

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADA WCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIĘKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XIV

5 STYCZNIA 1930

ZESZYT 1

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

O metodach badania i składzie chemicznym frakcji benzynowej rop polskich

Des methodes de recherches et de la composition chimique de la fraction de l'essence des pétroles polonais

Dr. inż. Józef WINKLER

Laboratorium chemiczne rafinerji „Galicja“ w Drohobyczu.

(Nadeszło 9. sierpnia 1929).

Znajomość chemicznego składu produktów naftowych, w pierwszym rzędzie benzyn, jest obecnie nietylko kwestją czysto naukową, lecz coraz bardziej nabiera znaczenia praktycznego. Powodem tego jest potężny rozwój automobilizmu i lotnictwa, stawiających coraz bardziej sprecyzowane wymagania co do własności fizycznych i chemicznych materiałów napędnych więc benzyn. Okazało się mianowicie, że zależnie od składu chemicznego, dana benzyna różnie zachowuje się w motorze spalinowym co do stopnia dopuszczalnej kompresji, a co za tem idzie, optymalnej wydajności mechanicznej. Również niepożądane zjawisko stukania w motorze stoi w ścisłym związku ze składem chemicznym benzyny, nie więc dziwnego, że w ostatnich latach zajęto się kwestją składu chemicznego benzyn i metodyką badań poszczególnych grup węglowodorów. Przekonano się, że zasadnicze własności materiału napędowego (więc n. p. maksymalna kompresja, samozapalność, stukanie, i t. d.) zależą nie tyle od poszczególnego węglowodoru, jak raczej od wzajemnego stosunku szeregów homologicznych węglowodorów w danej benzynie.

Wpłynęło to oczywiście na uproszczenie metodyki badań, gdyż nie chodzi już o żmudne izolowanie odnośnego indywidjum chemicznego, lecz o ilościowe oznaczenie czterech zasadniczych grup węglowodorów, więc węglowodorów nienasyconych typu etylenu, aromatycznych typu benzolu, naftenowych, typu cykloheksanu i alifatycznych nasyconych, typu metanu.

Z tego punktu widzenia współczesna naftologia opracowała cały szereg metod badania, jakoteż zarazem wypełniła istniejącą od zarania naftologii lukę, i zbadła skład chemiczny frakcji benzynowych, najważniejszych rop europejskich i amerykańskich¹⁾.

Celem niniejszej pracy jest krytyczne ujęcie znanych metod chemicznego badania i na podstawie własnych doświadczeń przy pomocy najlepszej metody analitycznej, zbadanie frakcji benzynowej najważniejszych rop polskich. Określono również skład chemiczny gazoliny borysławskiej i polskiej benzyny rozkładowej (krakowej) tak, że w ten sposób wszystkie istniejące na rynku benzyny automobilowe i lotnicze z polskiej naftowej produkcji, doczekały się tak niezbędnego scharakteryzowania. Uwzględniając zarazem wyluszczone na początku punkt widzenia, badano rzeczony benzyny w całości, nie zaś jak n. p. badacze rumuńscy lub rosyjscy²⁾ poszczególne frakcje z osobna³⁾.

Do niedawna daną frakcję benzynową mającą służyć do pewnego celu określało się ciężarem właściwym i granicami wrzenia. Charak-

¹⁾ Ropy rumuńskie zbadali Danaïla i Venera Stoenescu, Petroleum 24, 1303, (1928).

Ropy amerykańskie zbadali N. A. C. Lane i E. C. Smith (Bureau of Mines Bul. 291).

Ropy rosyjskie zbadali S. Sachanow i R. Wirabianz, Petroleum 25, 867, (1929).

²⁾ loc. cit.

³⁾ n. p. od 65-95°, 95-115°, 115-145° etc. patrz Danaïla i Stoenescu.

terystyka i klasyfikacja różnych gatunków benzyn tylko temi wielkościami jest jednak o tyle niewystarczająca, ponieważ sam ciężar gatunkowy danej benzyny zależy nie tylko od jej granic wrzenia, ale i od składu chemicznego. Same granice wrzenia nie mogą odzwierciedlić nawet tak ważnej własności benzyny, jaką jest jej lotność. Wprowadzenie t. zw. liczby wrzenia¹⁾ (będącej syntezą dystylacji Englera), lub innych skrótów krzywej dystylacyjnej^{2,3)}, również jest niedostatecznym, gdyż benzyny o tej samej liczbie wrzenia, mogą również mieć inny skład chemiczny, a co za tem idzie zupełnie różnie zachowywać się n. p. w motorze. W ten sposób wszelkie próby oparcia charakterystyki i klasyfikacji benzyn tylko na podanych własnościach, bez uwzględnienia jej składu chemicznego, są wobec dzisiejszego stanu wiedzy i wymogów przemysłu przestarzałe, nie istotne i z góry skazane na niepowodzenie⁴⁾.

Potwierdzają to pochodzące z ostatnich lat przepisy niemieckie, angielskie⁵⁾ i amerykańskie⁶⁾ odnośnie do własności i metod badań, w których uwzględnia się zwłaszcza punkt anilinowy (o czym później) i zawartość węglowodorów aromatycznych, nienasyconych i nftenowych.

Poniżej podaję krótki opis metod chemicznej analizy benzyn, które zostały w ostatnich kilku latach wypróbowane w naszym laboratorium.

Metody badania chemicznego składu benzyn można podzielić na fizykalne i ściśle chemiczne.

Metody fizykalne polegają na samej tylko rozpuszczalności pewnych barwników w odnośnej grupie węglowodorów, lub na odwrót na rozpuszczalności pewnej grupy węglowodorów w niektórych rozpuszczalnikach. Należy więc tutaj analiza przy pomocy barwni-

ków, opracowana przede wszystkim do wykrywania węglowodorów aromatycznych w benzynach^{1,2)} i cały szereg innych metod z których najważniejszymi są następujące:

1) Metoda E d e l e a n u³⁾ polegająca na selektywnej rozpuszczalności węglowodorów nienasyconych i aromatycznych, w płynnym bezwodniku siarkawym,

2) Metoda H o l d e g o z aniliną⁴⁾ oparta na tej samej zasadzie.

3) Metoda V a l e n t y⁵⁾ polegająca również na selektywnej rozpuszczalności węglowodorów aromatycznych w siarczanie dwumetylowym.

Wszystkie powyższe metody nawet i ostatnia, jak wykazał W e l l e r⁶⁾, są niedokładne, co zresztą jest zrozumiałem, gdyż razem z aromatycznymi, rozpuszczają się i inne węglowodory, aż do ustalenia się pewnej równowagi.

Metody podane, mimo pewnej prostoty pracy, muszą ustąpić metodom chemicznym które są bardziej dokładne. Metody chemiczne można podzielić na dwie grupy, mianowicie: 1) częściowe, 2) całkowite. Metody częściowe pozwalają nam oznaczyć ilościowo tylko jedną grupę węglowodorów (n. p. nienasyconych), podczas gdy całkowite dają obraz zupełnego składu ilościowego wspomnianych już czterech zasadniczych grup węglowodorowych zawartych w danej frakcji benzynowej.

Do pierwszej grupy należy w pierwszym rzędzie metoda T a u s s a⁷⁾, pozwalająca oznaczyć zawartość węglowodorów nienasyconych. Oddzielenie nienasyconych od reszty węglowodorów odbywa się tutaj zapomocą wodnoalkoholowego roztworu octanu rtęciowego, przyczem olefiny i cykliczne nienasycone węglowodory ulegają utlenieniu lub dają nielotne sprzężone związki z rtęcią przy ośmiogodzinnem gotowaniu. Przez dystylację z parą wodną oddziela się następnie niezmiennione węglowodory, których ilość oblicza się z dystylatu, po uprzednim myciu siarczynem sodowym i lugiem⁸⁾. Oczywiście, różnica objętości pierwotnej ben-

¹⁾ Wa. Ostwald, Kennziffer-Rechnung, Z. angew. Chem. **39**, 98. (1926).

²⁾ E. Riesefeld, „Ueber die Siedezahl“ Auto-Technik **15**, 7-8.

³⁾ W Ameryce „Average boiling point“ patrz II. i H. Hill i E. W. Dean (Bureau of Mines Bul. 191 (1920).

⁴⁾ Nowosielski, Przemysł chem. **13**, 16 i 66, (1929).

⁵⁾ N. p. patrz: British Standard Specifications for Motor and Aviation Spirit. 1923, London Nr. 121.

⁶⁾ Standard Method of Testing Petroleum and its Products. 1929, London str. 19.

¹⁾ Formanek, Chem. Zentr. II, 513, (1928).

²⁾ S. Kettle. Chemist - Analyst **17**, 3, 14.

³⁾ Petroleum **9**, 964, (1913).

⁴⁾ Petroleum **18**, 853, (1922).

⁵⁾ Graefe, Chem. Umschau Fette, Oele, Wachse u. Harze **14**, 112, (1907).

⁶⁾ Auto-Technik **17**, z. 3 str. 7-10.

⁷⁾ Z. angew. Chem. **32**, 317 (1919).

⁸⁾ Celem usunięcia aldehydów i kwasów powstałych z węglowodorów nienasyconych.

zyny i tej ostatniej daje nam procentową zawartość węglowodorów nienasyconych. Jak wykazały liczne oznaczenia wykonane przy pomocy tej metody w naszym laboratorium, daje ona dosyć dobre wyniki, jest jednakże bardzo skomplikowana, trwa długo, wymaga specjalnej aparatury i daje zgodne wyniki tylko w rękach doświadczonego i naukowo wyszkolonego chemika. Nadaje się ona również wyłącznie do badania benzyn krakowych, nie zaś naturalnych. Zarazem jak słusznie *Riesenfeld i Bandte*¹⁾ znajdują²⁾, przy znacznej zawartości olefin, przepisana ilość drogiego octanu rtęciowego jest niewystarczająca do usunięcia wszystkich węglowodorów nienasyconych tak, że należy użyć kilkakrotnej ilości. Także dla nisko wrzących frakcyj benzynowych (n.p. od 30—60°) ze względu na wielkie straty przy dystylacji metoda ta nie jest dobrą. Jeszcze jedno ciekawe zjawisko zostało u nas wielokrotnie przy tej metodzie zauważone, mianowicie punkt anilinowy benzyny po usunięciu węglowodorów nienasyconych był z reguły *niższy* niż benzyny wyjściowej. N. p. dla pewnej badanej benzyny krakowej, w której oznaczono tą metodą 30.5% węglowodorów nienasyconych, wynosił punkt anilinowy dla benzyny wyjściowej 43.3°, zaś dla benzyny wolnej od nienasyconych 41.2°.

Wiadomą jest jednak rzeczą, że węglowodory nienasycone, po aromatycznych, najbardziej obniżają punkt anilinowy³⁾, tak że należało się spodziewać znacznego wzrostu, co rzeczywiście ma miejsce n. p. przy metodzie *Riesenfelda i Bandte*'go⁴⁾. I tak dla tej samej benzyny po usunięciu węglowodorów nienasyconych, tą drugą metodą⁵⁾, wynosił punkt anilinowy benzyny wolnej od nienasyconych 60.5°.

Nie mogą tutaj wchodzić w rachubę pośrednie produkty utlenienia węglowodorów nienasyconych, zawarte w dystylacie, które także obniżają punkt anilinowy (jak aldehydy lub kwasy), gdyż te oczywiście usunęliśmy przez traktowanie siarczynem i ługiem. Możliwe, że należy to kłaść na karb powstałych wyższych alkoholi lub estrów rozpuszczalnych w benzynie,

które rzeczywiście są w stanie obniżyć punkt anilinowy.

Z powyższego wynika prawdopodobieństwo, że po usunięciu węglowodorów nienasyconych metodą *Tausa*, pozostała reszta węglowodorów nie odpowiada już pierwotnie zawartym i jest zanieczyszczona innymi związkami, powstałymi ze zmienionych węglowodorów nienasyconych. W ten sposób, znajduje się nieco mniej węglowodorów nienasyconych, gdyż powstałe zeń n. p. alkohole, lub estry mierzy się jako nasycone, zaś przy oznaczaniu w dalszym ciągu w tej reszcie węglowodorów aromatycznych znajduje się oczywiście wyniki za wysokie.

Cennem byłoby bliższe wyjaśnienie tej obserwacji.

Drugą metodą częściową, a mianowicie służącą tylko do oznaczenia węglowodorów aromatycznych jest metoda *Hessa*¹⁾. Wobec tego, że jest ona ogólnie znana, wspomnę tylko, że daje znakomite wyniki, ale jedynie przy naturalnych, wolnych od węglowodorów nienasyconych, benzynach. Do analizy benzyn krakowych wobec tego nie nadaje się. Również i ta metoda wymaga znacznej wprawy i umiejętności obchodzenia się z mieszaniną nitrującą (eksplozje przy złem chłodzeniu, i znacznej zawartości węglowodorów aromatycznych), specjalnego, łatwo łamliwego aparatu tak, że znowu do bieżącej analizy się nie nadaje.

W dalszym ciągu do częściowych metod, obecnie już zarzuconych, mających raczej znaczenie jakościowe, należy metoda formolitowa *Nastjukowa*²⁾ usuwająca węglowodory nienasycone i aromatyczne formaldehydem i stężonym kwasem siarkowym. Metoda ta już chociażby dlatego nie może być ilościowa, że utworzone z węglowodorów nienasyconych i aromatycznych nierozpuszczalne formolity, odznaczają się kolosalną zdolnością adsorpcyjną dla niezmienionych nasyconych węglowodorów, tak, że pomimo najnowszej modyfikacji tej metody³⁾, trudno mieć do niej zaufanie.

Wreszcie *Danaila i Melinescu*⁴⁾ proponują oznaczać węglowodory nienasycone ozonem, zaś nafteny typu heksahydrobenzolu

¹⁾ Erdöl Teer 3. 9. (1927).

²⁾ Identycznej obserwacji dokonano i u nas.

³⁾ Wykaże się to również w części doświadczalnej.

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ Metodą *Riesenfelda* z proponowaną modyfikacją (o czem poniżej) znaleziono 31.5% węglowodorów nienasyconych.

¹⁾ Z. angew. Chem. 33, 147-176, (1920).

²⁾ Petroleum 4, 1336, (1908).

³⁾ Petroleum 22, 1349-50, (1926).

⁴⁾ Bul. Chim. Appl. (Soc. Roum. Sc. Bucarest) 26, z. 4, 5, 6, 1924.

przez dehydrogenizację nad niklem na benzol, który oznacza się jak zwyczajnie, n. p. metodą Hessa. Metody powyższe są zbyt skomplikowane, aby mogły wejść w praktykę, zresztą i tak metoda ta oznaczenia naftenów ma zasadniczą wadę, ponieważ nie uwzględnia zupełnie naftenów typu pentametyleny, które przede wszystkim znajdują się w ropie¹⁾.

Obecnie przejdę do metod całkowitej analizy chemicznej benzyn, które ze względu na ich powszechne stosowanie i uzyskane u nas doświadczenie, postaram się bliżej, streścić i omówić.

Należy tutaj najstarsza metoda Egloff'a i Morrella²⁾. Sposób badania jest następujący: 500 cm³ badanej benzyny dystyluje się z nasadką Hempela z perlami do 210° (temperatura konwencjonalna). Frakcję do 210° poddaje się analizie. Celem oznaczenia węglowodorów nienasyconych wytrząsa się ją dwiema częściami 80%-ego kwasu siarkowego przez 15 minut. Po odstaniu się obu warstw mierzy się benzynę. Strata objętości w procentach daje (a) t. j. węglowodory nienasycone, rozpuszczalne w kwasie. Zmierzoną benzynę myje się wodą, 10%-wym lugiem i wodą i dystyluje, jak podano do poprzednio ustalonej temperatury 210°. Pozostałość w kolbce, będącą produktem polimeryzacyjnego działania kwasu siarkowego na olefiny, mierzy się, co daje w procentach (b). Suma (a + b) podaje nam całkowitą zawartość węglowodorów nienasyconych. Dystylat bada się na węglowodory aromatyczne w ten sposób, że w kolbce podobnej do stosowanej przez Hessa nitruje się 20 cm³ tej benzyny, 50 cm³ mieszaniny nitrującej o składzie 25% HNO₃ + 58% H₂SO₄ + 17% H₂O. Czas nitrowania wynosi 15 minut do 1 godziny w temperaturze pokojowej (!) przy ewentualnym chłodzeniu wodą na wypadek rozgrzania się zawartości kolby. Po znitrowaniu tworzą się trzy warstwy 1) kwaśna, 2) związków mononitrowych, 3) górna warstwa benzynowa. Przez pomnożenie warstwy środkowej przez 4,3 otrzymuje się % aromatycznych który przelicza się oczywiście na całą benzynę do 210°. Współczynnik 4,3 jest empiryczny, wprowadzony przez autorów z powodu częściowej rozpuszczalności związków nitrowych we warstwie benzynowej. Nafteny oblicza się w resz-

cie benzyny metodą Tizarda - Marshalla¹⁾, przez oznaczenie punktu anilinowego (o czem później).

Powyższa metoda jak wynika z badań Riesenfelda i Bandtego²⁾ i naszych, zawiera cały szereg błędów niedomagań tak że ma właściwie znaczenie konwencjonalne i nawet w dalekim przybliżeniu nie podaje rzeczywistego składu badanej benzyny. Wyliczę po krótko najważniejsze zarzuty: 1) konwencjonalny punkt końcowy (210°). 2) Przy dystylacji z nasadką Hempela do 210° trudno uniknąć częściowego rozkładu benzyny. 3) 80%-wy kwas siarkowy jest stanowczo za słaby do całkowitej polimeryzacji olefin. 4) Nawet bez jakiegokolwiek traktowania, frakcja do 210°, przy redystylacji do 210° pozostawi kilka procent pozostałości, co dla każdego, znajdującego zasady rektyfikacji mieszaniny płynów, jest rzeczą zupełnie jasną. W ten sposób znajduje się za wielki czynnik (b) t. j. % węglowodorów nienasyconych. 5) Wobec zawartości pewnej ilości węglowodorów nienasyconych w dystylacie³⁾ znajduje się przy nitracji za duży procent węglowodorów aromatycznych. 6) Współczynnik 4.3 jest konwencjonalny i rzadko odpowiada rzeczywistości. 7) Samo oznaczenie węglowodorów aromatycznych przez nitrowanie podlega tej samej krytyce, co przy metodzie Hessa. 8) Wobec oczywistej rozpuszczalności związków znitrowanych w pozostałej benzynie, które trudno z niej usunąć, znajduje się przy oznaczaniu punktu anilinowego za niską krytyczną temperaturę, jak słusznie zauważają Riesenfeld i Bandte, a więc za wysoki procent naftenów. Innymi słowy, pomijając niewygodę w pracy, metodą tą znajduje się procent węglowodorów nienasyconych, aromatycznych i naftenowych, za *wysoki*, zaś parafinowych, obliczanych jak wiadomo z różnicy za *niski*. I rzeczywiście przy studjowaniu dat analitycznych badanych benzyn amerykańskich powyższe stwierdzenie rzuca się w oczy.

Najbardziej krytycznym momentem przy opisanej metodzie jest może oznaczenie aromatycznych przez nitrowanie. I dlatego pozostałe metody stosują do tego celu sulfonowanie stężonym kwasem siarkowym. Jednak mimo ważności tej operacji, badacze nie są zgodni co

¹⁾ Patrz n. p. Markownikow, Ber. 30. 975. (1897).

²⁾ Ind. Eng. Chem., 18, 354, (1926).

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 40, 20, (1921).

²⁾ loc. cit.

³⁾ loc. cit.

do koncentracji stosowanego kwasu siarkowego. Więc *M. Tiliczejew* i *A. Dumskaja*¹⁾ uważają, że około 96% kwas siarkowy dostatecznie usuwa wszystkie węglowodory aromatyczne, zaś silniejszy daje już wyniki za wysokie. *Erlskine*²⁾ uważa 98% kwas za jeszcze odpowiadający. Na tem stanowisku stoi cały szereg badaczy jak *Marshall* i *Tizard*³⁾ *Danaila*⁴⁾ i *Dobrianskij*⁵⁾ Przepisy angielskie i amerykańskie⁶⁾ wymagają kwasu o stężeniu $97 \pm 1\%$. Wreszcie *Riesefeld* i *Bandt*⁷⁾ stwierdzają, że dopiero 100%-wy kwas siarkowy usuwa w zupełności węglowodory aromatyczne, co zresztą w części doświadczałnej niniejsze badania wyraźnie udowodnią.

Ostatnio wspomniana metoda jest oparta na metodzie *Egloff* i *Morrella*, przy czem w znacznej mierze stara się usunąć podniesione poprzednio zarzuty. Ponieważ nasze doświadczenie i niniejsze badania wykazały jej stosowalność, wskazany jest bliższy jej opis zwłaszcza, że pomijając pewne drobne zastosowane i proponowane modyfikacje, została użyta do analizy benzyn polskich.

Metoda *Rieselfelda* i *Bandtego*.

Postępowanie przy tej metodzie jest dwójakie; inne przy benzynie naturalnej (zawierającej nieznaczne ilości olefin), inne zaś przy benzynie krakowej.

1) Benzyny naturalne.

a) Nienasycone węglowodory oznacza się przez półgodzinne wyklócenie benzyny z podwójną objętością 92—94%-ego kwasu siarkowego⁸⁾, chłodząc przy tem mieszaninę reagującą do 0°. Do analizy używa się rurek miarowych 56 cm długości, 13 mm przekroju, zamkniętych u dołu, u góry zaś dobrze z doszlifowanym korkiem. Rurki mają podziałkę na 1/10 cm³. Używa się do analizy 15 cm³ benzyny i 30 cm³ kwasu. Zmniejszenie objętości benzyny po 1—2 godzinnem odstaniu odpowiada procentom objętościowym węglowodorów nienasyconych. Celem oznaczenia węglowodorów aromatycznych wyklóca się jak poprzednio 15 cm³ nowej próbki z 30 cm³

ściśle 100%-ego kwasu siarkowego¹⁾. Temperaturę wyklócenia utrzymuje się przy 70°. Po 1—2 godzinnem odstaniu się odczytuje się ubytek objętości warstwy benzynowej i wyraża w procentach objętościowych. Mamy w ten sposób sumę węglowodorów nienasyconych i aromatycznych, zaś same aromatyczne znajdujemy po odjęciu znalezionej poprzednio procentu węglowodorów nienasyconych. Próbkę benzyny po usunięciu węglowodorów nienasyconych i aromatycznych myje się wodą, ługiem i suszy wyprażonym *CaCl*₂. W niej oznacza się punkt anilinowy, oblicza (jak później) procent węglowodorów naftenowych i przelicza na cały badany wzorek. Z doliczenia do 100 oblicza się nasycone alifatyczne węglowodory.

2) Benzyny krakowe.

Sposób postępowania przy benzynach krakowych jest ze względu na znaczną zawartość nienasyconych odmienny i zbliżony do metody *Egloff* i *Morrella*. Jednakże autorzy starają się już o ile możności uniknąć błędów omówionych powyżej i postępują następująco: 250 cm³ badanej benzyny dystyluje się z dystylatorki jenańskiej na 300 cm³ z szybkością dwu kropel na sekundę. Dystylacja trwa aż do momentu w którym dno kolby okazuje się suche. Wtedy odczytuje się temperaturę (t¹). Po ostygnięciu mierzy się pozostałość w kolbce (a). Świeżą porcję 250 cm³ benzyny wytrząsa się w rozdzielaczu z doszlifowanym korkiem z 500 cm³ 85%-ego *H*₂*SO*₄ przez 1/2 godziny. Należy przy tem uważać, aby zawartość rozdzielacza nie zagrzała się. Po dobrem odstaniu się przez noc, dolną warstwę kwasową odpuszcza się i mierzy dokładnie objętość pozostałej benzyny.

Ubytek objętości benzyny daje (A) zawartość węglowodorów nienasyconych rozpuszczalnych w 85% *H*₂*SO*₄. Benzynę po przemyciu ługiem i wodą redystyluje się z tej samej kolby w identyczny sposób jak poprzednio, aż do temperatury końcowej (t¹) pierwszej dystylacji. Po ostygnięciu mierzy się pozostałość złożoną z polimeryzatów (B). Ogólna ilość węglowodorów nienasyconych wynosi (A + B - a), co wyrażamy w procentach objętościowych. Należy jeszcze wspomnieć, iż powyższą dysty-

¹⁾ *Neftianoje Choziajstwo* 13, 647, (1927).

²⁾ *Oil Gas J.* 24, 144, (1926).

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ *Analiza naftowych produktów* 417, (1925).

⁶⁾ loc. cit.

⁷⁾ loc. cit.

⁸⁾ Dla lekkich benzyn wystarczy 92%-wy, zaś dla ciężkich 94% kwas.

¹⁾ 100% kwas siarkowy przyrządza się w ten sposób, że do zwyczajnego 96% kwasu dolewa się tak długo dymiącego kwasu, aż mieszanina zacznie nieco dymić.

lację wykonuje się w ten sposób, że kolba do której zbiera się dystylat, jest połączona dopasowanym korkiem z chłodnicą zwrotną, chłodzoną lodem. Dystylat mierzy się dokładnie, poczem oznacza się w nim węglowodory aromatyczne 100%-wym H_2SO_4 jak opisano. W pozostałości po traktowaniu 100%-wym H_2SO_4 znajduje się węglowodory naftenowe jak poprzednio z depresji punktu anilinowego. Szczegółowy opis postępowania znajduje się w cytowanej już pracy *Riesenfelda i Bandtego*¹⁾.

[Widać, z podanego opisu, że metoda *Riesenfelda i Bandtego* prawie w zupełności uwzględnia podniesione poprzednio zarzuty przy metodzie *Egloff'a i Morrel'a*. Według naszych dwuletnich doświadczeń, posiada ona to, czego należy wymagać od technicznej metody analitycznej, a mianowicie: 1) jest stosunkowo szybka, 2) łatwa w wykonaniu, 3) nie wymaga specjalnych aparatów, 4) drogich odczynników, 5) daje wyniki zgodne między sobą, i 6) na ogół przedstawia rzeczywisty obraz składu chemicznego benzyny.

Podane dotąd zestawienia metod analitycznego badania benzyn, byłyby nie zupełne, gdybyśmy pominęli najnowszą propozycję *Kattwinkla*²⁾, naogół aprobowaną przez *Bandtego*³⁾. Mianowicie do oznaczenia węglowodorów nienasyconych proponuje on roztwór zawierający na 100 cm^3 stężonego H_2SO_4 (d 1.84), 20 g $B(OH)_3$ więc kwas borowo-siarkowy, działający łagodniej niż sam kwas siarkowy i nie atakujący węglowodorów aromatycznych. Przez wytrząsanie 1 obj. benzyny i 3 obj. tego kwasu w ciągu 15 minut, mają, według niego, wszystkie węglowodory nienasycone rozpuścić się w warstwie kwaśnej, tak że z różnicy objętości benzyny można oznaczyć węglowodory nienasycone. Podobnie, do oznaczenia sumy węglowodorów nienasyconych i aromatycznych, proponuje on zamiast 100% H_2SO_4 , mieszaninę złożoną z 100 cm^3 stężonego H_2SO_4 (d —1.84) i 30 g P_2O_5 , w stosunku 1:3 (kwasu). Zresztą tok postępowania jak u *Riesenfelda i Bandtego*.

[Jak wynika z badań *Bandtego*⁴⁾ i naszych, kwas borowo-siarkowy nadaje się

dobrze, ale tylko dla benzyn naturalnych, gdyż przy benzynach zawierających dużo węglowodorów nienasyconych, znaczna ich ilość uchyla się oznaczeniu, pozostając jako polimeryzaty we warstwie benzynowej. Tak więc jedynie droga przez redystylację, stosowana przez *Riesenfelda i Bandtego*, prowadzi do celu. Wobec tego stosowanie kwasu borowo-siarkowego nie przedstawia większych korzyści aniżeli 92—94% H_2SO_4 .

Nieco inaczej ma się rzecz z kwasem fosforowo-siarkowym. Mianowicie, nietylko całkowicie usuwa on węglowodory aromatyczne ale rozpuszcza i nienasycone nawet przy znacznych ilościach. W benzynie pozostaje tylko mała ilość polimerów, jak to później zobaczymy. Zarazem ma on, jak wynika z naszych doświadczeń, tę wyższość nad 100% H_2SO_4 , że nawet po kilku miesiącach nie zmienia składu i nie traci mocy, podczas gdy pierwszy bardzo szybko, bo po 2—3 otwarciach flaszki rozcieńcza się do 98—99%-wego. Ponieważ, jak wykażemy, nawet 98% H_2SO_4 o wiele słabiej działa i *nie usuwa wszystkich węglowodorów* aromatycznych, dlatego praca kwasem fosforowo-siarkowym jest wygodniejsza. Metoda *Riesenfelda i Bandtego* wymaga również pracy przy 40°, u *Kattwinkla* zaś wystarczy pokojowa temperatura co jest łatwiejsze.

Na koniec wspomnę o licznych zwłaszcza w ostatnich czasach propozycjach badaczy rosyjskich¹⁾ tyjących się zastosowania pomiaru d_{15}^{15} , n_{20}^{20} , punktu anilinowego do oznaczenia aromatycznych w benzynach. Skoro bowiem oznaczymy jedną z tych stałych dla benzyny wyjściowej, następnie zaś po usunięciu aromatycznych 98% H_2SO_4 , dla niezmienionej reszty, to można według tego obliczyć % węglowodorów aromatycznych podług wzoru:

- | | | |
|--------|-----------|---|
| 1) dla | d_{15} | $x = K_d \cdot \Delta d_{15}$ |
| 2) „ | n_{20} | $x = K_n \cdot \Delta n_{20}$ |
| 3) „ | p. anilin | $x = K_p \cdot \Delta p. \text{ anil.}$ |

gdzie K_d , K_n , K_p są to eksperymentalnie oznaczone współczynniki dla zawartości węglowodorów aromatycznych, zaś n. p. Δd_{20} oznacza różnicę ciężaru benzyny wyjściowej i traktowanej 98% wym H_2SO_4 . Jak jednak wykażemy, tego rodzaju sposób pracy nie jest wskazany, gdyż 1-o, 98%-wym kwasem nie usuwa

¹⁾ Erdöl u. Teer 3, 139, (1927).

²⁾ Brennstoff-Chem. 8. 353. (1927).

³⁾ Erdöl u. Teer 4. 107, 131. (1928).

⁴⁾ loc cit,

¹⁾ *Tiliczejeva i Dumskaja*, Neftianoj chozajstwo 56, 709, (1929).

się wszystkich węglowodorów aromatycznych, 2-o, współczynniki wahają się w dosyć dużych granicach, 3-o, trwa dłużej niż bezpośrednio.

Część doświadczalna.

Przeprowadzone doświadczenia miały, jak zaznaczono, dwojaki cel:

I) sprawdzenie i wybór najlepszej metody analitycznej.

II) analizę benzyn polskich.

I. Jak wykazała obszerna dyskusja metod analitycznych, oparta na pracach obcych i naszych dawniejszych, do analizy chemicznej benzyn jeszcze najlepszą byłaby: dla benzyn naturalnych metoda *Riesenfelda* i *Bandtego*, oraz metoda tychże autorów dla benzyn krakowych, obie ewentualnie z uwzględnieniem propozycji *Kattwinkla* przy oznaczeniu aromatycznych. Zarazem byłoby interesującym 1) sprawdzić różnicę w działaniu kwasu siarkowego o mocy 98%¹⁾, 100%-ego i fosforowo-siarkowego, dla oznaczania węglowodorów aromatycznych, 2) sprecyzować i ustalić kwestję metody oznaczania naftenów przy pomocy punktu anilinowego, 3) wyjaśnić czy proponowane współczynniki K_d , K_n , K_p , mają rację bytu, 4) uzasadnić pewną modyfikację wprowadzoną do pomiaru węglowodorów nienasyconych w benzynach krakowych według *Riesenfelda* i *Bandtego*.

Przy badaniach zastosowano następujące najważniejsze oznaczenia: 1) ciężar właściwy (d_4^{15}), współczynnik załamania (n_{20}^D), 3) liczba jodowa według *Wijsa*, 4) punkt anilinowy (Pa).

1) Ciężar gatunkowy oznaczono precyzyjnym próżniowym piknometrem na 5 cm³.

Błąd pomiaru: ± 0.0001 . Symbol: d_4^{15}

2) Współczynnik załamania określono wychowanym refraktometrem *Abbe* firmy *Zeiss*. Błąd pomiaru: ± 0.0001 .

3) Liczbę jodową oznaczono ściśle według metody *Wijsa*²⁾ Błąd pomiaru: $\pm 0.5\%$.

4) Podczas gdy węglowodory nienasycone i aromatyczne, jak widzieliśmy, ze względu na ich znaczną reaktywność, można oznaczać

a nawet izolować odczynnikami chemicznymi, węglowodory naftenowe, chemicznie zbliżone do parafinowych, nie dają się na drodze chemicznej oznaczyć, gdyż mimo licznych usiłowań nie znaleziono dotychczas żadnego odpowiedniego odczynnika pozwalającego oznaczyć nafteny w mieszaninie z węglowodorami parafinowymi^{1,2)}. Dlatego znacznym krokiem naprzód była metoda *Chavanna*'a i *Simona*³⁾, *Chavanne*'a i *Beckera*⁴⁾, ulepszona przez *Tizard* i *Marshalla*⁵⁾ i *M. Aubert* i *E. Ambree*⁶⁾, polegająca na różnicy w temperaturze krytycznej rozpuszczania się w anilinie. Mianowicie węglowodory parafinowe benzyn dopiero przy wyższej temperaturze, około 70°, mieszają się w każdym stosunku z aniliną, zaś naftenowe o wiele niżej bo około 40°. Polegając na swoich badaniach nad heksanem, heptanem i oktanem z jednej, zaś cykloheksanem i metylocykloheksanem z drugiej strony, znaleźli oni, że temperatura krytyczna dla układu węglowódor parafinowy—anilina, leży około 70°. Każdy procent węglowodoru naftenowego obniża tę temperaturę o 0.3°. Tak więc skoro znajdziemy n. p. dla jakiejś benzyny punkt anilinowy = 61°, oznacza to, że zawiera ona (70—61):0,3 = 30 procent naftenów. Na podstawie powyższych prac, *Egloff* i *Morrell*, a od nich *Riesinfeld* i *Bandte* przyjęli dla benzyny motorowej (więc wrzającej w granicach mniej więcej od 40—200° punkt anilinowy węglowodorów parafinowych na 70° i współczynnik na 0.3. Późniejsze badania^{7,8)} wykazały, że punkt anilinowy dla węglowodorów parafinowych jest w wysokim stopniu zależny od wielkości cząsteczek danego węglowodoru, a mianowicie rośnie z jej wielkością. Równocześnie liczne

¹⁾ *Wischin* „Die Naftene“ lub *Naftali* „Die Naftensäuren“ 1928.

²⁾ Nitrowanie w małym stopniu prowadzi do celu. Dehydrogenizacja (*Danaila*) nadaje się dla cykloheksanu. Metoda przy pomocy bakterij (*Tauss*) ma znaczenie czysto naukowe. Wielokrotne frakcjonowanie, pomijając uciążliwość, nie jest ilościowe.

³⁾ *Compt. rend.* 168. 1111. (1919), 169, 70, 185, 285,

⁴⁾ *Chem. Zentr.* I. 1169 (1928)

⁵⁾ *J. Soc. Chem. Ind.* 40. 20. (1921).

⁶⁾ *Compt. rend.* 182. 577—79.

⁷⁾ *Ormandy, Craven, Inst. of Petr. Technol.* tom 12, str. 91. (1926).

⁸⁾ *Minchin i Nixon, ref. Erdöl. Teer.* 3. z. 64 (1929).

¹⁾ Używanego jak wspomniano przez *Danaile, Sachanowa, Erskina, Tiliczejewa, Tizarda* i innych.

²⁾ *Holde, Kohlenwasserstoffe u. Fette*, wyd. VI str. 582.

wzajem niezależne prace wykazały, że przyjęty poprzednio przez Chavanna i Simona punkt anilinowy = 70° dla heksanu, heptanu i oktanu jest za wysoki. I tutaj zachodzi ciekawy wypadek, a mianowicie, błędnie znaleziony punkt anilinowy dla lekkich węglowodorów jest jednak na ogół zgodny dla całej frakcji wchodzącej w zakres benzyny automobilowej. Najlepiej zilustruje to twierdzenie poniższa tabela wyjęta z cytowanych prac Burstina i Winklera¹⁾ i Minchina i Nixona.

Dla węglowodorów wrzących:

50— 70° P. anil.	65·0	Burstin i Winkler
70— 80°	66·5	
80— 90°	66·7	
90—100°	66·8	
101—100°	66·9	
110—120°	67·5	
120—130°	68·8	Minchini Nixon
130—140°	69·7	
140—150°	71·3	
150—160°	72·5	
160—170°	73·8	
170—180°	75·3	
180—190°	76·8	
190—200°	78·1	

Średnio dla benzyny wrzącej od 40—200° będzie punkt anilinowy = 70°.

Innemi słowy jedynie dla benzyny wrzącej w granicach 40—200°, punkt anilinowy węglowodorów parafinowych można przyjąć średnio na 70°. Podkreśla to wyraźnie już Egloff i Morrell²⁾ i Riesenfeld i Bandt³⁾. Dla benzyny wrzącej w innych granicach należy według podanej tabeli obliczyć odnośny punkt anilinowy. Więc n. p. dla benzyny wzorcowej (normalnej), jak to już dawniej Burstin i Winkler⁴⁾ przyjęli, wynosi on około 65—66°, dla benzyny ciężkiej n. p. wrzącej od 150—200° będzie on wynosił 75·3°. Jeśli tę kwestję tak obszernie omawiałem, to jedynie z tego względu, ponieważ zauważyłem, że nawet w najnowszych pracach ta tak niezbitnie wyjaśniona sprawa

nie jest uwzględniona¹⁾. I tak n. p. tej miary uczony, co Sachanów, dla frakcji benzynowej 60—95° przyjmuje punkt anilinowy na 70°, a więc prawie o 5° za wysoko, czyli znajduje tem samym za dużo naftenów. Prawda, że używa on zamiast współczynnika 0.3 wyższy, bo 0.4, czem nieco kompensuje błąd. Identycznie postępuje A. Scharschmidt²⁾. Powyższe uwagi tyczyłyby się zależności punktu anilinowego od granic wrzenia. Pozostaje jeszcze zwrócenie uwagi na wpływ wilgoci na wysokość punktu anilinowego, który na ogół bywa niedoceniany. Mianowicie wilgoć, jak to słusznie już Ormandy i Craven³⁾ zauważyli bardzo podwyższa punkt anilinowy. O jak wybitne różnice tutaj chodzi, niech świadczy poniższa tabelka opracowana przezemnie, dla pewnej benzyny.

Dla niej i anil. zawier. 0,5% wody znaleź. p. anil.	60.4°
" " " 0,25% " " " "	58.9°
" " " 0,1% " " " "	57.2°
" " absolut. suchej " " " "	55.7°

Jeśli sobie uprzytomnimy, że anilina potrafi w sobie rozpuścić prawie 3% wody, wówczas zrozumiemy, jakie kolosalne błędy w oznaczaniu można popełnić używając wilgotnej aniliny⁴⁾. Celem uzyskania zupełnie suchej aniliny przepisuje się następujący sposób pracy⁵⁾.

Anilinę „pusissimum Merck“ pozostawia się w ciepłym miejscu z 10%-ami ostro prażonego K_2CO_3 (nie $CaCl_2$!!) na przeciąg 24 godzin, wytrząsając od czasu do czasu. Następnie szybko przesącza się przez wyprażony azbest, klarowną anilinę dystyluje się i odrzuca pierwszych 20% dystylatu, zawierających jeszcze ślady wody. Właściwą frakcję odbiera się do ciemnej flaszki z doszlifowanym korkiem możliwie bez dostępu powietrza w granicach 181-182° (bez korektury na ciśnienie barometryczne i wys. sł. rtęci). W każdym razie należy do oznaczenia brać anilinę świeżo dystylowaną i nie starszą jak jeden dzień. Sam sposób oznaczania punktu anilinowego opisaliśmy w cytowanej pracy. Celem zwolnienia procesu ostygnięcia użyliśmy

¹⁾ Petroleum 25. 868 (1929)..

²⁾ Erdöl Teer 5. 301. (1929).

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Może w tem leży błąd zbyt wysokiego punktu anilinowego znalezionego przez Chavanne'a i Simona.

⁵⁾ Na konieczność dobrego suszenia aniliny zwróciliśmy jeszcze uwagę w pracy Przemysł Chem. 12. 447. (1928).

¹⁾ Burstin i Winkler, Przemysł Chem. 12. 445. (1928).

²⁾ loc. cit.

³⁾ Erdöl Teer 5. 64. (1929).

⁴⁾ loc. cit.

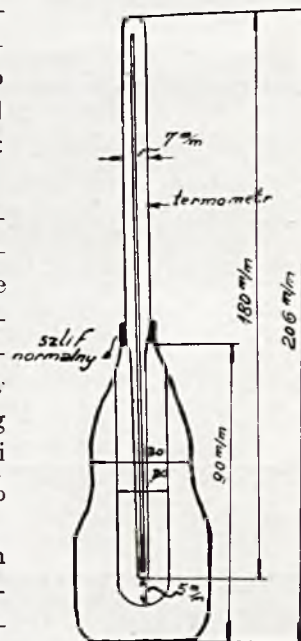
wówczas naczynka Zuko wa, zamiast podwójnej próbówki. W ten sposób dokładność pomiaru można łatwo doprowadzić do $\pm 0.05^\circ$, gdyż przy stosownem bardzo powolnem ostygnięciu moment zmętnienia (będący punktem anilinowym) daje się z całą dokładnością uchwycić. Zastosowaliśmy wówczas, idąc za Riesenfeldem i Bandtem, 10 cm^3 benzyny, 10 cm^3 aniliny i mieszaliśmy zawartość naczynka mieszadłem. Obecnie proponuje się dalsze uproszczenia, nie umniejszające dokładności oznaczenia. Mianowicie jest oczywiście, że punkt anilinowy będzie ten sam przy innych ilościach benzyny i aniliny, byle zachować stosunek objętościowy 1:1. Wobec tego bardziej jest celowem użyć 2 cm^3 benzyny i 2 cm^3 aniliny^{1,2)}.

Zachowując istotną tu zasadę wykonania pomiaru w naczynku próżniowem, skonstruowano do tego celu małe naczynko o wymiarach i kształcie podanym na rysunku 1. Doszlifowany termometr o szlifie normalnym i dowolnej, na żądanie, skali pozwala uniknąć strat benzyny przez wyparowanie i tem samem zmia-

Nie potrzeba tutaj mieszadła, gdyż lekkie wahadłowe mieszanie zupełnie wystarczy. Dokładność oznaczenia punktu anilinowego osiągnięto do $\pm 0.05^\circ$. (Jako symbol tej stałej przyjęto: P. a.)

Doświadczenie I. Niniejsze doświadczenie ilustruje zmianę benzyny, traktowanej, celem oznaczenia węglowodorów nienasyconych według Riesenfelda i Bandtego, 92,5% H_2SO_4 (tablica I).

Z uwidoczionych dat w powyższej tablicy wynika: 1) Benzyna traktowana 92,5% H_2SO_4 , stosownie do zawartości węglowodorów nienasyconych, ma d_{4}^{15} i n_{20}^D nieco niższy,



Rys. 1.

TABLICA I. (Moc kwasu : 92,5%)

Benzyna Nr.	benzyna wyjściowa			Oznaczenie % obj. olefin	benzyna po usunięciu olefin			$\frac{Kd}{1000}$	$\frac{Kn}{1000}$	$\frac{1}{Kp}$
	d_{4}^{15}	n_{20}^D	P. a.		d_{4}^{15}	n_{20}^D	P. a.			
I	0,7536	1,4213	51,4 °C	2,8 %	0,7521	1,4210	53,2°	1,87	9,3	0,70
II	0,7656	1,4258	50,4 °C	1,3 "	0,7645	1,4256	52,0°	1,62	6,5	1,23
III	0,7568	1,4223	48,0 °C	0,7 "	0,7562	1,4221	50,4°	1,17	3,5	2,33
IV	0,7609	1,4269	47,3 °C	0,3 "	0,7608	1,4268	47,9°	3,00	3,0	2,00
V	0,7425	1,4154	51,3 °C	0,7 "	0,7422	1,4152	52,1°	2,33	2,33	1,00
VI	0,7103	1,3995	53,0 °C	0,7 "	0,7100	1,3992	53,8°	2,33	2,33	1,15
VII	0,7595	1,4246	50,8 °C	0,7 "	0,7592	1,4245	52,1°	2,33	7,00	1,85
VIII	0,7563	1,4233	47,3 °C	1,7 "	0,7540	1,4232	48,9°	1,00	17,0	0,94

ny w ciągu oznaczenia stosunku benzyny i aniliny, których bierze się równe części³⁾.

¹⁾ W niektórych wypadkach ma się mniej, niż 10 cm^3 benzyny do dyspozycji.

²⁾ Poniżej dwu centymetrów objętości dla każdego ze składników schodzić nie należy, gdyż dokładność oznaczania na tem cierpi, jak wykazały odnośne próby.

³⁾ Dzieje się to zwłaszcza przy wysokim punkcie anilinowym około 70° , leżącym niekiedy powyżej punktu wrzenia najbliższej składowej badanej benzyny.

zaś P. a. wyższy. Jednakże, jak z rubryk $\frac{Kd}{1000}$, $\frac{Kn}{1000}$ i $\frac{1}{Kp}$ wynika, nie ma tutaj żadnej proporcjonalności tak, że oparcie oznaczenia węglowodorów nienasyconych na pomiarze (d_{4}^{15}) lub (n_{20}^D) względnie (P.a) jest błędne.

Doświadczenie II. Niniejsze doświadczenie miało na celu, jak wspomniano, a) wykazać, czy zachodzi różnica między działaniem 98%-wego H_2SO_4 , 100%-wego H_2SO_4 i odczynnika Kattwinkla i zarazem b) czy

przynajmniej dla aromatycznych wartości

Wyniki dla tych samych benzyn podają
tablice II, III i IV.

$\frac{K_d}{1000}$, $\frac{K_n}{1000}$ i $\frac{1}{K}$ są stałe.

TABLICA II. Moc kwasu : 98%)

Benzyna Nr.	benzyna po usunięciu olefin			Oznaczo- no % obj. aromat.	benzyna po usunięciu aromatów			$\frac{K_d}{1000}$	$\frac{K_n}{1000}$	$\frac{1}{Kp}$
	d_{15}^4	n_{20}^D	<i>P. a.</i>		d_{15}^4	n_{20}^D	<i>P. a.</i>			
I	0,7521	1,4210	53,2 ^o	5,4%	0,7439	1,4149	61,1 ^o	0,65	0,88	1,46
II	0,7645	1,4256	52,0 ^o	6,5,	0,7572	1,4204	59,6 ^o	0,88	1,25	1,17
III	0,7562	1,4221	50,4 ^o	8,3,	0,7448	1,4155	58,6 ^o	0,73	1,26	1,00
IV	0,7608	1,4268	47,9 ^o	10,4,	0,7471	1,4176	60,5 ^o	0,76	1,13	1,22
V	0,7422	1,4152	52,1 ^o	6,5,	0,7347	1,4106	59,4 ^o	0,86	1,41	1,14
VI	0,7100	1,3992	53,8 ^o	4,6,	0,7030	1,3958	60,3 ^o	0,66	1,38	1,43
VII	0,7592	1,4245	52,1 ^o	10,3,	0,7454	1,4162	63,8 ^o	0,74	1,24	1,13
VIII	0,7546	1,4232	48,9 ^o	7,3,	0,7447	1,4160	58,3 ^o	0,74	1,01	1,29

TABLICA III. (Moc kwasu : 100%) przy 40°

Benzyna Nr.	benzyna po usunięciu olefin			Oznaczo- no % obj. aromat.	benzyna po usunięciu aromatów			$\frac{K_d}{1000}$	$\frac{K_n}{1000}$	$\frac{1}{Kp}$
	d_{15}^4	n_{20}^D	<i>P. a.</i>		d_{15}^4	n_{20}^D	<i>P. a.</i>			
I	0,7521	1,4210	53,2 ^o	7,2%	0,7407	1,4129	63,3 ^o	0,63	0,88	1,40
II	0,7645	1,4256	52,0 ^o	8,5,	0,7550	1,4192	60,8 ^o	0,89	1,32	1,04
III	0,7562	1,4221	50,4 ^o	10,4,	0,7435	1,4142	61,6 ^o	0,82	1,31	1,11
IV	0,7608	1,4268	47,9 ^o	16,2,	0,7426	1,4142	64,8 ^o	0,89	1,29	1,04
V	0,7422	1,4152	52,1 ^o	9,4,	0,7303	1,4083	62,1 ^o	0,79	1,36	1,06
VI	0,7100	1,3992	53,8 ^o	7,8,	0,6996	1,3932	62,5 ^o	0,75	1,30	1,11
VII	0,7592	1,4295	52,1 ^o	13,4,	0,7428	1,4139	65,8 ^o	0,81	1,26	1,02
VIII	0,9546	1,4232	48,9 ^o	13,0,	0,7378	1,4117	63,5 ^o	0,77	1,13	1,12

TABLICA IV. (Kwas fosforowo-siarkowy Kattwinkla) przy zwyczajnej temperaturze

Benzyna Nr.	benzyna po usunięciu olefin			Oznaczo- no % obj. aromat.	benzyna po usunięciu aromatów			$\frac{K_d}{1000}$	$\frac{K_d}{1000}$	$\frac{1}{Kp}$
	d_{15}^4	n_{20}^D	<i>P. a.</i>		d_{15}^4	n_{20}^D	<i>P. a.</i>			
I	0,7521	1,4210	53,2 ^o	7,5%	0,7407	1,4128	63,4 ^o	0,65	0,91	1,34
II	0,7645	1,4256	52,0 ^o	9,4,	0,7549	1,4186	61,0 ^o	0,97	1,34	1,04
III	0,7562	1,4221	50,4 ^o	11,0,	0,7438	1,4140	61,6 ^o	0,88	1,36	1,02
IV	0,7608	1,4268	47,9 ^o	17,0,	0,7409	1,4133	64,8 ^o	0,85	1,26	1,04
V	0,7422	1,4152	52,1 ^o	9,3,	0,7306	1,4090	62,1 ^o	0,80	1,50	1,06
VI	0,7100	1,3992	53,8 ^o	8,3,	0,6985	1,3928	62,6 ^o	0,72	1,30	1,06
VII	0,7592	1,4245	52,1 ^o	13,5,	0,7411	1,4141	66,0 ^o	0,74	1,30	1,03
VIII	0,7546	1,4232	48,9 ^o	14,0,	0,7376	1,4120	63,5 ^o	0,82	1,25	1,12

¹⁾ Benzyny od I - VIII są polskie naturalne, które później zostaną nazwane.

$$\frac{K_n}{1000} = \frac{2 \cdot 8}{(1,4213 - 1,4210)1000} \text{ zaś } \frac{1}{Kp} = \frac{53,2 - 51,4}{2,8}$$

Porównanie wyników z tabeli II, III i IV prowadzi do następujących wniosków. Kwas siarkowy 98% jest bezwzględnie za słaby do oznaczania zawartości węglowodorów aromatycznych w benzynie. Pracując takim kwasem, otrzymuje się najwyżej $\frac{2}{3}$ całkowitej zawartości aromatycznych, zaś $\frac{1}{3}$ pozostaje niezmieniona i dopiero 100%-wy kwas ją zabiera. Że są to wyłącznie jeszcze węglowodory aromatyczne a nie np. parafinowe, atakowane już przez silny kwas, wskazuje dalszy znaczny spadek d_4^{15} i n_{20}^D , a wzrost punktu anilino-wego traktowanej 100% H_2SO_4 benzyny w porównaniu z benzyną po 98% H_2SO_4 . Wynika więc z tego, że wszyscy ci badacze (wymienieni na początku), którzy pracowali tylko około 98% H_2SO_4 , znaleźli w badanych przez siebie produktach za niskie zawartości węglowodorów aromatycznych. Tak samo przepisy amerykańskie i angielskie stosujące tylko $97 \pm 1\%$ H_2SO_4 popelniają błąd in minus dla aromatycznych.

Równocześnie można zauważyć z tabeli III i IV, że kwas fosforowo-siarkowy daje wyniki jeszcze tylko o odrobinę wyższe od 100%-wego H_2SO_4 . Można jednak znalezione wyniki uważać za zgodne. Potwierdzają się więc daty doświadczalne Bandtego¹⁾. Wobec tego kwas fosforowo-siarkowy jako wygodniejszy w pracy (jak poprzednio uzasadniono) zasługuje na polecenie i rzeczywiście na podstawie uzyskanych nim wyników obliczono później zawartość węglowodorów aromatycznych w polskich benzynach.

Należy w pewnej mierze przyznać, że współczynniki $\frac{Kd}{1000}$, $\frac{Kn}{1000}$ i $\frac{1}{Kp}$ wahają się w dosyć wąskich granicach a mianowicie średnio dla wszystkich trzech tablic: $\frac{Kd}{1000} = 0.81$, $\frac{Kn}{1000} = 1.28$, $\frac{1}{Kp} = 1.10^2$). Na ogół więc w przybliżeniu zgadzają się ze współczynnikami Tiliczejewa i Dumskaj³⁾, którzy znajdują je na innej drodze, mianowicie dla sporządzonych sztucznie mieszanin benzolu, toluolu i ksylołu i alifatycznych węglowodorów:

$$\frac{Kd}{1000} = 0.93 - 1.28, \quad \frac{Kn}{1000} = 1.0 - 1.92, \quad \frac{1}{Kp} = 1.16 - 1.29.$$

¹⁾ loc. cit.

²⁾ benzyna I, zachowuje się anormalnie i dlatego nie została wciągnięta do średniego obliczenia.

³⁾ Neftianoje chozajstwo 5. 709. (1929)

Jednakże zgodność nie jest tak wielka, aby mogły one być podstawą dla analizy chemicznej. Zresztą tego rodzaju postępowanie wymagające 1) oznaczenia; n.p. n_{20}^D pierwotnej benzyny, dalej sulfonowania 98%-wym H_2SO_4 , mycia wodą i ługiem i znowu oznaczenia n_{20}^D jest dłuższe, w porównaniu z metodą Riesenfelda lub Kattwinkla, przy których odczytuje się wprost, z ubytku benzyny procenty objętościowe aromatycznych. Ewentualnie oznaczenie któregoś z tych współczynników może służyć do orjentacyjnej kontroli wyniku bezpośredniego.

Wreszcie postanowiono¹⁾ wyjaśnić jeszcze następującą kwestję: Jak wspomniano, przy analizie benzyny krakowej metodą Riesenfelda i Bandtego, po działaniu 85% H_2SO_4 redystryluje się benzynę do temperatury (t_1) i oznacza w ten sposób czynnik (b) t.j. polimery powstałe z olefin, rozpuszczalne w benzynie. Tymczasem, jak wiadomo n. p. z pracy J. F. Norrisa i J. M. Jouberta²⁾, polimery przy ogrzaniu częściowo depolimeryzują się znowu. Wobec tego w dystylacji będziemy mieli znów olefiny, które później mylnie oznaczmy jako aromatyczne. Bardzo łatwo można się było o tem przekonać oznaczając liczbę jodową: raz benzyny krakowej wyjściowej, to znów tego dystylatu wolnego już rzekomo od węglowodorów nienasyconych. I rzeczywiście znaleziono dla benzyny krakowej „Cross,, (Nr. IX)³⁾:

$$a = 2.6 \text{ cm}^3, \quad A = 22 \text{ cm}^3, \quad B = 52 \text{ cm}^3.$$

więc % objętościowy węglowodorów nienasyconych = $(52 + 22 - 2.6) : 2.5 = 28.6\%$. L. jod. pierwotnej benzyny = 84.2% . L. jod. dystylatu wolnego od powyższego procentu nienasyconych = 21.3% .

Widzimy więc, że w dystylacie znajdują się jeszcze węglowodory nienasycone⁴⁾. Poza tem dystylat ten miał następujące własności w porównaniu z benzyną wyjściową:

¹⁾ Na podstawie spostrzeżenia i propozycji Prof. Dra Pilata.

²⁾ J. Am. Chem. Soc. 49. 873. (1927). Również H. Moore i R. B. Hobson, Journ. Inst. Petr. Techn. 587 (1925).

³⁾ Własności tej benzyny Nr. IX zostaną później podane.

⁴⁾ Podobne spostrzeżenia zrobili już Erdely i Almási. Brennstoff-Chem. 9. 358. (1928) nie wyciągając z tego żadnych wniosków.

TABLICA V.

	d_{4}^{15}	n_{20}^D	<i>P. a.</i>	<i>l. jod.</i>
benzyna wyjściowa . . dystylat, więc benzyna wolna od 28,6% węglow. nienas.	0,7500	1,4230	43,3°	84,2%
	0,7412	1,4165	57,5°	21,3%

Dystylat ten traktowano, jak przy analizie benzyny naturalnej według Riesenfelda i Bandtego 92,5%-wym H_2SO_4 .

Do tego kwasu przeszło jeszcze ($C=4\%$ obj.) Tak potraktowana benzyna miała własności:

TABLICA VI.

	d_{4}^{15}	n_{20}^D	<i>P. a.</i>	<i>l. jod.</i>
benzyna wolna jeszcze od tych 4% nienas.	0,7400	1,4164	60,5°	6,1%

Widzimy więc, że po usunięciu 4% liczba jodowa bardzo znacznie spadła, punkt anilinowy w dalszym ciągu wzrósł, zaś d_{4}^{15} i n_{20}^D nieznacznie zmalały, wszystko to wskazuje na to, że te 4% są to rzeczywiście węglowodory nienasycone, gdyż w razie gdyby to były aromatyczne i d_{4}^{15} i n_{20}^D o wiele znacznie, by zmalały. Traktując zaś ten dystylat 100%-wym H_2SO_4 lub odczynnikiem Kattwinkla otrzymuje się jeszcze 17,7% obj. rozpuszczalnych w kwasie, zaś benzyna niezmienniona miała własności:

TABLICA VII.

	d_{4}^{15}	n_{20}^D	<i>P. a.</i>	<i>l. jod.</i>
benzyna wolna od nienas. i aromat	0,7302	1,4115	67,5°	0,0%

Wobec tego oblicza się następująco skład powyższej benzyny:

- 1) Węglowodory nienasycone = $(A+B-a) + C \frac{71.4}{100} = 28.6 + 4 \frac{71.4}{100} = 31.5\%$ obj.
- 2) Węglowodory aromatyczne = $17.7 - 4 = 13.7\%$, a na całą benzynę: $13.7 \frac{68.5}{100} = 9.4\%$ obj.
- 3) Węglowodory naftenowe (przyjęty *p. a.* = 70°) oblicza się; $70^\circ - 67.5 = 2.5^\circ$
 $2.5:0.3 = 8.3\%$, zaś na całą benzynę będzie $8.3 \frac{68.5-9.4}{100} = 4.8\%$ obj.
- 4) Węglowodory parafinowe = $100 - (31.5 + 9.4 + 4.8) = 54.3\%$ obj.

Reasumując co powiedziano, proponowaną modyfikacją metody Riesenfelda i Bandtego dla analizy benzyn krakowych, jest wprowadzenie jeszcze czynnika *C* t. j. tego procentu, który z dystylatu po $(A+B-a)$ rozpuszcza się w 92,5% H_2SO_4 . Czynniki te należy dodać do węglowodorów nienasyconych, zaś odjąć przy oznaczeniu węglowodorów aromatycznych.

Część II.

Do analizy benzyn polskich, wybrano więc następujący, uznany za najlepszy, tok pracy:

1) Dla benzyn naturalnych:

a) węglowodory nienasycone oznaczają się 92,5% H_2SO_4 według Riesenfelda i Bandtego¹⁾

b) węglowodory aromatyczne oznaczają się kwasem fosforowo-siarkowym według Kattwinkla²⁾

c) węglowodory naftenowe oznaczają się wreszcie, po nienasyconych i aromatycznych, na zasadzie punktu anilinowego, według proponowanej metody, przyjmując zależnie od granic wrzenia badanej benzyny, odpowiedni punkt anilinowy dla czystych węglowodorów parafinowych według podanej tabeli Minchina i Nixona.

d) węglowodory parafinowe oblicza się z różnicy do 100%.

2) Dla benzyn krakowych:

Tok kompletnej analizy według Riesenfelda i Bandtego²⁾ z uwzględnieniem przy węglowodorach nienasyconych proponowanej modyfikacji. Uwagi, co do punktu anilinowego do oznaczenia naftenów, jak powyżej.

Zbadano benzyny z następujących rop polskich:

I) Z zagłębia zachodniej Małopolski:

Nr. I Grabownicką, Nr. II Harkłowską, Nr. III Krośnieńską.

¹⁾ Erdöl Teer 2. 491. (1926) i 2. 683. (1926).

²⁾ Brennstof.-Chem. 8. 353. (1927) Tym kwasem w osobnej próbie znajduje się sumę węglowodorów nienasyconych i aromatycznych, poczem celem obliczenia aromatycznych odlicza się znalezione (92,5% H_2SO_4) węglowodory nienasycone.

³⁾ Erdöl. Teer 4. 139. (1928).

II) Z zagłębia środkowej Małopolski:

Nr. IV. Borysławsko-Tustanowicką,

Nr. V. Schodnicką, Nr. VI. Gazolinę borysławską.

III) Z zagłębia wschodniej Małopolski:

Nr. VII. Bitkowską, Nr. VIII. Rosulną.

IV) Benzynę sztuczną (krakową):

Nr. IX. Przeciętną benzynę z dystrylacji wysoko ciśnieniowej „Cross”.

Sposób przygotowania benzyny do analizy.

Odnosną ropę dystrylowano w żelaznym kociołku laboratoryjnym zaopatrzonym w deflegmator do 175°. Otrzymaną frakcję, zawsze w ilości 500 cm³, rektyfikowano z okrągłej jennajskiej kolbki na 750 cm³ zaopatrzonej w deflegmator Le Bel Henningera owinięty cienkim sznurem azbestowym. Szybkość rektyfikacji 2 kropsek. Temperatura końcowa rektyfikacji znowu 175°.

Rektyfikat analizowano.

Gazolinę borysławską tylko stabilizowano w ten sposób, że z kolby, jak powyżej, oddystrylowano do temperatury 50°, zaś pozostałość analizowano.

Benzynę krakową również stabilizowano rektyfikując 500 cm³ jak powyżej i odbierając jako właściwą frakcję od 50° — 190°. Dla benzyn z rop, mających prawie te same granice wrzenia, przyjęto do obliczania węglowodorów naftenowych, kierując się tablicą Minchina i Nixona, punkt anilinowy na 70.5°, dla gazolinę na 67°, zaś dla benzyny krakowej na 70°.

Wyniki:

Nr. I. Ropa Grabownicka.

Własności ropy: d_4^{15} 0.8280, punkt stygn.: poniżej —18°, dystrylacja według Englera

/67°:			
do 80°	2%	do 200°	40%
„ 100°	6%	„ 225°	48%
„ 120°	14%	„ 250°	53%
„ 150°	28%	„ 275°	59%
„ 175°	33%	„ 300°	65%

punkt stygn. pozostałości: poniżej —18°

Otrzymano po rektyfikacji, jak podano,

28% benzyny o następujących własnościach i składzie chemicznym:

1) $d_4^{15} = 0.7536$

2) $n_{20}^D = 1.4213$

3) P. a. = 51.4°

4) dystrylacja według Englera

/88°	
do 100°	9.5%
„ 120°	45%
„ 150°	81%
„ 175°	95%
„ 200°	98%

koniec 208° (wykres I) Wykres I.

5) L. wrzenia według Ostwalda = 127.5°

6) % dystylatu w liczbie wrzenia = 60%

7) Average boiling point = 123°

8) Analiza chemiczna:

węglowodorów nienasyconych	2.8%
węglowodorów aromatycznych	7.5%
węglowodorów naftenowych	21.3%
węglowodorów parafinowych	68.4%

9) Równoważnik toluolowy według Riccarda¹⁾ 13.4

Nr. II. Ropa Harkłowska:

Własności ropy: $d_4^{15} = 0.8940$, punkt stygn

poniżej —18°, dystrylacja według Englera

/80°			
do 100°	2.5%	do 200°	21.5%
120°	6%	225°	26%
150°	12%	250°	31%
150°	12%	275°	37%
175°	16%	300°	42%

punkt stygn. pozostałości —11°

Otrzymano benzyny rektyfikowanej 14%

o następujących własnościach:

1) $d_4^{15} = 0.7645$,

2) $n_{20}^D = 1.4258$,

3) P. a. = 50.4°

4) dystrylacja według Englera

/93°	
do 100°	2.5%
120°	33%
150°	77%
175°	94%
200°	98%

koniec 208° (wykres II) Wykres II.

¹⁾ o czym później.



- 5) L. wrzenia według Ostwalda = 133.2°
 6) % dystylatu w liczbie wrzenia = 53%
 7) Average boiling point = 130°
 8) Analiza chemiczna:
 węglowodorów nienasyconych 1.3%
 węglowodorów aromatycznych 9.4%
 węglowodorów naftenowych 28.2%
 węglowodorów parafinowych 61.1%
 9) Równoważnik toluolowy według Riccarda 16.6

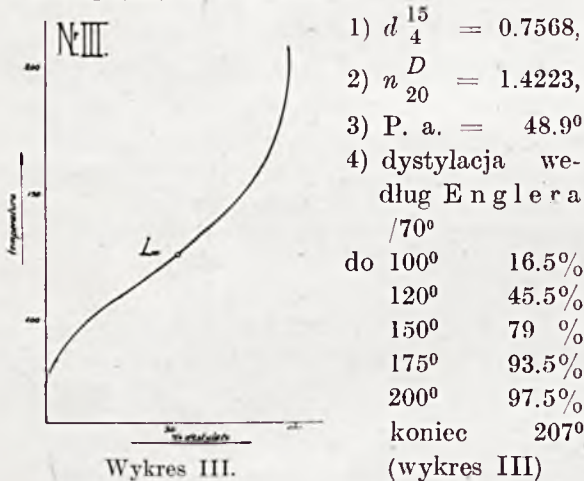
Nr. III. Ropa Krośnieńska:

Własności ropy: $d_4^{15} = 0.905$, punkt stygn. poniżej -18° , dystylacja według Englera /69°

do 80°	2.5%	do 200°	25%
100°	5.5%	225°	28%
120°	8.5%	250°	33%
150°	13 %	275°	37%
175°	20 %	300°	41.5%

punkt stygn. pozostałości -1°

Otrzymano benzyny rektyfikowanej 16% o następujących własnościach:



- 1) $d_4^{15} = 0.7568$,
 2) $n_{20}^D = 1.4223$,
 3) P. a. = 48.9°
 4) dystylacja według Englera /70°
 do 100° 16.5%
 120° 45.5%
 150° 79 %
 175° 93.5%
 200° 97.5%
 koniec 207°
 (wykres III)

- 5) L. wrzenia według Ostwalda 126.9°
 6) % dystylatu w liczbie wrzenia 53°
 7) Average boiling point 123°
 8) Analiza chemiczna:
 % węglowodorów nienasyconych 0.7%
 % węglowodorów aromatycznych 11.0%
 % węglowodorów naftenowych 26.1%
 % węglowodorów parafinowych 62.2%
 9) Równoważnik toluolowy według Riccarda 17.7

Nr. IV. Ropa Borysławska:

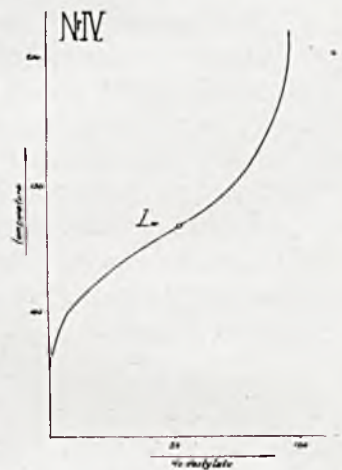
Własności ropy: $d_4^{15} = 0.8645$, punkt stygn. = $+19^\circ$, dystylacja według Englera /80°

do 100°	2%	do 200	22 %
120°	6%	225°	27.5%
150°	10.5%	250	33 %
175°	16 %	275	38 %
		300	44 %

punkt stygn. pozostałości $+33^\circ$.

Otrzymano benzyny rektyfikowanej 13% o następujących własnościach:

- 1) $d_4^{15} = 0.7609$,
 2) $n_{20}^D = 1.4269$,
 3) P. a. = 47.3°
 4) dystylacja według Englera /77°
 do 100° 8%
 120° 35%
 150° 74%
 175° 92%
 200° 97%
 koniec 210°
 (wykres IV)



- 5) L. wrzenia według Ostwalda = 133.6°
 6) % dystylatu w liczbie wrzenia = 52%
 7) Average boiling point = 131°
 8) Analiza chemiczna:
 węglowodorów nienasyconych 0.3%
 węglowodorów aromatycznych 17.0%
 węglowodorów naftenowych 15.7%
 węglowodorów parafinowych 67.0%
 9) Równoważnik według Riccarda 21.1

Nr. V. Ropa Schodnicka:

Własności ropy: $d_4^{15} = 0.8434$, punkt stygn. pozostałości -18° , dystylacja według Englera /65°

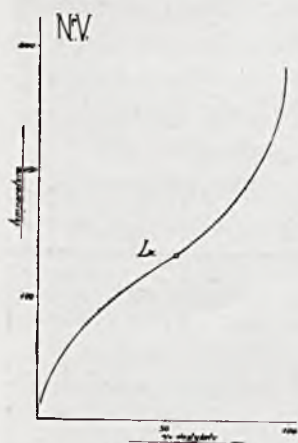
do 80°	3%	do 200°	39%
100°	8%	225	45%
120°	16%	250	50%
150°	26%	275	56%
175°	34%	300	62%

punkt stygn. pozostałości = -7°

Otrzymano benzyny rektyfikowanej 27% o następujących własnościach:

- 1) $d_{4}^{15} = 0.7425$
- 2) $n_{20}^D = 1.4154$
- 3) P. a. = 51.3°
- 4) dystalacja według Englera /54°

do 100°	30 %
120°	57.5%
150°	85.5%
175°	95 %
200°	98.5%
koniec	200°



Wykres V

(wykres V)

- 5) L. wrzenia według Ostwald a = 117.0°
- 6) % dystalatu w liczbie wrzenia 56.5%
- 7) Average boiling point 114°
- 8) Analiza chemiczna:

węglowodorów nienasyconych	0.7%
węglowodorów aromatycznych	9.3%
węglowodorów naftenowych	22.1%
węglowodorów parafinowych	68.9%

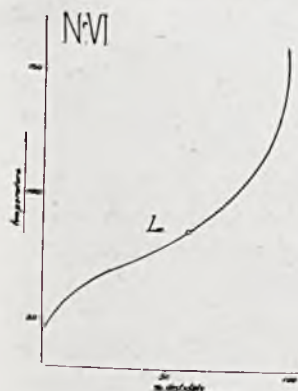
9) Równoważnik toluolowy według Riccarda 14.9

Nr. VI. Gazolina Borysławska:

Własności stabilizowanej gazoliny:

- 1) $d_{4}^{15} = 0.7103$
- 2) $n_{20}^D = 1.3995$
- 3) P. a. = 53.0°
- 4) dystalacja według Englera /46°

do 50°	2 %
70°	28 %
90°	47.5%
100°	76 %
120°	90 %
140°	95 %
160°	98 %
koniec	98°



Wykres VI.

(wykres VI)

- 5) L. wrzenia według Ostwald a 86.4°
- 6) % dystalatu w liczbie wrzenia 59%
- 7) Average boiling point 81.5°
- 8) Analiza chemiczna:

węglowodorów nienasyconych	= 0.7%
węglowodorów aromatycznych	= 8.3%
węglowodorów naftenowych	= 13.3%
węglowodorów parafinowych	= 77.7%

9) Równoważnik toluolowy według Riccarda 11.7

Nr. VII. Ropa Bitkowska:

Własności ropy: $d_{4}^{15} = 0.830$, punkt stygn. poniżej -18°, dystalacja według Englera /83°

do 100°	1 %	do 200°	31%
120°	4.5%	225°	43%
150°	13 %	250°	54%
175°	23 %	275°	62%
		300°	70%

punkt stygn. pozostałości +12°

Otrzymano benzyny rektyfikowanej 19% o następujących własnościach:

- 1) $d_{4}^{15} = 0.7595$,
- 2) $n_{20}^D = 1.4246$,
- 3) P. a. = 50.8°,
- 4) dystalacja według Englera /84°

do 100°	5 %
120°	29 %
150°	74 %
175°	92 %
200°	96.5%
koniec	209°



Wykres VII.

- 5) L. wrzenia według Ostwald a 135.5°
- 6) % dystalatu w liczbie wrzenia 52%
- 7) Average boiling point 133°
- 8) Analiza chemiczna:

węglowodorów nienasyconych	0.7%
węglowodorów aromatycznych	13.5%
węglowodorów naftenowych	12.9%
węglowodorów parafinowych	72.9%
- 9) Równoważnik toluolowy według Riccarda 16.8.

Nr. VIII. Ropa Rosulna:

Własności ropy: $d_{4}^{15} = 0.8528$, punkt stygn. = poniżej -18°, dystalacja według Englera /70°

do 80°	2%	do 200°	40%
100°	8%	225°	45%
120°	14%	250°	51%
150°	28%	275°	55%
175°	35%	300°	60%

punkt stygn. pozostałości -10°

Otrzymano benzyny rektyfikowanej 30%
o następujących własnościach:

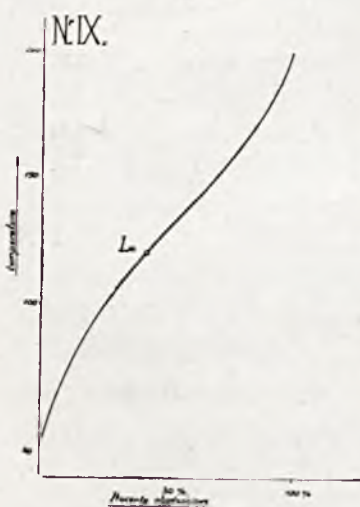


Wykres VIII

- 1) $d_{4}^{15} = 0.7563$,
- 2) $n_{20}^D = 1.4233$,
- 3) P. a. = 47.3°
- 4) destylacja według Englera
/ 85°
do 100° 8 %
120 45 %
150 85 %
175 94 %
200 97.5%
koniec 210°
(wykres VIII).

- 5) L. wrzenia według Ostwalda 128°
- 6) % dystylatu w liczbie wrzenia 59%
- 7) Average boiling point 122
- 8) Analiza chemiczna:
 - węglowodorów nienasyconych 1.7%
 - węglowodorów aromatycznych 14.0%
 - węglowodorów naftenowych 19.6%
 - węglowodorów parafinowych 64.7%
- 9) Równoważnik toluolowy według Riccarda 19.3

Nr. IX. Benzyna krakowa „Cross”
Własności przeciętnej stabilizowanej benzyny:



Wykres IX

- 1) $d_{4}^{15} = 0.7500$,
- 2) $n_{20}^D = 1.4230$,
- 3) P. a. = 43.3° ,
- 4) destylacja według Englera
/ 43°
do 50° 2 %
60 $^{\circ}$ 3.5%
80 $^{\circ}$ 14 %
100 $^{\circ}$ 26 %
120 $^{\circ}$ 41 %
140 $^{\circ}$ 58 %
160 $^{\circ}$ 75 %
180 $^{\circ}$ 88 %
190 $^{\circ}$ 95 %
200 $^{\circ}$ 97.6%
koniec 200°
(wykres IX).
- 5) L. wrzenia według Ostwalda = 120°
- 6) % dystylatu w liczbie wrzenia 41%
- 7) Average boiling point 130%

8) Analiza chemiczna:

- węglowodorów nienasyconych = 31.5%
- węglowodorów aromatycznych = 9.4%
- węglowodorów naftenowych = 4.8%
- węglowodorów parafinowych = 54.3%

9) Równoważnik toluolowy według Riccarda 16.6.

Zestawienie składu chemicznego
badanych benzyn.

benzyna	% węgl. nienas.	% węgl. aromat.	% węgl. naften.	% węgl. parafin.	Równoważnik Riccarda
Nr. I	2,8	7,5	21,3	68,4	13,4
Nr. II	1,3	9,4	28,2	61,1	16,6
Nr. III	0,7	11,0	26,1	62,2	17,7
Nr. IV	0,3	17,0	15,7	67,0	21,1
Nr. V	0,7	9,3	22,1	68,9	14,9
Nr. VI	0,7	8,3	13,1	77,7	11,7
Nr. VII	0,7	13,5	12,9	72,9	17,8
Nr. VIII	1,7	14,0	19,6	64,7	19,3
Nr. IX	31,5	9,4	4,8	54,3	16,6

O mówienie wyników:

Naogół zgodne krzywe destylacyjne wszystkich benzyn naturalnych pozwalają na porównanie ze sobą ich składu chemicznego. Tylko gazolina i benzyna krakowa mają odmienną destylację. Z podanego zestawienia składu chemicznego zbadanych benzyn wynika, co następuje:

Zawartość węglowodorów nienasyconych w naturalnych benzynach na ogół jest bardzo mała, tylko w benzynie I (grabowniczej) jest nieco większa. Interesującym jest, że benzyna IV (boryslawska) nie zawiera ich prawie zupełnie (0.3%), co zgadza się z dawnymi spostrzeżeniami Lachowicza¹⁾, Englera i Böhma²⁾. Ponieważ tok pracy przy wszystkich benzynach był identyczny, należy uważać znalezione węglowodory nienasycone jako rzeczywiście w benzynie zawarte, a nie powstałe podczas destylacji, gdyż w tym wypadku znalazłoby się prawie te same zawartości. Jest oczywiście, że benzyna IX (krakowa) zawiera najwięcej olefin.

Interesujące daty znaleziono dla węglowodorów aromatycznych. Okazuje się bowiem, że benzyna IV (boryslawska) zawiera ich najwięcej, następnie idzie Nr. VIII (Rosulna) i Nr. VII (bitkowska) zaś Nr. III (krośniewska) stoi dopiero na czwartym miejscu. Naj-

¹⁾ Ber. 16. 2653. (1883)

²⁾ Erdöl 1. 271. (1913)

niższą zawartość wykazuje benzyna I (grabowicka). Znalezione daty potwierdzają dawne wyniki Załozieckiego¹⁾, który na podstawie swoich doświadczeń²⁾ znajduje, że boryslawska benzyna zawiera ich najwięcej. Tak samo Lachowicz³⁾ znajduje dla boryslawskiej 14% aromatycznych we frakcji do 100°.

Odmienne nieco wyniki aczkolwiek na innej drodze (nitrowania) uzyskuje Smoleński⁴⁾ Mianowicie ropa krośnieńska ma według niego najwyższe zawartości aromatycznych. Jeśli jednak uwzględnimy, że zawiera ona prawie najwyższą zawartość naftenów (patrz tabela), które przez nitrowanie zamieniają się, jak wiadomo, częściowo na nitroprodukty, wówczas zrozumiemy przyczynę tego stwierdzenia.

Naogół można powiedzieć, że różnice co do zawartości aromatycznych w benzynach polskich są stosunkowo małe i wahają się od 7.5 — 17.0%. Ponieważ jednak boryslawska benzyna wraz z gazoliną stanowi około 90% całkowitej produkcji, możemy przyjąć dla polskiej naturalnej mieszanki benzynowej średnią zawartość aromatycznych równą 15—16%.

Zawartość naftenów w badanych benzynach waha się w dość znacznych granicach. Najwyższe zawartości wykazuje benzyna II (Harkłowa) i III (Krosno). Stosunkowo mało znajduje się w benzynie VI (gazolinie) VII (Bitków) a już tylko drobne ilości w benzynie IX (krakowej).

Potwierdza to dokonane już przed dwoma laty nasze spostrzeżenie⁵⁾, że benzynę alifatyczną (wytrącającą asfalteny) można uzyskać tylko z tych surowców. Benzyna boryslawska na ogół zawiera mało naftenów chociaż jej całym lekką frakcją, jak dawniej spostrzegliśmy, zawiera ich więcej.

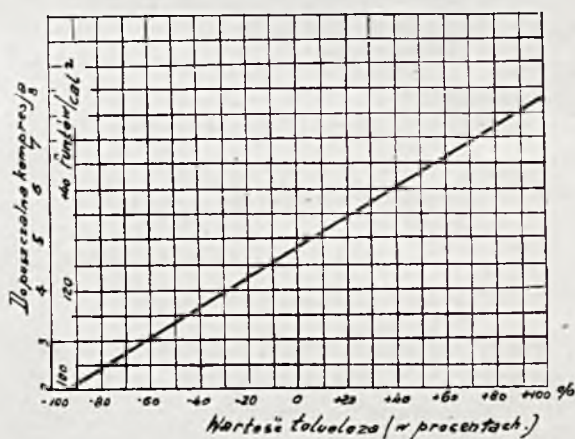
Węglowodory nasycone alifatyczne (parafinowe) znajdują się w benzynach prawie w tej samej ilości: około 70%.

Reasumując powyższe, można powiedzieć, że benzyny polskie są typu mieszanego (aromatyczno-naftenowo-parafinowe) z przewagą węglowodorów parafinowych⁶⁾.

Przy każdej analizie podano t. zw. wartość toluową według Riccarda. Mianowicie znalazł¹⁾ on, że najlepszy wydatek mechaniczny w motorze uzyskuje się z węglowodorów aromatycznych (toluolu). Węglowodory nienasycone dają ten sam efekt dopiero w stosunku 5:1 zaś naftenowe 4:1 t. zn. benzyna o składzie A% węglowodorów nienasyconych, B% aromatycznych, C% naftenowych zachowuje się w motorze jak gdyby była mieszanką $\left(\frac{A}{5} + \frac{B}{1} + \frac{C}{4}\right)$ % toluolu + $\left(100 - \frac{A}{5} - \frac{B}{1} - \frac{C}{4}\right)$ % węglowodorów parafinowych. Więc n. p. dla benzyny IV (boryslawskiej) wypadłoby 21.1% toluolu + 78.9% węglowodorów parafinowych. Oczywiście im ta wartość toluolowa dla danej benzyny jest większa, tem lepszy efekt mechaniczny (z powodu dopuszczalnej wyższej kompresji, bez stukania) daje się osiągnąć. Jak wynika z tabeli, polskie benzyny mają dobrą wartość toluolową tak, że nawet bez domieszki benzolu dopuszczają wysoką kompresję. Średnio dla przeciętnej mieszanki benzynowej polskiej wartość ta wyniesie 20, uwzględniając że zawiera przewagę benzyny boryslawskiej.

Również bardzo dobry współczynnik toluolowy posiada benzyna krakowa (Nr. IX), co zgadza się z naszymi praktycznymi wynikami znalezionymi dla niej bezpośrednio na motorze.

Wykres X.



Wykres X.

Powyższy wykres podaje jeszcze zależność maksymalnej kompresji od obliczonej wartości

¹⁾ Z. angew. Chem. 20. 1765. (1907)

²⁾ Oznaczał on aromatyczne przez nitrowanie.

³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ Przemysł Chem. 7. 217, 221, 257. (1923)

⁵⁾ Burstin-Winkler loc. cit.

¹⁾ Porównaj n. p. Skowroński „Metan“ 2 61, 73, 85, 97, 109. (1918)

toluolowej według *Riccarda*¹⁾. Wynika z niej dla wartości toluolowej = 20 dopuszczalna kompresja 5.5 atmosfery.

Zestawienia wyników.

1) Cel i metodyka badań składu chemicznego benzyn.

2) Na podstawie własnych doświadczeń poddano wyczerpującej krytyce znane sposoby chemicznego badania benzyn i wybrano odpowiednią metodę pracy.

3) Przy tem przedewszystkiem znaleziono że:

- a) do oznaczenia węglowodorów nienasyconych w benzynach dobrze nadaje się 92—94%-wy H_2SO_4 według *Riesenfelda* i *Bandtęgo*, zaś dla benzyn krakowskich należy stosować opisany tok pracy z proponowaną modyfikacją.
- b) tylko 100%-wy H_2SO_4 lub kwas siarkowo-fosforowy według *Kattwinkla* usuwa całkowicie węglowodory aromatyczne nie atakując jeszcze węglowodorów parafinowych. Słabszy kwas (n. p. 98%-wy) daje z reguły wyniki za niskie i zupełnie do tego celu nie nadaje się.
- c) nafteny oblicza się z depresji punktu anilinowego według załączonej tabeli *Minchina* i *Nixona*. Podany jest zarazem ustalony dokładny sposób oznaczania punktu anilinowego.

4) Podaje się własności i skład chemiczny benzyn najważniejszych rop polskich, gazoliny boryslawskiej i benzyny krakowej „Cross“ otrzymanej z ciężkich węglowodorów polskiej proveniencji.

5) Na podstawie analizy ustalono aromatyczno-naftenowo-parafinowy charakter polskich benzyn, i obliczono wartość toluolową według *Riccarda*, która pozwala na podstawie wykresu oznaczyć maksymalną kompresję.

Na koniec pozwalam sobie serdecznie podziękować panu *M. Stadnikowi* abs. polit. za sumienną pomoc przy wykonywaniu analiz.

ZUSAMMENFASSUNG.

Untersuchungsmethoden und chemische Zusammensetzung der Benzine aus polnischen Rohölen.

1. Bisherige Untersuchungsmethoden über die chemische Zusammensetzung der Benzine wurden einer eingehenden Nachprüfung unterzogen und dabei folgende Beobachtungen gemacht:

a) Zur Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in straight run Benzinen wird 92—94%ige H_2SO_4 nach *Riesenfeld* und *Bandte* empfohlen, dagegen für Cracking-Benzine, der in dieser Arbeit genau beschriebene Analysengang.

b) Nur 100%ige H_2SO_4 und auch Phosphor-Schwefelsäure nach *Kattwinkel* beseitigen restlos die aromatischen Kohlenwasserstoffe ohne überhaupt die gesättigten alifatischen Kohlenwasserstoffe anzugreifen. Dagegen gibt schon etwas schwächere Säure (z. B. 98%ige) niedrigere Resultate.

c) Der Gehalt an Naphten-Kohlenwasserstoffen wird aus der Erniedrigung des Anilinpunktes bestimmt laut cit. Tabelle nach *Minchin* und *Nixon*, und diese Arbeitsweise empfohlen.

2. Das straight run Benzin fast sämtlicher polnischen Rohöle, wie auch das Cross-Cracking-Benzin und das boryslauer Gasolin wurde genau analysiert und sein aromatisch-naphten-parafinischer Charakter festgestellt. Der Toluol-Test nach *Riccardo* wurde berechnet wonach sich laut Diagram die grösste zulässige Kompression leicht bestimmen lässt.

W sprawie wskaźnika margaryny.

L'emploi de la fécule de pommes de terre comme l'indicateur de la margarine.

(Nadeszło 19 grudnia 1929 r.).

W zeszycie 20 rocznika 4 (1929) *Wiadomości Przemysłu Chemicznego* znajduje się notatka p. t. „Margaryna”, wyrażająca wątpliwość, czy olej logowy nadaje się jako dodatek dla rozpoznawania margaryny. Notatce tej należy przyznać pewną słuszność; w rzeczywistości bowiem olej logowy powinien być zastąpiony

innym, do naszych warunków bardziej dostosowanym wskaźnikiem. Albowiem:

1) Olej logowy jest produktem zagranicznym, stosunkowo bardzo drogim;

2) Olej logowy obniża punkt topliwości margaryny. Z tego powodu produkt ten staje się mazistym, oleistym i w użyciu niesmacznym.

3) Olej logowy nie zawsze daje się z łatwością wykazać próbą furfurołową, a stare tłuszczo

¹⁾ Instr. of Petr. Technol (Report of Empire Motor Fuels Committee. p. 84, 85, (45)

po dodaniu kwasu solnego i roztworu furfurołu przyjmują zabarwienie ciemno brunatne, które do pewnego stopnia zasłania właściwą barwę odczynu.

4) Reakcja furfurolowa wymaga pewnych zabiegów: stopienia i odsączenia masła. W przeciwnym bowiem razie, powstała z białka z kwasem solnym i furfurolem reakcja tryptofanowa, może imitować reakcję sezamową.

5) Manipulacja z kwasem solnym i furfurolem jest stosunkowo nieprzyjemna. Odczyn ten jest przecież przeznaczony nie dla chemików specjalistów, lecz dla personelu kontrolującego, mniej obeznanego z właściwościami ciał i procesami chemicznymi. Chemik, obeznany z badaniem tłuszczów, nie potrzebuje próby furfurolowej. Przy pomocy całego szeregu metod jak liczba kwasów lotnych rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych we wodzie, liczba kwasu masłowego, liczba kwasu kaprylowego, liczba kwasu laurynowego, liczba zmydlenia, ciężar drobinowy kwasów nielotnych, liczba kwasów nierozpuszczalnych, oznaczenie cholesteryny względnie fitosteryny i punktów topliwości ich octanów, wreszcie przy pomocy polarymetru i lampy kwarcowej, rozemna chemik margarynę bez pomocy próby furfurolowej. A przecież szanujący się zakład przeprowadzi zawsze w sprawach sądowych dokładne badanie chemiczne i fizyczne, a nie będzie się zadowalał próbą furfurolową, która ma znaczenie jedynie informacyjne.

Reakcja wskaźnikowa jest potrzebna nie dla chemików specjalistów, lecz dla personelu pomocniczego i kontrolującego, aby tylko próby masła podejrzanego przychodziły do badania do zakładu dla fachowego stwierdzenia zafałszowania. Dlatego próba powinna być możliwie najłatwiejsza.

Sądzę tedy, że zastąpienie oleju łogowego dodatkiem skrobi kartoflanej byłoby bardzo wskazanem. Albowiem:

1) Mąka kartoflana jest bardzo tanim produktem krajowym.

2) Mąka kartoflana nie wpływa na spójność tłuszczu.

3) Mąka kartoflana w margarynie rumieni się przy ogrzewaniu, co wpływa na jej smaczniejszy wygląd.

4) Odczyn na skrobię, czy to przy pomocy nalewki jodowej, czy roztworu Lugola, daje się nadzwyczaj łatwo wykonać.

Jako przykład podam:

W większym mieście zakwestjonowano masło, zafałszowane margaryną, a pochodzące z małego sąsiedniego miasteczka. Dany zakład badawczy zwrócił się do Urzędu Wojewódzkiego, aby organom sanitarnym danego miasteczka polecił przeprowadzić rewizję i pobrać próbki do badania. Rewizję przeprowadza lekarz powiatowy, ale napotyka na znaczne trudności przy wykonaniu próby furfurolowej wobec potrzeby topienia masła, klócenia z kwasem solnym i t. p. Czy wykrycie skrobi nie jest daleko łatwiejsze?

Użyciu skrobi kartoflanej, jako wskaźnika, stoi na przeszkodzie tylko jeden wzgląd. A mianowicie, że sprytni fałszerze mogliby topić margarynę i zlewać odstały tłuszcz od osiadłej skrobi, przez co usunęliby wskaźnik. Zdarzyć się to jednak może tylko wyjątkowo, a korzyści, wypływające z dodatku skrobi kartoflanej nie stoją w żadnym stosunku z tą jedną małą wadą.

Dlatego byłoby bardzo wskazanem, aby odnośne rozporządzenie zostało w tym kierunku zmienione.

Dr. Henryk Ruebenbauer

O refraktometrycznym badaniu produktów parafinowych.

Analyse réfractométrique de la paraffine.

Poniżej zamieszczone tłumaczenie listu, który otrzymaliśmy w sprawie artykułu panów inż. Piotrowskiego i Dr. Winklera, oraz odpowiedź autorów.

Redakcja

Do Redakcji „Przemysłu Chemicznego”

Nie znając niestety języka polskiego zapoznałem się z artykułem Panów W. J. P i o-

trowskiego i J. Winklera: „O refraktometrycznym badaniu produktów parafinowych” (Przemysł Chem. 13. 381—387 (1929) dopiero teraz z krótkiego referatu w Chemisches Zentralblatt.

Wobec tego pozwalam sobie wyjaśnić P. T. Redakcji, że podniosłem pierwszy myśl refraktometrycznego badania produktów parafinowych

i pierwszy stosowałem metodę oznaczania zawartości oleju w tych produktach ze współczynników załamania części składowych. Prace te opisałem wspólnie z panem G. Palik'iem w *Petroleum Z.* 15. 757—758 (1929) pod tytułem: „O refraktometrycznym oznaczeniu parafiny celem kontroli ruchu parafiniarni”.

Nie znając oryginalnej rozprawy panów Piotrowskiego i Winklera i nie wiedząc, czy w niej powyższa praca moja, może przez niedopatrzenie, została pominięta, zgłaszam P. T. Redakcji niniejszem moje prawa pierwszeństwa, ponieważ artykuł ogłoszony w „Przemysle Chemicznym” zawiera właściwie tylko udoskonalenia i odmiany mojej metody.

Dr. M. Freund

Budapeszt

Na powyższą uwagę pana D-ra F r e u n d a zauważamy, co następuje: Myli się pan Dr. Freund uważając siebie za pierwszego w stosowaniu refraktometru do badania produktów parafinowych¹⁾. Idea jest bardzo stara, co zresztą udowadnia przytoczona bibliografia nawet w samej pracy Dra Freunda²⁾.

Tem mniej uważaliśmy siebie za twórców tej metody, gdyż nawet w krótkim niemieckim streszczeniu wyraźnie podkreśliliśmy³⁾, że praca nasza jest wyłącznie ulepszeniem i uprosz-

czeniu ostatnich metod amerykańskich¹⁾ (cytowanych i streszczonych), jakoteż dostosowaniem do polskich surowców i produktów z ropy borysławskiej.

Ponieważ celem naszej pracy było przede wszystkim opracowanie, na tej od dawna znanej zasadzie, metody oznaczania oleju w parafinie, zaś dopiero jej dalszą konsekwencją okazała się możliwość badania w ten sposób produktów parafinowych na zawartość parafiny, nie cytowaliśmy pracy Dra Freunda (omawiając tylko ostatnią kwestję) zresztą jak i prac jego poprzedników w tej dziedzinie a mających obecnie wyłącznie znaczenie bibliograficzne.

Również sposób pracy Dra Freunda i uzyskane wyniki (co zresztą on sam przyznaje), tak dalece odbiegają od naszych, że nawet najprostszego porównania nie mogliśmy przeprowadzić.

Wobec tego uważamy pretensje pana Dra Freunda za nieuzasadnione, polegające na nieporozumieniu, wynikającym z niezajomości oryginalnego polskiego tekstu (tylko referatu w *Centrallblacie*) i jesteśmy przekonani, że pan Dr. Freund zmieni swe zdanie, skoro zapozna się z niemieckim tekstem, który ukazuje się niebawem w „*Erdöl und Teer*”.

W. J. Piotrowski i J. Winkler
Drohobycz, 5/XII. 1929.

Dział sprawozdawczy.

Documentation.

2. Technologia nieorganiczna.

Technologie des matières anorganiques.

Badania laboratoryjne nad rekuperacją fluoru podczas fabrykacji superfosfatu. — M. WOLFKOWITSCH. — *Le Phosphate et les engrais chimiques.* 38, 262, (1929).

Autor zajmował się rozwiązaniem następujących zagadnień:

1. Określeniem ilości fluoru, który się wydziela podczas fabrykacji superfosfatu, przyczem znaj-

duje, że podczas przeróbki fosforytów rosyjskich (Okręgi Wiatka, Jegorjow, Saratow) 40 do 66% całkowitego fluoru przechodzi w formę gazową, zaś 34 — 60% pozostaje nierozłożone i przechodzi do superfosfatu.

2. Zbadaniem roztworu uzyskanego po absorpcji fluoru przez wodę, znajdując, że liczne próby błota z malaksera, jak też i ich roztwory wodne wykazywały przeciętny stosunek $SiO_2 : F = 1,3 : 1,5$. Nic zgadza się to ze stosunkiem stechiometrycznym (1,9) charakterystycznym dla H_2SiF_6 . Tędy wskazywało na to, że badane próbki zawierały dużą zawartość krzemionki.

¹⁾ Freund i Palik, *Petroleum* 15. 757-58 (1929).

²⁾ N. p. Berlinerblau, *Chem. Z.* 27 (1903), Ulzer i Sommer, *Chem. Ztg.* 39. 142. (1906), Markusson i Schlüter, *Chem. Z.* 31. 348. (1907), Holdo, *Petroleum* 9. 671. (1913/14).

³⁾ *Przemysł Chem.* 13. 384-387. (1929).

¹⁾ Wilson i Witkins, *Ind. Eng. Chem.* 16 4. (1924); S. H. Diggs i Buchler, *Ind. Eng. Chem.* 19. 125. (1927).

²⁾ *Chem. Zentr.* II. 2620. (1929).

3. Określeniem najlepszych warunków dla wytwarzania z roztworów krzemofluorowodorowych ciał: Na_2SiF_6 , NaF i AlF_3 , 3 NaF (sztuczny kryolit) przyczem znajduje:

a) że najlepsze warunki dla fabrykacji Na_2SiF_6 z H_2SiF_6 i $NaCl$, są ściśle związane z koncentracją błota w malakserze i z czasem trwania reakcji,

b) że NaF można fabrykować drogą podwójnej wymiany pomiędzy Na_2SiF_6 i węglanem sodu, albo drogą stapiania mieszaniny Na_2SiF_6 i węgla sodu, w połączeniu z wymywaniem NaF , albo też przez kalcynację Na_2SiF_6 przyczem wydziela się gazowy SiF_4 , zaś NaF pozostaje w postaci stałej.

Określono wydajności powyższych metod, jako też czystość otrzymanego NaF .

4. Sposób fabrykacji NaF z Na_2SiF_6 przez kalcynację, prowadzi do ilościowej przemiany rozporządzalnego fluoru, a to przez doprowadzanie wydzielających się gazów SiF_4 z powrotem do komór absorbcyjnych dla gazów krzemofluorowodorowych. Przez absorbcję SiF_4 w czystej wodzie uzyskuje się kwas krzemofluorowodorowy, który może służyć jako materiał wyjściowy dla fabrykacji różnych soli o wysokiej czystości.

5. Stwierdzono, że najniższa temperatura potrzebna dla rozkładu Na_2SiF_6 na NaF i SiF_4 , wynosi 590° . Proces przebiega z wystarczającą szybkością w granicach temperatur od $600-630^\circ$.

6. Przeprowadzono również próby wytwarzania kryolitu metodą Hummana i Fieslera, przyczem stwierdzono, że zasadniczy wpływ na przebieg reakcji mają: temperatura, sposób mieszania, czas trwania reakcji i koncentracja masy.

7. Ubocznym produktem przy fabrykacji NaF z ługów fluoro-krzemowych jest krzemionka koloidalna, ciesząca się znacznym popytem w przemyśle.

J. P.

O fabrykacji dwuzasadowego fosforanu wapnia (precypitatu). — BRITSKI i DRAGU-NOFF. — *Futter u. Düngemittel Ind. kwiecień (1929)*.

Autorzy omawiają fabrykację precypitatu drogą neutralizacji kwasu fosforowego przy pomocy mleka wapiennego, przyczem zwracają uwagę na następujące momenty:

1. Mleko wapienne, użyte do reakcji winno być sporządzone z wapna doskonale wypalonego i bardzo czystego.

2. Ilość wprowadzanego mleka musi być starannie obliczoną. W czasie reakcji należy przeprowadzać próby przez dodawanie w szklanym naczyniu paru kropel roztworu metyloranżu do strącanego płynu; przemiana barwy czerwonej na pomarańczową świadczy, że reakcja dobiegła do końca, a ilość wolnego kwasu fosforowego w roztworze jest minimalna.

3. O ile wapno było starannie dobrane, to precypitat wytrzymuje bez szkody suszenie w temperaturze $60-70^\circ$.

4. Reakcja wprowadzania mleka do kwasu nie powinna trwać dłużej niż 25 — 35 minut. Jest

wskazaniem natychmiast po skończeniu reakcji przystąpić do filtrowania precypitatu, gdyż w przeciwnym razie, (jak wykazuje praktyka) otrzymany produkt jest gorszy.

5. W czasie prób laboratoryjnych, zmieniano koncentrację mleka od 10 do 5% CaO ; podobnie w próbach na skalę półtechniczną od 3 — 9% CaO . W obydwu wypadkach stwierdzono, że zmiana koncentracji mleka wapiennego w wyżej podanych granicach nie wpływa na jakość ostatecznego produktu.

J. P.

O metodyce oznaczania fluoru w fosforatach. — S. ROSANOW. — *Z. anal. Chem.* 78. 321. (1929).

O ile metodyka rozbioru analitycznego fosforatów w odniesieniu do wielu jego składników jest oddawna dobrze opracowaną, o tyle nie można tego stwierdzić dla fluoru. Istniejące metody są nieco skomplikowane i nie prowadzą szybko do celu. Z pomiędzy wielu, szczególnie metoda S. L. Penfield¹⁾ jest godną polecenia. Fluorometale ogrzewa się w obecności SiO_2 ze stężonym kwasem siarkowym; wydzielony ilościowo fluor w postaci SiF_4 chwyta się do alkoholowego roztworu KCl ; powstaje równoważnik HCl , który się odmiareczkowie lugiem. Zamiast jednak wyprażania badanych minerałów (w celu usunięcia ciał organicznych), wystarczy utlenić w kolbie rozkładowej kwasem chromowym w obecności stężonego kwasu siarkowego (ciała organiczne spalają się na CO_2). Autor wyprowadza następujące wnioski ogólne: 1) Węglały, które prawie we wszystkich fosforatach znajdujemy, nie wpływają na dokładność metody Penfield'a. 2) Ciała organiczne należy wprzód usunąć, w przeciwnym razie rezultaty otrzymane są za wysokie. Usuwanie ciał organicznych przez prażenie jest uciążliwe i niedopuszczalne. Natomiast polecenia godnym jest utlenianie przy pomocy kwasu chromowego, co upraszcza dalszy bieg analizy znakomicie.

J. P.

3. Technologia paliwa i gazownictwo.

Technologie des matières combustibles et fabrication du gaz.

Postępy techniki gazowniczej. — C. J. RAMSBURG — *Gas Age-Record*, 63, 205-213. (1929).

Czyszczenie gazu na drodze mokrej rozpowszechnia się w Ameryce. Firma Koppers Co w Pittsburgu wprowadziła w 60 zakładach sposoby „Seaboard” i z uzyskiwaniem siarki. Nowy sposób „Thylox” stosuje do absorbcji H_2S roztwór neutralny, a przez doprowadzenie powietrza wytrąca czystą siarkę, mającą zastosowanie przemysłowe i rolnicze. E. W. Smith i T. C. Finlayson w Anglii zbudowali nowy oddzielnik siarki, polegający, jak w systemie Glud-Schönfelder, na myciu gazu płynem alkalicznym, zawierającym wodorotlenek żelaza. Utworzony siareczek żelaza utlenia się powietrzem na wodoro-

¹⁾ *Z. anal. Chem.* 21, 121, (1882).

tlenek i wolną siarkę. Wymienione systemy usuwają równocześnie cyjanowodór z gazu w postaci tiocyjanków. Przy zastosowaniu węgla sodowego i dwuwęglanu powstaje tiocyjank sodowy i tiosiarczan sodowy. Po oddzieleniu tiosiarczanu przez krystalizację pozostaje tiocyjank sodowy, który ma zastosowanie do suszenia gazu (wprowadzone w Grand Rapid Gas Light Co, Michigan). Zaletą jego jest, że nie rozpada się pod wpływem amonjaku. Suszenie gazu kombinuje się z wymyśleniem naftalenu w płóciach olejowych. Autor opisuje system „Shot”, zużywający świeżego oleju zaledwie 0.2 l na 100 m³ gazu, przyczem zawartość naftalenu spada z 57 g na 4.6 g w 100m³.

W. C. Holmes & Co w Anglii stosuje do suszenia gazu stężony roztwór $CaCl_2$. Dalej wspomina autor o generatorach gazu wodnego o samoczynnym ładowaniu i oddzielaniu popiołu, które wykazują dobre rezultaty ruchu w Kings County Lighting Co, Brooklyn.

Omawia następnie piece koksowe Beckera z opalaniem gazem niskokalorycznym, zastosowane w czterech zakładach w Stanach Zjednoczonych.

Odfenolowanie wód odpływowych zapomocą gorącego ługu sodowego wprowadziła firma Koppers Co w Hamilton Coke & Iron Co, Hamilton Ohio. Roztwór fenolanu rozkłada się dwutlenkiem węgla i uzyskuje sprzedażny fenol. Roztwór węgla i dwuwęglanu zużywa się przy usuwaniu siarki z gazu na drodze mokrej.

Koppers Co współpracuje z oddziałem National Research Council, mianowicie Crop Institute of America, który na uniwersytetach w Illinois i Wisconsin przeprowadza badania naukowe, a w różnych Stanach wykonuje praktyczne próby rolnicze. W treści cztery rysunki. J. D.

Biologia i badania węglowe. — R. LIESKE. — *Brennstoff-Chem.* 10. 437-438. (1929).

W krótkim szkicu podaje autor szereg zagadnień z tej dziedziny, opracowywanych w Kais. Wilh. Inst. Prawie we wszystkich naturalnych złożach węgla kamiennego i brunatnego, nawet w pokładach poniżej 1000 m wykryto rozpowszechnione żyjące bakterje. Z tego wyciąga się pewne wnioski w sprawie powstawania węgla, zwłaszcza włóknistego. Badania potwierdziły teorię ligninową. Z praktycznych zagadnień ciekawe są próby konserwowania drzewa związkami kwasów huminowych, a także próby stosowania węgla jako nawozu sztucznego. Kissel ogłosił (Trans. Fuel Conference I, London, 1928, str. 80) wyniki zwiększenia plonu o 55% przez stosowanie pyłu z węgla brunatnego. Autor spodziewa się możliwości spożytkowania w rolnictwie odpadkowych i gorszych węgla. Oszerne badania prowadzi się nad bezpośrednim przetwarzaniem i odbudową chemiczną węgla, a także nad przeróbką gazów technicznie ważnych przez bakterje. Przedewszystkiem zasługują na uwagę CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , i H_2S . Wszystkie one przetwarzane są przez

bakterje w sensie utleniania, lub równoczesnej redukcji z przewagą oczywiście reakcji egzotermicznej. Autor stwierdza, że udało się tą drogą usunąć bez reszty CO z gazu świetlnego. O praktycznym zastosowaniu tego ważnego procesu zdecydował jego koszt i dostateczna szybkość.

J. D.

Węgiel jako przedmiot badań organicznochemicznych. — W. FUCHS. — *Brennstoff-Chem.* 10, 438-441. (1929).

Jest to popularny wykład o kierunkach i wynikach prac nad budową węgla kamiennego w Kais. Wilh. Inst. Wyniki te zestawiono w tabeli obrazującej utlenianie kwasów huminowych aż do kwasów najprostszych.

J. D.

Działanie wyładowań elektrycznych na gazy. — K. PETERS. — *Brennstoff-Chem.* 10, 441-444, (1929).

Zstawiono tu różne formy wyładowań elektrycznych z podziałem na grupy, i omówiono ich działanie fizyczne i chemiczne na gazy, specjalnie uwzględniając wyniki badań prowadzonych przez Kais. Wilh. Inst. Z ważniejszych można wymienić przemiany metanu i kwasu węglowego na tlenek węgla i wodór, dalej tworzenie acetyleny, etanu i innych węglowodorów z gazu wodnego. Praktycznych prób na skalę techniczną jeszcze nie przeprowadzono.

J. D.

Rozwiązane i nierozwiązane problemy badań węglowych. — Fr. FISCHER. — *Brennstoff-Chem.* 10, 444-447. (1929).

W szkicu tym poruszono tematy opracowywane w Kais. Wilh. Inst., jak charakterystykę indywidualności ekstrahowanych z węgla, rolę bitumów oleistych i stałych przy koksowaniu, koksowanie węgla młodych pod ciśnieniem, utlenianie pod ciśnieniem, całkowite gazowanie węgla i koksu, a zwłaszcza gaz koksowniany jako materiał do syntez chemicznych.

J. D.

Terminologia w badaniach węglowych. — R. THIESSEN i W. FRANCIS. — *Fuel* 8, 358-405. (1929).

Zstawiono tu określenia petrografii węglowej angielskie, amerykańskie i niemieckie. Fuzaina oznacza to samo co „mother of coal”, a w Niemczech „Faserkohle”. Klaraina i witraina są w istocie tem samem co „Glanzkohle”, duraina zaś „Mattkohle”. Amerykańskie określenia opierają się na materiałach wyjściowych przy tworzeniu węgla. Węgle z pni i konarów nazywa Thiesse „anthraxylon”, węgle zaś z liści, nasion, kory i t. d. zgromadzonych na ziemi nazywa „atritus”. Według wyglądu różnicują w Ameryce „dull coal”, który odpowiada pojęciu „atritus”, i „bright coal” odpowiadający „anthraxylon”. „Atritus” odpowiada określeniu „Glanzkohle”, natomiast

„dull coal” nie jest równoznaczne z „Mattkohle”. W treści zamieszczono 15 doskonałych, dużych fotografii, na końcu odnośniki do angielskiej literatury.
J. D.

Siarczan amonowy na drodze elektrycznej.—
Chem. Ztg. 53, 833, (1929) i *Gas-u. Wasserfach* 37, 911-912 (1929).

Nowy, „elektro-azotowy” system dr. Terna ma tę zaletę, że stosuje tylko produkty odpadkowe gazownictwa i jest niezależny od sprowadzania kwasu siarkowego. System jest nadzwyczaj prosty. Amonjak otrzymuje się przez odpędzanie wody amonjakalnej parą w aparacie kolumnowym, a SO_2 przez prażenie zużytej masy czyszczącej i przemianę SO_2 w luku elektrycznym. Oba gazy strącają się jako sól w filtrze elektrycznym. Gazy posiadają dostateczną ilość wilgoci niezbędnej do tego procesu. Sól wyprodukowana ma ok. 22% N i jest czysto biała. Cena produkcji niższa, niż przy innych systemach. Zakład na tej zasadzie oparty jest w ruchu w gazowni w Engelsdorf koło Lipska i jest własnością „Thüringer Gasgesellschaft”. Schematyczny rysunek objaśnia całe urządzenie.
D. J.

O zastosowaniu wartościowych gazów otrzymanych z oleju gazowego lub smoły pochodzącej z suchej dystalacji węgla przy niskich temperaturach.— W. FRANCKENSTEIN.
— *Erdöl u. Teer* 5, 512, (1929).

W pierwszej części opisuje autor obszernie urządzenie służące do otrzymania z powyższych materiałów wysokowartościowego gazu, n. p. ze smoły otrzymuje się ostatecznie obok koksu poważne ilości (do 5% wag.) płynnych węglowodorów i w głównej mierze gaz ($40m^3$ ze $100kg$) o następującym przeciętnym składzie:

$CO_2 = 2\%$; olefin = 16.7%; $O_2 = 0.5\%$; $H_2 = 25\%$; $CO = 11.5\%$; $CH_4 = 41.0\%$; $N_2 = 3.3\%$,
Górna wartość kaloryczna $9110 \text{ kal}/m^3$. (0° i 760 mm)

Powyzszy gaz przez silne sprężenie z równoczesnym chłodzeniem można rozłożyć na dwie frakcje:

1) Tak zwany gaz B1 a u a, frakcja płynna pod ciśnieniem 70 — 125 atm.

2) Gaz trwały złożony przeważnie z metanu i wodoru.

Gaz B1 a u a ma przeciętnie następujący skład:
 $CO_2 = 0.5\%$; Olefin = 65%; $O_2 = 0.3\%$; $CO = 0.6\%$;
 $H_2 = 0.5\%$; $CH_4 = 16.5\%$; $C_2H_6 = 16.5\%$;
 $N_2 = 0.7\%$; Wartość kal. = $16000 \text{ kal}/m^3$.

Końcowy bilans jest więc następujący:

Ze 100 kg oleju gazowego otrzymuje się: 8.5 kg trwałego gazu, 26 kg gazu B1 a u a i 5 kg płynnych węglowodorów; reszta koks, ciężka smoła i straty. W dalszym ciągu podaje autor zastosowanie uzyskanych produktów, a przedewszystkiem gazu B1 a u a z których najważniejsze są: 1) do celów świetlnych,

zwłaszcza dla odległych latarni morskich, 2) jako środek napędny dla motorów statków powietrznych. Stosowanie płynnych środków (benzyny) ma tę niedogodność, że w miarę jej ubytku musi się z balonu wypuszczać równoważną ilość gazu nośnego, chcąc zapobiec zbyt niemu wzniesieniu się statku. Przy gazie B1 a u a posiadającym prawie ten sam ciężar co powietrze, nie jest to potrzebne, gdyż w miarę jego zużycia wystarczy do pustych zbiorników napuścić powietrza, aby zachować stały ciężar balonu. Wreszcie gaz olejowy może służyć do karburowania uboższego gazu wodnego. Ten ostatni sposób stosuje Pintsch. J. W.

4. Technologia bituminu naftowego.

Technologie du bitume de pétrole.

Acetylen z metanu na drodze termicznej.—
K. PETERS i K. MEYER. — *Brennstoff - Chem.* 10, 324-329. (1929).

W obszernym teoretycznym wstępie rozważają autorowie podstawy naukowe przemiany metanu na acetylen. Dochodzą oni ostatecznie do wniosku, że wysoka temperatura w połączeniu z bardzo krótkim czasem nagrzania sprzyja tej przemianie. Potwierdzają to przeprowadzone doświadczenia, z których najważniejsze są następujące:

Dla czystego metanu i temperatur od 1100 — 1550° przy czasie nagrzewania od 0.25 do 0.004 sek zamienia się na acetylen od 11 — 36% metanu. Przy wyższych temperaturach sięgających do 3000° i jeszcze krótszych czasach nagrzania (0.0001 sek) wzrasta procent wytworzonego acetyleny do maksymalnej wartości 66.5% teoretycznych. Dla gazów koksownianych, zawierających, jak wiadomo obok metanu wyższe homologii i wodór, otrzymuje się jeszcze korzystniejsze rezultaty i tak przy ciśnieniu atmosferycznym optimum leży w temperaturze 3000° i czasie nagrzewania 0.0005 sek. Otrzymuje się wówczas 84.8% teoretycznej wydajności.

Stosowanie zmniejszonego ciśnienia nie ma specjalnego znaczenia, jedynie przy czystym metanie zapobiega osadzeniu się węgla na rozgrzanych częściach aparatury (spirali ogrzewającej). Autorzy opisują dokładnie urządzenia służące do pirolizy (rysunek) i podają w przejrzysty sposób (tablica i trzy wykresy) uzyskane wyniki.

J. W.

O działaniu kwasu siarkowego na olefiny.—
W. R. ORMANDY i E. C. CRAVEN. — *Chemistry & Industry. Trans.* 48, 293. (1929).

Autorowie podtrzymują w dalszym ciągu swoje poprzednie spostrzeżenia¹⁾ nad działaniem kwasu siarkowego na olefiny. Według nich w małej tylko mierze tworzą się wówczas estry dające w następstwie alkohole drugo- i trzeciorzędne, przeważnie natomiast powstają ole-

¹⁾ Tamże 47. 317. (1928).

iste nasycone produkty polimeryzacji, szeregu alifatycznego. Ma to przedewszystkiem miejsce dla wyższych olefin jak amylen, heksylen etc. I tak z amylenów przez działanie 98%-ego H_2SO_4 przy 16° otrzymali autorzy olej w ilości 66% materiału wyjściowego o następujących własnościach: $d_{15} = 0.7758$, $n_D^{15} = 1.4356$, dystalacja: 70% od $80-300^\circ$ — 75%-wy kwas siarkowy również działa prawie wyłącznie polimeryzująco na amyleny, zaś estry tworzą się w minimalnym stopniu.

Nie lepiej zachowuje się propylen (materiał wyjściowy do fabrykacji alkoholu izopropylowego) w zetknięciu ze stężonym H_2SO_4 . Według autorów i wówczas tworzy się wyłącznie olej złożony z 97.7% węglowodorów nasyconych i 2.3% olefin.

Wobec tego autorzy dochodzą do konkluzji, że otrzymanie wyższych alkoholi na drodze absorpcji olefin przez kwas siarkowy nie prowadzi do pożądanego celu. (Nowsze badania¹⁾ stwierdzają odmiennie od powyższego, iż w pewnych warunkach, mocy kwasu i temperatury, da się przecież uzyskać zadowalający wydatek alkoholi na tej drodze. (Przyp. ref.).

J. W.

Oznaczenie merkaptanów w nafcie. — P. BORGSTROM i E. E. REID. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1. 186. (1929).*

Autorzy podają opracowaną przez siebie metodę oznaczania merkaptanów w benzynie lub nafcie: Znaną ilość badanej nafty lub benzyny wytrząsa się z odmierzoną nadmiarową ilością $AgNO_3$ w zaopatrzonej w szklany korek erlenmajerce. (Merkaptany tworzą z $AgNO_3$ nierozpuszczalny merkaptid srebra). Następnie dodaje się 2 cm^3 alunu żelazowego i nadmiaru mianowanego rodanku amonowego (do ciemno-czerwonego koloru) i dobrze się wytrząsa. Pozostały nadmiar rodanku miareczkuje się z powrotem mia-

nowanym $AgNO_3$ aż do koloru żółtego. Ilość merkaptanów oblicza się ze wzoru: % merkaptanów = $\frac{b \cdot n \cdot 0.3206}{a} \cdot 100$; gdzie a = ciężar badanego wzorku nafty, b = cm^3 zużytego $AgNO_3$, n = jego miano.

Jak wynika z badań autorów, metoda powyższa jest bardzo dokładna i można ją stosować nawet w obecności siarkowodoru i wolnej siarki w benzynie. Wówczas wstępnie usuwa się najpierw siarkowodor zakwaszonym $CdCl_2$, dalej wolną siarkę metaliczną rtęcią, poczem w podany sposób oznacza się merkaptany. Tego rodzaju postępowanie nie ma wpływu na rzetelność oznaczania, gdyż ani $CdCl_2$ ani Hg nie działają na merkaptany. J. W.

Analiza gazów ziemnych mokrych i odgazolinowanych. — H. C. ALLEN. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1. 226. (1929).*

Mimo że przemysł gazolinowy istnieje już od szeregu lat, długo nie znano dokładnego składu chemicznego przerabianych gazów. Takie oznaczenie jak: ciężar gatunkowy, wartość kaloryczna, spalanie, i t. d. pozwalają na pewną orientację, lecz nie mają znaczenia jednoznacznego. Jest dopiero zasługą ostatnich lat opracowanie metody pewnej i pozwalającej w badanym gazie ziemnym określić zawartość węglowodorów według szeregu homologicznego, więc CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} i t. d. Uskutecznia się to na drodze dokładnego frakcjonowania badanego gazu przy pomocy skroplonego powietrza w specjalnych do tego celu kolumnach rektyfikacyjnych. Frakcjonowanie jest bardzo ostre, gdyż różnice między temperaturą wrzenia metanu, etanu, propanu i t. d. są bardzo wielkie, tak że jednorazowe frakcjonowanie prowadzi już do celu.

(Co się tyczy konstrukcji aparatów frakcjonujących, to jest ich kilka, przyczem zdaje się najodpowiedniejszym jest aparat Pobielniaka: The Refiner March 1929. (Przyp. ref.).

J. W.

¹⁾ Przemysł Chem. 13. 185, 209, 381, (1929).

S P R O S T O W A N I E.

Pan profesor Dr. K. Dziewoński prosi nas o zaznaczenie, że cytowane przez p. K. Deklera (Przemysł Chem 13, 562 (1929) patenty angielskie 274394 i 274902, aczkolwiek niewątpliwie osnuto na pod-

stawie prac ogłaszanych od lat kilku przez profesora Dziewońskiego, nie są jego własnością, lecz zostały zgłoszone przez I. G. Farbenindustrie A. G.