480	723.000	35·6 „

Ilość otworów ropowych w ruchu wzrasta. Maleje jednak ilość otworów samopłynących, maleje ogólna produkcja i temsamem maleje przeciętna wydajność otworów.

TABLICA III.

Okręg kopalniany	Produkcja cystern ropy (10.000 kg)		
	XII. 1925	XII. 1926	XII. 1927
Borysław	1790	1379	1301
Tustanowice	2035	1844	1619
Mrażnica	1453	1323	1568
Schodnica	259	265	257
Bitków	333	278	239
Potok	115	103	90
Pozostałe	778	343	906

Najsilniejszy spadek wykazują nadal kopalnie Tustanowic i Borysławia. Jedynie kopalnie Mrażnicy wykazują pewien wzrost produkcji, rzecz zresztą zrozumiała, gdyż na okolicy tej skupia się obecnie główna uwaga wierceń eksploatacyjnych.

Spadek produkcji ropnej wyda nam się jeszcze groźniejszym dlatego, że w czasie powojennym zaczęto stosować zarówno tańsze ulepszone metody wiercenia, jak i ulepszenia w pompowaniu i tłokowaniu jak i w końcu torpedowanie szybów dla pobudzenia ich do większej wydajności.

Z tablicy II. wynika, że przeciętna miesięczna wydajność czynnych szybów ropowych spadała w ostatnich trzech latach z 43,8 tonn na 35,6 tonn miesięcznie. Ostatecznie objaw ten nie byłby może jeszcze zbyt alarmującym, gdyby można przypuszczać, że to tylko tempo nowych wierceń eksploatacyjnych jest jeszcze za powolne. Istotnie jednak nawet z roku na rok zwiększa się ilość montowanych otworów z 42 w roku 1925, na 45 w roku 1926, na 56 w roku 1927 i mimo to wydajność spada. Co tydzień nieomal dowiercane są pokłady roponośne, jednak wydajność otworów rzadko przekracza 1—2 cysterny na dobę i rzadko utrzymuje się przez czas dłuższy na tym samym poziomie. Do wyjątków zaś wprost należą wypadki, w których dowiercono się ropy samopłynącej lub pompowanej w wydajności przekraczającej trwale 1—2 cysterny na dobę.

Ta mała wydajność nowodowierconych otworów staje się już istotnie objawem szczególnie alarmującym, objawem alarmującym tembardziej, że na skutek tego stanu głębsze wiercenia czysto eksploatacyjne powoli stają się nierentowne i nietylko, że nie tworzą się nowe kapitały zdolne i chętne do wierceń pionierskich, ale grozi zanik istniejących kapitałów nawet w wiertnictwie eksploatacyjnym na wzór stosunków lat 1924, 1925 i 1926, kiedy wysoka stopa procentowa czyniła wypożyczanie posiadanych kapitałów na procent bardziej rentownym interesem niż ryzyko wierceń chociażby na znanych pokładach roponośnych.

Następujące dwie tablice ilustrują jak bliscy jesteśmy zaniku rentowności głębszych wierceń. Cyfry podane w tych tablicach mają charakter wyłącznie ilustracyjny i bynajmniej za ściśle uchodzić nie mogą, tembardziej, że za wyjątkiem cyfr dotyczących wierceń głębokości 1600 *m* zaczerpniętych z memoriału złożonego w 1927 roku Ministrowi Przemysłu i Handlu przez Związek Polskich Producentów i Rafinerów Olejów Mineralnych, cyfry pozostałe oparte są na statystycznym rachunku prawdopodobieństwa, w którym np. między innymi założono, że koszt eksploatacji otworu wiertniczego rosną proporcjonalnie mniej więcej do kosztów wiertniczych i głębokości oraz że wszystkie inne koszty są niezależne od głębokości otworu i stałe i t. d.

Z tablic IV. i V. wynika, że na to, by się opłacało wiercenie za ropą do głębokości dla przykładu 1200 metrów, średnia wydajność otworu winna być przy amortyzacji pięcioletniej większą od 11.5 do 13.6 cystern dziesięciotonnowych miesięcznie, przy amortyzacji trzechletniej średnio większą od 15.6 do 19 cystern miesięcznie, a zatem każdy wiercony otwór musiałby być uwieńczony powodzeniem.

Tego rodzaju wiercenie bez żadnego ryzyka w praktyce naftowej nawet na tak dobrze już zbadanych terenach jak borysławskie, tustanowickie i mrażnickie nie istnieje. Przy trzechletniej amortyzacji przestają się więc obecnie już opłacać szyby o wydajności 1 cysterny na dobę jako przeciętna produkcja z trzechlecia, głębsze od 1200 do 1800 *m*.

Przy tej okazji pozwolę sobie zwrócić uwagę na pewną ciekawostkę statystyczną, która dziś jeszcze nie posiada widocznego praktycznego znaczenia. Chodzi mianowicie o to, że przeciętna miesięczna wydajność wszystkich ropowych otworów czynnych była w ostatnich trzech latach

TABLICA IV. Przybliżone obliczenia rentowności otworu ropowego przy amortyzacji pięcioletniej.

Koszty przy głębokości otworu metrów		400	600	800	1000	1200	1400	1600
Koszt wiertniczy przy systemie wiercenia	kanadyjskim	5,700	8,200	10,500	14,100	19,600	27,100	37,000
	pensylwańskim	4,300	6,200	7,900	10,600	14,700	20,300	28,000
Koszty eksploatacji prowadzonej na 3 zmiany przy tłokowaniu bez użycia pomp amerykańskich		3,700	4,600	5,900	7,500	9,400	11,800	14,400
Koszty amortyzacji terenu		600	600	600	600	600	600	600
Inne wydatki		3 000	3 000	3 000	3 000	3 000	3 000	3 000
Łączne koszty przy systemie wiercenia		13,000	16,400	20,000	25,200	33,600	42,500	55,000
		11,600	14,400	17,400	21,700	27,100	35,700	46,000
czyli, że same koszty wyżej wymienione pochłaniają w przybliżeniu cały dochód ze sprzedaży po cenie 200 dolarów	rocznie	65	82	100	126	163	212	275
	miesięcznie	5,4	6,8	8,3	10,5	13,6	17,7	22,9
cystern 10 tonnowych		4,8	6,0	7,2	9,—	11,5	14,9	19,2

TABLICA V. Przybliżone obliczenia rentowności otworu ropowego przy amortyzacji trzechletniej.

Koszty przy głębokości otworu metrów		400	600	800	1000	1200	1400	1600
Koszt wiertniczy przy systemie wiercenia	kanadyjskim	9,500	13,700	17,500	23,500	32,700	45,200	61,000
	pensylwańskim	7,100	10,300	13,100	18,600	24,500	33,900	45,800
Koszty eksploatacji prowadzonej na 3 zmiany przy tłokowaniu bez użycia pomp amerykańskich		3,700	4,600	5,900	7,500	9,400	11,800	14,400
Koszty amortyzacji terenu		600	600	600	600	600	600	600
Inne wydatki		3 000	3 000	3 000	3 000	3 000	3 000	3 000
Łączne koszty przy systemie wiercenia		16,800	21,900	27,000	34,600	45,700	60,600	79,000
		14,400	18,500	22,600	29,700	37,500	49,300	63,800
czyli, że same koszty wyżej wymienione pochłaniają w przybliżeniu cały dochód ze sprzedaży po cenie 200 dolarów	rocznie	84	109,5	135	173	228,5	303	395
	miesięcznie	7,2	9,2	11,3	14,5	18,7,5	24,6,5	31,9
cystern 10 tonnowych		7	9,1	11,2	14,4	19,—	25,2	32,9
		6	7,5	9,4	12,4	15,6	20,5	26,6

mniejszą nawet od normy rentowności obliczonej w tablicach IV. i V. dla najpłytszych otworów. Rzecz ta nasuwa myśl, że skoro na cyfrę przeciętną składają się cyfry wyższe i niższe, więc istnieć musi znaczna ilość otworów pracujących poniżej własnej rentowności i, że na skutek tego wahania cen ropy odbijać się winny na wielkości produkcji ropowej, gdyż przy spadku ceny szereg otworów musi wstrzymać produkcję.

Doświadczenie dotychczasowe nie potwierdza takiego wniosku. Statystyka nie wykazuje zależności między wielkością produkcji ropy a jej cenami, lecz tylko zależność wielkości zapasów ropnych na kopalniach i w stocznjach od cen.

Brak widocznej zależności między wielkością produkcji i rozwojem cen jest w pewnym stopniu wytłómaczony tem, że w eksploatacji znajduje się jeszcze stosunkowo dużo szybów naftowych, które już dawno się zamortyzowały, że bardzo dużo szybów o małej wydajności jest wydzierżawionych taniem kosztem drobnym przedsiębiorcom, którzy osobiście zajmują się pracą przy eksploatacji i zbycie i przez to mają zmniejszone koszty eksploatacyjne. W końcu cyfry podane w tablicach IV. i V. nie uwzględniają pompowania za pomocą pomp amerykańskich i t. p. ulepszeń eksploatacyjnych, posiadających wpływ na koszty własne.

Opierając się na metodach obliczeń tablic IV. i V. można jednak zbadać czy i jak bardzo jeszcze jesteśmy oddaleni od powstania takiej widocznej zależności między ceną ropy i wielkością jej produkcji. Rzecz ta jest bardzo ważną ze względu na zagadnienie, czy można ceny ropy obniżyć lub czy trzeba je podnieść już nie w celu salwowania amortyzacji włożonych kapitałów, lecz dla podtrzymania ruchu otworów ropodajnych.

Otóż za taki wskaźnik można przyjąć przeliczenie samych tylko kosztów eksploatacji na cysterny wyprodukowanej ropy przy uwzględnieniu różnych głębokości i różnych cen.

TABLICA VII.

Głębokość m	Cena za 10.000 kg ropy				
	180 dolarów	190 dolarów	200 dolarów	210 dolarów	220 dolarów
300 m	1·5	1·4	1·35	1·3	1·2
1000 m	3·5	3·2	3·1	2·9	2·8
1600 m	6·6	6·3	6·0	5·7	5·4

TABLICA VI.

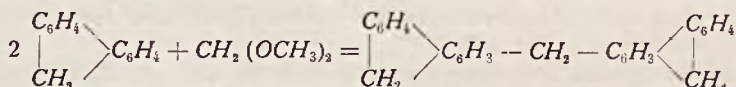
R o k	1 9 2 6												1 9 2 7											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I	II	III	IV	V	VI	VII	XIII	IX	X	XI	XII
M i e s i a c																								
Cena ropy standardowej w dolarach za 10.000 kg	160	168	177	191	185	182	185	186	210	210	214	224	225	232	250	243	243	242	230	240	220	210	210	210
Zapasy ropy w kopalniach i tłoczniach z końca miesiąca 1000 tonn	108	92	83	78	75	64	61	54	51	44	44	48	43	38	33	40	44	49	45	48	67	58	53	55
Miesięczna produkcja ropy w tysiącach tonn	69	69	70	68	69	68	69	67	64	66	63	61	60	54	60	59	63	61	63	62	60	62	58	61

W roku 1927 przeciętna miesięczna wydajność czynnych otworów ropowych wynosiła $3\frac{1}{3}$ cysterny dziesięcio-tonnowe. Przeciętnie więc przy cenie 180 dolarów za cysternę można eksploatować jeszcze szyby płytsze od 1000 m, przy cenie 200 dolarów szyby płytsze od 1100 m, przy cenie 220 dolarów szyby płytsze od 1150 m. Ponieważ mamy do czynienia z cyfrą przeciętną i ponieważ Polska ma przeważającą ilość otworów o głębokości ponad 1000 m do 1800 m (zagranica z nami konkurująca ma szyby niegłębsze od 1200 m), przeto widzimy, że nie jesteśmy wcale dalecy od tego, by zmiana ceny ropy zaczęła w sposób widoczny wpływać na zastanowienie lub uruchomienie produkcji ropy z wielkiej ilości otworów. (C. d. n.).

ZE SPRAWOZDAŃ POLSKIEJ AKADEMJI UMIEJĘTNOŚCI.

Na posiedzeniu Wydziału matematyczno-przyrodniczego, dnia 12 grudnia 1927. Czł. K. Dziewoński przedstawił pracę p. t.: „O syntezie dwóch nowych węglowodorów wielorzędniowych pochodnych fluorenu“.

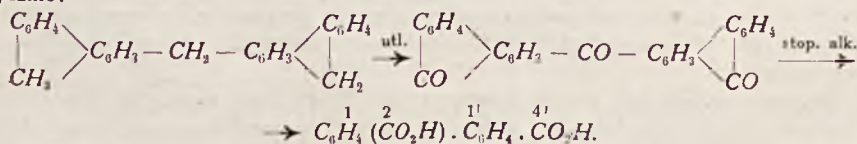
Działając metylalem na fluoren (w roztworze chloroformowym i w obecności bezwodnika kwasu fosforowego) otrzymuje się, jak stwierdzili autorzy, dwie substancje bezbarwne, drobnokrystaliczne o pt. 201–202° i 246–247°. Z analiz i oznaczeń ciężarów drobinowych połączeń tych wynika, że są to węglowodory o wzorach emp. drob. $C_{27}H_{30}$ i $C_{35}H_{40}$. Co do pierwszego z nich, produktu prostszego reakcji, to z ogólnego wzoru jego ($C_{27}H_{20}$) można wysnuć wniosek, że jest to pochodna kondensacji dwóch drobin fluorenu z jedną metylalą. Jego syntezę określa równanie:



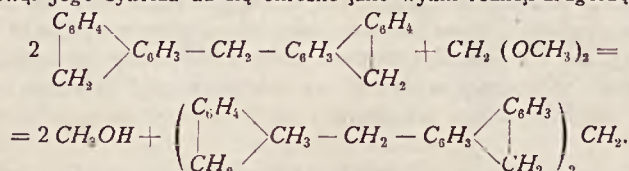
Węglowodór ten przedstawia więc pochodną związania dwóch reszt fluorylowych grupą metylenową: dwufluorylometan.

Doświadczenia, przeprowadzone przez autorów, nad rozbudową związku pozwalają określić jego budowę drobinową, w szczególności miejsca w rdzeniach benzolowych rodników fluorenu, w których one wiążą się z grupą metylenową. Utleniając mianowicie dwufluorylometan zapomocą kwasu chromowego w roztworze octu lodowego, otrzymuje się substancję barwy żółtej o pt. 297–298°, połączenie o wzorze empirycznym $C_{27}H_{14}O_3$, które z fenylohydrazyną tworzy trójfenylo-hydrazonową pochodną. Wskazuje to na jego charakter chemiczny trójketonu. Przyjmując, że utlenieniu podlegają trzy grupy metylenowe drobin węglowodoru, produkt utlenienia określił się jako dwufluorenono-keton. Substancja ta, stapiana z wodzianami alkalicznymi, przechodzi najpierw w niższej temperaturze (200–210°), w ciało barwy żółtawej o charakterze kwasu o wzorze empirycznym $C_{27}H_{20}O_7$ (pt.: 262–265°) a następnie w wyższej temperaturze (250–260°) stopu alkalicznego w substancję krystaliczną, bezbarwną (p. t.: 244–247°), w której, badając jej skład i własności, rozpoznano kwas 2-4'-dwyfeno-dwukarbonowy.

Poszczególne stadja reakcyj rozbudowy dadzą się określić w następujący sposób schematycznie:



Z reakcyj tych wynika, że grupa metylenowa, wiążąca obydwie rdzenie fluorenu w układzie drobinowym dwufluorylometanu, zajmuje położenie meta (4, 4') względem obu grup metylenowych, należących do reszt fluorylowych. Co do budowy drobinowej drugiego produktu reakcji działania metylenem na fluoren, to wyniki określenia jego wzoru emp. drob. ($C_{15}H_{10}$) wskazują, że jest to związek pochodny związania dwóch reszt węglowodoru prostszego (C_8H_2) grupą metylenową. Jego synteza da się określić jako wynik reakcji drugorzędnej równaniem:



Węglowódz ten, poddany utlenianiu, tworzy również, podobnie jak pierwiej opisany połączenie o charakterze wieloketonu (substancja żółta o p. t.: 324—326°), z którego przez dalszą rozbudowę zapomocą stopu alkalicznego w wyższej temperaturze otrzymuje się substancję o pt.: 262—265°, związek o charakterze kwasu, o wzorze emp. $C_{27}H_{20}O_7$, przypominający pod względem własności i składu wspomniany wyżej produkt pośredni rozbudowy dwufluorenono-ketonu. Na podstawie wyników doświadczeń nad przemianami drugiego produktu kondensacji można więc przypuszczać, że jest to bi-difluorylo-metyleno-metan, związek zawierający w swej drobinie cztery układy fluorenu, sprzęgnięte z sobą trzema grupami metylenowymi w tych samych położeniach (4, 4', 4'').

Na tymże posiedzeniu czł. F. Rogoziński przedstawia pracę, wykonaną wspólnie z p. M. Starzewską p. t. „O trawieniu ligniny przez zwierzę przeżuwające.

Krytyczne rozpatrzenie dotychczasowych prac, poświęconych strawności ligniny i analityczne sprawdzenie podanych w nich wyników doprowadziło do wniosku, że wyniki tych prac są pozbawione wartości z powodu użycia w nich nieodpowiednich metod do oznaczenia ligniny.

Dlatego jest obecnie niemożliwym wydanie ogólnego sądu, czy lignina jest strawną, czy też niestrawną w ustroju zwierzęcym.

We własnych doświadczeniach autorów bliższe zbadanie kału i ilości zawartych w nim grup metoksylowych przemawia za tem, że lignina, zawarta w siewce owsianej, ługowanej oraz lignina, wyosobniona metodą Beckmanna, jest dla zwierzęcia przeżuwającego całkowicie lub prawie zupełnie niestrawną.

DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

3. TECHNOLOGJA PALIWA I GAZOWNICTWA.

J. DOLIŃSKI I J. CZAPLICKA.

POSTĘPY PRAC W DZIEDZINIE TECHNOLOGJI PALIW I GAZOWNICTWA.

I.

Pierwsze nasze sprawozdanie z tej dziedziny nie obejmowało określonego czasu. Obecnie, wobec zamiaru systematycznego zestawiania sprawozdań, zdecydowaliśmy się objąć niem rok 1926 i połowę 1927. Następne zamykałyby okresy od połowy do połowy roku.

Budowa chemiczna węgla kamiennego. Prace nad wyświetleniem chemicznej budowy węgla kamiennego postępują wciąż naprzód, opierając się głównie

na dwóch metodach: badania samych tworzyw i sposobu ich stopniowych przemian na węgiel kamienny, oraz rozkładu węgla zapomocą utleniania, uwodorniania czy też rozpuszczania. Chemia ligniny, głównego tworzywa węgla kamienn., rozwinęła się też wszechstronnie i posiada już bogatą literaturę. Nie możemy jej tu przytaczać, gdyż tematowi temu należałaby się oddzielna monografia, wspomniemy tylko o kilku pracach, które mają bezpośredni związek z badaniami węglowemi.

Hipoteza Klasona, który uważał jako najważniejszy element budowy ligniny alkohol koniferylowy, potwierdza się i można przypuścić obecność kompleksu eugenolowego w ligninie, stanowiącego około $\frac{1}{4}$ jej cząsteczki¹⁾. Z drugiej strony W. Fuchs stwierdził, że lignina ma charakter glikozydowy; zawiera nienasycony cukrowy kompleks hexalowy²⁾ w ilości ok. 25%. Ważne jest również stwierdzenie, że lignina zawarta jest nie tylko w drewnie, ale i w liściach roślin lądowych w wielkich ilościach³⁾.

Chemia trudnych i niewdzięcznych do badania kwasów huminowych jest bardzo ważna do ustalenia teorii tworzenia się węgla kamiennych, ale mało jeszcze poznana.

Ligninowa teoria F. Fischera⁴⁾ znalazła poparcie w pracach S. Odena i S. Lindberga⁵⁾ nad składem chemicznym torfów. Autorzy ci ujęli we wzory związek genetyczny między ligniną i kwasami huminowemi, i potwierdzili je oznaczeniem wielkości cząsteczkowej.

Równocześnie jednak i J. Marcusson publikuje nowe dane⁶⁾, które mają stwierdzić słuszność jego teorii, wedle której role ligniny i celulozy w powstawaniu węgla są równorzędne. Podobnie powątpiewają o teorii Fischera i Schradera A. C. Thaysen i współpracownicy⁷⁾.

Większość jednak badaczy uznaje teorię ligninową, a ilość naprowadzonych faktów jest istotnie przekonywująca. Angielscy badacze, jak Francis i Wheeler, Bone, Quarendon przyczynili się do potwierdzenia tej teorii⁸⁾.

Próby Bergiusa i Bilwellera tworzenia sztucznego węgla kamiennego z celulozy zostały powtórzone przez H. Tropscha i A. Philippovicha z nieco odmiennymi rezultatami⁹⁾, nie można jednak wysnuwać z nich żadnych praktycznych wniosków co do powstawania węgla kamiennego w przyrodzie.

Dawniejsze wyniki utleniania węgla kamiennych pod ciśnieniem (Druckoxydation) Fischera i Schradera potwierdzają badania Bone'a i Quarendona oraz innych¹⁰⁾. Benzolowa struktura humusowej części węgla kamiennego potwierdza się także działaniem wodoru pod ciśnieniem. Do dawniej znanych przyłączają się wyniki Klinga i Florentina¹¹⁾. Podobnie Heyn¹²⁾ z dolnośląskich węgla

¹⁾ W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, Berlin 1926; tenże, Ber. **60**, 957 (1927), Herzog i Hillmer, Ber. **60**, 365 (1927).

²⁾ W. Fuchs, Ber. **60**, 776 (1927).

³⁾ Grosskopf, Brennstoff-Chem., **7**, 293 (1926).

⁴⁾ Z. deut. geol. Ges., **A77**, 534 (1925).

⁵⁾ Brennstoff-Chem., **7**, 165 (1926); C. G. Schwalbe i R. Schepp, Ber., **58** 2500 (1925).

⁶⁾ Z. angew. Chem., **39**, 898 (1926).

⁷⁾ Fuel, **6**, 214 (1926): Obecność połączeń huminowych w rozłożonych tkaninach i znaczenie ich tworzenia się przy powstawaniu torfu i węgla kamiennego.

⁸⁾ Hans Schrader, Neuere englische Arbeiten über die chemische Struktur der Kohle, Brennstoff-Chem., **7**, 155 (1926).

⁹⁾ Abhandl. Kennt. Kohle, **7**, 84 (1925).

¹⁰⁾ W. A. Bone i R. Quarendon, Proc. Roy. Soc. London, **A**, **110**, 537 (1926); W. Francis i R. V. Wheeler, J. Chem. Soc., **127**, 2236 (1925); H. Schrader, Brennstoff-Chem., **7**, 155 (1926).

¹¹⁾ Compt. rend., **182**, 389, 526 (1926). Również H. Broche, Brennstoff-Chem. **7**, 140 (1926).

¹²⁾ Petroleum, **23**, 281 (1927).

uzyskał wielką ilość węglowodorów aromatycznych. Badacze przyjmują przytem, że zarówno utlenianie, jak i uwodarnianie pozwala na uzyskanie związków, dających się zidentyfikować, bez naruszenia zasadniczej struktury molekularnej.

R. V. Wheeler¹⁾ sprecyzował swe poglądy na chemiczną naturę węgla kamiennego i jego powstawanie, a z teorii tej wysnuwa²⁾ pewne praktyczne wnioski, co do różnic między węglami na punkcie ich skłonności do samoogrzewania się, oraz na punkcie ich reaktywności względem tlenu.

W studjach swych nad budową węgla kamiennego O. Cockram i R. V. Wheeler zajęli się staranną frakcjonowaną ekstrakcją dużej ilości angielskich i amerykańskich węgla kamiennych³⁾. Zbadali zwłaszcza γ -bitumen, rozdzielając go przez kolejną ekstrakcję i wyodrębniając węglowodory, żywice i ciała podobne do żywic.

Na polu składników wiążących węgla kamiennego ścierają się nadal dwie teorie: Marji C. Stopes i Thiessena, a uzgodnienie ich jest trudne. Antraksylon Thiessena odpowiada vitrainie, fuzainie i clarainie, zaś attritus clarainie i durainie⁴⁾.

Pojęcie clarainy pokrywa się z dawniejszem: „węgiel błyszczący“ (bright coal, Glanzkohle), duraina: „węgiel matowy“ (dull coal, Mattkohle), fuzaina: „mineralny węgiel drzewny“ (mother of coal, mineralische Holzkohle). Pod vitrainą rozumiano szklistą masę bezpostaciową, jednak badania Bureau of Mines wykazały, że także i vitraina przy odpowiednim powiększeniu posiada strukturę, zbyteczne zatem jest jej wyróżnianie, tem samem pozostają jak dawniej trzy substancje, dające się rozpoznać gołym okiem.

Analiza węglowa. Dużem udogodnieniem przy oznaczaniu wartości kalorycznej będą zapewne mikrokalorymetry, znacznie tańsze i łatwiejsze w manipulacji, niż zwykłe bomby, a dające wyniki dostatecznie dokładne dla celów handlowych⁵⁾.

Dla wyznaczenia siarki w paliwach opracował nową metodę H. Grewe⁶⁾. V. Schön i Fr. Vykypüel⁷⁾ otrzymują bardzo dobre wyniki, kombinując dwie znane metody: Bruncka skorygowaną przez Holligera oraz Eschki ulepszoną przez Förstera i Probst. Pozatem zajęto się oznaczaniem siarki przy spalaniu w bombie kalorymetrycznej⁸⁾. W Stanach Zjednoczonych poprzednio obowiązywała jako standardowa metoda Eschki przy oznaczaniu siarki ogólnej. Jak nas informują W. A. Selwig i A. C. Fieldner⁹⁾ oznaczanie siarki w bombie uznano jako metodę równoważnościową. Jak wiadomo, różni niemieccy autorzy stawiają metodzie Eschki zarzuty.

Nową metodę oznaczania azotu w paliwach opracował Lambri¹⁰⁾. Polega ona na frakcjonowanym spalaniu. Aparatura jednak jest zbyt skomplikowana, budzi pewne zastrzeżenia i prawdopodobnie ulegnie zmianom.

Dotychczasowe metody określania wydajności koksu i produktów ubocznych są wszechstronnie krytycznie kontrolowane, a dążeniem nowych metod jest możliwe usunięcie rozbieżności między wynikami laboratoryjnymi a fabrycznymi. I tak:

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind., 45, 307. T (1926).

²⁾ W. Francis i S. V. Wheeler, Safety Mines Res. Bd., Paper 28.

³⁾ J. Chem. Soc. 131. 700. (1927).

⁴⁾ Fuel, 5, 182 (1926).

⁵⁾ W. A. Z. Roth, Z. Elektrochem. 30, 417 (1924); H. Wartenberg i W. Husen, Z. angew. Chem., 38, 184 (1925).

⁶⁾ Brennstoff-Chem., 7, 90 (1926).

⁷⁾ Chem. Ztg., 50, 673 (1926).

⁸⁾ M. J. Bradley, R. M. Corbin i T. W. Floyd, J. Ind. Eng. Chem., 18, 583 (1926).

⁹⁾ J. Ind. Eng. Chem., 19, 729 (1927).

¹⁰⁾ Brennstoff-Chem., 8, 69, 89 (1927).

H. Strache i C. Mika¹⁾ stwierdzili, że przy próbach koksowania materiał tygla gra rolę podrzędną, zasadniczym zaś warunkiem jest szybkość ogrzewania, i na tej zasadzie Strache i Sövegjarto²⁾ opracowali metodę koksowania w tyglu ze stali V.A.

L. Litinsky³⁾ zaleca rozpowszechnioną w niemieckich koksowniach metodę Bauera, przy użyciu ok. 20 g substancji. W praktyce uzyskuje się smoly nieco więcej, a amonjaku mniej, wydajność zaś koksu jest średnią arytmetyczną między próbą tyglową i metodą Bauera. H. Müschenborn⁴⁾ przypomina przed laty (1913) ogłoszoną metodę Q. Schramma i podaje szczegóły jej stosowania wraz z tabelami porównawczymi z rezultatami ruchu fabrycznego. Według autora metoda ta jest łatwa do przeprowadzenia, a daje wyniki dokładne.

G. Weyman⁵⁾ ufa tylko próbom na wielką skalę, ewentualnie radzi używać małych retort metalowych o pojemności około 1 kg Podobnie i H. Bähr⁶⁾ w innym aparacie używa 1 kg węgla i porównuje otrzymane wyniki z rezultatami ruchu fabrycznego.

Kilka takich metod laboratoryjnych zbadał R. Kattwinkel⁷⁾ i uznał je za wystarczające do klasyfikacji węgla, chociaż nie można ich porównać z wynikami fabrycznymi.

M. Barash⁸⁾ proponuje metodę oznaczania „stopnia aglutynacji“ węgla kamiennego w odniesieniu do granitu retortowego jako substancji nieczynnej.

Określanie pęcznienia węgla przy koksowaniu zajął się M. Dolch⁹⁾.

Tworzenie się, struktura i własności koksu. W technice dąży się do uzyskania dobrych gatunków koksu także przy zastosowaniu gorszych i tańszych materiałów wyjść iowych. Ten ważny problem wymaga z jednej strony dokładnego poznania samego procesu tworzenia się koksu, a następnie wpływu różnych warunków koksowania i różnych domieszek na jego własności. Do rozwiązania szeregu zagadnień z tem związanych posługujemy się zarówno metodami laboratoryjnymi i próbami praktycznymi na większą skalę.

Prace nad wyodrębnieniem tych składników węgla kamiennego, które wpływają na jego zdolność koksowania, prowadzą w Anglii W. A. Bone, w Niemczech F. Fischer z współpracownikami, posługując się zasadniczo tą samą metodą, t. j. ekstrakcją benzenem pod ciśnieniem. Bone twierdzi¹⁰⁾, że wyodrębnił składnik koksujący ze stałej frakcji ekstraktu, Fischer zaś przypisuje¹¹⁾ właściwości wiążące pewnej oleistej frakcji ekstraktu („oleisty bitumen“). Poglądy Bone'a potwierdzają prace J. D. Davisa i D. A. Reynoldsa nad dwoma amerykańskimi węglami¹²⁾, a różnorodność zdań wciągnęła do dyskusji cały szereg chemików, którzy utworzyli dwa obozy, tak, że kwestję tę należy jeszcze uważać za otwartą. Przy porównaniu ich różnorodnych opinii trzeba jednak pamiętać, że dotyczą one różnych węgli¹³⁾.

¹⁾ Gas- u. Wasserfach, **69**, 105 (1926).

²⁾ Tamże, 851.

³⁾ Messtechnik, 1926, zeszyt 10, str. 185—190.

⁴⁾ Brennstoff-Chem., **8**, 138 (1927).

⁵⁾ Gas J., **173**, 601, 677, 746 (1926).

⁶⁾ Brennstoff-Chem., **7**, 213 (1926).

⁷⁾ Gas- u. Wasserfach, **69**, 145 (1926).

⁸⁾ J. Soc. Chem. Ind., **45**, 151, T (1926).

⁹⁾ Brennstoff-Chem., **7**, 69, 316 (1926); K. Patteisky, tamże, 315.

¹⁰⁾ Chem. and Ind., 1926, 646; Ann. Repts., Soc. Chem. Ind., **10**, 27 (1925).

¹¹⁾ H. Broche i T. Bahr, Brennstoff-Chem., **6**, 349 (1925).

¹²⁾ J. Ind. Eng. Chem., **18**, 838 (1926), Brennstoff-Chem., **8**, 42 (1927).

¹³⁾ R. Kattwinkel. Fuel, **5**, 347 (1926); M. Dolch i W. Streng, Brennstoff-Chem., **7**, 199 (1926).

Kwestję tę omawia szczegółowiej R. A. Mott¹⁾: jako właściwy „czynnik wiążący“ uważa on molekularną siłę kohezji, Najodpowiedniejszą drogą rozjaśnienia sprawy jest dalsze ścisłe eksperymentowanie. Tą drogą idzie Kreulen²⁾, który laboratoryjnie badał tworzenie się koksu w różnych warunkach.

M. J. Burgess i R. V. Wheeler³⁾ kontynuują swe klasyczne badania nad destylacją węgla kam. w określonych fazach, ze specjalnem uwzględnieniem temperatury początkowego rozkładu. Używając angielskiego węgla koksującego i destylując go w wakuum, określają, że temperatura początkowego rozkładu leży między 270 a 300°. Punkt początkowego rozkładu badali również J. G. King i R. E. Willgress⁴⁾, używając specjalnego aparatu i ogrzewając węgiel zarówno w strumieniu obojętnego gazu, jak i w próżni. Podają oni temperaturę początkowego rozkładu dla torfu na 180°, silnie spiekających się węgla gazowych 215°, nie spiekających się 235°, bitumicznych 220—240°.

Wpływ składników popiołu na koksowanie badają C. B. Marson i J. W. Cobb⁵⁾, oraz H. Bähr i Fr. Fallböhrmer⁶⁾. Pierwsi dodawali przed koksowaniem do czystego węgla 5% zasadniczych składników popiołu. Najlepsze wyniki, t. j. twarde, ścisły koks, dawał dodatek tlenku żelaza i węglanu sodowego. Krzemionka, glina, wapno i węglan wapniowy nie miały żadnego wpływu, wodorotlenek sodowy niszczył zdolność spiekania się. Okazało się również, że otrzymany na tej drodze koks posiada w porównaniu do zwykłego o wiele większą reaktywność. Do podobnych wyników doszli Bähr i Fallböhrmer, a także R. Mezger i Pistor⁷⁾.

E. Audibert⁸⁾ kontynuując pracę Charpy'ego i Duranda⁹⁾ stwierdza, że każdy węgiel kamienny zdolny jest do topnienia i tworzenia koksu. W czasie szybkiego ogrzewania węgla nie zlewających się, punkt rozkładania się, normalnie leżący niżej od punktu topnienia, zbliża się do niego i wtedy może nastąpić koksowanie.

H. Winter¹⁰⁾ mierzył ciepłe efekty powolnego ogrzewania cienkich warstw węgla i określił, że reakcje są naprzemian endotermiczne, zrównoważone termicznie, względnie egzotermiczne. Wyniki jego badań nie są zgodne z rezultatami H. Hollingsa i J. W. Cobba¹¹⁾.

R. Quarendon¹²⁾ daje krytyczny przegląd obecnych teorii procesu koksowania i nie uważa żadnej za dostatecznie zadowalniającą.

D. J. W. Kreulen¹³⁾ śledzi makrostrukturę i mikrostrukturę koksu tworzącego się przy stosowaniu różnych metod laboratoryjnych, oraz bada wpływ różnych czynników. W badaniach mikroskopowych przytacza Kreulen ciekawe prace Newalla i Sinnatta¹⁴⁾, którzy wyróżniają w cząsteczce koksowej brunatne „okienka“, rodzaj filmowej błonki, i czarne „żeberka“. W wyższej temperaturze „okienka“ zni-

1) J. Soc. Chem. Ind., 45, 737 (1926); 46, 85, (1927).

2) Fuel, 7, 171 (1927).

3) Fuel, 5, 65 (1926).

4) Fuel Research Board Tech. Paper 16.

5) Gas J. 176, 227, 882 (1926).

6) Gas- u. Wasserfach, 69, 909, 929, 943 (1926).

7) Tamże, 1061.

8) Compt. rend., 182, 316 (1926); Fuel, 5, 229 (1926); Chim. et Ind., 17, 355, 707, (1927).

9) Compt. rend., 171, 1 58 (1920).

10) Brennstoff-Chem., 7, 117 (1926).

11) J. Chem. Soc., 107, 1106 (1915).

12) Chem. and Ind., 1926, 468, 483.

13) A Laboratory Study of the Formation and Structure of Coke (Glückauf-Bulletin Nr. 2, Amsterdam 1927).

14) Fuel, 6, 335 (1926).

kają, pozostają tylko „żeberka“. Czem większy jest stopień spęczniania koksu, tem „okienka“ są większe, a „żeberka“ stają się cieńsze. „Okienka“ nie zawierają popiołu.

Z tej dziedziny należy wymienić także doświadczenie Wheelera¹⁾ nad fizykalnymi i chemicznymi własnościami koksu i pracę T. Gray'a²⁾ o wytwarzaniu i własnościach koksu.

Nie brak również prób praktycznego przetwarzania na koks węgli kamiennych nie spiekających się. A. Thau³⁾ informuje nas o koksovaniu mieszanin węglowych oraz o metodzie Strafford'a (patent ang. 175 822 [1922]) i metodzie fuelitowej (patent ang. 221 526 [1924]). Obie metody mają na celu koksovanie węgli chudych, antracytu lub koksu z domieszkami, względnie w formie emulsji mydlanej.

Z pomiędzy cech koksu najwięcej interesowano się jego zdolnością reakcyjną i zbadaniu tej kwestji dużo stosunkowo poświęcono wysiłków. J. S. Arend i J. Wagner⁴⁾ przeprowadzają próby, przepuszczając kwas węglowy nad kawałkiem koksu ogrzanego do pewnej temperatury. Znajdują, że zdolność redukcyjna zależna jest od porowatości i od struktury molekularnej pierwiastkowego węgla. K. Bunte⁵⁾ znajduje między zapalnością i reaktywnością koksu ścisłą zależność, wyrażającą się prawie zupełnie prostą proporcjonalnością. P. Schläpfer⁶⁾ znajduje związek między reaktywnością koksu względem powietrza, bezwodnika węglowego i pary wodnej. Wyniki jego pracy są jednak wątpliwe w świetle teorii R. T. Haslama⁷⁾, że szybkość redukcji CO_2 zależy od reaktywności koksu, natomiast szybkość spalania się koksu na CO_2 jedynie od szybkości dopływu tlenu. Tą samą kwestją zajmuje się również B. Moore i F. S. Sinnat⁸⁾ oraz L. Korevaar⁹⁾, a w końcu G. A. Brender à Brandis i J. W. Le Nobel¹⁰⁾. Ci ostatni, poza zwykłymi warunkami wpływającymi na wyniki doświadczeń, dużą wagę przypisują działaniu katalitycznemu składników popiołu.

Według R. Mezgera i F. Pistora¹¹⁾ zdolność reakcyjna koksu jest funkcją zawartości w węglu kamiennym bituminów oleistych, których znów stopień rozpadu zależny jest od temperatury.

Wpływem chemicznych i fizykalnych własności koksu na jego palność zajął się C. Holthaus¹²⁾, Między zdolnością reakcyjną koksu a jego własnościami tylko w nielicznych wypadkach zauważono zależność. P. Oberhoffer i E. Piwo-warsky¹³⁾ zbadali szczegółowo wpływ wilgoci na proces spalania koksu. Godny uwagi wpływ małych ilości pary wodnej przypisują oni działaniu katalitycznemu, lub procesom absorbcyjnym, które przyspieszają rozprzestrzenianie się zapalania.

Resumując, widzimy, że różni badacze przypisują rozlicznym czynnikiem wpływ na reaktywność koksu. Żaden z nich nie uwzględnił jednak w swych poglądach wszystkich czynników, ale dążył do uzasadnienia wpływu tych z nich, które specjalnie studjował. Należałoby więc uważać tę kwestję jeszcze za otwartą.

¹⁾ Gas J. **174**, 400 (1926).

²⁾ Tamże 160.

³⁾ Gas- u. Wasserfach, **69**, 9 0 (1926); **70**, 144 (1927).

⁴⁾ Fuel, **5**, 106 (1926).

⁵⁾ Gas- u. Wasserfach, **69**, 92, 217 (1927); Z. angew. Chem., **39**, 132 (1926).

⁶⁾ Brennstoff-Chem., **7**, 59 (1926).

⁷⁾ Gas J., **176**, 694 (1926).

⁸⁾ Fuel, **5**, 557 (1926).

⁹⁾ Tamże, 92.

¹⁰⁾ Gas, **47**, 37 (1927); tamże 154.

¹¹⁾ „Kohle, Koks, Teer“, tom 12 (1927).

¹²⁾ Stahl u. Eisen, **46**, 33 (1926).

¹³⁾ Tamże 1311.

Koksownictwo. a) Mechaniczna przeróbka węgla. Najważniejszą dziś kwestją dla koksowni jest dostawa możliwie czystego węgla, gdyż t. zw. wolny popiół stanowi jedną z największych jego wad. Nadto zastosowanie w praktyce nowych metod ulepszania jakości koksu przez dodatki nieorganiczne¹²⁾ zależne jest w dużej mierze od tego, czy sam węgiel będzie natyle czysty, aby ich domieszanie nie dało w rezultacie koksu o nadmiernym procencie popiołu. Najwięcej w tym zakresie mogłyby uczynić same kopalnie, przez celowe oczyszczanie węgla na miejscu.

Pionierem na tem polu jest Z. Lessing¹³⁾. Obszerną pracę, poświęconą teorii i praktyce oczyszczania węgla, publikują również W. R. Chapman i R. A. Mott¹⁴⁾. Na uwagę zasługuje zastosowanie kinematografu do badań eksperymentalnych nad oczyszczaniem węgla¹⁵⁾.

Urządzenia oczyszczające węgiel przy pomocy mieszaniny wody i piasku są już oddawna w użyciu, np. systemu Chance'a¹⁶⁾. dla uniknięcia jednak zwilżenia węgla zaproponowano¹⁷⁾ działanie mieszaniną piasku z powietrzem. Wogóle procesom oczyszczania węgla, znanym obecnie, zarzuca się, że rozdrabniają zbyt surowiec.

Dobry koks hutniczy otrzymuje się podobno przez częściową wstępną destylację węgla w niskiej temperaturze przed załadowaniem go do komór¹⁸⁾. Twardy koks uzyskuje się również szczelniejszym załadowaniem komór np. przez zrzucanie węgla z pewnej wysokości¹⁹⁾.

Wszechstronnie badany jest problem mieszania węgla w celu otrzymaniażądanego gatunku koksu²⁰⁾. Określonych reguł na to niema, ustalanie stosunku odbywa się przez próby, a zależne jest od budowy pieca i jego temperatury. Jako domieszka służy miał koksowy, półkok, podgrzany węgiel kam., węgle niekoksujące, zmieszane ze smołą i t. d.

Dla nas specjalnie interesująca jest obszerniejsza praca F. Bönnemanna²¹⁾ o próbach polepszania górnośląskiego koksu hutniczego. Przez systematyczne próby koksowania węgla z poszczególnych pokładów kopalni Borsig rozwiązano zagadnienie otrzymywania z pewnych węgla tej kopalni dobrego koksu, zapewniającego prawidłowy bieg wysokich pieców, a także zwiększenie zdolności produkcyjnej kopalni przez to, że używa się możliwie najmniej dobrze spiekającego się węgla z pokładu Pochhammer, a uzupełnia się go dodatkiem węgla z innych pokładów. Uzyskano tak dobry koks, że wydajność wielkiego pieca podskoczyła o 60% przy równoczesnym polepszeniu cech surówki.

b) Piece. Próba zastosowania do pieca koksowniczego ogrzewania systemu Stilla¹⁾ dała bardzo pomyślne wyniki: temperatura komór w kierunku pionowym jest zupełnie jednostajna, podczas gdy przy najbardziej rozpowszechnionych nowoczesnych piecach Koppersa i Beckera różnice w temperaturach dochodzą do paruset stopni.

c) Koks. Najwięcej zainteresowania poświęca się kwestji gaszenia koksu

¹⁾ Gas J., 175, 882 (1926) i cytowane poprzednio.

²⁾ J. Roy. Soc. Arts, 74, 182, 205, 224 (1926).

³⁾ Fuel, 5, 143, 184, 245, 278, 325, 422, 512, 534 (1926).

⁴⁾ Gooskow, Fuel, 5, 341 (1926).

⁵⁾ A. Greenwell, Fuel, 5, 163 (1926).

⁶⁾ T. Frazer i H. F. Yancey, Fuel, 5, 137 (1926).

⁷⁾ A. Thau, Fuel Econ., 1, 367 (1926); P. Dvorkowitz, P. ang. 249, 901.

⁸⁾ Collin & Co. i J. Schaefer, E. P. 227, 470.

⁹⁾ H. J. Rose, Fuel, 5, 57, 562 (1926); 6, 41 (1927). D. Brownlie, Colliery Guardian, 131, 1273 (1926).

¹⁰⁾ Glückauf, 1926, 1551.

¹¹⁾ Iron Coal Trades Rev., 112, 50 (1925).

z punktu widzenia olbrzymich strat cieplnych przy tym procesie. Ten problem dotyczy zarówno koksowni, jak i większych gazowni.

Najbardziej rozpowszechnionym typem suchego gaszenia koksu jest narazie urządzenie braci Sulzerów¹⁾; chłodzi się w nim koks strumieniem gazów niepalnych (spalinowych) i wykorzystuje ich ciepło do wytwarzania pary wodnej. Metoda Hella-Bamag używa do gaszenia przegrzanej wody, otrzymując gaz wodny i parę wodną o ciśnieniu 12—14 atm.²⁾. Poza to opublikowano i opatentowano szereg innych procesów, np. Goodalla³⁾. Liczne artykuły dotyczące tego tematu ogłosił C. F. Ellwood⁴⁾.

Mniemanie, jakoby sposób gaszenia koksu wpływał na jego rozkład chemiczny nie potwierdza się⁵⁾.

d) Gaz. Różnica pomiędzy dużymi gazowniami a koksowniami zaciera się coraz bardziej przez upodobnienie budowy pieców komorowych i przez sprzedawanie gazów koksownianych miastom. W Niemczech rozważany jest projekt stworzenia wielkiej sieci gazociągów dalekobieżnych, obejmujących całe państwo. W konsekwencji znikłyby małe gazownie, a pozostałyby jedynie duże węzłowe, pracujące wspólnie z koksowniami. Byłoby to ostateczne zlanie się koksownictwa z gazownictwem.

Urzeczywistnienie tego projektu odbiłoby się oczywiście wybitnie na gospodarczych stosunkach Niemiec. Na ten temat rozwinęła się bardzo szeroka i namiętna dyskusja wśród gazowników, w której ścierają się zasadniczo rozbieżne poglądy⁶⁾.

Rozważane są też możliwości zupełnie odmiennego zużytkowania gazów koksownianych, a mianowicie przez przeróbkę na metan, etylen i inne składniki przy pomocy ciekłego powietrza⁷⁾. Inne propozycje kroczą drogą pośrednią, np. w kierunku częściowego rozkładu gazu z otrzymywaniem wodoru, przyczem resztę gazu oddawano do central gazowych⁸⁾.

Gazownictwo. a) Piece. Zainteresowanie świata gazowniczego skierowane jest obecnie na komory pionowe o ruchu ciągłym. Rekordowe wyniki ruchu takich pieców systemu Koppersa w Krakowie podaje Seifert⁹⁾. Podobny do tego system „Dresden” i wyniki ruchu opisuje Klapproth¹⁰⁾. Opalanie tych komór odbywa się tylko w jednym kierunku od góry do dołu. Na temat, który z systemów opalania jest lepszy, rozwinęła się dyskusja między Klapprothem a Peitscherem¹¹⁾.

Dalej znajdujemy w literaturze doświadczenia T. F. E. Rhead'a¹²⁾ nad zachowaniem się węgla w retortach o ruchu ciągłym systemu Woodall-Duckham.

Dużo zainteresowania budzą również piece Glover-West, które obecnie zamierza stawiać gazownia w Warszawie. O trwałości i kosztach ruchu tych pieców

¹⁾ Ir. J. Buijs, *Gas- u. Wasserfach*, **70**, 133 (1926); *Colliery Engineer*, **33**, 485 (1926); *Iron Coal Trades Rev.*, **113**, (1926).

²⁾ O. Heller, *Gas- u. Wasserfach*, **69**, 903 (1926); Piir, *Przegląd gaz. i wod.*, **6**, 895 (1926).

³⁾ *Iron Coal Trades Rev.*, **113**, 83—84 (1926).

⁴⁾ *Gas World*, **85**, *Coking Sec.* 12 (1926); *Iron Coal Trades Rev.*, **113**, 14—15, (1926); *Colliery Guardian*, **132**, 19—21 (1926).

⁵⁾ Müller, *Iron Coal Trades Rev.*, 17 września 1926.

⁶⁾ *Gas- u. Wasserfach*, **69**, **70**, (1926 i 1927).

⁷⁾ W. H. Naylor, *Gas World*, **84**, *Coking Sec.*, 42 (1926).

⁸⁾ Borchardt, *Gas- u. Wasserfach*, **70**, 562 (1927).

⁹⁾ *Gas- u. Wasserfach*, **69**, 994 (1926); *Przegl. Gaz. Wod.* **6**, 154, 195 (1926).

¹⁰⁾ *Gas- u. Wasserfach*, **69**, 320 (1926).

¹¹⁾ Tamże, 978.

¹²⁾ *Gas J.* **175**, 843 (1926).

¹³⁾ *Gas J.* **176**, 228 (1926).

pisze C. F. Tooly¹⁾, a Fuel Research Division²⁾ przeprowadziło badania nad produkcją w nich gazu o wysokiej wartości kalorycznej. Otrzymano z 1 tonny ang. 66'7 thermów o 568 B. Th. U. na stopę sześć. i c. g. 0'38¹⁶⁾.

Mimo to decydującą rolę przy wyborze systemu pieca gazowniczego odgrywają zawsze lokalne warunki, które przemawiają nieraz za piecami innego typu. I tak gazownia w Grudziądzu zdecydowała się na budowę pieców o komorach pionowych i ruchu przerywanym systemu Klönne, które wystawiła w r. 1926³⁾ wzbogacając w ten sposób nasze gazownictwo o nowoczesny warsztat pracy, których niestety w Polsce jeszcze tak mało.

b) **Oczyszczanie gazu.** Jest to jeden z podstawowych problemów w gazownictwie, któremu poświęca się obecnie wiele uwagi. Stosowany bowiem od dziesiątków lat proces suchego oczyszczania przy pomocy wodorotlenku żelaza wymaga gruntownej rewizji, głównie dla dwóch przyczyn. Pierwsza to konieczność dokładniejszego oczyszczania gazu, zwłaszcza ze względu na korozję przewodów i gazomierzy⁴⁾, druga — to aktualna kwestja central gazowych. Skrzynie czyszczące, zajmujące tyle miejsca i wymagające tak wiele obsługi w obecnych gazowniach, byłyby wprost nie do pomyślenia w olbrzymich centralach.

Ciekawą nowością na tem polu jest metoda Raffloer'a⁵⁾, którą możnaby nazwać „suchem płukaniem“ gazu zapomocą strumienia rozpylonego wodorotlenku żelaza (masy Lux'a). Przeważnie jednak nowe sposoby oczyszczania gazu posługują się cieczami, które przedstawiają, w porównaniu z ciałami stałymi, wiele dogodności. Przegląd szeregu tych metod daje C. Harnis⁶⁾. Poza tem znajdujemy w literaturze dokładne dane o rozwoju metody Burkheisera otrzymywania amonjaku, cjanu i siarkowodoru⁷⁾, oraz o procesie Seaborda⁸⁾

Zarzucone od dłuższego czasu wymywanie z gazu CO₂ zaczyna na nowo budzić zainteresowanie⁹⁾. Wreszcie przekonano się, że można osiągnąć częściowe oczyszczenie gazu już przy odpowiednio przeprowadzonym chłodzeniu¹⁰⁾.

c) **Produkty uboczne.** 1. Koks. Aktualny dziś problem gaszenia koksu omówiliśmy już szerzej przy koksownictwie. Tu wypada jeszcze nadmienić o urządzeniach do suchego gaszenia koksu na małą skalę, dostosowanych do ruchu małych nawet gazowni, jak np. urządzenie pracujące w Karlsbadzie¹¹⁾. Dostosowaniu koksu do wymogów konsumentów przez odpowiednie rozdrabnianie, sortowanie i t. d. poświęca się obecnie wiele uwagi, zwłaszcza w Anglii i Ameryce¹²⁾.

¹⁾ Tech. Paper 15, (1926).

²⁾ Dla wyjaśnienia podajemy angielskie jednostki stosowane w gazownictwie:

Cenę gazu oblicza się według jego wartości cieplnej, przyczem jednostkę stanowi 1 therm = 100.000 B. Th. U.

1 B. Th. U., t. j. ta ilość ciepła, która ogrzewa 1 funt (0'4536 kg) wody z 39'1° F (3'95° C) na 40'1° F (4'5° C), równa się 0'252 Kal.

1 B. Th. U. (British Thermal Unit) na 1 stopę = 8'899 Kal. na 1 m³.

1 tona ang. = 1017 kg; 1 stopa³ = 0'028315 m³.

³⁾ Barcz, Gaz i Woda, 7, 221, 256 (1927).

⁴⁾ F. Firth, Gas J., 174, 41 (1926). G. Offe, Gas- u. Wasserfach, 68, 493 (1925).

⁵⁾ Thau, Gas- u. Wasserfach, 69, 125 (1926).

⁶⁾ Chim. et Ind., 15, 506 (1926).

⁷⁾ Gas- u. Wasserfach, 69, 765 (1926).

⁸⁾ Gas J., 163, 419 (19 3); 175, 262 (1926).

⁹⁾ F. Fischer i P. Dilthey, Brennstoff-Chem., 7, 277 (1926).

¹⁰⁾ T. H. Prater, Gas J., 173, 544 (1926); F. Lenze i Rettenmaier, Gas- u. Wasserfach, 69, 689 (1926).

¹¹⁾ H. Wunderlich, Gas- u. Wasserfach, 70, 199 (1927).

¹²⁾ R. Blomquist, Gas- u. Wasserfach, 69, 298 (1926).

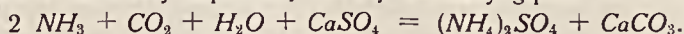
S. Quarfort¹⁾ opisuje ciekawe wyniki bardzo starannej gospodarki koksowej, prowadzonej od lat w gazowni w Stockholmie. W gazowni tej przed zdecydowaniem typu nowych pieców zmontowano urządzenie doświadczalne w celu wypróbowania, jaki koks najlepiej nadaje się do opału kotłów. Na podstawie ścisłych wyników tych prób wybrano piece komorowe. Przy okazji tych prób przekonano się, że powstawanie tlenku węgla, który częściowo uchodził niespalony, zależne jest od wielkości brył koksu, ta cecha jest zatem decydująca przy gospodarce opałowej. Do różnych typów i wielkości kotłów nadają się specjalne sorty koksu. Musi on zatem być dokładnie sortowany. Dalej koks musi być bardzo spójny, a popiół jego powinien posiadać wysoki punkt topliwości. Ciekawa jest zależność pomiędzy ilością popiołu i wielkością ziarna koksowego.

2. Benzol. Metoda absorbcyjna wmywania benzolu z gazu jest wciąż jeszcze dominująca. Nowością na tem polu jest propagowane przez Raschiga odpędzanie benzolu z oleju płóczęcego w próżni²⁾, przyczem uzyskuje się podobno znaczne oszczędności na parze wodnej i wodzie chłodzącej, oraz na oleju ciężkim.

Próby zastąpienia szybko gęstniejącego oleju smołowego tetraliną prowadzone są w dalszym ciągu³⁾, praktyczne jednak znaczenie tej metody zależne jest przede wszystkim od ceny tetraliny. W dziedzinie węgla aktywnego interesujące są doświadczenia H. Chaut'a, który otrzymywał wysokowartościowy produkt, używając jako aktywatora kwasu fosforowego⁴⁾. Poza tem budzi zainteresowanie metoda otrzymywania i oczyszczania benzolu z gazu zapomocą żelu kwasu krzemowego⁵⁾.

3. Amonjak. Surowa woda amonjakalna, której przeróbka na siarczan, czy też inne produkty amonowe nie opłaca się już na Zachodzie, stała się jednym z poważnych kłopotów gazownictwa. W Ameryce i Anglii uruchomiono w ostatnich latach kilka urządzeń, różnych systemów, przerabiających wodę amonjakalną na fenole⁶⁾.

Interesujące, zwłaszcza dla nas, są doświadczenia H. W. Jackmana⁷⁾, który uzyskuje siarczan amonowy zapomocą wodnej zawiesiny gipsu:



Laboratoryjne próby dały dobre wyniki, stosowania tej metody na większą skalę narazie jeszcze nie próbowano.

4. Smoła. Najważniejszym wydarzeniem w tej dziedzinie w r. 1926 była niewątpliwie Konferencja smołowa w Manchester. Przedstawiono na niej wszelkie chemiczne i techniczne problemy, związane ze smołą węglową, a więc: standaryzację metod i aparatów, służących do badania smoły węglowej i jej produktów⁸⁾, wpływ komór pionowych i wdmuchiwanej pary wodnej na jakość smoły⁹⁾, wpływ temperatury i wolnej przestrzeni w retortach na zawartość wolnego węgla w smole¹⁰⁾, siłę wią-

¹⁾ Gas- u. Wasserfach, **70**, 646 (1927).

²⁾ Gareis, Gas- u. Wasserfach, **69**, 269 (1926). O. Hilgenstock, Brennstoff-Chem., **7**, 87 (1926). A. Schmalenbach, Glückauf, **62**, 45 (1926).

³⁾ G. Weissenberger, R. Henke i E. Sperling, Z. angew. Chem. **38**, 1161 (1925); G. Weissenberger, Gas- u. Wasserfach, **69**, 493, 529, 449 (1926).

⁴⁾ Chem. Zentr., 1926, I, 289.

⁵⁾ A. Thau, Glückauf, Nr. 33 (1926).

⁶⁾ R. M. Crawford, J. Ind. Eng. Chem., **18**, 313 (1926). Dowson, J. Soc. Chem. Ind., **39**, 151 T (1920). L. R. W. Heffner, Pam., 1,566,795—6.

⁷⁾ Gas J., **175**, 428 (1926).

⁸⁾ E. W. Smith, J. Soc. Chem. Ind., **45**, 454 T (1926); Chem. and Ind., 1926, 905. W. G. Adam, J. Soc. Chem. Ind., **45**, 393 T (1926).

⁹⁾ J. Macleod, C. Chapman i T. A. Wilson, tamże, 401 T; A. Parker, tamże, 408 T.

¹⁰⁾ H. Hollings, tamże, 406 T.

żącą paku z różnych odmian smoły węglowej¹⁾, zastosowanie smoły do budowy nawierzchni drogowych²⁾ i szereg innych.

d) Gaz wodny. Do najaktualniejszych problemów na tem polu należy zastąpienie wdmuchiwanego powietrza strumieniem tlenu, w celu podniesienia wydajności cieplnej procesu³⁾. W Ameryce przeprowadzono już szereg prób na skalę techniczną⁴⁾, w Niemczech zaś zainteresowano się żywo tą sprawą w związku z zastosowaniem wzbogaconego w tlen powietrza w przemyśle żelaznym i stalowym⁵⁾. Pominąwszy wysoką dziś cenę tlenu, zastosowanie tego nowego sposobu wytwarzania gazu wodnego będzie wymagało pewnych poważniejszych zmian w obecnej konstrukcji generatorów⁶⁾. Nadto kwestja zaopatrywania konsumentów w gaz, zawierający tak wysoki procent tlenku węgla, budzi pewne wątpliwości. Odpadają one jednak zupełnie, gdy chodzi o gaz wodny do dalszej chemicznej przeróbki, pozostaje zaś czynnik decydujący — cena tlenu.

Narazie dąży się do lepszego bilansu cieplnego przy procesie gazu wodnego przez wykorzystanie ciepła odpadkowego w jak najszerszym zakresie.

Próby polepszenia górnośląskiego koksu hutniczego. — F. BÖNNEMANN. — Glückauf, 1926, 1551—1557.

Olbrzymie pokłady górnośląskie składają się przeważnie z węgla gazujących, lecz zaledwie 15% przypada na węgle dobrze spiekające się i to w pokładach głębszych, po większej części jeszcze nie eksploatowanych. Pozostałe węgle kamienne są gorzej, lub wcale nie koksujące.

Bönnemann zbadał stosunki panujące w hucie Borsigwerke A. G. wraz z kopalniami Hedwigwunsch i Ludwigsglück. Do koksovania mieszano tam węgle trzech pokładów: Pochhammer, Reden i Heinitz, ale wskutek trudności otrzymania jednolitych mieszanin nie osiągnęto wyników dobrych, co zmuszało hutę do posługiwania się obcym koksem szlachetnym. W celu rozwiązania sprawy uzyskiwania własnego dobrego koksu zbudowano próbne piece Koppersa. Starano się uzyskać dobry koks przy możliwie małym zużyciu węgla Pochhammer. Zbadano zdolność koksovania węgla z każdego pokładu oddzielnie, wpływ szerokości pieca i temperatury, dalej wielkości ziarna, ilości popiołu i części lotnych. Przekonano się, że pod wpływem dodatków schudzających (Magerungsmittel) do węgla Pochhammer i Reden uzyska się poprawę koksu pod względem jego spójności. Jako dodatek służył węgiel chudy dolnośląski, z kopalni Abendröthe, a potem prażony węgiel (Schwellkoks) własny. Okazało się, w wyniku prób, że: 1) węgle należy mleć na ziarno poniżej 4 mm, 2) mieszanie różnych gatunków węgla i węgla prażonego (Schwellkoks) musi być nadzwyczaj staranne, 3) ładunek musi być ubijany, 4) temperatura kanałów ogniowych ma wynosić ok. 1400° C., 5) komory należy stosować wąskie, 350 względnie 400 mm, 6) prażenie węgla dodatkowego może być prowadzone najwyżej do 17% części lotnych.

¹⁾ H. F. Taylor, J. Soc. Chem. Ind. 45., 417 T. (1926).

²⁾ W. G. Adam, tamże, 412 T.

³⁾ H. J. Hodson i J. W. Cobb, Ann. Repts. Soc. Chem. Ind., 5, 34 (1920). T. C. Finlayson, tamże, 8, 37 (1923) F. E. Vandaveer i S. W. Paar, Fuel, 5, 309 (1926). A. H. White i H. G. Chamberlin, Am. Gas Assoc. Monthly, 7, 757, (1925).

⁴⁾ Ann. Repts. Soc. Chem. Ind., 9, 40 (1924).

⁵⁾ Tamże, 10, 238 (1925).

⁶⁾ K. T. Haslam, F. E. Entwistle i W. E. Gladding, J. Ind. Eng. Chem., 17, 586 (1925).

Rozwiązano pomyślnie zadanie otrzymywania dobrego koksu z węgla gorszych gatunków przy dużej oszczędności cennego węgla koksującego z pokładu Pochhammer.

Wydajności pieca wysokiego przy zastosowaniu tego koksu zdołano zwiększyć o 60⁰/₀, przy równoczesnym polepszeniu surówki. Załączono 6 tablic i 8 fotografii.

J. D.

Rekordy pionowe do koksowania w niskiej temperaturze w Brytyjskim Instytucie badania paliw. — *Engineering* 123, 484—485 (1927).

Brytyjski Instytut badania paliw przeprowadził 12-miesięczne próby koksowania w niskich temperaturach w dwu wąskich retortach pionowych, z lanego żelaza o wysokości 6,4 m i przekroju 18×190 cm u góry, oraz 28×210 cm u dołu. Po 16 palników gazowych w trzech kondygnacjach rozpałało mur ochronny, który promieniując ogrzewało retorty. Temp. utrzymywano 625⁰C. Próby przeprowadzono z węglami niekoksującymi, półspiekalnymi i spiekalnymi. Najlepsze wydajności uzyskano przy mieszaniu brykietów węglowych z węglem grubym, ale koks był zanadto twardy i zbity, a przez to trudny do wypchania. Najlepszy koks otrzymano z mieszaniny 20⁰/₀ półkoksu, 74⁰/₀ węgla kam. i 6⁰/₀ paku. 4 rysunki objaśniają opis.

J. D.

7. PRZEMYSŁ ELEKTROCHEMICZNY.

Postępy w chromowaniu. — W. PFANHAUSER. — *Metallwaren-Ind. u. Galvanotechn.* 7. 20.

Elektrolityczne chromowanie wysuwa się w ostatnich latach na czoło zagadnień z dziedziny galwanotechniki. Największe postępy w udoskonaleniu elektrolitycznego chromowania zrobiły Niemcy. W Ameryce przy chromowaniu używają gęstości prądu ca. 20—50 amp/dm². Przyczyną tej wysokiej gęstości jest źle dobrany elektrolit. Wysoka gęstość prądu wymaga jednak odpowiednio wyższego napięcia, przyczem i wydajność prądu maleje, tak że gdy w Niemczech przy używanych tam gęstościach 2—5 amp/dm² zużywają 1.5 KW godzin, w Ameryce 15—30 KW godzin dla pokrycia 1 m² powierzchni warstwą chromu tej samej grubości. Prócz tego chrom osadzony przy wysokich gęstościach jest matowy i nie daje się polerować. Przy chromowaniu 75—80⁰/₀ prądu idzie na wydzielanie wodoru, który zostaje zaokludowany przez chrom i to przy gęstościach prądu 5 amp/dm² do 200—250-krotnej ilości objętościowo, zaś przy gęstości 20 amp/dm² przeszło 2000-krotnie.

Wodór powoduje naturalnie powstawanie rys i odlatywanie warstwy chromu, a równocześnie i korozję metalu.

Wodór usuwano dotychczas przez obróbkę termiczną, ogrzewanie w piecu, w kąpeli solnej, ołowianej i t. p. jednak przez gwałtowne ogrzewanie odpadał łatwiej chrom. B o s s e wynalazł postępowanie, które pozwala usuwać wodór na zimno. W aparacie próżniowym zawieszają się chromowany przedmiot na zmontowanych tam elektrodach i po wypompowaniu powietrza przepuszcza prąd zmienny wysokiego napięcia. Podczas wyładowań ze stopu chrom-wodór wydziela się wodór, zachowujący się jak metal szlachetny. Cała operacja trwa 10—15 minut. Wodór wydziela się nie tylko z chromu lecz i mosiądzu, żelaza, stali i t. d. tak, że chromowany przedmiot po odwodornieniu przyjmuje dawną swą twardość.

S. M.

8. CERAMIKA, SZKŁO, CEMENT, MATERIAŁY BUDOWLANE.

Oznaczenie wolnego tlenku wapnia w cemencie portlandzkim. — W. LERCH i R. H. BOGUE. — *J. Ind. Eng. Chem.* **18**, 739-743, (1928).

Metody, stosujące jako rozpuszczalnik tlenku wapnia, wodę lub kwasy dają zawsze wyniki za duże, ze względu na hydrolizę krzemianów i glinianów.

Oznaczanie niezwiązanego tlenku wapnia w cemencie portlandzkim należy według metody Lerch'a i Bogue'a przeprowadzać w sposób następujący. Gram świeżo zmielonego cementu wysypuje się do kolby, zawierającej 25—30 cm^3 absolutnego alkoholu etylowego, 5—6 cm^3 gliceryny i 8—10 kropli fenoltaleiny. Zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia i miareczkuje na gorąco mianowanym roztworem octanu amonowego (0.2 n — rozpuszczalnik — alkohol absolutny).

Gotowanie i miareczkowanie powtarza się dotąd, aż czerwone zabarwienie przestaje się zjawiać po gotowaniu w ciągu kilku minut...

Roztwór octanu amonowego nastawia się chemicznie czystym tlenkiem wapnia. Metoda powyższa daje najzupełniej wiarogodne wyniki; warunkiem dokładnego oznaczenia jest dobre zmielenie cementu (cała ilość cementu powinna przechodzić przez sito Nr. 200*).

Obecność MgO nie przeszkadza oznaczeniu CaO .

J. K.

Przyłączanie tlenku wapnia przez pozostałe składniki cementu portlandzkiego. Wstępne doświadczenia. — W. C. HANSEN i R. H. BOGUE. — *J. Ind. Eng. Chem.* **19**, 1260-1264. (1927).

Celem pracy było ustalenie wpływu niewielkich ilości tlenku magnezu, żelaza i alkali na powstawanie w cemencie portlandzkim związków wapnia, nie biorąc pod uwagę czy obecność tych dodatków jest w cemencie pożyteczna czy też szkodliwa. Badania przeprowadzono w piecu elektrycznym pozwalającym na otrzymanie temperatury 1550°. Powstawanie podczas wypalania związków, posiadających własności hydrauliczne, jest związane ze zmniejszeniem się ilości wolnego tlenku wapnia. Oznaczenie ilości wolnego tlenku wapnia w otrzymanym produkcie jest najpewniejszym wskaźnikiem jak daleko posunęły się reakcje podczas wypalania. Wolny tlenek wapnia oznaczano według metody podanej przez Lerch'a i Bogue'a. (Patrz wyżej). Wszystkie doświadczenia wykonano z przygotowanym w laboratorium cementem o składzie CaO — 67%, Al_2O_3 — 10% i SiO_2 — 23%. Wyniki doświadczeń autorowie streszczają w następujący sposób:

1) Wprowadzenie niewielkich ilości tlenku sodu lub potasu w miejsce tlenku wapnia zwiększa tylko w bardzo nieznacznym stopniu łączenie się tlenku wapnia z tlenkiem krzemu i z tlenkiem glinu.

2) Wprowadzenie niewielkich ilości tlenku żelaza w miejsce tlenku glinu albo wprowadzenie niewielkich ilości tlenku magnezu w miejsce tlenku wapnia sprzyja wyraźnie łączeniu się tlenku wapnia. Wpływ tlenku magnezu jest większy niż wpływ tlenku żelaza.

3) Wprowadzenie tlenku żelaza i tlenku sodu lub tlenku magnezu i tlenku sodu nie jest bardziej skuteczne od wprowadzenia tylko tlenku żelaza lub tlenku magnezu.

4) Wpływ tlenków magnezu i żelaza jest większy niż wpływ każdego tlenku z osobna.

5) Największe obniżenie temperatury, potrzebnej dla całkowitego połączenia się tlenku wapnia, otrzymuje się w przypadku mieszaniny, do której wprowadzono

*) Sito Nr. 200 odpowiada mniejwięcej 10.000 otworom na cm^2 .

po trzy procent tlenku magnezu i żelaza w miejsce odpowiednich ilości tlenku wapnia i tlenku glinu.

6) Mieszanina o składzie $CaO-67\%$ $Al_2O_3-10\%$ i $SiO_2-23\%$ wymagała w warunkach opisywanych doświadczeń, ogrzania do temperatury 1500° , aby tlenek wapnia został całkowicie związany.

7) Mieszanina o składzie $CaO-63\%$, $MgO-3\%$, $Na_2O-1\%$, $Al_2O_3-7\%$, $Fe_2O_3-3\%$, $SiO_2-23\%$, zbliżająca się do składu handlowego cementu portlandzkiego, wymagała ogrzania do temp. 1325° , aby tlenek wapnia został całkowicie związany. Odpowiada to obniżeniu temperatury o 175° .

8) Ogólnie przyjęty pogląd, że każda substancja, zwiększająca ilość fazy ciekłej w omawianym układzie, sprzyja łączeniu się tlenku wapnia, okazał się prawdziwym tylko w przypadku tlenku magnezu i tlenku żelaza; obecność tlenku sodu i tlenku potasu zwiększa znacznie ilość fazy ciekłej w ogrzanych mieszaninach, lecz nie wywołuje zwiększenia ilości związanego tlenku wapnia.

J. K.

Dalsze badania składników cementu portlandzkiego zapomocą promieni Röntgena. — W. C. HANSEN. — *J. Am. Ceram. Soc.* **11**, 68-78. (1928).

Autor podaje metody przygotowania następujących związków: $5CaO.3Al_2O_3$, $3CaO.Al_2O_3$, $3CaO.SiO_2$, $\gamma 2CaO.SiO_2$ i $\beta 2CaO.SiO_2$. Próby otrzymania $\alpha 2CaO.SiO_2$ nie dały pozytywnego wyniku; przyczyną tego jest prawdopodobnie bardzo duża prędkość przemiany formy α w β .

Wymienione wyżej związki posłużyły do oznaczenia ich cech krystalograficznych oraz do otrzymania wzorcowych röntgenogramów.

Znając röntgenogramy poszczególnych związków, poddano badaniu zapomocą promieni Röntgena dwie mieszaniny tlenku wapnia, tlenku glinu i tlenku krzemu, ogrzane do różnych temperatur. Wyniki tych badań podaje tablica:

	Mieszanina 1				Mieszanina 2			
	$CaO-70$ Al_2O_3-11 SiO_2-19				$CaO-67$, Al_2O_3-12 , SiO_2-21			
	temperatura ogrzewania				temperatura ogrzewania			
	1330°	1350°	1400°	1450°	1300°	1350°	1400°	1450°
$3CaO.SiO_2$	—	+	+	+	+	+	+	+
$\beta 2CaO.SiO_2$	+	+	+	+	+	+	+	+
$\gamma 2CaO.SiO_2$	—	+	+	+	+	+	+	+
$3CaO.Al_2O_3$	+	+	+	+	+	+	+	+
$5CaO.3Al_2O_3$	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	+	+	+	+	+	—	—	—
% CaO oznaczony	18.5	15.3	4.7	2.7	13.2	2.4	2.2	—

J. K.

Badanie układu: tlenek wapnia, tlenek glinu, tlenek żelaza. — W. C. HANSEN. L. T. BROWNMILLER. R. H. BOGUE. — *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 396-406. (1928).

Zbadano część układu $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ mającą znaczenie dla wyświetlenia budowy cementu portlandzkiego. Stwierdzono istnienie związku $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$.— Związek ten topi się w temp. $1415^\circ \pm 5^\circ$.; c. wł. 3.77; wł. krystalograficzne: kryształy dwuosiowe o średnim kącie między osiami, optycznie ujemne, współczynnik załamania ($\lambda=578$) $\alpha=1.98 \pm 01$; $\beta=2.05 \pm 01$; $\gamma=2.08$.

4 $CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ i CaO tworzą mieszaninę eutektyczną o składzie $CaO-56\%$ $Al_2O_3-17\%$ $Fe_2O_3-27\%$, topiącą się w temp. $1395^\circ \pm 5^\circ$.

2 $CaO.Fe_2O_3$ i 4 $CaO, Al_2O_3.Fe_2O_3$ tworzą cały szereg stałych rozтворów. $CaO.Al_2O_3$ i $CaO.Fe_2O_3$ mają ograniczoną rozpuszczalność wzajemną.

J. K.

Rodzaje kryształów w klinkrze cementu portlandzkiego. — A. GUTTMANN. F. GIL-LE. — Zement 16, 921-924, 951-953. (1927).

Badania krystalograficzne i optyczne około 30-tu klinkrów cementu portlandzkiego wykazały, że najważniejszymi składnikami krystalicznymi są alit i belit.

Cechy charakterystyczne tych kształtów są następujące:

Alit: kryształy dwuosiowe, kąt pomiędzy osiami mały, słaba dwójłomność ujemna, współczynnik załamania $n = 1.715$;

Belit: kryształy dwuosiowe o zmiennym kącie między osiami i zmiennej barwie, silniejsza dwójłomność dodatnia $n_{\alpha} = 1.715$ $n_{\gamma} = 1.735$.

Stwierdzono pozatem występowanie ciemno zabarwionych mas, odpowiadających celitowi. Masy te składają się z kilku składników narazie nie zidentyfikowanych. Poza wymienionymi składnikami znajdowano w niektórych wypadkach: wolny tlenek wapnia w postaci dendrytów, β krzemian dwuwapniowy w postaci dużych kryształów optycznie dodatnich: słabo dwójłomnych, bezbarwną masę szklistą; w jednym przypadku stwierdzono występowanie izotropowych kryształów glinianów.

Alit według autorów stanowi kryształy mieszane krzemianu trójwapniowego ze zmienną ilością glinianu trójwapniowego.

Belit jest najprawdopodobniej β względnie α krzemianem dwójwapniowym ze zmienną ilością związków żelaza i magnezu.

Najważniejszą rolę podczas wiązania cementu odgrywa alit, aczkolwiek w cementie portlandzkim obecność nawet znacznych ilości belitu nie obniża znacznie początkowych wytrzymałości.

J. K.

12. GARBARSTWO (SKÓRA, KLEJ, GARBNIKI).

Kwasowość skór garbowanych chromowo. — ORTMANN. — J. Am. Leather Chem. Assoc. 21, 30. (1926).

Autor wykonał analizy dokładne skór chromowych po garbowaniu i to w toku jej obojętnienia i po tej operacji. Stwierdził, że skóra chrom. zawiera kompleks chromowy o zasadowości 72,9,1,70% kwasu siarkowego związanego i zupełny brak kwasu siarkowego podlegającego hydrolizie. Wysnuwa stąd wniosek, że przy garbowaniu chromowem dobrze przeprowadzonym uzyskuje się skórę, która po należytej neutralizacji jest zupełnie wolna od kwasu siarkowego podlegającego hydrolizie.

K. D.

Dyspersja żółtka jajowego w proszku. — COBB i HUNT. — J. Am. Leather Chem. Assoc. 21, 18—22. (1926).

Autorzy stwierdzili, że niektóre próbki badane przez nich żółtka w proszku tworzą złe emulsje, które jednak stają się dobrymi, jeśli środowisko stanie się nieco alkalicznem. Np. emulsje mierne przy $P_H = 8$, stają się odpowiedniami przy $P_H = 8,6$. to zn. $P_H =$ odpowiadającym roztynom dwuwęglanu sodowego.

K. D.

Sposób mierzenia aktywności enzymatycznej zapraw trawiennych. — WILSON i MERRIL. — J. Am. Leather Chem. Assoc. 21, 57. (1926).

Jakkolwiek stwierdzono, że enzymy określone wywołują ściśle określone działania, metody dotychczasowe oceniania zdolności trawiennej zapraw pankreatycznych

są oparte na studjowaniu przemiany pożywek proteinowych zupełnie innego typu niż ów, który polega na trawieniu działaniem odnośnych enzymów w praktyce fabrycznej.

Autorzy krytykują dotychczasowe sposoby badań i podkreślają konieczność określenia zdolności trawiennej zapraw na tych składnikach skóry, które wchodzą w grę przy procesach przeróbki w praktyce garbarskiej. Obmyśliłi i opisują metody oparte na badaniu zachowania się wobec enzymów pankreatycznych ciał takich jak keratyna, elastyna, kollagen, kazeina, tłuszcze.

K. D.

Garbowanie zapomocą aldehydów. — KELLY i FOSTER. — *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 21, 76. (1926).

Autorzy przeprowadzili studja nad metodami garbowania aldehydowego opisanymi w literaturze i wykonali sami szereg doświadczeń nad przebiegiem garbowania zapomocą aldehydu mrówkowego na żelatynie i proszku skórny. Stwierdzili, że działanie to przedstawia szereg reakcyj chemicznych, gdzie reszta formaldehydu (grupa metylenowa: CH_2) wiąże się z różnemi częściami składowemi drobin aminokwasów zawartych w proteinowych substancjach, zwłaszcza zaś z grupami aminowymi i iminowemi. Z doświadczeń wynika, że formaldehyd ulega związaniu najbardziej wydatnie przez skórę w środowiskach obojętnych lub słabo alkalicznych.

K. D.

Sprawozdanie z ostatnich prac Komitetu franc. dla badania metod oznaczania ilościowego materiałów garbnikowych. — G. HUGONIN. — *Cuir, techn.* 15, 142—8. (1926).

Wyniki prac: 1. Stwierdzono, że wyniki określeń zawartości procentowej ciał niegarbujących są wyższe w wypadku, gdy stosuje się do analizy proszek skórny chromowany zapomocą zasad. chlorku chromu, niż w wypadku zastosowania proszku chromowego w roztworze tej soli normalnej. Jeszcze wyższe wyniki uzyskuje się posługując się proszkiem preparowanym zap. ałunu chromowego. 2. Wartości P_H roztworów odgarbnikowanych zapomocą proszku skórno, chromowanego zapomocą chlorku chromu norm. są niższe od odpowiednich roztworów, uzyskanych przez zastosowanie tej soli o charakterze zasadowym i opadają poniżej punktu izoelektrycznego kollagenu. 3. Metody odstawiania się i centrifugowania ekstraktów garbnikowych prowadzą zawsze przy oznaczeniu składników nierozpuszczalnych do wyników znacznie niższych od uzyskiwanych przy zastosowaniu świec Berkefelda.

K. D.

Nowe badania nad garbowaniem zapomocą chinonu. — THOMAS i KELLY. — *J. Ind. Eng. Chem.* 18, 383. (1926.)

Dodanie soli kuchennej do kąpieli garbującej opóźnia utrwalanie się chinonu w środowisku alkalicznym. W roztworach obojętnych dodanie siarczanu sodowego przyspiesza proces garbowania podczas gdy sól kuchenna go opóźnia. Ekstrakcja zapomocą alkoholu skóry garbowanej chinonem pozwala wyeliminować dość znaczne ilości garbnika utrwalonego w skórze. W podobny sposób zachowuje się skóra garbowana roślinnie. Skóra garbowana chinonowo wiąże następnie już tylko bardzo nieznaczne ilości garbników roślinnych.

K. D.

Garbowania skór zwierząt morskich. — CH. ZIEGLER. — *Cuir, techn.* 16, 2-7. (1927).

Od dziesięciu lat konsumpcja światowa skór stale się wzmacza, natomiast hodowla zwierząt raczej ma tendencję do zmniejszania się. Dlatego godnemi uwagi

są wysiłki pewnej grupy fabrykantów w Stanach Zjedn., którzy popierani przez rząd tamtejszy podjęli na wielką skalę eksploatację skór zwierząt morskich, specjalnie rekinów. Towarzystwa akc. jak Ocean Leader & Co., Ocean Bond i t. p., posiadają liczne fabryki, garbarnie i stacje połowu rekinów. Obecnie przeróbka dzienna wynosi 2—3000 rekinów, rocznie na wagę 50,000.000 kg. Skóra otrzymana nadaje się do fabryki obuwia, artykułów podróżnych, marokinerji, konfekcji rzemieni, pasów na transmisję i t. p. Trwałość nowego materiału i małe koszty przeróbki sprawiają, że przemysł odnośny dobrze się rozwija. W Anglii rozpoczęto również produkcję w garbarniach skór krokodylowych, fok, węży i różnych zwierząt egzotycznych. W związku z wyzyskaniem skór rekinowych pozostaje również zużytkowanie resztek tych zwierząt do celów nawozowych, tłuszczu wątrobianego jako tranu, i tp. Autor wyszczególnia różne typy rekinów, których połów ma znaczenie ekonomiczne, opisuje metody połowu zwierząt, przygotowania skór do garbowania, garbowania metodą chromową i wykończania.

K. D.

Surowce interesujące garbarza. Woda. — P. GOURLAY. — *Cuir, techn.* 16, 8—11. (1927).

Autor rozpatruje wpływ jaki ma woda bardzo twarda na przebieg procesu odwłasiciania. Szkodliwymi czynnikami są dwuwęglany ziem alkalk. (t. zw. twardość przemijająca). Usuwa się je przez zadanie wody wapnem. Siarczany Ca, Mg, nie tylko są szkodliwe, ale mogą działać pożytecznie przy procesie spęczniania. Autor omawia dalej ujemny wpływ twardości przemijającej na proces garbowania. Nihoul i Martinez wykazali, że im bardziej twardą jest woda stosowana do ługowania materiałów garbnikowych tem większe są straty garbnika, że dwuwęglany ziem alkalk. zmieniają ciała garbnikowe w substancje nie działające garbująco na skórę. Szkodliwymi są w tym też i siarczany jeszcze w większej mierze niż chlorki. Twardość wody, jak to wynika z doświadczeń wielu badaczy, może oddziaływać niekorzystnie na przebieg garbowania, wywołując takie wady jak szorstkość lica, plamy, niejednorodność barwienia, zbyt ciemny odcień skóry, nie mówiąc o stratach w substancji garbnikowej.

K. D.

15. DIVERSA.

M. SAGAJŁO.

ZNACZENIE SKŁADNIKÓW NIEKAUCZUKOWYCH KAUCZUKU W PROCESIE FABRYKACJI GUMY.

Surowy kauczuk oprócz polimeru węglowodoru C_6H_8 , który stanowi jego główną część składową, zawiera cały szereg substancyj żywicznych i białkowych. Te składniki, chociaż ilościowo nieznaczne, wpływają jednak wybitnie na własności surowego kauczuku i odgrywają dużą rolę w technologii gumy.

Ilościowy skład kauczuku przedstawia tablica I.

Jak widać z tej tablicy, Hevea różni się od mniej wartościowych gatunków małą ilością zawartych w nim żywic i tem, że się one w znacznej mierze zmydlają. W chwili obecnej mniej wartościowe gatunki kauczuku stanowią zaledwie ułamki jednego odsetka ogólnie światowej produkcji kauczuku, lecz 20 lat temu stanowiły one około 50% światowej produkcji. Przeto uwaga uczonych była w znacznej mierze skierowana na nie. Szczególne znaczenie zdobył w swoim czasie kauczuk

T a b l i c a I. (Skład kauczuku Hevea¹⁾.)

Żywice ²⁾		w tem nie- zmydlających się ³⁾	Ilość żywic nie zmydla- jących się w stosunku do wagi kauczuku ³⁾	Ciała białkowe	Popiół	Węglow- dór
Para	3% — 3,5%	25%	0,76	} 2—3%	4	1%—5%
Smoked sheet	2,5%—3%	48%	0,87		0,4%	} reszta
Pale-crêpe	1,8%—2,5%	22%	0,71		0,2%	
Rozpylony lateks	5%—6%			4,2	1%—1,2%	

Inne gatunki kauczuku zawierają:

Castilloa	19%	74%
Congo	6%	68%
Jelutong	38%—80%	83%
Dyera-Crêpe	7,2%	78%

(oczyszcz. Jelutong)

„Pontianac“ (Jelutong, Bresk, Dead-Borneo). Powstała nawet wtedy fabryka przerabiająca surowy kauczuk na t. zw. Dyera-Crêpe, produkt pozbawiony nadmiaru żywic. To też w tym czasie wszystkie prawie prace nad chemją żywic kauczukowych odnosiły się do Pontianacu: Dubosc⁴⁾, Alexander⁵⁾, Hinrichsen i Marcusson⁶⁾, Sack i Tollens⁷⁾, Coben⁸⁾, Harries Paulsen i Corneck⁹⁾, Tschirch i Hillen¹⁰⁾ i inni. Natomiast nie było prawie zupełnie prac nad żywicami kauczuku Hevea.

Jak wiadomo, w czasie wojny światowej zaszła zasadnicza zmiana w kierunku badań naukowych nad kauczukiem; o ile przedtem wszystkie prace naukowe były prowadzone zupełnie niezależnie od zagadnień technologii kauczuku i dotyczyły wyłącznie zagadnień chemicznych jako takich, to poczynszy od wojny światowej aż do chwili obecnej prace naukowo-badawcze mają wyraźny cel: przyczynić się do ugruntowania i rozwoju technologii gumy. Prawdopodobnie i przedtem takiego rodzaju badania były prowadzone, lecz one nigdy nie wychodziły poza obręb murów fabrycznych, chyba że ujęte w skróty patentowe. To też praca nad żywicami kauczukowymi w obecnych czasach dotyczy prawie wyłącznie kauczuku Hevea, przyczem oprócz składu chemicznego interesuje badaczy wpływ tych substancji na wulkanizację, na własności mechaniczne otrzymywanej gumy i na jej odporność na starzenie się.

¹⁾ B. D. W. Luff „The Chemistry of Rubber“.

²⁾ Nazwa żywice nie jest nazwą ścisłą Pochodzi ona stąd, że węglowodór kauczuku nie rozpuszcza się ani w alkoholu, ani w acetonie, a te substancje są w nich rozpuszczalne. W literaturze fachowej substancje te noszą często nazwę: „część kauczuku rozpuszczalna w acetonie“ (Acetonlösliches) lub jeszcze częściej wprost „ekstrakt acetonowy“.

³⁾ Dekker Kolloidchem. Beihefte **10**, 54 (1918) i Whitby J. Chem. soc. **30**, 1448 (1926).

⁴⁾ Le caoutchouc et la goutta-percha str. 5574 i 5761 (1911).

⁵⁾ Gummi Ztg. t. 18 str. 867.

⁶⁾ Z. angew. Chem. **24**, 725

⁷⁾ Ber. **37**. 4410.

⁸⁾ Arch. Pharm. **245**. 2236.

⁹⁾ Gummi Ztg. **25**. 4.

¹⁰⁾ Dissertation Bern 1913 r.

Pierwszymi, którzy poszli w tym kierunku, byli Spence¹⁾ i Stevens²⁾. Badali oni wpływ żywic kauczukowych na szybkość wulkanizacji i przyszedli do przekonania, że kauczuk pozbawiony żywicy nie tylko że wulkanizuje się znacznie wolniej, lecz jest znacznie mniej odporny na starzenie się, niż kauczuk normalny, jak to wynika z następującej tablicy.

T a b l i c a II. (Smoked sheet)

Zawartość żywicy	Normalny kauczuk			Wyekstrahowany kauczuk			
	1,8 ^{0/0}	3	3,5	0,7 ^{0/0}	3	3,5	
Czas wulkanizacji (godz.)	2,5	3	3,5	2,5	3	3,5	
Współczynnik wulkanizacji	4,02						
po pięciu dniach	{ maks. wytrzym. w kg/cm^2	113	139	160	100	131	147
	{ maks. wydłuż. w $\% \%$	1059	1008	963	1021	973	920
po 115 dniach	{ maks. wytrzym. w kg/cm^2	134	136	110	106	13,1	8,9
	{ maks. wydłużenie	1046	942	809	890	399	278

Po ogłoszeniu prac wyżej wymienionych badaczy został wykonany cały szereg analogicznych prac i doświadczeń, i tak: Heurn³⁾ dowiódł, że w jednakowym czasie i t⁰ wulkanizacji kauczuk, pozbawiony żywicy, daje mniej wartościowe wulkanizaty niż kauczuk normalny, a jeżeli do normalnego kauczuku dodać pewną ilość żywicy z tego samego gatunku, to otrzymuje się jeszcze lepsze wulkanizaty niż zwykle. Martin i Elliot⁴⁾ przekonali się że próbki kauczuku Hevea z większą zawartością żywicy szybciej wulkanizują się od tych gatunków handlowych, w których żywicy jest mniej, i że to samo daje się zauważyć nawet w próbkach kauczuku z tych samych drzew w zależności od pory roku. Jednocześnie została wyjaśniona kwestja wpływu na szybkość wulkanizacji ciał białkowych, zawartych w surowym kauczuku. Okazuje się, że tak zwany slab-kauczuk wulkanizuje się bez porównania szybciej od standardowych gatunków (Slab-kauczuk otrzymuje się drogą normalnej koagulacji lateksu, lecz nie przerabia się natychmiast na płyty jak smoked-sheet i pale-crêpe, ale pozostaje w bryle, ulega fermentacji (dojrzwaniu) w ciągu kilkunastu dni i dopiero potem podlega dalszej przeróbce). Eaton⁵⁾ zbadał to zjawisko i przekonał się, że szybsza wulkanizacja slab-kauczuku, zwanego również dojrzałym kauczukiem, zależy od tego, że część substancji białkowych podczas procesu dojrzwania podlega rozkładowi i otrzymane produkty rozpadu działają jak silne przyspieszacze. Z tego wynika, że zdolność smoked-sheet do szybszej wulkanizacji niż pale-crêpe zależy od dwóch czynników: 1) od większej zawartości żywicy kauczukowych i 2) od tego, że w ciągu pierwszych kilku dni wędzenia smoked-sheet podlega procesowi dojrzwania⁶⁾.

Jeżeli żywice kauczukowe mają określony wpływ na szybkość wulkanizacji mieszanek, składających się wyłącznie z kauczuku i siarki, to działanie ich jest bez porównania silniejsze w mieszkankach złożonych, zawierających tlenki nieorganiczne i przyspieszacze organiczne. L. L. Weber⁷⁾ podaje, że kauczuk Hevea pozbawiony żywicy wcale się nie wulkanizuje w następującej mieszance: kauczuku 50%, PbO

¹⁾ Spence i Young. Kolloid-Z. 1912, 11.

Spence i Ward, ibid. 274.

Spence i Young, ibid. 1913, 265.

²⁾ Ibid., 14. 91, J. Soc. Chem. Ind. 35, 874 (1916).

³⁾ Delf Communics., p. 194.

⁴⁾ J. Soc. Chem. Ind. 41, 1. 226.

⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. 34 989 (1915).

⁶⁾ O sposobach otrzymywania surowych gatunków kauczuku, patrz: Przemysł Chem. 11, 663 (1927).

⁷⁾ 8-my Kongres międzyn. chem. stos. 9, 95 (1912).

6, 2%, siarki 3, 1%, kredy 40, 7%. Ta mieszanika, wulkanizowana w ciągu godziny w $t^{\circ} 140^{\circ} C$, wykazuje wytrzymałość na rozerwanie zaledwie $1\frac{1}{2} \text{ kg/cm}^2$. Kratz i Flower¹⁾ przekonali się również, że tlenek magnezu działa przyspieszająco na wulkanizację tylko w obecności żywic. Bedford i Winkelmann²⁾ tłumaczą te zjawiska tem, że tlenki ołowiu, wapnia, cynku i magnezu reagują z żywicami, tworząc rozpuszczalne sole, i dzięki temu otrzymują zdolność reagowania z kauczukiem. W swojej pracy działali ci badacze wyżej wymienionemi tlenkami na suchy ekstrakt acetonowy pale-crêpe i otrzymali szereg metalicznych mydeł; wyrazili więc przypuszczenie, że ekstrakt acetonowy musi zawierać pewną ilość wolnych kwasów tłuszczowych. Ażeby sprawdzić słuszność swojego przypuszczenia, Bedford i Winkelmann wykonali szereg następujących doświadczeń: dodawali do wyekstrahowanego kauczuku kwasy organiczne i porównywali wyniki wulkanizacji kauczuku normalnego i pozbawionego żywic. Wyniki doświadczeń z kwasem oleinowym są podane w Tablicy III. Skład mieszaniki: 100 cz, kauczuku, 10 PbO i 6 cz. S.

T a b l i c a III.

(wulkanizacja w prasie, czas 30 m., $t^{\circ} 142^{\circ} C$).

Rodzaj kauczuku	Ilość dodanego kw. oleinowego	Wytrzymałość na rozerwanie w kg/cm^2	Maksymalne wydłużenie w $\frac{0}{0}$
I Pale-crêpe wyekstrahowana	0 cz.	mieszanika	nie zwulkanizowała się
Normalna Pale-crêpe	0	237	756
I próbka	1,5 cz.	252	750
II próbka normalnej Pale-crêpe'y	1,5	228	780

Widzimy, że kwas oleinowy może zastąpić żywice kauczukowe, a na kauczuk normalny wpływa bardzo nieznacznie.

Oprócz kwasu oleinowego Bedford i Winkelmann używali do doświadczeń szeregu innych związków, między innymi kwasu stearynowego, benzooesowego, zjeźdzałych olejów (rycynowego i palmowego), degreas'u, dziegciu i smoły sosnowej. Wszystkie te ciała działały podobnie jak kwas oleinowy, natomiast szereg węglowodanów i aminokwasów nie miały żadnego wpływu na wulkanizację. Jak widać powyższe wyniki potwierdzają hipotezę Bedford'a i Winkelmann'a co do znaczenia substancji kwasowych ekstraktu acetonowego. Następnie hipoteza ta znalazła dalsze potwierdzenie w pracach Sebrell'a i Vogt'a³⁾. O ile poprzedni badacze pracowali z przyspieszaczami, ci ostatni zbadali wpływ ekstraktu acetonowego na wulkanizację z przyspieszaczami organicznymi, specjalną uwagę zwracając na działanie substancji kwasowych. Dowiedli oni, że, jeżeli do wyekstrahowanego kauczuku dodać zamiast kw. tłuszczowych odpowiednich soli cynkowych, otrzyma się również dobre, a czasem nawet lepsze wyniki, niż przy kauczuku normalnym.

Jak widzimy, do tego czasu robiono doświadczenia z całkowitym ekstraktem acetonowym, nie badając jego składu chemicznego. Niewielkie ilości żywic w kauczuku Hevea i ich niekryształiczna, półpłynna konsystencja nie zachęcały do prac nad zdefiniowaniem poszczególnych składników. Zadania tego podjął się wraz ze swymi współpracownikami i pomyślnie je rozwiązał G. Stafford Whitby, autor słynnej książki

1) J. Ind. Eng. Chem. 12 971 (1920).

2) J. Ind. Eng. Chem. 16 32 (1924).

3) J. Ind. Eng. Chem. 16 792 (1924).

„Plantation Rubber and the Testing of Rubber“¹⁾). Już w roku 1923²⁾ udało mu się wydzielić z ekstraktu acetonowego kwas krystaliczny, który został nazwany przez niego kwasem heveowym; następnie w roku 1925³⁾ Whitby ogłosił liczby kwasowe kauczuków Hevea. W różnych próbkach handlowych gatunków kauczuku liczba kwasowa (ilość miligramów KOH potrzebna dla zobojętnienia ekstraktu acetonowego ze 100 g kauczuku) waha się od 220 do 315, wynosząc przeciętnie 275. W roku 1926⁴⁾ Whitby ustalił jakościowy i ilościowy skład ekstraktu acetonowego przedstawiającego się, jak następuje:

T a b l i c a IV. Skład ekstraktu acetonowego.

	% %		% %
estry styrolu ⁵⁾	0,075	kwebrachitol	ślady
glukozyd styrolu	0,175	kw. stearynowy	0,15
styrol	0,225	„ oleinowy	
d-walina	0,015	„ linoleinowy	1,25

Jak wynika z Tablicy IV, najważniejszym ilościowo składnikiem żywic kauczuku Hevea są wolne kwasy tłuszczowe. Stanowią one średnio 1,4 % wagi kauczuku, co wynosi w przybliżeniu połowę wagi suchego ekstraktu. Pod względem wysokiej zawartości wolnych kwasów tłuszczowych żywice kauczuku Hevea są unikatem nie tylko wśród kauczuków innego pochodzenia botanicznego, lecz wśród żywic roślinnych w ogóle; bo chociaż wiele żywic roślinnych zawiera wolne kwasy tłuszczowe, nie stanowią one nigdy największej części składowej. Dzięki pracy Whitby'ego potwierdziły się przypuszczenia szeregu wyżej wymienionych badaczy i została naukowo uzasadniona potrzeba dodawania kw. tłuszczowych do mieszanek gumowych w tych wypadkach, gdy się pracuje z surowcami, mającymi niższą od normalnej zawartość żywic, lub takimi, co mają niską liczbę kwasową. Np. kauczuk z drzew *Castilloa elastica*, mający pewne znaczenie handlowe (w południowej Ameryce są nawet plantacje tego drzewa) i noszący nazwę *Caucho Ball*, zawiera okło 19 % żywic. Lecz jego liczba kwasowa wynosi zaledwie 108⁶⁾). Jeżeli wulkanizować mieszanekę z tego kauczuku bez domieszki kw. stearynowego, to dla osiągnięcia najlepszych wyników potrzebny jest czas 60 min., a z dodatkiem 1 % kw. stearynowego wystarczy 30 min., przyczem otrzymuje się lepsze własności mechaniczne wulkanizatu.

Określenie składu ekstraktu acetonowego wymagało ogromnego nakładu pracy i dużej cierpliwości. Chodziło przecież o to, aby otrzymać takie ilości acetonowego wyciągu, żeby mieć dostatecznie materiały dla wydzielenia i zdefiniowania poszczególnych związków chemicznych. W trakcie tej pracy Whitby przekonał się, że wydzielony przez niego w swoim czasie t. zw. kwas heveowy jest zwykłym kwasem stearynowym.

W roku zeszłym praca Whitby'ego została powtórzona przez Bruson'a, Sebrell'a i Vogt'a⁷⁾). Nie chodziło w danym wypadku o sprawdzenie wyników otrzy-

¹⁾ Kauczuk plantacyjny i metody badania kauczuku.

²⁾ Odczyt na 67 zjeździe Ameryk. Tow. Chemicznego.

³⁾ Trans. Inst. Rubber Ind. 1, 12 (1925).

⁴⁾ J. Chem. Soc., 30, 1448 (1926).

⁵⁾ W swoich późniejszych artykułach Whitby zamiast styrolu używa nazwy phytostyrolu, uważając, że otrzymał nie indywidualne chemiczne, ale mieszanekę ciał pokrewnych, zgodnie ze zdaniem Andersona o phytostyrolach (J. Am. Chem. Soc. 46, 1450 (1924).

⁶⁾ Whitby, J. Ind. Eng. Chem. 18, 1168. (1926).

⁷⁾ J. Ind. Eng. Chem. 19, 1187 (1927).

many przez Whitby'ego, lecz o zbadanie, jakie substancje w wyciągu acetonowym przeciwdziałają utlenianiu się kauczuku. Powszechnie wiadomo, że kauczuk wyekstrahowany, jak również wyroby gumowe z takiego kauczuku, znacznie szybciej ulegają utlenieniu, niż kauczuk normalny i jego przetwory. Ale od czasu pracy Stewensa ta kwestja nie była przedmiotem systematycznego badania. Brusson, Sebrell i Vogt otrzymali wyciąg acetonowy z 98 kg kauczuku i według Whitby'ego rozdzielili go na następujące frakcje.

Frakcja A). Pierwotny ekstrakt zagęszczono do objętości 8 l i pozostawiono przez kilka tygodni w t^0 pokojowej; wydzielił się krystaliczny osad. Z tego osadu otrzymano pewne ilości kwebrachitolu, estru phytostyrolu i glukozyd phytostyrolu.

Frakcja B). Ekstrakt acetonowy, po wydzieleniu pierwszego osadu, zagęszczono do objętości 4 l i pozostawiono w ciągu 2 tygodni w t^0 0°C . Znow wypadł osad; otrzymano z niego phytostyrol i kwas stearynowy. Po wydzieleniu tej drugiej frakcji pozostała frakcja C), półpłynna mieszanina kwasów oleinowego wraz z domieszkami styrolu, kwasu stearynowego i innymi ciałami.

Brusson, Sebrell i Vogt dodawali do mieszanki gumowej z kauczuku ekstrahowanego pewną ilość poszczególnych frakcyj, mieszankę wulkanizowali i następnie poddawali próbie przyspieszonego starzenia się według Bierer'a i Davis'a⁴⁾ (ogrzewanie w bombie z tlenem pod ciśnieniem w t^0 60°C). Mieszanka kontrolna z kauczuku wyekstrahowanego po 16 g ogrzewania kompletnie się stopiła. Mniej więcej tak samo zachowywały się mieszanki z dodaniem frakcji A i B, lub poszczególnych składników tych frakcyj. Dopiero dodanie pewnej ilości frakcji C okazało wybitny wpływ przeciwutleniający. 16 godz. ogrzewania w bombie nie wywarły żadnego wpływu na własności gumy.

Whitby z frakcji C wydzielił tylko kwasy oleinowy i linoleinowy, pozostawiając resztę nie zbadaną z powodu braku materiału. (Pracował on z wyciągiem acetonowym z 21 kg kauczuku zaledwie). Ponieważ Sebrell'owi i Vogt'owi chodziło o znalezienie tych substancji, które działają przeciwutleniająco, musieli oni specjalnie zająć się frakcją C. I rzeczywiście udało im się wydzielić z pozostałości po zmydleniu kwasów tłuszczowych, które również nie chronią przed utlenieniem, z pośród substancji niezmydlających się dwa ciała o charakterze styrolów. Jedno z nich o wzorze chem. $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O}_3$ stanowi 0,08 % wagi kauczuku i drugie o wzorze $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$ wynosi 0,16 %. Te ciała są nader silnie działającymi środkami przeciwutleniającymi. Mieszanka kontrolna, po dodaniu 0,1 % jednego z powyższych związków, nie uległa żadnej zmianie po upływie 144 godz. ogrzewania w bombie. Oprócz tych 2-ch związków autorowie znaleźli w wyciągu wodnym frakcji C pewne substancje, nie zdefiniowane bliżej z powodu braku materiału, o charakterze fenoli i ketonów, które również działają przeciwutleniająco. Pozatem z tejże frakcji C wydzielono i zdefiniowano 3 nowe składniki, nie mające przeciwutleniających własności: a) n-oktadecylowy alkohol, b) płynny keton o wzorze $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}$ i c) węglowodór $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$.

Z wszystkich powyższych prac wynika że kauczuk zawdzięcza swoje własności nie tyle samemu sobie i swojej budowie chemicznej, co całości kształtowi stosunków, jakie w nim panują. Węglowodór kauczuku $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ dzięki swej nienasyconości jest nadzwyczaj wrażliwy na działanie tlenu. Bronią go od utlenienia częściowo jego dwufazowa budowa⁵⁾, ostatecznie zaś warstwa ochronna substancji białkowych na powierzchni każdej kulki lateksu⁶⁾. Dlatego rozwiązanie zagadnienia kauczuku synte-

⁴⁾ J. Ind. Eng. Chem. 16, 711. (1924).

⁵⁾ Przemysł Chem. 11, 593 (1927).

tycznego polega nie tylko na syntezie polimeru $(C_6H_8)_n$, ale na nadaniu mu odpowiedniej budowy kolloidalnej i znalezieniu takich domieszek, które zapewniłyby mu trwałość i zdolność wulkanizowania się.

P A T E N T Y P O L S K I E

z dziedziny technologii chemicznej 1927 r.

OD REDAKCJI. Poczynając od zeszytu bieżącego stale będziemy dawali wykaz patentów polskich udzielonych w r. 1927 i dalszych, ze wszystkich działów technologii chemicznej.

Klasy patentowe z pokrewnych działów przemysłu będziemy drukowali w bezpośredniej kolejności. Przy każdym patencie podamy rok udzielania patentu i podklasę.

Z drukiem wykazu polskich patentów za lata 1924—1926 narazie wstrzymujemy się z powodu braku miejsca.

Produkty nieorganiczne.

Kl. 12.

<p>Siarka. Sposób otrzymywania—i z siarczanów wapniowców. Salzwerk Heilbronn A. G. Th. Lichtenberger i K. Flor. 1927 r. P. P. 7308.</p>	i 17
<p>Kwas siarkowy. Sposób wyrobu. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 6938.</p>	i 24
<p>Siarczany. Sposób otrzymywania—ów sodowych. Gewerkschaft Burbach. 1927 r. P. P. 6807.</p>	l 5
<p>Podsiarczyny. Sposób wytwarzania—ów alkalicznych, I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 6719.</p>	i 22
<p>Podsiarczyn. Sposób wytwarzania—u alkalicznego. I. G. Farbenindustrie A. G. 1926 r. P. P. 6469.</p>	i 22
<p>Sól. Sposób i urządzenie do wytwarzania czystej—i stołowej, kuchennej i technicznej z dowolnie zanieczyszczonych soli, szczególnie soli morskiej lub in. produktów, zawierających chlorek sodowy. N. V. Matechu Maatschappij tot Exploitatie van Chemische Uitvindingen. 1927 r. P. P. 7009.</p>	l 2
<p>Sole. Sposób otrzymywania—i alkaliów lub metali ziem alkalicznych z surowych materiałów złożonych, zawierających sole. A. Lambert. 1927 r. P. P. 6984.</p>	l 4
<p>Sole amonowe. Sposób otrzymywania—ych z zawierających siarkowodór i amonjak mieszanina gazowych. F. Siemens A. G. 1926 r. P. P. 6495.</p>	k 7

SPROSTOWANIA.

W artykule p. t. „Badania nad temperaturą pobudzenia kilku aromatycznych nitro związków wybuchowych“ wzór na str. 202 wiersz 27 od góry, winien mieć postać:

$$R_t = R_o (1 + at + \beta t^2 + \gamma t^3 \dots).$$

Artykuł sprawozdawczy p. t. „Postępy w chemji związków leczniczych arsenu od roku 1925.“ na str. 220 jest pióra p. Wojciecha Stępkowskiego.

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy“, Warszawa.

Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.