

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XIV

5 LIPIEC 1930

ZESZYT 13

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

## Zależność pomiędzy budową i powinowactwem barwników do włókna roślinnego.

La relation entre la structure et l'affinité des matières colorantes au fibre végétal.

Mieczysław DOMINIKIEWICZ

(Nadeszło 6 marca 1930).

Barwniki bezpośrednie na włókno roślinne wyróżniają się charakterystycznie wśród ogółu barwników, a pokaźna ich liczba wydaje się stosunkowo ograniczoną ze względu na przynależność do pewnych zwłaszcza grup chemicznych. Odnajdujemy je przede wszystkim wśród barwników azotowych, siarkowych i tiazolowych, oraz w szeregu roślinnych barwników bezazotowych, jak kurkuma, saflor i orlean, które w praktyce stosowano wcześniej, niż związki syntetyczne.

Chcąc uwzględnić stosunek wszystkich barwników do włókna roślinnego, należałoby znacznie rozszerzyć zakres pojęcia powinowactwa bezpośredniego i odróżnić nadto ilościową stronę zjawiska. W rozwiązaniu tego zagadnienia musimy się przeto ograniczyć do tych tylko przypadków, w których barwnik łączy się z włóknem w sposób nie pozwalający na usunięcie go zeń zapomocą prania i nadto daje możliwość otrzymywania wybarwień o dowolnym w pewnych granicach natężeniu. Lecz nawet pomimo tego ograniczenia, sprawa powinowactwa bezpośredniego barwników wydaje się bardzo skomplikowaną, tembardziej, że cały odłam barwników siarkowych, ze względu na niedość lub wcale nieznaną ich budowę, nie może posłużyć za podstawę dociekań. Z drugiej znów strony należy uwzględnić, iż sprawa może być rozwiązana ostatecznie dopiero z chwilą poznania struktury chemicznej włókna i błonnika; niemniej wszakże ujęcie jej ze stanowiska budowy i własności barwników zbliża nas do celu i ma

nadto doniosłe znaczenie praktyczne. Uczynimy to na podstawie nagromadzonych faktów chemicznych oraz własnych spostrzeżeń dla tych barwników bezpośrednich, których budowa i własności żadnych wątpliwości nie następują.

Pierwszym barwnikiem bezpośrednim syntetycznym była wynaleziona w r. 1885 czerwień kongo, barwnik bisazowy, godny uwagi ze względu na powstanie jego w Łodzi i rolę, jaką odegrał w dziejach naszego przemysłu barwnikowego. Właściwie barwniki benzydynamowe poznano już w r. 1883<sup>1)</sup>, lecz narazie nie zwrócono uwagi na ich stosunek do bawełny. Od tego czasu zaczęły się sypać jak z rogu obfitości barwniki bezpośrednie, pochodne benzydynamy i jej homologów, nazwane całkiem dowolnie zresztą barwnikami z grupy konga, a potem także i pochodne różnych innych zbliżonych do benzydynamy zasad podwójnych.

Od chwili wyświetlenia budowy benzydynamy jako p-p'-dwuamido-dwufenylu<sup>2)</sup>,



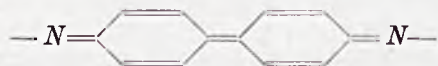
sądzone, iż powinowactwo bezpośrednie odnośnych barwników przypisać należy budowie tego związku. Okazało się jednak, że zarówno sam dwufenyl, jak i benzydynam, nie zdradzają żadnego powinowactwa do włókna, bowiem ani pochodna jednoamidowa ani dwuamidowa,

<sup>1)</sup> Pat. Bayera 27 954.

<sup>2)</sup> G. Schultze, Ann. 174, 227.

mająca grupy  $NH_2$  w innym położeniu, barwników bezpośrednich nie wytwarzają<sup>1)</sup>.

Silą faktów zrodziło się przypuszczenie, iż tak charakterystyczna własność pozostaje w związku z możliwością powstawania w rdzeniach benzydyny p-chinoidowego układu wiązań



i że stan przez to utworzony może sprzyjać łączeniu się barwnika z włóknem. Samo to założenie nie może się jednak ostać, gdyż pociąga za sobą konieczność występowania podobnych własności w wielu przypadkach innych barwników, gdy zachodzą podobne warunki budowy; pozatem najprostszy barwnik, powstający przez ostrożne utlenianie benzydyny, w którym takie wiązania występują, żadnego powinowactwa do włókna nie zdradza.

Na podobieństwo benzydyny zachowują się wszystkie jej homologi jedno- i dwupodstawione w rdzeniach, jak np. etoksybenzydyna, o-tolidyna, dwuanizydyna, dwufenetydyna oraz pochodne z grupami  $COOH$ ,  $SO_3H$  i chlorowcowe. Na wyjątki natrafiono tylko w tych przypadkach, gdy podstawniki znalazły się w obu rdzeniach w położeniu meta względem grup  $NH_2$ , czyli w pozycji orto do dwu związanych z sobą punktów rdzeni:

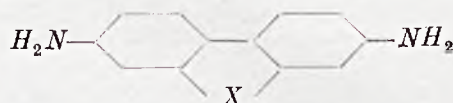


Stwierdzono to dla pochodnych, u których  $X = COOH$ ,  $SO_3H$ ,  $NO_2$  i chlorowce. Z pochodnych takich otrzymuje się barwniki, pozbawione powinowactwa bezpośredniego. Narazie sądzono, iż jest to wynikiem obecności grup o charakterze ujemnym, lecz to się nie sprawdziło, ponieważ kwas o-dwuamidodwufenowy

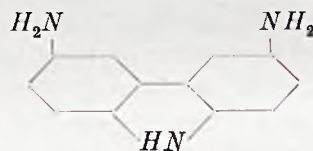


oraz analogiczne pochodne jedno- i dwusulfonowa barwniki bezpośrednio wytwarzają. Widać zatem, że w tym przypadku chodzi nie o rodzaj

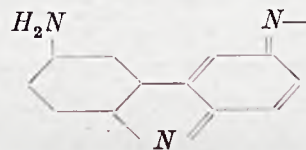
lecz o miejsce, w którym podstawniki się sadowią. Równocześnie trzeba wnosić, iż obecność podstawników w pobliżu punktów powiązania obu rdzeni uniemożliwia powstanie wiązania podwójnego, a więc i przegrupowania p-chinoidowego w cząsteczce. Zdumiewa jednak, iż skoro w tem samym miejscu znajdzie się przy obu rdzeniach jedna grupa dwuwartościowa, tworząc układ zamknięty o budowie



to barwniki bezpośrednie powstają. Tak zachowują się sulfon benzydynowy ( $X = -SO_2-$ ) i dwuamidofluoren ( $X = -CH_2-$ ), 2,7-dwuamidokarbazol ( $X = >NH$ ) oraz tlenek dwuamidodwufenylenowy ( $X = O-$ ). Zaliczają tu także i 3,6-dwuamidokarbazol, co jednak nie jest słuszne, gdyż w tym przypadku mamy do czynienia nie z pochodną benzydyny, lecz m-m,-dwuamido-dwufenylu



w której rdzeniu może powstać p-chinoidowy układ pomiędzy grupą iminową i amidową



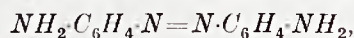
Domniemane specyficzne własności benzydyny uchyla również fakt, że już najprostsza zasada dwukwasowa jednordzeniowa, p-fenylenodwuamina, obdarzona jest także własnością tworzenia barwników bezpośrednich, co przemawia za aktualnością dla całego zagadnienia znaczenia p-chinoidowego przegrupowania w rdzeniu. Stąd wniosek, że decydującą dla sprawy jest tylko obecność rdzenia aromatycznego, występującego pojedynczo, lub w zespołach wielokrotnych, przy możliwości występowania w nim przekształceń chinoidowych. Że tak jest istotnie, potwierdza to szereg złożonych zasad podwójnych, wytwarzających barwniki bezpośrednie i będących p-dwuaminami, a mianowicie:

<sup>1)</sup> Barwniki o słabem powinowactwie daje 2-2'-dwuamidodwufenyl (Brunner i Witt, Ber 20, 1023). 1-3' oraz 3-3'-dwuamidopochodne zachowują się negatywnie (Noelting i Werner, Ber 23, 3252. E. Täuber, Ber 24, 197).

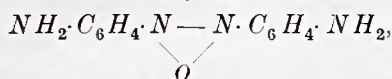
p-dwuamido-dwufenylamina



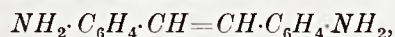
p-dwuamido-azobenzen



p-dwuamido-azoksybenzen



p-dwuamidostylben



p-amidofenylazo- $\alpha$ -naftylamina

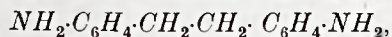


p-dwuamido-dwufenylomocznik



i takż pochodna tiomocznikowa.

W przeciwieństwie do tego zasady podwójne takie, jak p-dwuamidodwubenzyl



p-dwuamidodwufenylometan



oraz tioanilina



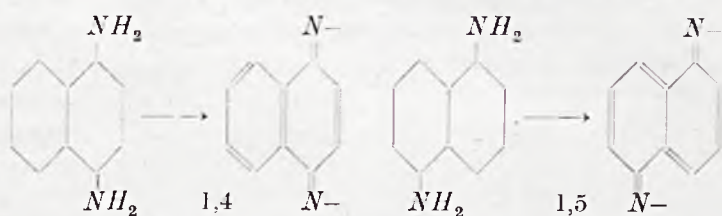
Tworzą one barwniki bisazowe zupełnie powinowactwa bezpośredniego pozbawione.

Z faktów tych zupełnie usprawiedliwionym jest wniosek, że barwniki bezpośrednie bisazowe powstawać mogą tylko z tych zasad podwójnych, u których może następować w rdzeniach przekształcenie p-chinoidowe, komunikujące się bezpośrednio z leżącymi w pozycji para atomami azotu.

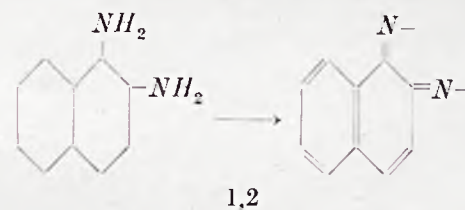
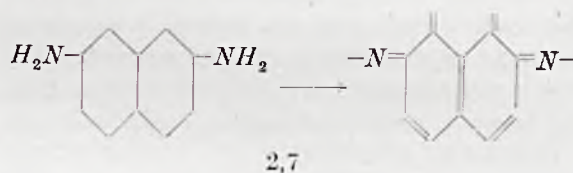
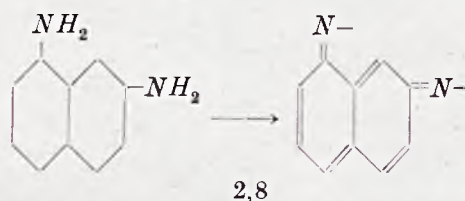
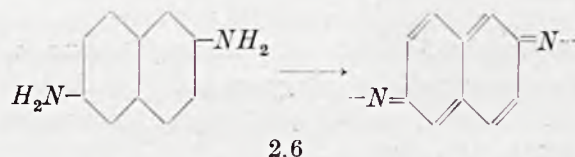
Sprawdzając zastosowanie tej reguły kolejno u wszystkich zasad podwójnych, stwierdzimy, iż nie da się ona zastosować w trzech ostatnich przypadkach. Możemy zatem ustalić jeszcze regułę drugą: tylko te zasady podwójne mogą wytwarzać barwniki bezpośrednie, u których rdzenie są połączone z sobą bezpośrednio lub też za pośrednictwem grup atomowych, umożliwiających przekształcenia tautometryczne śródcząsteczkowe (grupy chromoforowe).

Liczba zasad podwójnych, wytwarzających barwniki bezpośrednie powiększa się jeszcze przez szereg naftalenowy, odpowiadający cał-

kowiec regułem przytoczonym. Są to pochodne 1,4 i 1,5 — naftylendwuaminy:

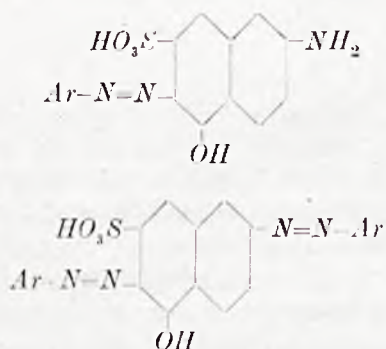


Zgodnie z tem można w tym szeregu przewidywać istnienie barwników bezpośrednich dla wszystkich przypadków możliwych przekształceń chinoidowych, odpowiadających ewentualnym dwuaminom, mianowicie:

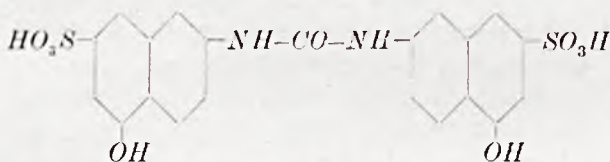


Znamy bardzo dużo barwników odpowiadających 2,6-naftylendwuaminie, i jako bezpośrednie, nastroczają one duże zainteresowanie ze stanowiska teoretycznego i praktycznego. W nowszych czasach zauważono, iż kwas 2,5-amidonaftolo-7-sulfonowy (kwas J) okazał się bardzo cennym do wyrobu barwników bezpośrednich w rozmaitych warunkach, więc bądź jako składnik bierny śródkowy, bądź końcowy arylowany w grupie amidowej, bądź też w postaci skondensowanej z innymi związkami na pochodne bardziej złożone.

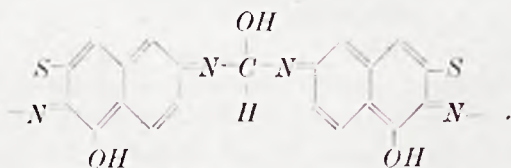
Uprzytomniając sobie budowę kwasu J stwierdzimy, iż po sprzęgnięciu go ze składnikami czynnymi powstają barwniki azowe, które po dalszym dwuazowaniu mogą być sprzęgane ze składnikami biernymi na barwniki bisazowe



pochodne 2,6-naftylenodwuaminy. To samo wiadać u barwników otrzymanych z pochodnej mocznikowej, jaka powstaje z kondensacji kwasu J z fosgenem.



We wszystkich przypadkach powstają barwniki bezpośrednie, których budowa przypomina analogię ze stosunkami, panującymi u barwników z p-p'-dwuamidodwufenylo-mocznika. I tutaj bowiem zespół mocznikowy odgrywa rolę chromoforu, umożliwiającego przekształcenie chinoidowe w rdzeniach:

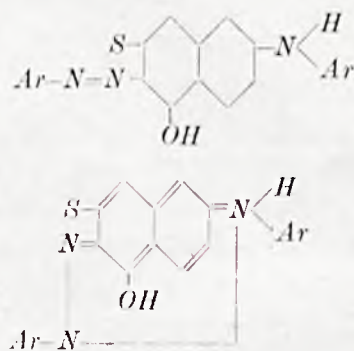


Jednakże kwas J skondensowany tak samo również z grupami atomowymi pozbawionymi własności chromoforów, np.

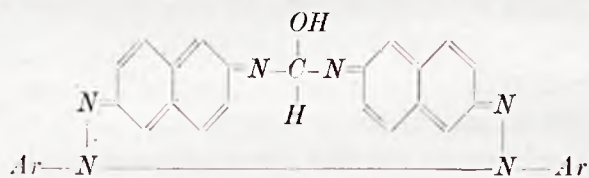
$R-NH-CO-CH_2-NH-R$  i  $R-NH-CH_2-CH_2-NH-R$  ( $R$  = reszta kwasu J), także prowadzi do barwników bezpośrednich. W pierwszym przypadku jedna grupa  $CO$  jeszcze umożliwia tautomerzację od jednej strony, lecz w drugim to jest niemożliwe. Świadczy to, iż w tym przypadku przekształcenia odbywają się wyłącznie w rdzeniach bez udziału łańcucha sprzęgającego je. Każda cząsteczka kwasu J funkcjonować będzie jako część osobna, jako kwas J arylowany

w grupie  $NH_2$ . Powstaną dwa barwniki sprzężone z sobą krótkim łańcuchem węglowym.

Skoro weźmiemy dla przykładu prosty barwnik bezpośredni z kwasu J arylowanego w grupie amidowej, to przekonamy się, iż możliwość powstania w jego łonie układu chinoidowego, usprawiedliwiająca własności bezpośrednie, może zapewnić jedynie tylko budowa następująca:



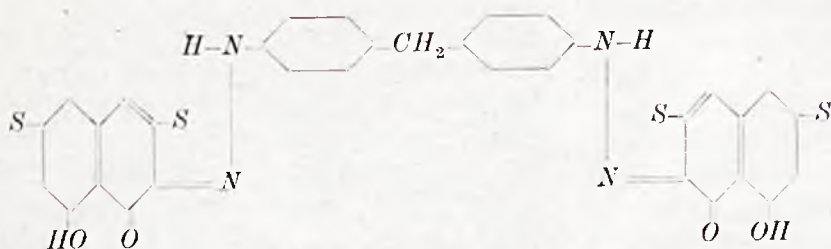
na podstawie której odtworzyć łatwo podobny barwnik podwójny, sprzężony z dwóch takich cząsteczek zapomocą układu  $-CH_2-CH_2-$ . Natomiast barwnik z pochodnej mocznikowej kwasu J da się wyrazić przez budowę



podobnie do wzoru o przekształceniu p-chinoidem, jedynie możliwego dla barwników bisazowych z benzydyny lub innych zasad podwójnych:

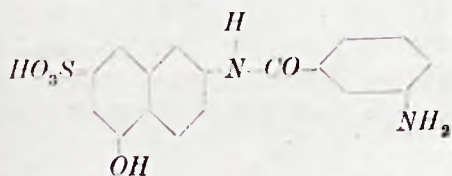


Budowy tego rodzaju nie można absolutnie przyjąć u barwników analogicznych z tych zasad podwójnych, u których nie może powstać przekształcenie chinoidowe w rdzeniach zasady podstawowej. W tym przypadku mogą powstawać takie przekształcenia, tłumaczące barwę związku, tylko w rdzeniach składników biernych, a wówczas powstaje budowa hydrazonowa i ujawnia się brak powinowactwa bezpośredniego do włókna roślinnego. Np. barwnik otrzymany z tetrazowanego p-p'-dwuamidodwufenylo-metanu i kwasu chromotropowego może mieć tylko budowę następującą:

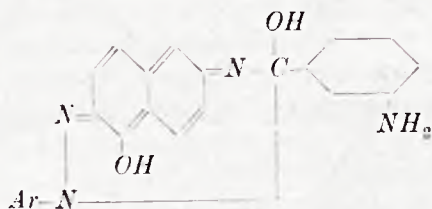


Ustalone już fakty o konieczności przegrupowań chinoidowych w rdzeniach barwników bezpośrednich, wyrażone w postaci dwu poprzednich reguł, zniewalają do wniosku, iż te przegrupowania odbywają się pod wpływem układu azowego związków czynnych dwuazonowych. Wniosek ten nie kryje w sobie nic hipotetycznego, skoro zważymy, iż związki dwuazonowe sprzęgają się tylko z takimi składnikami, które do przegrupowań śródcząsteczkowych są strukturalnie uzdolnione. Obydwa warunki zasadnicze — obecność układu podatnego do przekształceń oraz czynnika przekształcającego aktywnego — wzajemnie się popierają i stwarzają sytuację, umożliwiającą powstanie barwnika. Ostateczną konsekwencją tych wniosków jest konieczność wzajemnego związania się atomów azotu zapomocą tych wolnych wartościowości, które zjawiają się jako następstwo owych przekształceń. Azot jest tutaj czynnikiem decydującym dla sprawy powinowactwa bezpośredniego. Lecz z uwagi na to, że i barwniki tego powinowactwa pozbawione również pierwiastek ten posiadają, wnosić należy, iż z agadka powinowactwa bezpośredniego tkwi właśnie w powyższym sposobie związania się atomów azotu, że to wiązanie pociąga za sobą wystąpienie określonego charakteru chemicznego i własności związków. Barwniki, u których takie stosunki strukturalne nastąpić nie mogą, są powinowactwa bezpośredniego pozbawione. Jednakże brzmienie ostateczne reguły, dotyczącej tego sposobu powiązania się atomów azotu, będziemy mogli ustalić dopiero po omówieniu dalszych faktów.

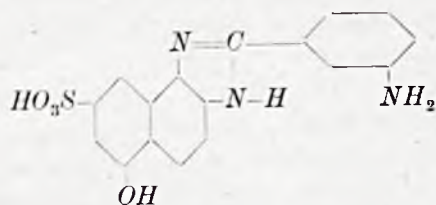
Następczą się one już z okazji własności tego samego kwasu J u najprostszyc barwników tej grupy, t. zw. rozantrenów. Kwas aminobenzyl-2-amino-5-naftolo-7-sulfonowy:



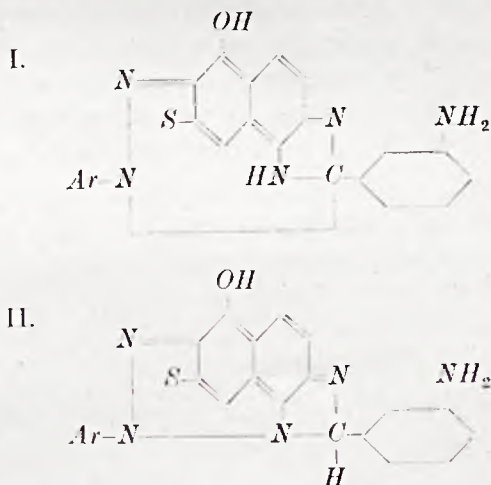
sprzężony ze związkami dwuazonowymi, daje barwniki bezpośrednie, którym należy przypisać budowę:



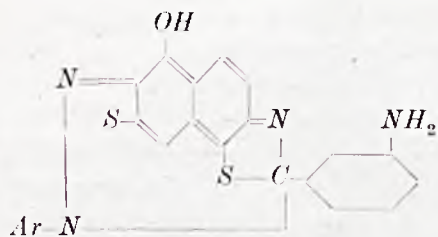
Równie dobitnie stosunki podobne uwidoczniają się barwników bezpośrednich, otrzymywanych przez sprzęganie ze składnikami czynnymi kwasu m-amidofenylo-5-oksyo-1,2-imidoozolo-7-sulfonowego, otrzymanego z kwasu J:



Barwniki te można by formułować stosownie do możliwości dwojakiego sposobu tautomerizacji:

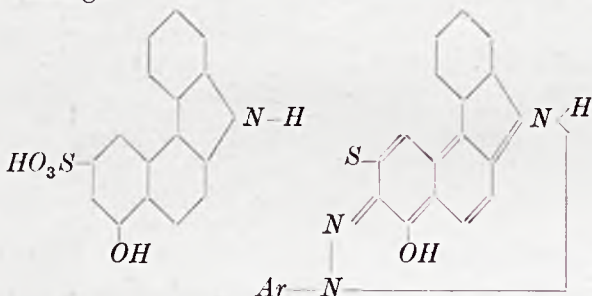


Decyzję na korzyść wzoru drugiego powziąć można na podstawie budowy barwników analogicznych, otrzymywanych z kwasu amidofenylo-nafto-tiazolo-5-oksyo-7-sulfonowego lub analogicznej pochodnej naftoksazolowej (O zamiast S):

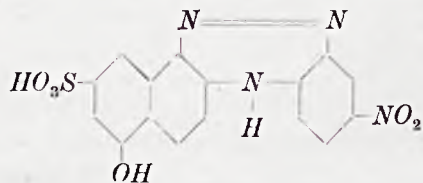


Wynika z tego, iż wiązanie okólne utworzone jest w tych przykładach pomiędzy atomem azotu grupy azowej składnika czynnego oraz atomem węgla grupy tiazolowej, że i w tych warunkach ujawnia się bezpośrednio powinowactwo barwników.

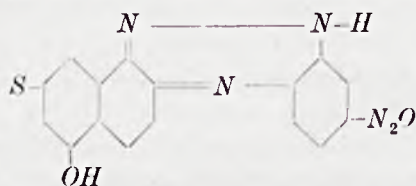
Wyżej widzieliśmy już, że w skład tego krytycznego wiązania okólnego może wchodzić także atom azotu pięciwartościowego. Potwierdzają to także inne pochodne kwasu J, np. karbazolowa, użyte w charakterze składnika biernego.



Interesujące stosunki zdradza też barwnik, otrzymany w następujący sposób: kwas J kondensuje się z chlorodwinitrobenzenem, poczem redukuje się grupę nitrową w pozycji orto do grupy  $NH$ -; po zdwuazowaniu nowopowstałej grupy amidowej sprzęga się związek wewnętrznie, otrzymując barwnik p-nitrofenyloazoimi-nowy:



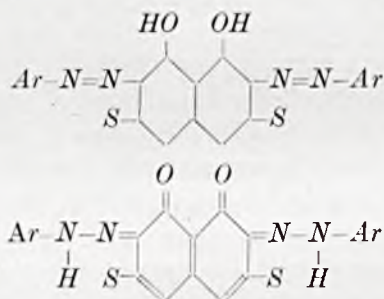
któremu w myśl rozwijanych tu poglądów trzeba przypisać budowę:



Związek ten może posłużyć do otrzymywania dalszych barwników zarówno jako składnik

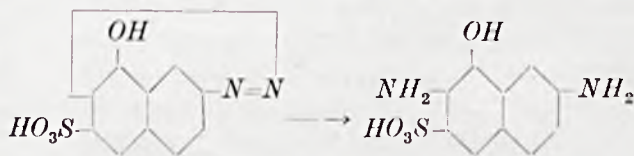
bierny, jako też czynny, po redukcji grupy  $NO_2$ , dwuazowaniu i normalnem dalszem sprzęganiu. Jak widać, barwnik powyższy jest przedstawicielem typu o przekształceniu o-chinoidowem, jako pochodna 1-2-naftylenodwuaminy.

Barwników bezpośrednich, odpowiadających 2,8 względnie 1,7-naftylenodwuaminie dotychczas nie znamy, natomiast istnieje w tym szeregu sporo barwników welnianych. Również niema bezpośrednich przedstawicieli typu 2,7; takie przegrupowanie chinoidowe jest możliwe tylko przy równoczesnem przekształceniu o-chinoidowem w obu rdzeniach naftalenu. Ale właśnie dlatego występują tu tylko barwniki kwaśne, że przy tem przekształceniu możliwą jest tylko tautameryzacja hydrazonowa. Weźmy jako przykład kwas chromotropowy, sprzężony dwustronnie ze związkami dwuazonowemi i odpowiedni wzór tautomeryczny takiego barwnika:



Przy tym stanie tautameryzacji wiązanie się obu krańcowych atomów azotu grup azowych do skutku dojść nie może.

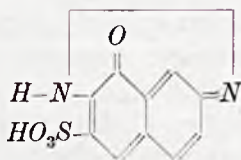
Jednakże powinowactwo bezpośrednie barwników typu 2,7-naftylenodwuaminy staje się aktualne z następujących powodów. W fabryce H $\ddot{o}$ chsteńskiej zauważono<sup>1)</sup>, iż kwas 2-amido-8-naftolo-6-sulfonowy ( $\gamma$ ) po zdwuazowaniu sprzęga się w reakcji alkalicznej sam z sobą, tworząc związek, którego budowę potwierdza otrzymanie odpowiedniej dwuaminy drogą redukcji<sup>2)</sup>:



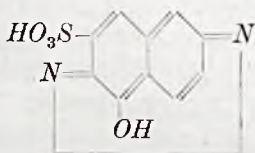
<sup>1)</sup> Pat. niem. 92012.

<sup>2)</sup> Analogiczne spostrzeżenie odnośnie do kwasu J poczyniłem sam w swych doświadczeniach, które ogłosiłem, nie wiedząc o patencie fabryki H $\ddot{o}$ chsteńskiej, który niestety przoczyłem, co niniejszem prostuję (Zob. Przemysł Chem. 13. 531. (1929).

Stosując podobne reakcje także w innych przypadkach, stwierdziłem, iż kwas  $\gamma$  daje w tych warunkach barwnik bezpośredni dobrze ciągnący na bawełnę, fioletowo-niebieski, dość trwałe na światło. Oczywiście, iż niepodobna pozostać przy budowie azoidowej tego związku tak ze względu na jego barwę, jako też stosunek do włókna. Jedynym możliwym jest dlań wzór chinoidowy:



Z kwasu J otrzymałem barwnik bezpośredni fioletowy, dla którego możliwy jest tylko wzór, odpowiadający 2,6-naftylenodwuaminie, ponieważ redukcja związku prowadzi do takiej właśnie pochodnej:



Powinowactwo bezpośrednio tych barwników jest wielce godne uwagi, gdyż są to najprostsze, jednoazowe barwniki bezpośrednie. W budowie tych związków odnajdujemy poparcie dla tezy o znaczeniu wiązania okólnego pomiędzy atomami azotu dla sprawy powinowactwa bezpośredniego.

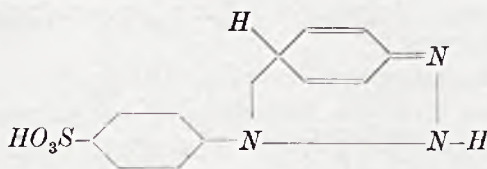
Godnym uwagi okazał się stwierdzony również przezemnie fakt, iż własność bezpośrednio barwienia bawełny posiadają też najprostsze związki dwuazoaminowe. Np. p-sulfo-dwuazoaminobenzol, otrzymany sprzęganiem dwuazowanej aniliny z kwasem sulfanilowym, albo odwrotnie sprzęganiem kwasu dwuazosulfanilowego z aniliną



barwi bawełnę w postaci soli sodowej na kolor żółcisto-pomarańczowy, choć ze względu na swą lotność wartości praktycznej nie ma.

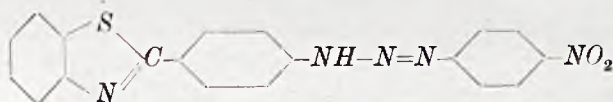
Oczywiście, iż już choćby tylko ze względu na oba sposoby otrzymania tego związku, pro-

wadzące zawsze do jednego i tego samego wyniku, budowa wyżej przytoczona miarodajną być nie może. Sprawa budowy związków dwuazoaminowych była przedmiotem wielu studiów doświadczalnych,<sup>1)</sup> z których wynika, iż wodór grupy iminowej może się przenosić do różnych atomów azotu. Zarówno barwę, jak i powinowactwo dwuazoaminobenzolu oraz własności chemiczne jego zdaje się najlepiej tłumaczyć następujący wzór budowy:

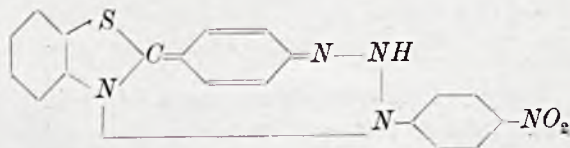


Wypływa on z założenia, iż pod wpływem układu azowego powstaje przekształcenie p-chinoidowe w tym z obu rdzeni aromatycznych cząsteczki, w którym istnieją najsposobniejsze po temu warunki. W danym przypadku grupa sulfonowa w pozycji para położona nie sprzyja powstaniu takiego układu w rdzeniu cząsteczki kwasu sulfanilowego. Skutkiem tego, bez względu na to, czy wyjdziemy z kwasu dwuazosulfanilowego, czy też z dwuazobenzolu, skutek ostateczny będzie zawsze ten sam i stąd zawsze tylko jedna budowa związku.

Zresztą barwniki dwuazoaminowe znane są od dawna. Taka np. żółcień tiazolowa R. Bayera



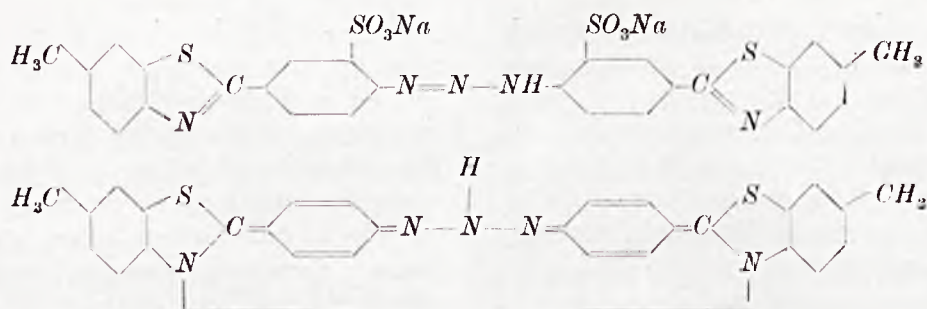
istniejąca również tylko w jednej odmianie, jest barwnikiem bezpośrednim, dla którego można przyjąć tylko budowę następującą:



Równie prosto daje się formułować żółcień tiazolowa fabryki berlińskiej (Agfa):

<sup>1)</sup> Ann. 190, 182; 199, 326; 235, 241.

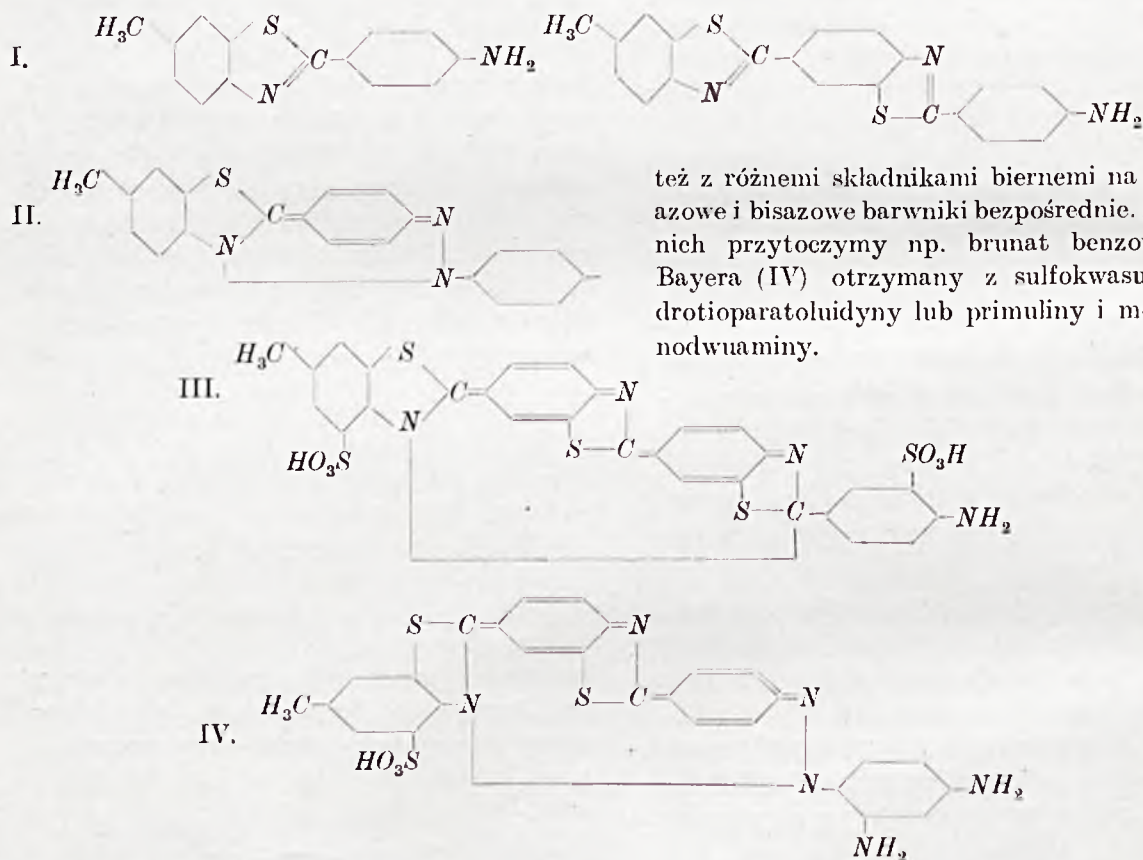
Ber. 15, 45; 20, 3004; 21, 2557; 22, 933; 27, 899; 33, 644; 40, 2376; 40, 2390; 42, 659.



Otrzymano barwniki bezpośrednie dwuazoaminowe, pojedyncze i podwójne, pochodne benzydyny.

Osobną grupę barwników bezpośrednich tworzą pochodne benzotiazolu, otrzymywane z dehydrotoluidyny i prymuliny, względnie ich pochodnych sulfonowych (I).

w którym odnajdujemy te same zasadnicze warunki strukturalne. Obszerne zastosowanie prymuliny polega zresztą nie na jej wartości jako barwnika bezpośredniego, gdyż ten jest nietrwały, lecz na wykorzystaniu jej jako składnika czynnego, który po dwuazowaniu sprzęga się zarówno z wywoływaczami na włóknie, jak



Dehydrotoluidyna, dwuazowana i sprzężona ze składnikami biernymi, stanowi punkt wyjścia do otrzymywania licznych barwników żółtych i czerwonych, których budowa bardzo prosto daje się uzgodnić z warunkami już poznanymi powinowactwa bezpośredniego (II).

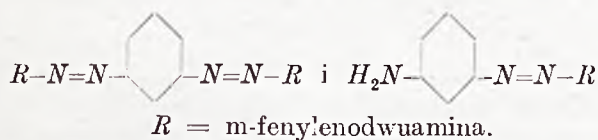
Prymulina zaś już sama przez się jest barwnikiem żółtym, ciągnącym na włókno roślinne, a jej powinowactwo tłumaczy wzór budowy (III),

też z różnymi składnikami biernymi na zwykle azowe i bisazowe barwniki bezpośrednie. Z ostatnich przytoczymy np. brunat benzowy 5R Bayera (IV) otrzymany z sulfokwasu dehydrotioparatoluidyny lub primuliny i m-fenylenodwuaminy.

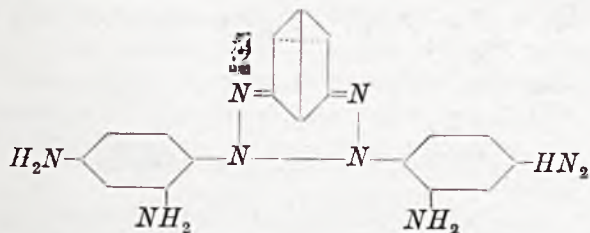
Na oddzielne uwzględnienie zasługuje z naszego stanowiska grupa azowych barwników bezpośrednich, pochodnych m-fenylenodwuaminy. Zdumiewa, że już barwnik najprostsz, brunat Bismarcka, zdradza znaczne powinowactwo bezpośrednio do włókna roślinnego. Otrzymuje go się przez dwuazowanie obu grup amidowych m-fenylenodwuaminy i sprzę-



ganie z dwu części tej samej zasady, lecz jak wiadomo, zawiera nadto barwnik jednoazowy:



Zarówno ten, jak i znaczna liczba barwników bezpośrednich, otrzymywanych w sposób podobny z innych składników, pozwala zrozumieć ich powinowactwo wyłącznie tylko zgodnie z budową:



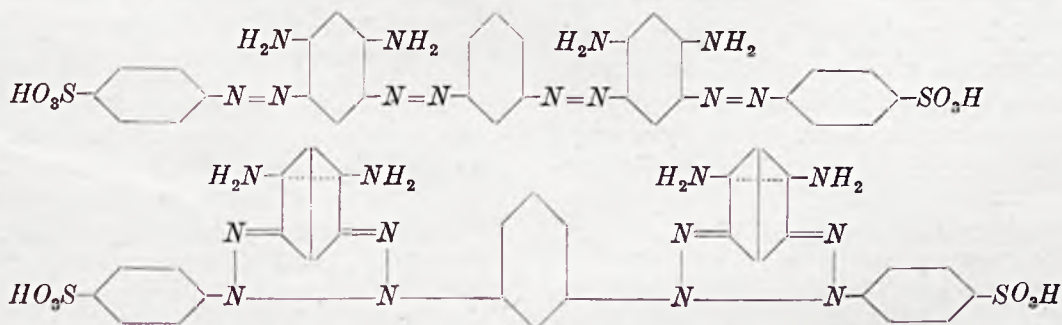
czyli przy założeniu możliwości m-chinoidowego przekształcenia w rdzeniu benzenowym. Sprawa tego przekształcenia, którego możliwość dyskutowana była już z różnych powodów<sup>1)</sup>, narzuca się tu siłą konieczności, jako konsekwencja sprowadzenia do jednej przyczyny wspólnej własności znacznej liczby barwników bezpośrednich.

Możliwość m-chinoidowego przekształcenia w rdzeniu w danym przypadku znajduje poparcie w silnej zdolności przekształcającej układu azowego, który, jak wiadomo z mnóstwa reakcyj, sprzęga się tylko z takimi układami atomowymi, w których tautomeryzacja zasadniczo jest możliwa. Rdzeń benzenowy m-fenylenodwuaminy, wzięty w dwa ognie takich układów, tem łatwiej może podlegać wewnętrznemu przekształceniu się wiązań.

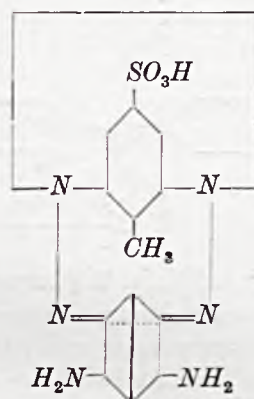
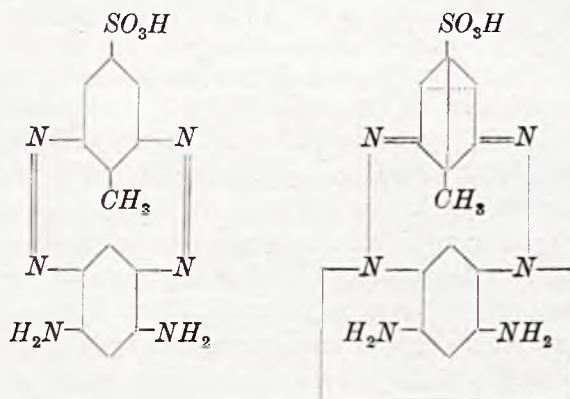
<sup>1)</sup> Zob. O. Stark, Ber. 46, 654, 2252, 2542; 47, 125.

W. Schlenk i M. Brauns, Ber. 48, 661, 716.

R. Meyer i Marx, Ber. 41, 2446.



Interesujący jest zwłaszcza brunat toluilenny G (Griesheim-Elektron) otrzymany przez tetrazowanie kwasu toluileno-dwuaminosulfonowego i sprzężenie z jedną cząsteczką m-fenylenodwuaminy. Dwojaka możliwość budowy tego barwnika sprowadza jego powinowactwo bezpośrednio do jednej przyczyny:

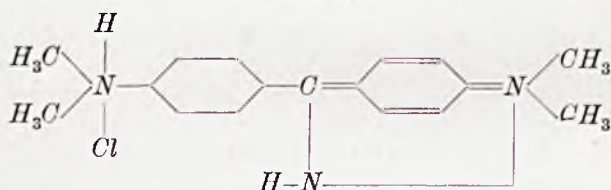


mianowicie do przekształcenia m-chinoidowego w jednym bądź drugim rdzeniu.

Dość liczne, typowo bezpośrednie, są też barwniki wieloazowe z tej grupy. Weźmy dla przykładu brunat benzowy G (Bayera), otrzymany przez dośrodkowe sprzężenie kwasu dwuazosulfanilowego z m-fenylenodwuaminą i powtórne sprzęgnięcie dwóch cząsteczek takiego barwnika jednoazowego z tetrazowaną m-fenylenodwuaminą:

Cząsteczka składa się z dwu sprzężonych z sobą cząsteczek barwnika bisazowego, co może również usprawiedliwiać silniejsze jej powinowactwo do włókna.

Materiał, jakiego dostarcza dziedzina barwników azowych, daje się, jak widzimy, bardzo jednolicie ująć ze stanowiska interesującego nas zagadnienia, nie wymagając szerszych założeń hipotetycznych. Materiał to podstawowy, gdyż dostarcza najbardziej typowych i ważnych technicznie przedstawicieli barwników bezpośrednich. Nie wystarcza on jednak do wyjaśnienia całokształtu zjawiska, gdyż nawet w dziedzinie zawierających azot barwników, należących do innych grup i zdradzających pewne powinowactwo bezpośrednie, należałoby poszukiwać specjalnej interpretacji zjawiska. I tutaj wszakże można przypuszczać pewną analogję przyczynową. Taka np. auramina dałaby się interpretować zapomocą wzoru budowy dotychczas nie branego w rachubę



który tłumaczy zarówno żółtą barwę, jak i wydane powinowactwo bezpośrednie barwnika. Bezpośrednie, nietrwale na wodę zabarwienia, dają też liczne barwniki azotowe z gromady tiazyn, safranin i trójfenylometanów amidowanych.

Żadnej analogji z barwnikami azowymi nie nasuwają barwniki bezpośrednie bezazotowe roślinne, np. typu kurkuminy. Szereg takich związków otrzymał niedawno L a m p e ze swymi współpracownikami.<sup>1)</sup> Jedyną analogją, uderzającą w tym przypadku jest tylko symetryczne rozłożenie grup chromoforowych w cząsteczce, którem już K o s t a n e c k i<sup>2)</sup> próbował wyjaśnić przyczynę powinowactwa bezpośredniego. Lecz właśnie barwniki azowe, tego powinowactwa pozbawione, choć warunkowi temu odpowiadające, najlepiej świadczą o niewystarczalności tego założenia. Z drugiej strony w owym symetrycznym rozłożeniu chromoforów, po-

siadających wiązania nienasycone uzdolnione do przegrupowań przy udziale rdzeni aromatycznych, dopatrywać się można przyczyny właściwej tego powinowactwa. Punkty te bowiem stać się mogą ośrodkami chwytnymi przy łączeniu się barwnika z włóknem. Ten stan rzeczy stanowiłby wspólną przyczynę zjawiska zarówno dla barwników azotowych jak i bezazotowych.

#### STRESZCZENIE

Zagadnienie powinowactwa bezpośredniego dla barwników azowych daje się ująć z taką precyzją, iż na podstawie wzoru budowy barwnika można w sposób nieomylny przewidzieć jego własności. Do ujawnienia się tego powinowactwa potrzebne są następujące warunki:

1. Przekształcenie chinoidowe w rdzeniu podstawowej aminy podwójnej, spowodowane przez wpływ przekształcający związanych z rdzeniem układów azowych.

2. Obecność okólnego wiązania pomiędzy dwu krańcowymi atomami azotu dwu biegunowych układów azowych; powstaje zamknięty układ o czterech atomach azotu.

3. W tym układzie jeden atom *N*, związany bezpośrednio z rdzeniem aromatycznym przekształconym chinoidowo, może być zastąpiony przez atom *C* (przykład: barwniki tiazolowe); albo też dwa atomy *N* pojedynczo przegradzają się z dwoma atomami *C* (np. u prymulin), lub też wogóle występują tylko trzy atomy *N* w układzie zamkniętym (barwniki dwuazoaminowe). Jeżeli budowa cząsteczki jest odpowiednia, wystarczają tylko dwa atomy *N* trójwartościowego, lub też jeden jest *N<sup>III</sup>* drugi *N<sup>V</sup>*.

Zarówno grupy chromoforowe zawierające atomy azotu, jako też i bezazotowe, np. układy węglowe o wiązaniach nienasyconych stają się ośrodkami chwytnymi, które wśród przekształceń tautomerycznych śródcząsteczkowych powodują zwiążanie się cząsteczki barwnika z materją włókna.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Über die Abhängigkeit der Affinität zur Pflanzenfaser vom Bau der Farbstoffe.

Die Frage der direkten Affinität zur Pflanzenfaser kann für die Azofarbstoffe mit grosser Präzision gelöst werden. Auf Grund der Strukturformel des Farbstoffes lassen sich seine Eigenschaften mit

<sup>1)</sup> Rozpr. Akad. Um. Ser. A, 57, 23 (1917). Roczniki Chem. 11, 444 (1929).

<sup>2)</sup> Kostanecki, Lampe i Miłobędzka, Ber. 43, 2163.

voller Sicherheit voraussagen. Massgebend für das Auftreten der direkten Affinität sind folgende Bedingungen:

1. Chinoide Umgruppierung im Kerne der Mutterdoppelbase, die unter dem Einfluss der Azogruppen zustande kommt.

2. Die Möglichkeit des Entstehens direkter Bindung zwischen den beiden entstehenden *N*-Atomen zweier Azogruppen. Es bildet sich ein geschlossenes System mit 4 *N*-Atomen.

3. In diesem System kann ein *N*-Atom, das mit dem aromatischen chinoid umgruppierten Kerne direkt gebunden ist, durch ein *C*-Atom

ersetzt werden (Beispiel: Tiazolfarbstoffe); oder es wechseln je zwei *N*- und *C*-Atome miteinander ab (z. B. Primuline); oder es treten nur drei *N*-Atome im geschlossenen Systeme auf. In manchen Fällen genügen nur zwei Atome des dreiwertigen Stickstoffs, oder je ein Atom *N*<sup>III</sup> und *N*<sup>V</sup> in gegenseitiger Bindung. Die chromophoren *N*-haltigen sowie *N*-freien Gruppen, wie z. B. *C*-Systeme mit Doppelbindungen, spielen die Rolle von haptophoren Zentren, die bei tautomeren Umgruppierungen die Bindung zwischen Farbstoffmolekülen und Fasermaterie ermöglichen.

## Dział sprawozdawczy.

Documentation.

### 1. Maszynoznawstwo chemiczne.

Installation et aménagement.

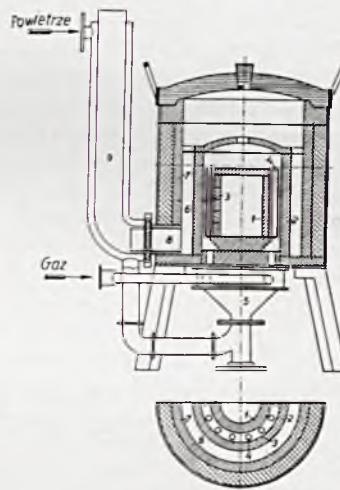
**Piec gazowy do wysokich temperatur.** — E. RYSCHKEWITSCH. — (*Chem. Fabrik* 3. 61, (1930).

Piec gazowy do wysokich temperatur, polega na zasadzie powierzchniowego spalania, gdzie na powierzchniach rozżarzonych przyspiesza się reakcję spalania, uzyskując przez to wysoką temperaturę w komorze spalania. W tym celu potrzebna jest jaknajwiększa powierzchnia zetknięcia się gazów palnych z powierzchnią rozżarzoną, przy jaknajmniejszej przestrzeni, w której spalanie to zachodzi. Urządzenie takie polega na tem, że mieszaninę powietrza i gazu przeprowadza się przez ścianę porowatą, lub komorę, wypełnioną kawałkami materiału ogniotrwałego, przyczem spalanie odbywa się w samej ścianie lub też w kawałkach tego materiału (wypełnieniu), które rozgrzewa się do białego żaru i promieniuje ciepło. (Bonne i Schnabel). Używanie mieszaniny gazu i powietrza wymaga specjalnych komór, przyczem celem uniknięcia przeskakiwania płomienia mieszaninę należy tłoczyć z prędkością większą od szybkości zapalania się mieszaniny. Przy tem występują jeszcze poważne wady, w większej ilości przypadków spala się gaz, wytwarzając atmosferę redukującą, piece takie nie dają się dokładnie regulować, oraz uzyskanie niskich i zbyt wysokich temperatur jest niemożliwe.

W Laboratorjum Fizyko-Chemicznem w Frankfurcie n. M. zbudowano piec, który nie ma tych wszystkich wad. Zrezygnowano mianowicie z mieszania gazu i powietrza przed wprowadzeniem do pieca, umożliwiono, zmniejszenie oporów gazu, oraz wykorzystano ciepło gazów spalinowych do podgrzewania powietrza (rys 1).

Piec ten tworzą dwie koncentryczne rury 1, 2, z materiału odpornego na wysokie temperatury (*MgO* lub *ZrO*). Wąska przestrzeń 3 między temi rurami jest komorą spalań i jest wypełniona prętami

względnie rurami 4, które zwiększają powierzchnię czynną bez zwiększenia oporów. Palnik 5 umieszczony u dołu centralnie ma osobne doprowadzenie gazu i powietrza. Gazy spalinowe idą z góry na dół przez przestrzeń 6 utworzoną z obudowy pieca 2 i 7, przez co osiąga się lepsze wykorzystanie ciepła. Komin 9 do odprowadzania spalin jest podwójny, umożliwi podgrzanie powietrza, które do palnika tłoczy się pod ciśnieniem 500 mm s. w. Do właściwej komory pieca gazy spalania zupełnie się nie dostają.



Rys. 1.

Zużycie gazu przy objętości pieca  $v=200\text{cm}^3$  wynosi 3,5 — 4  $\text{m}^3$  na godz przy piecu o  $v=3\text{ l}$  tylko 15—18  $\text{m}^3$ . Czas przebywania gazów spalania w piecu wynosi około 1/100 sek, spalanie jednak jest zupełne przez działanie kontaktowe powierzchni. Przy gazie 4200  $\text{Kal}/\text{m}^3$  uzyskano 2100°, przy gazie generatorowym o 1300  $\text{Kal}/\text{m}^3$  1900°.

Czas dojścia do wysokiej temperatury od chwili rozpalenia jest bardzo krótki (dla pieca o  $v=200\text{ cm}^3$  dojście do 1700° trwa 5 minut, co dotychczas można było uzyskać tylko przy piecach elektrycznych).

Piece te nawet przy  $v = 150 \text{ l}$  pozwalają na uzyskanie temperatury  $1750^\circ$ .

Opisany piec może mieć zastosowanie nie tylko jako piec laboratoryjny, ale i jako piec przemysłowy do stapiania stopów o wysokim punkcie topliwości.

J. K.

### 3. Technologia paliwa i gazownictwo.

Technologie des matières combustibles et fabrication du gaz.

**Oznaczenie siarki w gazie świetlnym.** — H. A. J. PIETERS.—*Z. analyt. Chem.* 80. 12, (1930).

Całkowitą ilość siarki w gazie oznacza się: 1) metodą *ter Meulena* lub 2) metodą spalania.

Metoda pierwsza polega na tem, że wodorem zawartym w gazie, przy użyciu platynowego pumeksu jako katalizatora, redukuje się wszystkie zawarte w gazie świetlnym związki siarkowe do  $H_2S$ . Ten ostatni wymywa się lugiem, a otrzymany siarczek oznacza się kalorymetrycznie, jako siarczek ołowiu.

Według drugiej metody spala się pewną określoną ilość gazu; produkty spalania wprowadza się do 3%-wego roztworu  $H_2O_2$ , poczem oznacza się siarkę jako  $BaSO_4$ .

Siarkowódor w gazie świetlnym można najlepiej oznaczyć przez absorpcję w kwaśnym roztworze octanu kadmu. Przez płóczkę, zawierającą  $25 \text{ cm}^3$  roztworu kadmu (1 l roztworu zawiera 25 g octanu kadmu i 200 g kwasu octowego), przepuszcza się 5 l gazu oczyszczonego lub 1 l gazu surowego z szybkością 20 l na godzinę. Objętość przepuszczonego gazu mierzy zegar gazowy umieszczony za płóczką. Po skończeniu próby wlewa się do płóczki  $25 - 50 \text{ cm}^3$  roztworu jodu ( $2,15 \text{ g}$  jodu rozpuszcza się w roztworze *KJ* i rozcieńcza do objętości 1 l) i dobrze wstrząsa; następnie odmiareczkowiec się nadmiar jodu  $n/10$  roztworem tiosiarczanu.

B. R.

**Przyrząd do oznaczania benzolu zapomocą węgla aktywowanego.** — H. TRAMM.—*Chem. Fabrik*— 2, 113, (1929).

Celem należytej kontroli ruchu autor skonstruował nowy przyrząd do oznaczania organicznych par, jak n. p. par benzolu w gazie świetlnym w koksowni, względnie w gazowni. Aparat składa się z części głównej, zawierającej kolbę do wywiązywania pary wodnej, przegrzewacz pary, piec na rurce z węglem aktywowanym i chłodnicę (wszystkie te części umieszczone są w skrzynce aluminiowej), oraz z rurki z węglem aktywowanym, którą włącza się dopiero na miejscu wykonywania próby. Ostatnia rurka sporządzona jest z mosiądzu, a posiada kształt płóczki z uchwytem, pozwalającym ją łatwo przenosić. Płóczka ta posiada u dołu śrubowe zamknięcie, przez które

można wymieniać węgiel aktywowany. Piec i kolbę z wodą ogrzewa się elektrycznie.

W miejscu wykonania próby w fabryce włącza się aparat z węglem aktywowanym i przepuszcza przez niego pewną ilość gazu (300 do 500 l przed płóczkami, zaś 1000 do 1500 l po płóczkach). Gaz musi być uprzednio uwolniony od pary wodnej zapomocą chlorku wapnia i oczyszczony od siarkowodoru przy pomocy rudy darniowej; ich obecność w gazie świetlnym zmniejsza zdolność absorcyjną węgla.

Po skończonej próbie przy pomocy pary wodnej z węgla aktywowanego, ogrzanego do  $200^\circ$ , wypędza się zaabsorbowane w nim pary benzolu, przyczem najpierw wypędza się główną ilość benzolu parą nieprzegrzaną, a dopiero pod koniec doświadczenia usuwa się resztki benzolu parą przegrzaną. Mieszaninę pary wodnej i pary benzolu chłodzi się i zbiera ciecz w biurecie kalibrowanej, poczem odczytuje się objętość górnej warstwy cieczy t. zn. objętość benzolu. Nakoniec suszy się węgiel aktywowany, który można użyć do następnego doświadczenia.

B. R.

**Dystylacja węgla w niskiej temperaturze w piecu „systemu włoskiego“.**—DOMENICO MENEGHINI.—*Giorn. Chim. Ind. Applicata* 11, 391, (1929).

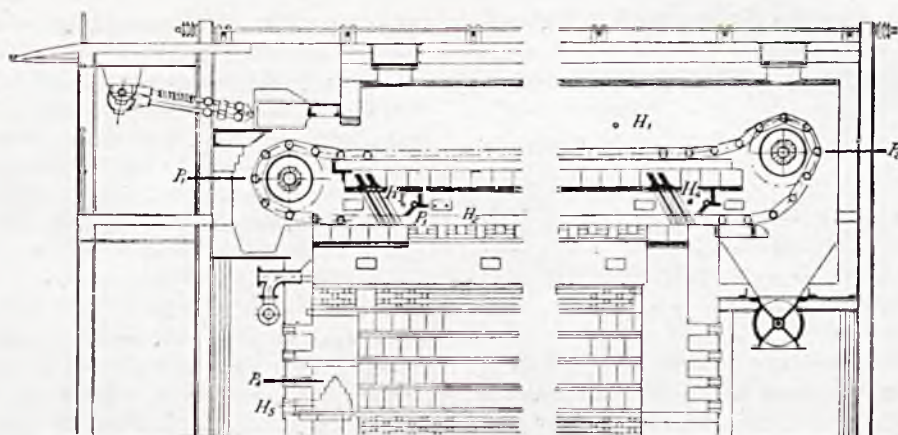
Autor opisuje budowę pieca dystylacyjnego Pirona i jego modyfikacji, pieca „systemu włoskiego” Pirona-Scavii. Oba systemy pracują metodą ciągłą z ogrzewaniem zewnętrznym.

Jedną z trudności dystylacji węgla w niskiej temperaturze pochodzi stąd, że im niższa temperatura, tem trudniej przechodzą produkty dystylacji przez masę węgla, przez co zwiększa się ciśnienie wewnątrz masy reagującej. Skutkiem tego koks staje się zbyt porowaty i kruchy, i nie nadaje się do bezpośredniego użytku. W metodzie Pirona<sup>1)</sup> uniknięto tej trudności przez dystylowanie węgla w cienkiej warstwie. Zasadą pieca Pirona jest ruchoma taśma metalowa, przechodząca przez dwa kanały, leżące jeden nad drugim. Na dnie dolnego kanału jest basen, wypełniony stopionym ołowiem, po którego powierzchni przesuwa się taśma, ogrzewając się w ten sposób do około  $650^\circ$ . Przy wejściu do kanału górnego otrzymuje taśma ładunek węgla sproszkowanego, o grubości warstwy 10—15 mm, który szybko dystyluje pod wpływem ciepła, pobranego przez taśmę w dolnym kanale, i po przejściu kanału spada do zbiornika, już jako koks. Scavia, zmodyfikował ten typ pieca, usuwając kąpiel ołowianą<sup>2)</sup>.

Piec posiada dwa kanały, leżące jeden nad drugim, o długości 10 m, szerokości 800 mm; dolny kanał ma wysokość 450 mm, górny 900 mm.

<sup>1)</sup> Pat. franc. 564 359, szwajc. 105 445, niem. 408 593.

<sup>2)</sup> Pat. wł. 262 775.



Schemat pieca Piron-Scavia.

Taśmę metalową, poruszaną na dwóch wałach zębatych, leżących u wejść do kanału, zrobiono z płyt metalowych spojonych z ogniwami łańcucha poruszającego. W dolnym kanale taśma tworzy dno kanału, a równocześnie nakrycie pieca ogrzewającego, na którym ogrzewa się przez zetknięcie wprost z produktami spalania. Specjalne urządzenie na obu końcach kanału górnego przeciwdziała mieszanii się gazu opałowego z produktami dystalacji. Produkty spalania przechodzą przez system rekuperatorów, oddając swe ciepło przeciwprądowi powietrza, potrzebnego do spalania.

Węgiel do dystalacji ładuje się zapomocą rozdzielacza, składającego się z dwóch płyt, wstrząsanych mechanicznie celem równomiernego rozdzielenia warstwy<sup>1)</sup>. Półkoks wyładowuje się automatycznie na drugim końcu przewodu na obracający się wentyl bębnowy, zapobiegający uchodzeniu gazu. Resztki półkoku przyklepione do przewodu usuwa się zapomocą skrobaczki.

Półkoks gasi się i oziębia wodą. Bieg pieca kontroluje się czterema pirometrami: jeden znajduje się u wejścia do kanału dystalacyjnego, drugi u wyjścia, trzeci w środku kanału ogrzewającego, czwarty na dole pieca, przy ujściu produktów spalania (dymów), prócz tego manometrami: jednym w kanale dystalacyjnym, trzema w kanale ogrzewającym i jednym na dole pieca; jeden manometr mierzy ciśnienie wydystylowanego gazu.

Węgiel do dystalacji posiadał ziarna wielkości do 10 mm. W czasie ładowania pobierano według ustalonych norm próbki do analizy. Piec był ogrzewany gazem świetlnym, nadaje się jednak i do gazu generatorowego. Podczas próby kontrolowano ilość gazu opałowego, jego skład i wartość opałową.

Gazowe produkty dystalacji prowadzono przez kolumnę pionową, zbiornik i skrubler do licznika, za którym znajdowało się urządzenie do pobierania próbek do analizy.

Półkoks po ugaszeniu i ochłodzeniu wodą przed pobraniem próby suszono na powietrzu. Skutkiem unoszenia przez wodę drobnych cząstek półkoku, obliczenia całości otrzymanego produktu nie są dokładne.

Maż oddzielano w aparatach kondensacyjnych zbierano w zbiorniku żelaznym, a po oddzieleniu wody mierzono i według gęstości obliczano ilości w kg.

#### Wyniki dystalacji.

Węgiel Thornley: zużyto 230 m<sup>3</sup> gazu o wartości opałowej 4 798 kal/m<sup>3</sup> na tonnę.

Temperatura dystalacji wynosiła 615° (± 15°) przy wejściu, a 515° (+ 50°) przy wyjściu kanału dystalacyjnego średnio 565°, temperatura kanału ogrzewającego około 640° (+ 25°) temperatura produktów spalania przy wyjściu z pieca średnio 385° (+ 35°). Ciśnienie w obu kanałach wynosiło + 0,6 cm słupa wody, przy ujściu dymów z pieca — 5,5 cm.

Gazu wyprodukowano (0° i 760 mm) 99,2 m<sup>3</sup>/t węgla suchego, o średniej wartości opałowej 6 708 kal/m<sup>3</sup> (minimum 4 655 kal, maksimum 8 480 kal). Produkcja gazu na godzinę wynosiła średnio 24,3 m<sup>3</sup> (maksimum 53 m<sup>3</sup>/godz, o wartości opałowej 7 220 kal, minimum 11,2 m<sup>3</sup>/godz, o wartości opałowej 6 933 kal. Wartość opałowia zmienia się w zależności od temperatury i jest zawsze wyższą od obliczonej teoretycznie. Jest to częściowo wywołane zawiesiną mazi w gazie i częściowo obecnością H<sub>2</sub>S w gazie nieoczyszczonym. Gaz zawiera azot z powietrza przyniesionego z węglem przy ładowaniu.

Otrzymany półkoks jest bardzo porowaty, czarny, silnie lśniący. Wydajność: 667 kg/t węgla suchego, o wartości opałowej 6 890 kal. Przy dystalacji w niskiej temperaturze węgiel traci 70% substancji lotnych, 67,5% siarki i 45% azotu.

Mazi pierwotnej otrzymano 124,8 kg/t węgla, o zdolności opałowej 8 970 kal.

Węgiel brunatny Valdarno: zużyto gazu 186,9 m<sup>3</sup>/t węgla wilgotnego, względnie

<sup>1)</sup> Pat. wł. 262 492.

294 m<sup>3</sup>/t węgla suchego. Temperatura dystalacji wynosiła średnio 570°.

Gazu otrzymano 91,4 m<sup>3</sup>/t brunatnego węgla wilgotnego, względnie 144 m<sup>3</sup>/t węgla suchego, o wartości opalowej 2 350 — 2 450 kal, średnio 2 390 kal.

Półkoks otrzymano sproszkowany, w wydajności 409 kg, licząc na t mokrego węgla, a 645 kg/t węgla suchego, o wartości opalowej 3 640 kal.

Mazi otrzymano 27 kg/t mokrego węgla brunatnego 43 kg/t suchego, o gęstości 1,14, i zdolności opalowej 8 600 kal.

Dla węgla kamiennego wartość opałowa produktów wynosi 83,14%, a dla brunatnego 86,20% wartości opalowej surowca; jest ona wyższą, niż przy innych metodach.

Przy systemie pojedynczego pieca straty na promieniowanie i przewodzenie ciepła są bardzo duże, bo wynoszą 2/3 ilości ciepła, potrzebnego do dystalacji.

Przy baterji złożonej z sześciu pieców straty te ograniczają się już tylko do 34%, a zatem ekonomiczność procesu wydatnie wzrasta. Z. S.

**Mazie pierwotne otrzymane w piecu dystalacyjnym „systemu włoskiego” — DOMENICO MENEGHINI.**—*Giorn. Chim. Ind. Applicata 11, 433, 1929.*

Przeprowadzono doświadczenia z otrzymaniem mazi pierwotnych w piecu dystalacyjnym Piron-Scavia, względnie „systemu włoskiego”, będącym modyfikacją pieca Piron'a.

Dystalowano antracyt typu Hornley, o zawartości 4,46% wody, 8,85% popiołu i 27,6% substancji lotnych, z którego otrzymano 124 kg/t

mazi uwodornionej (gęstość  $d_{15}^0 = 1,16$ ) oraz lignitu Valdarno, o zawartości 36,5% wody, 29,9% popiołu, 41,7% substancji lotnych, z którego otrzymano 43 kg/t mazi o gęstości  $d_{15}^0 = 1,14$ . Średnia temperatura dystalacji wynosiła 570°.

Oba gatunki mazi zawierają duże ilości wody, trudnej do oddzielenia. Skutkiem tego przy powtórnej dystalacji łatwo ulegają one rozkładowi z gwałtownym wydzielaniem się gazów, i towarzyszącemu temu zesmolaniem, a to

maż z węgla przy około 300°, maż z lignitu już przy 250°. Aby tego uniknąć, dystalowano je w strumieniu pary przegrzanej.

Załączony rysunek przedstawia służący do tego cylindryczny, miedziany kociołek, w którym umie-

szczono dwie poziome płyty miedziane, opatrzone otworami. Przestrzeń między nimi wypełniają pierścienie szklane. Maż dopływa z góry, ze zbiornika, otoczonego płaszczem z gorącą wodą, przez rurkę sięgającą jednej trzeciej cylindra. Również u góry wprowadzono sięgającą prawie do dna rurę na parę przegrzaną, która, przy ciśnieniu 1/10 atm, dostaje się do elektrycznego przegrzewacza, a stamtąd do kociołka. U dołu kurek na odpuszczanie smoly. Tak więc ciecz dystalowana i para przegrzana przechodzą przez kociołek w przeciwnych kierunkach. Mierzono temperaturę pary przegrzanej i par odlotowych. Pierwsza wynosiła 300 — 320°, druga 270 — 290°.

Z otrzymanych mazi usunięto wodę przez wysolenie. Zawierają one w porównaniu z maziami normalnymi znaczne ilości fenoli, maż z antracytu 6,3%, a maż z lignitu 16,9%, zato nie zawierają naftalenu, ani antracenu. Próby na parafinę dały wynik raczej ujemny. Maż z lignitu zawiera w swych niższych frakcjach dużo żywicy kumaronowej.

Następnie poddano mazie dystalacji frakcjonowanej, a po usunięciu składników kwaśnych i przemyciu zapomocą H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dystalacji Englera. W tekście wykres wydajności poszczególnych frakcyj.

Metoda ma zaletę znacznej wydajności w stosunku do zwykłych metod dystalacji węgla. Jeśli chodzi o użytkowanie techniczne, to smoła, otrzymana przy frakcjonowaniu, jest pierwszorzędnej wartości. Zużycie lepszych frakcyj, jako płynnego paliwa, nie oplaca się ze względu na znikomą ilość w stosunku do zużytego surowca, wyższe frakcje nie nadają się na smary, z powodu dużej skłonności do zesmalania się, wywołanej zawartością około 90% węglowodorów nienasyconych w olejach obojętnych. Z. S.

#### 4. Technologia bituminu naftowego.

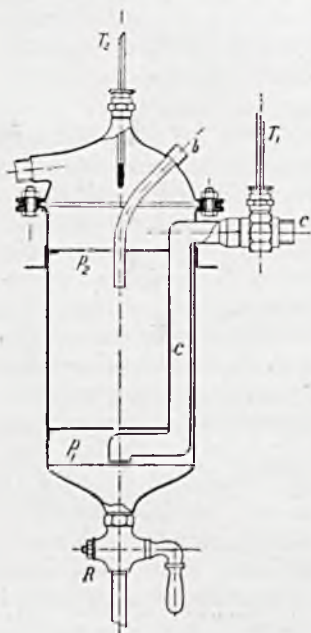
Technologie du bitume de pétrole.

Inż. chem. Józef DUBOIS.

##### Uplynnianie metanu według dotychczasowych badań.

Sur la liquéfaction du méthane.

Jednym z najbardziej ważnych zagadnień technologicznych, a dla Polski posiadającym pierwszorzędne znaczenie, jest racjonalne rozwiązanie sprawy metanowej. Wchodzi tutaj w grę olbrzymia ilość metanu zawarta w gazie ziemnym, lub też w gazie koksowniczym. Jako gaz ziemny, metan jest nieodłącznym towarzyszem ropy naftowej. Gromadzi się on w podziemnych zbiornikach i może być wydobyty na powierzchnię ziemi przez głębokie wiercenia. Wszystkie otwory wiertnicze (szyby naftowe), produkujące ropę naftową, dają również gaz ziemny. Prowadzi się również wiercenia w celu otrzymania nie ropy naftowej, lecz gazu ziemnego (n. p. w Daszawie). Ilości w ten,



czy inny sposób wydobytego gazu ziemnego są wręcz olbrzymie. Przytaczam porównawczą statystykę z roku 1918, dotyczącą wartości opalowej wydobywanej ropy naftowej i metanu<sup>1)</sup>. Ziemia daje rocznie 25 000 000 tysięcy  $m^3$  gazu ziemnego. Biorąc średnią wartość opalową gazu ziemnego = 10000  $Kal/l m^3$  ( $d = 0,55$ ) otrzymamy 250 biljonów  $Kal$ . W tym czasie wartość opalowa wydobytej ropy naftowej odpowiada 500 biljonom  $Kal$ . Wynika stąd, że wartość opalowa gazu ziemnego równą jest połowie wartości wydobywanej ropy. Polska produkcja wynosiła w 1918 r. 350000 tysięcy  $m^3$  gazu ziemnego, o łącznej wartości 3,5 biljonów  $Kal$ , w 1928 r. — 459486 tysięcy  $m^3$  gazu. Dotychczas gaz ziemny służy nam jako materiał opalowy, bardzo dobry, gdyż nie wymaga kosztownych urządzeń, związanych ze spalaniem węgla na rusztach, doskonale miesza się z powietrzem i przy zastosowaniu dość prymitywnych urządzeń paleniska, spala się całkowicie. Metan stosuje się również jako materiał palny do silników gazowych. Przy użyciu gazu ziemnego jako materiału opalowego, szczególnie kosztownymi są urządzenia służące do doprowadzania gazu do miejsca zapotrzebowania, czyli owe dziesiątki i setki kilometrów rurociągów, przez które płynie gaz ziemny. Należy zaznaczyć, że czystość gazu ziemnego waha się w szerokich granicach. Gaz ziemny wydobyty z szybów gazowych, gdzie znajduje się częstokroć pod ciśnieniem kilkudziesięciu atmosfer, składa się prawie z chemicznie czystego metanu. Skład ten zmienia się znacznie dla gazu ziemnego, wydobywanego z szybów naftowych. Podczas ruchu tłoka następuje mieszanie się gazu ziemnego z powietrzem i otrzymany gaz zawiera około 25% powietrza.

Od szeregu lat zaprzęta umysły ludzkie sprawa uszlachetniania metanu. Szkoda tego związku organicznego do używania go w postaci gazowego materiału opalowego, gdyż z punktu widzenia chemicznego nadawać się powinien znakomicie do wszelkich przemian i syntez organicznych. Częściowe uszlachetnienie gazu ziemnego, w celu otrzymania ciekłego materiału pędnego (benzyn), zostało uskutecznione już dawniej. Dotyczy to jednakże tylko tak zwanego „gazu mokrego”, zawierającego większe lub mniejsze ilości węglowodorów nasyconych o dużej cząsteczce, które łatwo można wydzielić z gazu w postaci skropłonej. Węglowodory te usuwa się z mokrego gazu ziemnego paroma sposobami: 1) przez sprężanie przy równoczesnym oziębianiu i przez ekspansję, 2) przez wmywanie olejem chłonnym i 3) zapomocą węgla aktywowanego. Różne te metody mają swe zastosowanie dla gazu o różnej zawartości gazoliny. Gaz o zawartości gazoliny około 300  $g/m^3$  zostaje poddany sprężaniu i ekspansji, około 200  $g/m^3$ , wmywaniu olejem chłonnym, poniżej zaś stosuje się węgiel aktywowany. Wszystkie te

metody nie są właściwą przeróbką metanu i sprządzają się tylko do wyzyskania zawartych już w gazie ziemnym węglowodorów o większej ilości atomów węgla w cząsteczce.

Innym źródłem metanu jest gaz koksowniczy o zawartości około 25% metanu. Wyzyskanie metanu z gazu koksowniczego jest bardzo ważnym zagadnieniem dla Niemiec. Obecnie mamy parę wytycznych kierunków, w których myśl ludzka zdążyła w celu wyzyskania metanu w sposób najbardziej korzystny.

### I. Przeróbka chemiczna gazu ziemnego.

Przeróbka chemiczna metanu polega na częściowym utlenieniu metanu, lub też chlorowaniu.

Utleniając metan zapomocą tlenu powietrza nad katalizatorami do alkoholu metylowego lub aldehydu mrówkowego, przechodzimy przez następujące fazy utleniania:  $CH_3 \rightarrow CH_3OH \rightarrow (CH_2(OH)_2) \rightarrow CH_2O + H_2O \rightarrow CO + H_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ .

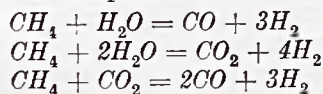
Prace nad technicznym rozwiązaniem sprawy utleniania metanu do aldehydu mrówkowego napotyka się na wiele trudności ze względu na szybki rozkład utworzonego formaldehydu na dalsze produkty utlenienia<sup>1)</sup>.

Inny sposób wyzyskania metanu polega na chlorowaniu. Proces chlorowania przebiega następująco:  $CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow CHCl_3 \rightarrow CCl_4$ .

Przeszkodą w technicznym zastosowaniu tych procesów jest wybuchowość mieszaniny chlorometanowej. Szereg prac zajmuje się pokonaniem tej trudności. Utlenianie metanu prowadzić może nie tylko do otrzymania formaldehydu, lecz do mieszaniny  $CO$  i  $H_2$ <sup>2)</sup>.

Reakcja przebiegać będzie:  $2CH_4 + O_2 = 2CO + 4H_2$ .

Mieszaninę  $H_2$  i  $CO$  otrzymać można z metanu również przez działanie na ten ostatni parą wodną w wysokich temperaturach:



Otrzymana mieszanina gazowa posiada wielkie znaczenie przy syntezie węglowodorów, metanolu, syntolu, również dla metody amonjakalnej<sup>3)</sup>.

W drugiej i trzeciej reakcji możemy utlenić  $CO$  do  $CO_2$  metodą katalityczną B. A. S. F.:



i uzyskać w ten sposób czysty wodór<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> K. Kling, „O chemicznym uszlachetnieniu ropy naftowej i gazu ziemnego”, *Metan*, 2, 113, (1918).

<sup>2)</sup> W. Dominik, „W sprawie otrzymywania taniego wodoru z gazu ziemnego”, *Przemysł Chem.* 9, 1, (1925).

<sup>3)</sup> F. Fischer i H. Tropsch, *Brennstoff-Chem.* 9, 39 (1928).

<sup>4)</sup> p. w. W. Dominik.

<sup>1)</sup> K. Kling, „O znaczeniu gazu ziemnego dla naszego przemysłu”, *Metan*, 2, 8, (1918).

## II. Pirogenetyczny rozkład metanu.

Pirogenetyczny rozkład gazu ziemnego na węgiel i wodór opiera się na całkowitym rozkładzie cząsteczki metanu na substancje proste:  $CH_4 = C + 2H_2 - 20,5 \text{ Kal}$  pod wpływem wysokich temperatur. Z badań stałej równowagi chemicznej, wykonanych przez Mayera i Altmayera<sup>1)</sup> oraz Wartenberga<sup>2)</sup> wynika, że już w 850° równowaga prawie całkowicie skierowana jest w stronę tworzenia wodoru i węgla (98,41% wodoru i 1,59% metanu). Szereg prac wskazuje jednak na to, że dysocjacja metanu w temperaturach poniżej 1000° jest niewielka i że w tych temperaturach nie da się technicznie rozwiązać kwestji otrzymania z metanu wodoru do syntezy amonjakalnej oraz sadzy, jako produktu ubocznego. Stosowanie kontaktów (n. p. żelaza) przyspiesza znacznie proces rozkładu, jednakże technicznie nie daje wyników pozytywnych wobec szybkiego „zmęczenia” kontaktu (K. Smoleński, Zakład Techn. Og. Org. Polić. Warszawskiej<sup>3)</sup>). Według W. Dominka<sup>4)</sup> całkowity prawie rozkład metanu zachodzić powinien w 1200°, przy przebywaniu cząsteczki gazu w przestrzeni grzejnej przez 5 min. Gaz uzyskany zawierać będzie 98% wodoru i w zupełności nadaje się do syntezy amonjakalnej. Otrzymany w ten sposób wodór byłby tańszym od otrzymanego innymi metodami. Autor wlicza do bilansu również wartość zwróconego ciepła przez oziębienie gorących gazów odlotowych, również przyjmuje pod uwagę wydzielające się podczas procesu sadze.

## III. Sposoby zdążające do upłynnienia metanu i otrzymania benzyn motorowych.

Dotychczasowe prace wykonane w kierunku upłynnienia metanu są właściwą treścią niniejszego artykułu.

Już w dawnych pracach, Berthelot<sup>5)</sup> stwierdza powstawanie z metanu naftalenu, podczas ogrzewania metanu w szklanej zatopionej rurze do temperatury mięknięcia szkła. Bone i Coward<sup>6)</sup> spostrzegają, że podczas powolnego przepuszczania metanu przez porcelanową rurę w 1000°, tworzy się mgła niezbadanych przez nich węglowodorów. Wartenberg<sup>7)</sup> wspomina o powstawaniu „węgla uwodornionego” o składzie  $C_8H$  podczas pirogenetycznego rozkładu metanu nad kontaktami. E. Szarwasy<sup>8)</sup> mówi o tworzeniu

się sadzy i produktów ciekłych przy przepuszczaniu metanu przez rozgrzaną rurę. W pracach wykonanych pod kierownictwem K. Smoleńskiego<sup>1)</sup> spotykamy się ze stwierdzeniem powstawania produktów oleistych podczas pirogenacji metanu w 1000°: „podczas przebiegu doświadczenia, na wacie w łapaczu osiadały płatki naftalenu, również po wyjęciu rury stwierdzono pewną ilość węglowodorów oleistych. W masie oleju wykrystalizowały w znacznej ilości białe płatki naftalenu. Po wymyciu eterem wnętrza rury stwierdzono, że sadze wcale się nie utworzyły”. Otrzymany olej posiadał charakter wybitnie aromatyczny. Ilość powstających podczas rozkładu produktów oleistych wynosiła około 5% na całkowitą ilość użytego do doświadczenia metanu. F. Fischer również stwierdza tworzenie się naftalenu z metanu<sup>2)</sup>.

Wszystkie dane wskazują na tworzenie się produktów ciekłych (olej) i zestalonych (naftalen) z metanu podczas procesów pirogenetycznych, przebiegających w temperaturze około 1000°. Badania te opierają się na czysto termicznym rozkładzie metanu i w szeregu patentów starano się technicznie wyzyskać proces polimeryzacji do węglowodorów ciekłych (w warunkach pokojowych), zachodzącej podczas rozkładu gazu. Patent najwcześniejszy z roku 1925 mówi o otrzymywaniu z metanu węglowodorów naftowych w 500 — 950° nad kontaktem  $ZnCl_2$  i przy ciśnieniu 70 atm<sup>3)</sup>.

Inny patent nadmienia o otrzymywaniu węglowodorów naftowych i benzyn z metanu w 200 — 600° wobec katalizatorów (tlenków metali) i pod ciśnieniem<sup>4)</sup>.

Patent angielski<sup>5)</sup> dotyczy otrzymywania z metanu węglowodorów aromatycznych szeregu benzolowego w 500 — 800° wobec kontaktów, pod ciśnieniem 50 — 300, a nawet 1000 atm. Inny patent zgłasza otrzymywanie węglowodorów o wielkiej cząsteczce przy przepuszczaniu metanu (względnie węglowodorów nasyconych wyższych) w 700 — 1000° pod atmosferycznym lub zwiększonym ciśnieniem nad katalizatorami<sup>6)</sup>. Patent francuski<sup>7)</sup> opisuje otrzymywanie węglowodorów etylenowych i innych przez ogrzewanie metanu do 750 — 950° i przepuszczaniu go przez szczelinę utworzoną przez dwie wewnątrz siebie włożone rury. Grubość szczeliny wynosi 1 mm, ciśnienie panujące w aparaturze = 20 cm słupa rtęci.

Prawie wszystkie patenty mówią o stosowaniu wysokich ciśnień i katalizatorów. Żaden jed-

<sup>1)</sup> Ber. 40, II. 2134, (1907).

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 61, 366 i 63, 269.

<sup>3)</sup> Praca dypl. J. Dubois, 1924.

<sup>4)</sup> p. w. W. Dominik.

<sup>5)</sup> Berthelot, Ann, 123, 208—211. Le Carburés d'Hydrogene str. 34, 36.

<sup>6)</sup> Bone, Coward, J. Chem. Soc. 93, 1197 (1908).

<sup>7)</sup> H. Wartenberg, Ph. Ch. 63, 269.

<sup>8)</sup> E. Szarwasy, Pat. niem. 308 015. (1917).

<sup>1)</sup> Praca dypl. J. Dubois, 1924 r.

<sup>2)</sup> F. Fischer i H. Tropesch, Brennstoff-Chem. 9, 39. (1928).

<sup>3)</sup> Pat. niem. 255 493 (1925).

<sup>4)</sup> Pat. franc. 613 542 (1925).

<sup>5)</sup> Pat. ang. 258 608 (1925).

<sup>6)</sup> Pat. ang. 264 827 (1926).

<sup>7)</sup> Pat. franc. 610 543 (1926). Société anonyme: Le Pétrole Synthétique.



nakże nie wspomina o wydajności otrzymywanych produktów oleistych, względnie benzyn. Jedyne patent 264 827 podaje wydajność produktów naftowych otrzymanych z metanu na 80%, nie wyjaśnia jednakże, czy wydajność ta obliczona została na całkowitą ilość użytego do przeróbki metanu, czy tylko na metan rozłożony. Sądząc ze spostrzeżeń K. Smoleńskiego (praca dypl. 1924 r. p. w.) upłynnienie metanu w 1000° jest niewielkie. Ilość otrzymanych produktów skroplonych wynosiła tylko około 5% (przy przebywaniu gazu w grzejnej przestrzeni przez 20 sek). Doświadczenia czynione w 750° wykazały wielką odporność metanu na działanie temperatury. Węglowodorów oleistych nie stwierdzono wcale. Badania wykonane nad kontaktem (nawęglonem żelazem) wykazały, że w 750° metan nie ulega widocznym zmianom (przy 30 sek przebywania w przestrzeni grzejnej), w 1000° zachodzi rozkład li tylko do węgla i wodoru. Doświadczenia powyższe wskazują na możliwość powstawania olejów (produktów polimeryzacji) z metanu w około 1000°, przyczem kontakt wpływa ujemnie na proces tworzenia się produktów ciekłych.

W celu dokładnego zbadania procesu upłynniania metanu pod wpływem wysokich temperatur, F. Fischer wykonał szereg pomiarów nad termicznym rozkładem metanu pod atmosferycznym ciśnieniem, przy czem myślą przewodnią tych prac było znalezienie warunków optymalnych tworzenia się produktów płynnych<sup>1)</sup>.

Doświadczenia wykonywane były w piecu oporowym Mars'a, podczas przepływu gazu przez porcelanową rurę, przy różnych szybkościach przepływu i różnych temperaturach. Temperatura była zmieniana w granicach 900-1200°, szybkość przepływu gazu przez rurę powiększana, poczynając od 4 l/godz. do 70 l/godz. Przy 900° autor stwierdza powstawanie mgły przy wylocie rury. Przy wyższych temperaturach mgła staje się coraz gęstszą i ciemniejszą. Ze zwiększaniem szybkości przepływu metanu, mgła staje się jaśniejsza i proces rozkładu gazu na węgiel i wodór zostaje cofnięty. Najlepsze wydajności odpowiadały temperaturze 1150-1160° i szybkości przepływu 70 l/godz. Otrzymana wtedy ilość utworzonego oleju i smoły odpowiadała 90% całej, użytej do doświadczenia, ilości metanu. Autor podaje również wymiary rury, przez którą gaz był przepuszczany: średn. wewn. = 16 mm, długość części grzejnej rury = 15 cm.

W dalszych swych badaniach Fischer przepuszcza metan przez szczelinę utworzoną z dwóch rur porcelanowych, umieszczonych jedna wewnątrz drugiej (szerokość szczeliny = 1 mm), w 1125°. Wykonuje również doświadczenia, przepuszczając gaz przez kwarcową kapilarę. Wydajność utworzonych olejów w obu ostatnich badaniach zwiększyła się i dochodziła maksimum do 12% wagowo, licząc na całkowitą ilość metanu, użytego do doświadcze-

nia. Zbadano i wyodrębniono produkty oleiste: benzen, toluen, ksyleny, naftalen, antracen i fenantren. W gazie odlotowym stwierdzono obecność acetylenu. Doświadczenia wykonane przy stosowaniu katalizatorów wykazały przyspieszony rozkład metanu do węgla i wodoru.

Prace niniejsze powtórzone zostały przez H. M. Stanley'a i Nash'a<sup>1)</sup>. Autorzy stwierdzili, że przy powolnym przepływie metanu przez porcelanową rurę w wysokiej temperaturze zachodzi rozkład:  $CH_4 = C + 2H_2$ .

Rozkład ten przyspieszają katalizatory metaliczne (żelazo, nikiel, uran). Produkty oleiste tworzą się tylko przy dostatecznie szybkim przepływie gazu. Ze zwiększeniem szybkości przepływu zmienia się charakter otrzymywanych produktów rozkładu metanu i przy stosunku:

olej lekki: smoły przesuwają się na korzyść oleju lekkiego, zaś

acetylen: etylenu przesuwają się na korzyść acetylenu.

Warunki optymalne: 1150° i czas ogrzewania gazu = 0,6 sek. Wydajność produktów oleistych wynosi wtedy 11% wagowo całkowitej ilości użytego do doświadczenia metanu.

Tworzenie się węglowodorów olefinowych i aromatycznych przez rozkład termiczny metanu znajdujemy również w pracach C. W. H. Jones'a<sup>2)</sup>

Przepuszcza on metan przez kapilarę kwarcową o średn. 1 mm i długości części grzejnej 80 cm przy ciśnieniach 100 i 700 mm Hg i przy różnych szybkościach przepływu w granicach temperatur 700—1080°. W 800—900° autor stwierdził rozkład tylko na węgiel i wodór. W 1000° poczynają się tworzyć węglowodory olefinowe (w ilości 1,75%) i węglowodory ciekłe (w temperaturze pokojowej). Charakteru tych ostatnich autor nie zbadał.

W referacie „Termiczny rozkład gazu ziemnego”<sup>3)</sup> badacze stwierdzają powstawanie w temperaturach powyżej 1000° nad katalizatorami (żelazo, miedź, stal i inne) węglowodorów oleistych i benzenu. Wykryto również obecność naftalenu i antracenu. Z 1 m<sup>3</sup> gazu badacze otrzymali 4,8-48 cm<sup>3</sup> benzenu.

Na tem kończą się dotychczasowe prace, dotyczące otrzymywania z metanu olejów względnie benzenu przez bezpośredni rozkład pirogenetyczny. W dalszem zwrócimy się do prac dotyczących upłynniania metanu zapomocą wyładowań elektrycznych oraz metod pośredniego przeprowadzania metanu w benzyny, przechodząc przez acetylen, jako fazę pośrednią, a polimeryzując ten ostatni do produktów o dużej ilości atomów węgla w cząsteczce.

<sup>1)</sup> H. M. Stanley i A. W. Nash, J. Soc. Chem. Ind. 48 (T) 1, (1929).

<sup>2)</sup> C. W. H. Jones, J. Chem. Soc. 135, 419 (1929).

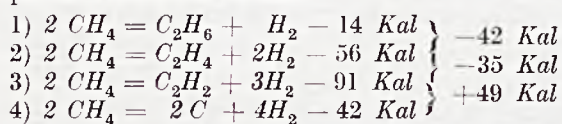
<sup>3)</sup> D. S. Chamberlin i E. B. Bloom, Brennstoff-Chem. 10, 291 (1929).

<sup>1)</sup> F. Fischer, Brennstoff-Chem. 9 309 — 324 (1928).

Spostrzeżenia dotyczące powstawania z metanu acetyleny i następnie produktów polimeryzacji pod wpływem wyładowań elektrycznych datują się od prac Berthelot<sup>1)</sup>, w których autor stwierdza, że pod wpływem iskier z cewki indukcyjnej gaz ziemny (błotny) zmienia się widocznie, tworząc wodór i acetylen. Podobno spostrzeżenia znajdujemy u B. Bone i Jerdan<sup>2)</sup>, w pracach F. Fischera i K. Peters<sup>3)</sup>.

Prace wykonane przez H. M. Stanley<sup>4)</sup> i A. W. Nash<sup>4)</sup> zdążają do upłynięcia metanu na drodze elektrycznej, poddając gaz ziemny wyładowaniom elektrycznym. W produktach gazowych stwierdzili autorzy obecność acetyleny i w mniejszych ilościach etyleny i dwuacetyleny. Produkty ciekłe składały się, w przeciwieństwie do produktów otrzymanych przy termicznym rozkładzie metanu, w małej tylko ilości z benzenu, przeważnie zaś z węglowodorów nienasyconych o podwójnych i potrójnych wiązaniach. W smole wykryto naftalen i acenaftalen. Wydzielał się również i węgiel. Badania powyższe wskazują niezbicie na tworzenie się z metanu, pod wpływem wyładowań elektrycznych, acetyleny oraz węglowodorów ciekłych, produktów dalszej polimeryzacji acetyleny.

Jeżeli przypuścić, że metan pod wpływem bodźca zewnętrznego (wysokiej temperatury) lub też wyładowań elektrycznych, rozpada się stopniowo na niewysycione czynniki grupy:  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $CH$ ,  $C$  i  $H$  (atomowy), można dojść do wniosku, że powstawanie tych lub innych produktów rozkładu metanu jest funkcją dostatecznie wysokiej temperatury lub też napięcia elektrycznego. Zwrócimy również uwagę na efekty termiczne najprostszyc typów reakcji, które zachodzą mogą podczas rozkładu metanu:



Powyżej podane efekty cieplne reakcji wskazują, że w miarę stopniowego rwania się cząsteczki metanu na destrukty niewysycione i w dalszem powstawaniu coraz bardziej odwodornionych produktów rozkładu, pochłaniane są coraz to większe ilości energii (reakcje: 1, 2 i 3). W wypadku najdalej idącego rozkładu, czyli rozkładu acetyleny na węgiel i wodór wydziela się znaczna ilość ciepła. Ponieważ wzrost temperatury działa w kierunku tworzenia się produktów bardziej endotermicznych, można dojść do wniosku, że ze wzrostem temperatury będzie wzrastała tendencja do two-

rzenia węglowodorów, których powstawanie związane jest z pochłanianiem energii cieplnej w naszym schemacie reakcji 1, 2 i 3. Zwiększenie temperatury wpływać będzie również na szybkość reakcji 4, zdążającej do tworzenia ostatecznych produktów rozkładu cząsteczki metanu. Chcąc więc uchwycić pewną fazę rozkładu węglowodoru, należy dostatecznie podnieść temperaturę, oraz w pewnym momencie szybko usunąć reagujący gaz, ażeby nie dopuścić do dalszego rozkładu. Chcąc z metanu otrzymać acetylen, należy przy wysokim bodźcu temperaturowym usunąć gaz w chwili powstania destruktywów  $CH$ . Za szybkim usuwaniem gazu odlotowego z przestrzeni reakcyjnej przemawia również obliczenie stałych równowag chemicznych dla typów reakcji: 3 i 4. Stale równowagi chemiczne dla reakcji 3 obliczone zostały z równania Nernsta, dla reakcji 4 wzięte z prac Mayer<sup>5)</sup> i Altmyer<sup>5)</sup>. Wskazują one na to, że w temperaturze, w której dla reakcji:  $2 CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2$  (typ 3) równowaga leży całkowicie po stronie nierozłożonego metanu  $C_2H_2 \rightarrow CH_4$ , dla reakcji:  $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$  leży całkowicie już po stronie węgla i wodoru  $CH_4 \rightarrow C + H_2$  (temp. 750—950°).

Wszystkie wyżej podane liczby dają możność tylko jakościowego ujęcia pewnych przemian i rozważania oparte na nich nie wyczerpują wszelkich ewentualności, są zaś cenne z tego względu, że na nich opierały się badania, zdążające w kierunku przemiany metanu na acetylen.

Inny sposób zamiany metanu na acetylen polegał na dostarczeniu niezbędnej ilości energii w postaci energii elektrycznej (w postaci wyładowań elektrycznych). O tworzeniu w tym wypadku acetyleny stanowił będzie napięcie elektryczne wyładowań.

Początkowo zrobimy przegląd prac, opartych na przemianie metanu na acetylen pod wpływem wyładowań elektrycznych. Zmieniając natężenie i napięcie prądu, szybkość przepływu gazu przez przestrzeń reakcyjną oraz ciśnienie, stworzyć można najdogodniejsze i najkorzystniejsze warunki powstawania acetyleny.

Zagadnienie to rozstrzygnęli w pracy swej F. Fischer i K. Peters<sup>1)</sup>. Doświadczenia wykonane zostały w celu zacetylenowania metanu zawartego w gazie koksowniczym (w ilości około 25%) pod wpływem wyładowań elektrycznych świecących, w próżni Geissler<sup>1)</sup>. Badacze umieszczają w rurze szklanej lub porcelanowej dwie elektrody (żelazne, wzgl. stalowe) w odległościach 40—120 cm, zmieniając napięcie prądu od 2000 do 12000 V, szybkość przepływu gazu przez rurę pomiędzy elektrodami oraz panujące w rurze ciśnienie. Pierwsza serja doświadczeń wykonana została z czystym metanem przy równoczesnem ogrzewaniu rury reakcyjnej do 500°. Rozkład przebiegał z wydzielaniem się dużych

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. 123, 208.

<sup>2)</sup> B. Bone i Jerdan, J. Chem. Soc. 71, 41. (1897).

<sup>3)</sup> F. Fischer i K. Peters, Brennstoff-Chem. 10, 108 (1929).

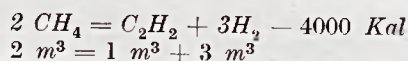
<sup>4)</sup> H. M. Stanley i A. W. Nash, J. Soc. Chem. Ind. 48 (T) 238—242 (1929).

<sup>1)</sup> F. Fischer i K. Peters, Brennstoff-Chem. 10, 108 (1929).

ilości sadzy, co spowodowało szybkie zatkanie się rury i powstanie krótkiego spięcia. Następne badania przeprowadzone zostały tylko z metanem zawartym w gazie koksowniczym, w rurze szklanej, bez ogrzewania. Gaz koksowniczy z bomby stalowej dąży przez regulator ciśnienia i wentyl redukcyjny z dwóch stron do rury reakcyjnej i opuszcza ją przez środkowy odpływ, następnie gaz przechodzi do naczyń oziębianych ciekłem powietrzem, ostatecznie do próżniowej pompy olejowej. Ciśnienie panujące w rurze reakcyjnej badacze zmieniali w granicach od 2 do 50 mm słupa Hg, a szybkość przepływu od 2,5 do 367 l/godz. Optymalne warunki otrzymywania acetyleny i najmniejsze zużycie energii elektrycznej odpowiadały ciśnieniu 40–50 mm Hg, szybkości przepływu 100–365 l/godz i odległości elektrod 40–50 cm. Badacze otrzymali w tych warunkach w gazie odlotowym 8,5–9% acetyleny (w gazie wyjściowym było 23,4% metanu). Węglowodory ciężkie, których pewna ilość znajduje się w gazie koksowniczym, znikają również. Ostatecznie otrzymano, przeliczając na 100 cm<sup>3</sup> metanu w gazie wyjściowym:

metanu	na acetylen	82,3%
„	na HCN	1,5%
„	na CO	8,5%
„	na węglowodory ciekłe i smołę	1,1%
„	niezmieniony metan	6,8%

Przeliczając ilość zużytej teoretycznie ilości energii, otrzymamy:



Przeliczając na energię elektryczną, otrzymamy 4,6 KWh na 1 m<sup>3</sup> acetyleny. Praktyczne zużycie energii elektrycznej wynosiło w najlepszych warunkach 31 KWh na 1 m<sup>3</sup> acetyleny. Skutek użyteczny = 15%. Doświadczenia z czystym metanem, których badacze nie publikują, dają następujące wyniki zużycia energii elektrycznej: na 1 m<sup>3</sup> metanu zużywa się 13 KWh, co odpowiada 29 KWh na 1 m<sup>3</sup> utworzonego acetyleny, skutek użyteczny = 16%.

Ostatecznie należy wspomnieć, że przy stosowaniu innych odległości elektrod, niż 40–50 cm, powstawały również produkty uboczne rozkładu. Przy odległościach większych tworzył się w fazie gazowej również etan, propan i etylen, przy zbyt małych odległościach wydzielal się węgiel.

Zamiana metanu na acetylen na drodze termicznej rozwiązana została przez K. Peters'a i K. Meyer'a<sup>1)</sup>. Badacze opierali się na dawnych spostrzeżeniach, że podczas pirogenacji metanu tworzą się niewielkie ilości acetyleny. Wzmianki o tem znajdują się w pracach Berthelot'a<sup>2)</sup>,

Bone i (Coward'a<sup>1)</sup>, H. Pichler'a<sup>2)</sup>, F. Fischer'a<sup>3)</sup>. Również w pracach K. Smoleńskiego<sup>4)</sup> stwierdzonem zostało tworzenie się acetyleny w ilościach do 0,2% z metanu przy przepuszczaniu tego ostatniego przez porcelanową rurę w 1000°.

Opierając się na wyżej podanych rozważaniach termicznych, badacze dochodzą do wniosku, że przemiana metanu jest możliwa do urzeczywistnienia, należy jednakże warunki termicznego rozkładu metanu dostosować w ten sposób, ażeby uchwycić fazę acetylenową i nie dopuścić do dalszego rwania się na węgiel i wodór. Wymaga to wysokich temperatur i krótkiego czasu przebywania gazu w przestrzeni grzejnej. Wykonano szereg doświadczeń w granicach temperatur od 1280 do 3000° włącznie. Stosowano najróżniejsze czasy przepływu metanu przez przestrzeń grzejną, zmieniano również ciśnienia panujące w przestrzeni reakcyjnej. Doświadczenia do 1600° wykonywano w rurach porcelanowych, względnie z masy Pitagorasa. Do wyższych temperatur badacze sporządzili prosty i sprawnie działający przyrząd. Do dużej kolby jenajskiej wprowadzono z dwóch stron dwie rury żelazne służące do doprowadzania gazu. Do rur dołączono kontakty elektryczne. Część wewnętrzną niestykających się ze sobą rur stanowiła spirala z drutu wolframowego, który częściowo nawinięty był na rury, doprowadzające gaz. Pod wpływem przepływającego prądu elektrycznego spirala rozgrzewała się i temperaturę, w ten sposób uzyskanej przestrzeni grzejnej, mierzono zapomocą pirometru optycznego. Pomiedzy zwojami spirali przepływał gaz, wychodzący z rur żelaznych. Trzecie odgałęzienie kolby służyło do ściągania gazu z przestrzeni reakcyjnej. Początkowo wykonano szereg doświadczeń z czystym metanem pod ciśnieniem atmosferycznym, następnie pod zmniejszonem ciśnieniem, ostatecznie wykonana była serja doświadczeń dla gazu koksowniczego, zawierającego około ¼ część metanu. Optymalne warunki dla czystego metanu były następujące:  $t = 3000^\circ$ ,  $p = 50 \text{ mm Hg}$ , szybkość przepływu 30 l/godz i czas ogrzewania = 0,0001 sek. (Gaz używany do doświadczeń zawierał 89% metanu). W gazie odlotowym wykryto 15,4% acetyleny, co odpowiada 66,5% metanu przemienionego na acetylen. Przy ciśnieniu atmosferycznym tylko 23% metanu udało się zamienić na acetylen i inne węglowodory. Tworzył się wtedy jednocześnie benzen i do 25% (licząc na przemieniony metan) węglodorów nienasyconych. W wypadku stosowania do doświadczeń gazu rozcieńczonego wodorem lub też gazu koksowniczego optymalne warunki pracy

<sup>1)</sup> Bone i Coward, J. Chem. Soc. **93**, 1197 (1908).

<sup>2)</sup> H. Pichler, Dissertation Universität Wien, (1929).

<sup>3)</sup> F. Fischer, Brennstoff-Chem. **9**, 3, (1928).

<sup>4)</sup> Praca dypl. J. Dubois (1924).

<sup>1)</sup> K. Peters i K. Meyer, Brennstoff-Chem. **10**, 324 (1929).

<sup>2)</sup> Berthelot, Le Carburé d'Hydrogène (1851–1901), str. 32.

były następujące:  $t = 3000^{\circ}$ ,  $p = 760 \text{ mm Hg}$  (atmosferyczne), czas nagrzewania  $0,0004 \text{ sek.}$  W gazie odlotowym wykryto  $8,8\%$  acetyleny, czyli  $86\%$  metanu przemienione zostało na acetylen. Zmniejszone ciśnienie nie odgrywało żadnej ważniejszej roli. Produkty uboczne (benzen i węglowodory nienasycone) w tych warunkach nie tworzyły się wcale.

Otrzymywanie acetyleny z metanu jest dopiero pierwszą fazą upłynnienia metanu. Etapem dalszym będzie spolimeryzowanie otrzymanego acetyleny do benzyn motorowych, względnie innych mieszanin węglowodorów o dużej ilości atomów węgla w cząsteczce. Pierwsze spostrzeżenia dotyczące polimeryzacji acetyleny znajdujemy w pracach Berthelot'a<sup>1)</sup>. Badacz stwierdza tworzenie się benzenu podczas przepuszczania acetyleny przez rozżarzone rury. Szereg klasycznych prac, dotyczących polimeryzacji acetyleny wobec katalizatorów, wykonanych było przez Sabatier'a i Senderens'a<sup>2)</sup>, również przez Sabatier'a<sup>3)</sup>. W pracach Meyer'a<sup>4)</sup> wyodrębnionym został szereg węglowodorów, produktów polimeryzacji acetyleny, jako to: benzen, naftalen, antracen, fenantren i inne. Zieliński<sup>5)</sup> podaje wyniki prac, dotyczących polimeryzacji rozcieńczonego acetyleny, stosując jako katalizator węgiel aktywowany. W  $640^{\circ}$  otrzymuje do  $74\%$  oleju o zawartości do  $35\%$  benzenu. Moissan i Moureu<sup>6)</sup> stwierdzają wpływ *Fe*, *Ni*, *Co* i *Pt* na rozkład acetyleny do węgla i wodoru, oraz że rozcieńczenie wodorem cofa ten rozkład. Stwierdzają również powstawanie oleju o charakterze wybitnie aromatycznym. Charczikow<sup>7)</sup> otrzymuje z acetyleny w  $300^{\circ}$  nad opilkami niklowymi mieszaninę węglowodorów o składzie naturalnej ropy naftowej. Z prac najnowszych, wykonano szereg doświadczeń przez F. Fischera, Bungert'a, Pichler'a, Peters'a i Koch'a<sup>8)</sup>, dzięki którym dało się określić najlepsze warunki otrzymywania benzyn z acetyleny bądź czystego, bądź rozcieńczonego wodorem, lub też acetyleny zawartego w gazie koksowniczym.

Pierwsze doświadczenia wykonane zostały z czystym acetylenem i acetylenem rozcieńczonym wo-

dorem. Gaz był przepuszczany przez rurę porcelanową, umieszczoną w piecu Mars'a. Badacze stosowali jako katalizatory węgiel aktywowany i krzemionkę bezpostaciową (silica - gel) na puneksie. Podczas przepuszczania czystego acetyleny w  $700^{\circ}$  z szybkością  $9 \text{ l/godz}$  nad węglem aktywowanym stwierdzono początkowo rozkład acetyleny na węgiel i wodór. Dopiero po pewnym czasie powstawał dobry katalizator, który polimeryzować zaczynał acetylen do węglowodorów oleistych. Najwyższa wydajność tych ostatnich dochodziła do  $70\%$  na całą ilość acetyleny, użytego do doświadczenia.

Węglowodory skroplone (w temperaturze pokojowej) składały się z oleju lekkiego i smoły w stosunku  $1 : 1$ . Po rozcieńczeniu acetyleny wodorem w stosunku takim, w jakim on znajduje się w gazie koksowniczym (około  $10\%$  acetyleny) poddano go polimeryzacji. Stwierdzono zmniejszenie się wydajności produktów upłynnienia, jednakże dotyczy to tylko ilości powstającej smoły. Ilość tworzącego się oleju lekkiego nie uległa redukcji. Optymalne warunki pracy:  $t = 680 - 730^{\circ}$ , szybkość przepływu =  $3 - 4 \text{ l/godz}$ . Po paru dniach spostrzeżono, że działalność katalizatora słabnie i znacznie maleje ilość tworzących się ciekłych produktów polimeryzacji. Dodatek do gazu  $10\%$  objętościowo  $\text{CO}_2$  zbawiennie wpłynął na „zmęczony katalizator” i znacznie przedłużył czas jego działania. Dodatek do gazu tlenku węgla nie wpływa zupełnie na czynność katalizatora.

W następnym referacie wyżej wspomnianych badaczy znajdują się prace, dotyczące upłynnienia acetyleny zawartego w gazie koksowniczym, otrzymanego z metanu na drodze zamiany tego ostatniego na acetylen. Pracę swą wykonali badacze w rurze szklanej, w której otrzymywali uprzednio katalizator metaliczny przez redukcję tlenków metali. Zbadane zostało działanie katalizatorów: niklu, żelaza, miedzi, chromu, kobaltu, również mieszaniny tych ostatnich w różnych stosunkach. Najlepszym katalizatorem okazała się mieszanina  $10$  części żelaza i  $1$  części niklu. Katalizator działał znakomicie w  $250^{\circ}$  przez dwa miesiące bez regeneracji. Otrzymano średnio (licząc na acetylen)  $60\%$  olejów i benzyny w stosunku:

benzyny: olej =  $2 : 1$ .

Szybkość przepływu gazu przez rurę wynosiła  $2 - 8 \text{ l/godz}$ . Zauważono, że ze wzrostem szybkości przepływu gazu przez przesterżoną reakcyjną wzrasta wydajność benzyn, maleje zaś ilość oleju. Otrzymane w ten sposób benzyny zawierają około  $60\%$  węglowodorów nienasyconych i dystalują w granicach od  $50$  do  $150^{\circ}$  w ilości  $90\%$ . Ogólnie, gdy zawarty w gazie koksowniczym metan zamienimy na acetylen pod wpływem wyładowań elektrycznych i ten ostatni upłynnimy, otrzymany z  $1 \text{ m}^3$  gazu wyjściowego  $85 \text{ g}$  oleju (w tem  $75\%$  oleju lekkiego). Wartość opalowa gazu odlotowego wynosi  $3600 \text{ Kal}$  (koksowniczego  $3900 \text{ Kal}$ ). Stracone  $10\%$ , również energię wyładowań ele-

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. Chim. [3], **53**, 188 (1858).

<sup>2)</sup> Sabatier i Senderens „Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation et de dédoublement moléculaire basées sur l'emploi des métaux divisés”, Ann. Chim. phys. [8] **4**, 319 (1905).

<sup>3)</sup> P. Sabatier „La Catalyse en Chimie Organique”.

<sup>4)</sup> Meyer, Ber. **45**, 1609 (1912). **46**, 3183 (1913). **47**, 2765 (1914).

<sup>5)</sup> Zieliński, Ber. **57**, 264 (1924).

<sup>6)</sup> Moissan i Moureu, Compt. rend. **122**, 1241 (1896).

<sup>7)</sup> Charczikow, Chem. Zentr. **88**, I, 294 (1907).

<sup>8)</sup> F. Fischer, F. Bungert, H. Pichler, K. Peters i H. Koch, Brennstoff-Chem. **10**, 279, 383 (1929).

ktrycznych pokrywa wartość opałowa uzyskanych benzyn.

Przez G. Mignonac'a i R. Vanier'a de Saint-Aunay<sup>1)</sup> wykonane zostały doświadczenia nad polimeryzacją acetyleny pod wpływem wyładowań elektrycznych, gdy elektrody oziębiane były do  $-60^{\circ}$ . Utworzone produkty szybko usuwano z przestrzeni reakcyjnej. Przemianie uległo 70% acetyleny. Otrzymane produkty o wzorze  $(C_2H_2)_3$  składały się z dwupropargylu, metylo-pentadienu i heksadienu.

Krótki przegląd literatury dotyczącej upłynnienia metanu wskazuje, że zagadnienie to zostało rozstrzygnięte tylko połowicznie. O ile do zupełnie pozytywnych wyników dochodzi Fischer dla metanu, zawartego w gazie koksowniczym, bardzo ogólnie wyraża się co do metanu czystego i wyraźnie nadmienia, że w wypadku tego ostatniego tworzy się również znaczna ilość sadzy, która szybko uniemożliwia dalszą pracę.

Gdy metan jest rozcieńczony gazami obojętnymi i wodorem w gazie koksowniczym (wodoru powyżej 50%), wyniki upłynnienia są bardzo dobre. Ujemną stroną tego procesu jest duża strata energii w postaci ciepła, gdyż tylko 1/6 energii elektrycznej zostaje zużyta na utworzenie acetyleny i wodoru. Reszta energii wydziela się w postaci ciepła i o regeneracji tej ostatniej autor nie wspomina wcale. Porównując skutek użyteczny metody elektrycznej ze skutkiem użytecznym otrzymywania acetyleny z karbidu stwierdzamy, że sposób elektryczny zużywa bardzo wiele energii: na otrzymanie  $1 m^3$  acetyleny z karbidu trzeba dostarczyć 14 *KWh*, z metanu — 31 *KWh*. Możliwym jest, że przy zastosowaniu fabrycznym na wielką skalę, wydajność byłaby dostatecznie wysoka.

Otrzymywanie z acetyleny benzyn i olejów może mieć zastosowanie w przemyśle, wobec wysokiej wydajności węglowodorów płynnych (średnio 60%, licząc na acetylen), oraz niewielkiego zużycia energii cieplnej, gdyż temperatura przestrzeni reakcyjnej wynosi tylko  $250^{\circ}$ . Sposób termiczny K. Peters'a chwilowo posiada wartość tylko naukową.

Prace dotyczące bezpośredniego upłynnienia metanu przy wysokich temperaturach i szybkim przepływie gazu (zbadane głównie przez Fischer'a) nie mogą mieć żadnego zastosowania praktycznego, ze względu na bardzo niską wydajność produktów upłynnienia (maksimum 12%) i wielkich strat energii. Prace te były wykonane raczej w celu obalenia szeregu bezpodstawnych projektów technicznego wyzyskania metanu na tej drodze, zastrzeżonych przez szereg patentów w latach 1925—26. Należy jeszcze wspomnieć w paru słowach o próbach upłynnienia metanu nad katalizatorem chlorkiem glinu. Prace najnowsze, dotyczące

wpływu chlorku glinowego na metan znajdujemy w referacie J. Jurkiewicza i K. Klinga<sup>1)</sup>.

Działanie chlorku glinowego na węglowodory w wyższej temperaturze polega na rozbiciu cząsteczki węglowodoru na cząsteczki o mniejszej ilości atomów węgla, przy równoczesnym tworzeniu się produktów polimeryzacji i addycji z chlorkiem glinowym. Działając na te ostatnie wodą, otrzymamy oleje, względnie benzyny. W wyżej wymienionej pracy badacze wykonali szereg doświadczeń z metanem w temperaturach od  $265$  do  $500^{\circ}$ . W niższych temperaturach rozkład zupełnie nie zachodził, w wyższych w niewielkiej ilości powstaje węgiel i wydziela się wodór. Synteza wyższych węglowodorów nie zachodzi wcale.

## 6. Technologia metali.

Technologie des métaux.

**Nowe metody galwanicznej ochrony metali przed korozją.**—W. BIRETT.—*Angew. Chemie* 43, 274, (1930).

Galwaniczna ochrona metali przed korozją polega na osadzeniu warstwy odpowiednio dobrego metalu przy pomocy prądu elektrycznego na chronionym przedmiocie. Metal zasadniczy, którego wybór ze względów konstrukcyjnych i ekonomicznych jest przeważnie bardzo ograniczony, powleka się warstwą ochronną, przez co całość zachowuje się pod względem odporności jak metal szlachetniejszy.

Do niedawna znaczenie miało tylko galwaniczne niklowanie. Miedziowanie i mosiądzowanie jest bowiem tylko stadjum pośrednim do niklowania. Cynkowanie i cynowanie odbywa się dotychczas nie na drodze elektrochemicznej, a jedynie termicznej. Po wojnie jednak zyskują coraz bardziej na znaczeniu nowe metody ochrony galwanicznej: chromowanie i kadmowanie.

Technicznie chromowanie jest już dzisiaj zupełnie opanowane. Znaczenie chromowania polega na trzech korzystnych własnościach tego metalu. Chrom odznacza się odpornością na wyższe temperatury, twardością i odpornością na czynniki utleniające, powodujące korozję.

Chrom metaliczny ma temperaturę topnienia  $1560^{\circ}$ . Nalot pokazuje się w atmosferze tlenowej przy  $400^{\circ}$ — $600^{\circ}$  zależnie od czasu działania. Dlatego jest chrom nie do zastąpienia w takich gałęziach przemysłu, jak np. prasowanie szkła, gdzie matryce muszą być w temperaturach powyżej  $1000^{\circ}$  odpornymi na stopy alkaliczne. Nie chromowana matryca wytrzymuje 5000 szarż, przy czym czyszczenie jej wymaga 4000 godzin roboczych (z tego 300 godzin ręcznego czyszczenia).

<sup>1)</sup> G. Mignonac i R. Vanier de Saint-Aunay, *Compt. rend.* 188, 959 (1929).

<sup>1)</sup> J. Jurkiewicz i K. Kling, *Przemysł Chem.* 13, 1 (1929).

Matryca chromowana wytrzymuje 15000 szarż i wymaga tylko 500 godzin na czyszczenie (przy czym ręczne czyszczenie odpada). Przez chromowanie zaoszczędza się nie tylko kosztów dwóch nowych matryc, ale i 11000 godzin roboczych. z tego 900 godzin drogiej bardzo pracy cyzelskiej. Podobne zastosowanie ma chromowanie przy odlewnictwie ołowiu, szczególnie płyt ołowianych do akumulatorów. Również tam, gdzie przy wyższych temperaturach chodzi o zachowanie polysku, jak przy żelazkach, grzejnikach, reflektorach, jest chromowanie powszechnie używane. Zwłaszcza przy reflektorach decydująca jest temperatura powstawania nalotu. Przy niklowanych zwierciadłach matowieje powierzchnia już po 8–14 dniach (w 400°), a zdolność refleksyjna spada z 63 poniżej 50%. Przy chromowanych natomiast stwierdzono po 6 tygodniach niezmienną zdolność refleksji 56%.

Dalszą zaletą chromu jest jego twardość. Nie może on naturalnie zmienić własności samego materiału podstawowego. Przez chromowanie może się tylko zwiększyć wytrzymałość na ścieralność. Ma to jednak wielkie znaczenie dla niektórych części maszyn (kola zębate, osi motorów w łożyskach ślizgowych), zegarków, płyt do stereotypji i t. d.

Mimo wielkiej odporności chromu na czynniki utleniające, nie można go używać bezpośrednio na metalu, tylko musi go się poprzednio poniklować. Przyczyną tego jest to, że warstwa chromu skutkiem wydzielenia wodoru podczas elektrolizy jest bardzo porowata, łatwo więc następuje rdzewienie pod warstwą chromu. Na miedzi i mosiądzu warstwy chromu po kilku miesiącach pękają i odlatują. mimo tego, że chrom osadza się bardzo łatwo na nich podczas elektrolizy. Przyczyną tego są dość silne napięcia wewnętrzne w mosiądzu i mała ciągliwość chromu. Również duża różnica współczynników rozszerzalności działa szkodliwie.

Osadzanie niklu dla późniejszego chromowania wymagało znalezienia nowych kąpiel i warunków elektrolizy. Nigdzie bowiem nie jest potrzebne tak wielkie przyleganie niklu, jak właśnie podczas samego procesu chromowania skutkiem silnego wydzielenia się wodoru. Dzięki konieczności pokonania tych trudności ze względu na chromowanie, samo niklowanie zyskało bardzo wiele.

Badania nad korozją blach żelaznych niklowanych tylko i niklowanych z wtórnem chromowaniem wykazały kolosalną przewagę tej ostatniej metody. Badania na odporność na kwas siarkowy i azotowy wykazały, że chromowanie na warstwie niklu grubości 8  $\mu$ , odpowiada warstwie samego niklu grubości 20  $\mu$ , grubości, której w praktyce nie stosuje się nigdy.

Zupełnie odmienne własności posiada kadm. Jest on miękkim i stosunkowo łatwo utleniającym się metalem. Metaliczny kadm ma srebrno biały połysk i na powietrzu matowieje, pokrywa się bowiem cienką, ale bardzo szczelną warstwą tlenku. Kadm jest nadzwyczajnie ciągliwy i nie wykazuje żadnych napięć wewnętrznych. Punkt topnienia kadmu jest niski i wynosi około 320°. Wydzielać elektrolitycznie kadm można z kąpeli kwaśnych lub cyankowych, pracując dużymi gęstościami prądu. Dzięki temu i dzięki wysokiemu równoważnikowi elektrochemicznemu kadmu oszczędza się dużo czasu i energii elektrycznej przy kadmowaniu.

Ważnym bardzo jest zupełny brak porowatości elektrolitycznie osadzonej warstwy kadmu, oraz mała różnica potencjałów między żelazem i kadmem (żelazo — 0,43, kadm — 0,4, nikiel — 0,22, miedź + 0,34). Tworzenie się więc ogniów miejscowych w razie uszkodzenia warstwy ochronnej nie jest przy kadmie tak groźnym. Nadaje się dlatego kadm znakomicie do ochrony żelaza przed wpływami atmosferycznymi, natomiast nie chroni zupełnie przed kwasami, powstająca bowiem warstwa tlenku rozpuszcza się bardzo łatwo w kwasach. Ponieważ kadm jest bardzo miękki, zacierą podczas polerowania tarcze sukienne i można go polerować tylko szczotkami drucianymi. Dzięki jednak swojej miękkości nadaje się bardzo dobrze do pokrywania n.p. śrub. Podczas zakręcania nie odpada z metalu, lecz dostosowuje się do gwintu i uszczelnia wolne przestrzenie. Dzięki własnościom doskonałego chronienia przed rdzewieniem stosuje się kadmowanie często zamiast miedziowania przed wtórnem niklowaniem.

Kadmowanie, techniczne już dzisiaj zupełnie opanowane, wyprze niklowanie wszędzie tam, gdzie nie chodzi o połysk i wytrzymałość powierzchniową.

*St. Ma.*

## Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Association des Ingénieurs - Chimistes de la République Polonoise

**Z Zarządu Głównego:** Dla prowadzenia poszczególnych agend Zarząd Główny wyłonił następujące sekcje:

1. Sekcja organizacyjno-propagandowa: A. Sachnowski, M. Głowacki, B. Roga i Z. Zaleski.
2. Sekcja pośrednictwa pracy: Z. Zaleski i J. Szymański.

3. Sekcja statystyczna: F. Groberski i Z. Brzozowska.

4. Sekcja zagraniczna: Z. Brzozowska.

Sekcji t. zw. zagranicznej przysługują kompetencje Zarządu Okręgowego w stosunku do członków Związku, zamieszkałych na terenie wolnego m. Gdańska i zagrańca.

**Główna Komisja Rewizyjna Związku** odbyła posiedzenie dnia 6 czerwca b. r. w gabinecie Prof. W. Dominika. Obecni: Kol. kol. W. Dominik, K. Hertyk, E. Olszewski, M. Świderek i L. Wasilewski. Na propozycję Kol. Dominika obrano przewodniczącym Głównej Komisji Rewizyjnej Kol. Wasilewskiego. Kol. Wasilewski naszkicował stan prac organizacyjnych Związku, poczem wywiązała się ogólna dyskusja nad sprawami Związku.

**Okręg Warszawski.** Zebranie organizacyjne Okręgu Warszawskiego odbyło się równocześnie z Walnem Zebraniem organizacyjnym Związku Inżynierów Chemików R. P. Skład Władz Okręgu Warszawskiego podaliśmy w pierwszym komunikacie. W składzie Zarządu Okręgu Warszawskiego nastąpiła zmiana; w miejsce Kol. M. Chorążego, który zgłosił rezygnację, kooptowano Kol. W. Bądzyskiego. Okręg Warszawski posiada następujące sekcje: 1) Sekcja naukowa: T. Jezierski, 2) sekcja pośred-

nictwa pracy: W. Bądzyski, S. Eljasz i M. Polaczek; 3) sekcja informacyjna: Z. Puławski, 4) sekcja dochodów niestających i wycieczek: A. Kaczorowski J. Kowalczewski.

Do Okręgu Warszawskiego należy obecnie 135 członków, w tem 115 członków ze zlikwidowanego Związku Inżynierów Chemików wychowawców Politechniki Warszawskiej, oraz 20 nowoprzyjętych.

Zarząd Okręgu Warszawskiego przesłał dwóm fabrykom informacje w sprawie literatury fachowej. Dotychczas Zarząd udzielił pożyczek szczęściu członkom: za pośrednictwem Zarządu Okręgu Warszawskiego czterech członków uzyskało posady.

Sekcja pośrednictwa pracy przy Okr. Warsz. podaje do wiadomości, że posiada informacje o trzech wolnych posadach nauczycieli chemji w szkolnictwie przemysłowym na prowincji, oraz o jednej w dziale gorzelnictwa, w których udzieleniu może interwenjować.

## Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

**Papier ze słomy ryżowej.** We Włoszech przeprowadzono doświadczenia na skalę politechniczną nad zastosowaniem słomy ryżowej do celów papiernictwa, szczególnie do wyrobu papieru gazetowego. Rezultaty pozwalają spodziewać się rozwoju nowej gałęzi przemysłu w tak wielkim stopniu, że pokryłyby prawie w zupełności zapotrzebowanie kraju.

**Przywrócenie zatrutego do życia.** W Klinicehe Wochenschr. 1928, 1351 opisano ciekawy przypadek przywrócenia do życia samobójcy, który zażył trucizny, zawierającej 85% (obj.)  $\text{HCN}$  i który zmarł pomimo zastosowania podczas akcji ratowniczej różnych środków pobudzających. Jako ostateczny środek zastosowano zastrzyknięcie do żyły jedrego grama *tiosiarczanu sodowego*. Po upływie 1—2 minut denat zaczął oddychać potem powrócił puls, a wkońcu i świadomość. Po 10 minutach chory podniósł się i prosił o odesłanie go do domu. Po dwóch dniach wypuszczono go z lecznicy zupełnie zdrowego. Przypuszczalnie w danym wypadku mamy do czynienia z reakcją chemiczną, być może też z silnym działaniem środka zastosowanego na naczyńia włoskowate.

**Instytut dla badań z zakresu papiernictwa i tkackich włókien roślinnych.** (R. Stazione Sperimentale di Milano per l'Industria della Carta e lo Studio delle Fibre Tessili Vegetali) istnieje w Medjolanie. O zakresie prac tego instytutu dają wyobrażenie niektóre z pośród 4 522 badań przeprowadzonych w roku 1928, które podajemy poniżej: Pewne wadliwe wybarwienia trykotaży były spowodowane, jak się okazało, różnym stopniem zmerceryzowania włókna. Poczyniono próby nad zastosowaniem włókienek owocowych z pewnej rośliny z rodziny asclepiadeów, które, jak się okazało, nie nadają się do celów tkackich z powodu kruchości i małej wytrzymałości na ciągnięcie, natomiast mogą być użyteczne do wato-

wania. Badanie przędzy, która nabyła plam ciemno żółtych, wykazało, że były one wywołane konkrekcjami wapniowo-żelazowymi, pochodzącymi z wody, użytej do fabrykacji; inne plamy spowodowane były miedzią, znajdującą się w formie związku z włóknem, a pochodzącą z nawoju krosna. Przeprowadzono szereg prób nad zastosowaniem nowych włókien roślinnych do celów tkackich. Oznaczono zdolność barwierską pewnych drewn. Prócz tego Instytut prowadził kursy merceryzowania i analiz papieru oraz włókien tkackich. Instytut wydaje własny „Bolletino del Reparto Fibre Tessili della Regia Stazione.....”.

**Przesyłanie gazów na odległość w Zagłębiu Ruhry.** W jednym z ostatnich zeszytów „Stahl u. Eisen” (50. 716 (1930) czytamy o dalszym rozwoju spółki „Ruhrgas A. G. Essen”.

W roku 1929 założono rurociągi długości 300 km; w związku z tem zaprowadzono odpowiednie instalacje w koksowniach. Ilość oddanego w ubiegłym roku gazu wzrosła znacznie. Zakłady elektryczne „R. W. E.” (Rhein—Westf—Elektr.), mające do dyspozycji część sieci, pobrały z niej w 1929 roku 133 milionów  $\text{m}^3$  gazu, wobec 109 milionów  $\text{m}^3$  gazu pobranych w roku 1928.

Dotychczas uruchomiono następujące linje główne:

Gelsenkirchen-Duisburg . . . . .	30,1 km
Dortmund-Plettenberg-Siegen-Niederschelden . . . . .	123,3 km
Hamm-Hannover . . . . .	180,0 km
Mars-Uerdingen-Krefeld . . . . .	25,7 km

(ostatnią linję wspólnie z Zakładami Thyssena).

Pozatem cały szereg linii mniejszych długości 86,7 km  
razem 446 km.

Jeżeli wliczyć sieć zarządzaną przez „R. W. E.” (298 km), to do dnia dzisiejszego w sumie uruchomiono sieć długości 744 km z tego około 500 km rurociągów o przekroju 400 do 800 mm. W budowie są linje Niederschelden-Wissen (20 km), Duisburg-Kolonja (63 km) i inne. Dotychczas z sieci zarządzanej przez „R. W. E.” otrzymuje gaz około 40 miast i miasteczek. Pozatem cały szereg innych miast przyłączył się lub wkrótce przyłączy się do nowej sieci, należącej do jednego z dwu towarzystw: Vereinigte Gaswerke Westfalen, Dortmund lub Westfälische Ferngas A. G. Dortmund. W kwietniu 1930 dziennie od dawano przeszło 2 miliony m<sup>3</sup> gazu.

Towarzystwo „Ruhrgas A. G.” jest w rozbudowie, to też dotychczas pracuje deficytowo. Za sprzedany gaz po odjęciu kosztów kupna gazu, uzyskano 2 755 901,35 RM.

Wydatki wynosiły:

Administracja i podatki . . . . .	1 197 954,07 RM.
Naprawa i remonty . . . . .	545 490,47 „
Czynsze . . . . .	988 138,32 „
Amortyzacja . . . . .	1 644 115,72 „
Deficyt z roku 1928 . . . . .	1 956 794,35 „

W rezultacie deficyt 3 576 587,58 RM przeniesiono na nowy rachunek. Kapitał akcyjny towarzystwa wynosi 25 milionów RM.

**Komisja Organizacyjna Fundacji Salvay'owskiej imienia Zygmunta Toeplitza** podaje do wiadomości, że począwszy od dn. 1 lipca r. b. rozporządzać będzie kilkoma stypendjami dla chemików-technologów, na uzupełnienie studjów w kraju i zagranicą. Osoby któreby chciały korzystać z powyższych stypendjów, mogą składać podania pod adresem Zakładów Solvay w Polsce, Warszawa, Czackiego 14. Do podania dołączyć należy: życiorys, świadectwo szkolne, wykaz prac naukowych, opinie kierowników prac oraz program pracy, jaka miałaby być prowadzona w wyniku otrzymania stypendjum.

Podania o stypendjum składać należy do dnia 1 września r. b.

Stypendja przyznawane będą w zasadzie na pół roku, z możliwością prolongaty.

**Z Polskiego Towarzystwa Chemicznego.** Zarząd Towarzystwa nadsyła nam pod datą 2.V.30 następującą listę członków wspierających P. T. Ch.

1. Prof. Świętosławski
2. „ Szperl Ludwik
3. gen. Grotowski Erazm
4. p. Sommer Wiktor
5. „ Trepka Edmund
6. dr. Dorabalska Alicja
7. p. Likiernik Artur
8. „ Wiślicki Feliks
9. Walcownia Metali w Dziedzicach
10. Dział Chemji Państwowego Instytutu Higjeny
11. Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu
12. „Lignoza”
13. Związek Inżynierów Chemików.
14. Chorzów, Fabryka Związków Azotowych
15. Mościce „ „ „
16. Grodzisk, Zakłady Chemiczne.
17. Gzichów, Fabryka Chemiczna
18. Schicht, przemysł Tłuszczowy
19. Solvay, Zakłady w Polsce
20. p. Berlinerblau Józef
21. „ „ Adolf
22. „ Berger Eugenjusz
23. prof. Zawadzki Józef
24. „ Miłobędzki Tadeusz
25. p. Knoff Czesław
26. p. Toeplitz Zygmunt
27. „ Müller Stanisław
28. „ Landau Józef
29. „ Sachs Władysław
30. „ Wowkonowicz Romuald .

## Patenty Polskie

### z dziedziny technologii chemicznej za rok 1929

Brevets polonais du domaine de la technologie chimique de l'année 1929

**Ropa naftowa, oleje, smary, tłuszcze.** Kl. 23.

- Węglowodory.** Sposób rafinacji — ów stałych. W. Junosza-Piotrowski, B. Spanier, H. Wischnowitzer i Galicyjskie Tow. Naftowe „Galieja” Sp. Akc. 1929 r. P. P. 10836. b 3
- Węglowodory lżejsze.** Sposób i urządzenie do rozszczepiania ciągłego węglowodorów ciężkich na — Standard Oil Development Company. 1929 r. P. P. 10366. b 5
- Węglowodory lekkie.** Sposób i urządzenie do ciągłego przetwarzania ciężkich węglowodorów naftowych i innych na. — H. Carroll. 1929 r. P. P. 10369. b 5

**Węglowodory ciężkie.** Sposób wydzielania cięższych składników cieczozy, zawierającej. — Residuum Separations Corporation. 1929 r. P. P. 10154. b 5

**Oczyszczanie wód.** Sposób — po przemycie wolnie i odzyskiwania z nich produktów ubocznych. C. van Overstraeten. 1929 r. P. P. 11301. a 5

**Mieszaniny cieczozy.** Sposób rozdzielania. F. ma E. Morek. 1929 r. P. P. 11244. b 1

**Urządzenie wentylowe** umieszczone wewnątrz zamkniętego naczynia, służącego do rozszczepiania oleju pod ciśnieniem. „Carburrol” A. G. 1929 r. P. P. 10861. b 1