

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XVI

MAJ 1932

ZESZYT 9 i 10

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Badania chemiczne gazów ziemnych III¹⁾ O zawartości metanu i pierwszych jego homologów w polskich gazach ziemnych²⁾

Étude chimique des gaz naturels. III.

Le contenu des gaz naturels de la Pologne en méthane et les premiers hydrocarbures saturées.

K. KLING, E. BECKÓWNA i K. KIRSCHBAUM

Polskie gazy ziemne są mało zbadane. Obok nielicznych analiz podających zawartość zwykłych składników metodami analiz absorcyjnych i spalinowych³⁾, brak było dotychczas wiadomości o homologach metanu, gdyż oznaczenie mieszanin zawierających więcej niż dwa węglowodory, nie daje wykonać się zwykłymi metodami analizy gazowej. Wszystkie natomiast gazy polskie należą do gazów mniej lub więcej „mokrych” i zawierają homologi metanu, z których wyższe dają się wykroplić na gazolinę handlową, niższe wchodzą częściowo w skład t. zw. „gazolu” lub „eteryny” czyli „skroplonego gazu ziemnego”. Tak dla tematów technologicznych, związanych z przemysłem gazolinowym, jak dla tematów ewentualnego uszlachetniania chemicznego niektórych indywidualów węglowodorowych, towarzyszących metanowi w gazach ziemnych było przeto rzeczą ważną podjęcie zmuśnych analiz kondensacyjnych metodami fizycznymi, zbliżonymi do metod stosowanych przez Lebeau'a i Damiens'a⁴⁾ z użyciem ciekłe-

go powietrza, prowadzących do określenia bodaj pierwszych kilku homologicznych członów szeregu parafinowego.

Analogicznego badania gazów amerykańskich dokonano w okresie wojennym głównie w Bureau of Mines w Waszyngtonie.

Wymieniamy tutaj nazwiska: Burrell, Seibert i Robertson⁵⁾, poza tym Martin Sheperd i Frank Porter⁶⁾, Frank Porter i F. W. Shroeder w Cryogenic Research Laboratory Washington D. C. Z pracami temi wiążą się też badania mieszanin gazowych innego pochodzenia, aniżeli z gazów ziemnych. Wchodzą tu w grę głównie gazy otrzymywane w procesach technologicznego uszlachetniania węgla kamiennego, zawierające obok szeregu parafinowego także węglowodory innych szeregów⁷⁾.

Duży postęp w dziedzinie badania mieszanin niskowrzących węglowodorów zaznacza się mniej więcej od roku 1929 przez wprowadzenie specjalnej metody rektyfikacyjnej amerykańskiego chemika Podbielniaka⁸⁾, pozwalającej na otrzymywanie dokładnych krzywych składu nawet z małych ilości mieszanin.

Celem skontrolowania metody w zestawio-

¹⁾ Cz. I. K. Kling i Z. Dobijanka. *Metan* 2, 25, 37, 49 (1918). Cz. II. K. Kling i L. Suchowiak. „*Przemysł Chem.*” 11, 209 (1927).

²⁾ Praca niniejsza została wykonana w II Instytucie Chemicznym U. J. K. we Lwowie w latach 1926 — 1928. Streszczenie tej pracy podał jeden z autorów na IV Zjeździe Naftowym we Lwowie w dniu 7 grudnia 1930 r., a Krótki Komunikat na II Zjeździe chem. pol. w Poznaniu w dniu 5 lipca 1929 r.

³⁾ J. Gruszkiewicz i J. Hausman: O składzie chemicznym gazów naftowych, *Ropa* 240 — 243 (1911); — St. Tołłoczko: Kilka analiz gazu ziemnego z szybu Kałusz, *Kosmos*, 1660 (1913); — K. Kling i Z. Dobijanka l. c.

⁴⁾ *Compt. rend.* 156, 325 i 797 (1913), *Bull. soc. chim.* [4]; 13, 366 (1913).

⁵⁾ *Bur. Mines, Tech. Paper* 104 (1915).

⁶⁾ *Ind. Eng. Chem.* 15, 1133 (1923).

⁷⁾ Hans Tropsch i Egbert Dittrich. *Brennstoff-Chem.* 6 169 (1925); — Woller. *Stahl u. Eisen* 42, 1449 (1922).

⁸⁾ W. I. Podbielniak. *Oil Gas J.* 27, 30, 38, 161 (1929) i 29, 235 (1930); *Refiner Natural Gasoline Mfr.* 8, 55 (1929); — Podbielniak i Brown. *Ind. Eng. Chem.* 21, 773 (1929); *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 3, 177 (1931).

nej przez nas aparaturze, poddaliśmy badaniu szereg mieszanin czystych, syntetycznie otrzymanych węglowodorów jak n. p.: $CH_4 + C_2H_6$, $CH_4 + C_3H_8$, $CH_4 + iC_4H_{10}$, $C_2H_6 + C_3H_8 + iC_4H_{10}$, $CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8$.

Syntetyczne węglowodory otrzymano różnymi metodami, dobierając te, które prowadziły do najczystszych indywidualów w jak najkrótszym stosunkowo czasie i eksperymentalnie w najdogodniejszy sposób. Przeprobowano następujące metody: 1) metodę polegającą na redukcji świeżo przedestyloowanych czystych jodków alkilowych — już to syntetycznie otrzymanych, już to sprowadzonych z firmy C. A. F. Kahlbauma z Berlina — metalem Dewarda⁹⁾, 2) metodę polegającą na działaniu amalgamatu glinowego w alkoholowo-wodnych roztworach na czyste jodki alkilowe¹⁰⁾, 3) metodę polegającą na działaniu pomiedziowanego cynku na też jodki¹¹⁾, 4) metodę polegającą na działaniu amonjaczanu¹²⁾ sodowego na jodki alkilowe w skroplonym amonjaku¹³⁾.

Metodą Dewarda otrzymano małe wydatki węglowodorów, przyczem otrzymane węglowodory zawierały zanieczyszczenia, zwłaszcza wodór. Stosunkowo dobre wyniki uzyskiwano metodą Lebeau'a.

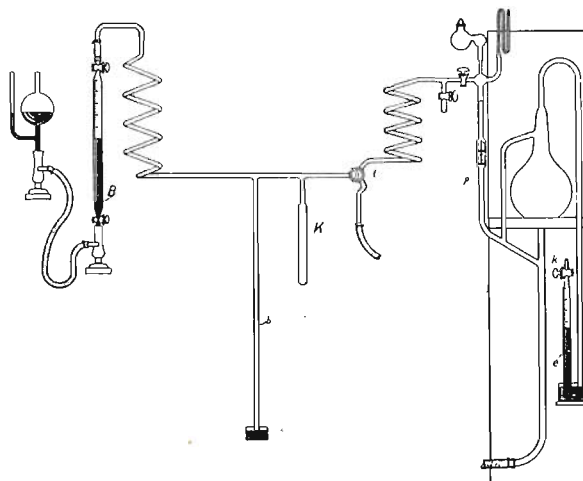
Najszybszą jednak, najtańszą i najwygodniejszą, a prowadzącą do stosunkowo najczystszych indywidualów okazała się metoda polegająca na użyciu cynku pomiedziowanego.

Od ewentualnych zanieczyszczeń uwalniano gazy drogą płókania ich odpowiednimi reaktywami¹⁴⁾, od wodoru zaś drogą spalania nad tlenkiem miedziowym w rurce kwarcowej.

Metan zawierał po oczyszczeniu zazwyczaj azot, od którego jednak nie starano się go uwalniać, gdyż nie wpływał na końcowy wynik analizy. (CO_2 — 0,00%, O_2 — 0,00%,

H_2 — 0,00%, CO — 0,00%, CH_4 — 97,39%, N_2 — 2,60%). Etan, propan i izobutan udało nam się uzyskać w stanie chemicznej czystości. Propan i izobutan przechowywano w stanie skroplonym w bombkach szklano-metalowych własnej konstrukcji.

Przy innych gazach używano gazometryków rtęciowych specjalnej konstrukcji, operując gazami tylko ponad rtęcią.



Rycina 1.

Badania przeprowadzano w aparaturze składającej się z rurki kondensacyjnej *K* (rycina 1) objętości około 30 cm^3 , połączonej z biuretą Hempła *B* z wypełnieniem rtęciowym przy pomocy sprężyny szklanej komunikującej z manometrem rtęciowym *b*. Rurka kondensacyjna *K* łączyła się również z rtęciową pompą Toepler-Hagen'a *P*, zmodyfikowaną w ten sposób, że odessane gazy rurką przelewową *r* można było wtłaczać do kalibrowanego eudjomietru *e*, opatrzonego kurkiem *k*. Kiedy zachodziła potrzeba analizowania zawartości eudjomietru *e*, łączono kurek *k* z drugą rtęciową biuretą Hempła, bacząc, aby wszystkie przewody wypełnione były rtęcią. Kurek trójdrożny *t* umożliwiał załączenie pomocniczej pompy olejowej Pfeiffera.

Oziębianie do temperatury skroplonego powietrza odbywało się przez zanurzenie rurki kondensacyjnej *K* do naczynia Dewara, wypełnionego skroplonym powietrzem. Temperaturę mierzone termometrem pentanowym.

Oziębianie do temperatury, w której prężność etanu praktycznie umożliwia odciągnięcie jego głównej frakcji t. j. — 140° do — 150°,

⁹⁾ Houben-Weyl. *Chem. Zentr.* 79. II. 676 (1908).

¹⁰⁾ Wislicenus J. *prakt. Chem.* 54, 18 (1896).

¹¹⁾ Gladstone i Tribe. *Ber.* 17. Ref. 520 (1884). *Ber.* 6, 202, 454, (1873). Dr. K. Ott. *J. Gasbel.* 63, 203 (1920).

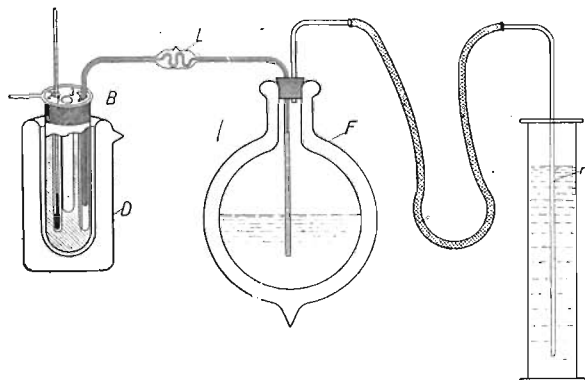
¹²⁾ Titerley: *J. Chem. Soc.* 65, 504 (1894), 71, 460 (1897); — Franclin i Kraus: *Amer. Jour.* 23, 277 (1900); — Aleksiejew: *J. Soc. ph. chim. russe.* 34, 520 (1902); — Brühl: *Ber.* 46, 1305 (1903); — Haller: *Compt. rend.* 138, 1139 (1904).

¹³⁾ Lebeau: *Compt. rend.* 140, 1042, 1264 (1905).

¹⁴⁾ Ott: *Ueber exakte gasanal. Methoden.* *J. Gasbel.* 63, 205 (1920). — Franzen. *Absorption von Sauerstoff* *Ber.* 39, 2069 (1906); — Moser. *Reindarstellung von Gasen.*

uzyskiwano, stosując blok aluminiowy *B* (rycina 2) zawieszony na siatce jedwabnej dobrze przystającej do naczynia Dewara *D*.

Blok posiadał trzy otwory. Otwór 2 przeznaczony był na termometr pentanowy, otwór 1 na przyjęcie rurki kondensacyjnej *K*, półksiężycowe wycięcie 3 służyło do wkrapiania przy pomocy próżniowego lewara *L* skroplonego powietrza z zapasowej flaszki Dewara pojemności *ca* 3 l.



Rycina 2.

Żądany zasięg temperatur uzyskiwało się przez zanurzenie do cylindra z wodą do odpowiedniej głębokości rurki *r*, komunikującej z flaszką Dewara. Otwór 1 i 2 wypełnione były gazoliną, celem lepszego przewodzenia ciepła.

Do przeprowadzenia jednego doświadczenia zużywano przeciętnie 1 kg skroplonego

powietrza¹⁵⁾. Oziębienie bloku do temperatury -- 140° do -- 150° trwało przeciętnie 30 do 35 minut, a to: oziębienie do -- 80° trwało około 20 minut, a od -- 80° do -- 150° 10 -- 15 minut.

Użyty blok posiadał wymiary: 55 mm średnicy i 120 mm długości; ważył 530 g. Prężności kondensatów wskazywał manometr rtęciowy b.

Spotykane w toku artykułu skrótly „An. Nr...” wskazują na numer w dzienniku laboratoryjnym analizy gazów lub otrzymanych frakcyj.

Ogólny widok aparatury przedstawia rycina 3.

Analizy mieszanin gazowych przeprowadzano metodą Jaeger'a¹⁶⁾, Ubbelohde'go¹⁷⁾, Czako'a¹⁸⁾, w aparaturze pochodzącej od firmy Dr. Heinrich Göckel.

A. Badania mieszanin węglowodorów syntetycznych.

Frakejonowanie mieszaniny węglowodorów $CH_4 + C_2H_6$.

Doświadczenie Nr. 1a.

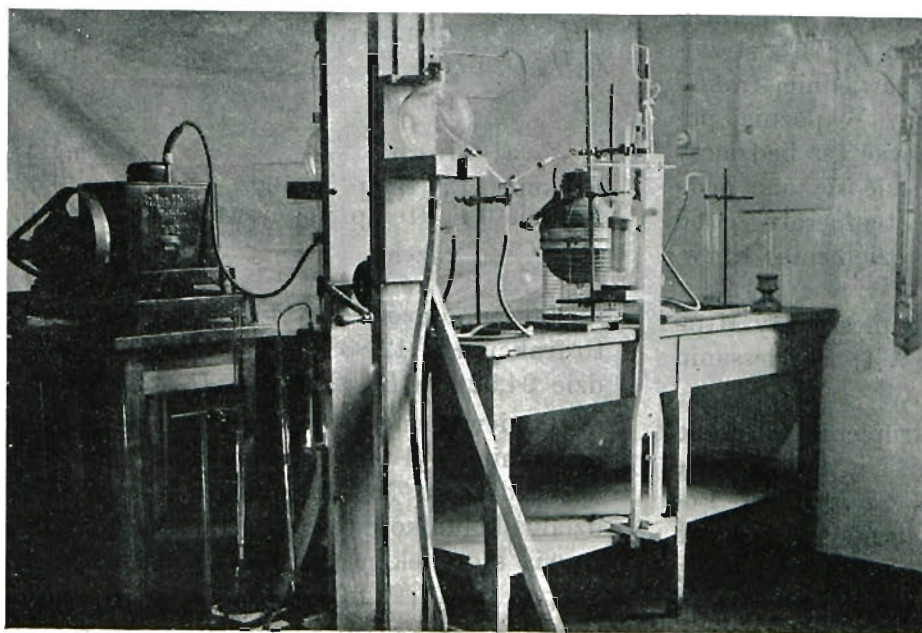
Jakkolwiek metoda analizy gazowej pozwala oznaczać skład mieszaniny zawierającej dwa węglowodory obok siebie, to jednak było wskazane — ze względu na późniejsze badania gazów ziemnych — zbadać, jaki jest stopień dokładności rozdziału przy kondensacji w niskich temperaturach mieszanin dwóch syntetycznych węglowodorów jak:

¹⁵⁾ Czujemy się w obowiązku podziękować fabryce „Gaz” w Persenkówce pod Lwowem, należącej do firmy „Gaz” Fabryki Gazów Przem. S. z o. odp. z siedzibą w Trzebini, która dostarczając nam zupełnie bezinteresownie odpadowego ciekłego powietrza umożliwiła nam wykonanie naszych badań.

¹⁶⁾ *J. Gasbel.* 41, 764 (1898).

¹⁷⁾ *J. Gasbel.* 54, 810 (1911).

¹⁸⁾ Dr. E. Czako. Beiträge zur Kenntnis natürlicher Gasausströmungen. Dyssertacja. Karlsruhe 1913 i Engler—Höfer. *Erdöl* tom IV, 208.

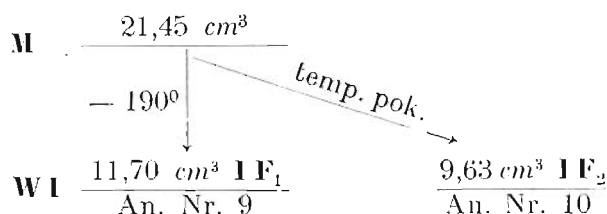


Rycina 3.

$CH_4 + C_2H_6$, $CH_4 + C_3H_8$, $CH_4 + C_4H_{10}$.

Sporządzono mieszaninę (**M**) w ilości $21,45 \text{ cm}^3$, biorąc $11,42 \text{ cm}^3 CH_4$ (zawierającego 2,60% N_2 ; p. An. Nr. 7) i $10,03 \text{ cm}^3$ etanu (An. Nr. 8). Po schłodzeniu tej mieszaniny w rurce kondensacyjnej *K* (rycina 1) w temperaturze skroplonego powietrza (ca — 190°) odciągnięto pompą rtęciową frakcję **IF**₁ otrzymując $11,70 \text{ cm}^3$ gazu. Po wyjęciu rurki kondensacyjnej ze skroplonego powietrza pozwolono jej ogrzać się do temperatury pokojowej, otrzymując $9,63 \text{ cm}^3$ (**IF**₂).

Obecnie i przy następnych doświadczeniach podawać będziemy wyniki frakcjonowania w następujących schematach:



An. Nr. 7: CO_2 — 0,00; O_2 — 0,00; H_2 — 0,00; CO — 0,00; CH_4 — 97,39; N_2 — 2,60.

An. Nr. 8: CO_2 — 0,00; O_2 — 0,00; H_2 — 0,00; CO — 0,00; C_2H_6 — 100; N_2 — 0,00.

An. Nr. 9: CO_2 — 0,00; O_2 — 0,00; H_2 — 0,00; CO — 0,00; CH_4 — 93,73; C_2H_6 — 3,58; N_2 — 2,70.

An. Nr. 10: CO_2 — 0,00; O_2 — 0,00; H_2 — 0,00; CO — 0,00; C_2H_6 — 100; N_2 — 0,00.

Podawane objętości w cm^3 były redukowane do warunków normalnych t. j. $0^\circ C$ i 760 mm Hg .

Strzałką pionową oznaczać będziemy odessanie frakcyj pompą rtęciową w temperaturze skroplonego powietrza (ca — 190°), strzałką ukośną odciągnięcie odpowiedniej frakcji w temperaturze pokojowej. W później podawanych schematach używać też będziemy strzałek poziomych. Odnosić się one będą do odciągania frakcyj w temperaturze od — 140° do — 150° przy oziębieniu t. zw. „blokownem”.

IF₁ i **IF**₂ oznacza, że z mieszaniny **M** po pierwszym wykropleniu (**WI**) i odessaniu otrzymano frakcje **F**₁ i **F**₂.

Po jednorazowym wykropleniu odessano frakcji **IF**₁ $11,70 \text{ cm}^3$ (Anal. Nr. 9) o składzie 93,73% CH_4 , 3,58% C_2H_6 , 2,70% N_2 . Ponieważ w pierwotnym metanie użytym do sporządzenia mieszaniny znajdowało się 2,60% N_2 , więc stopień rozdziału składników $CH_4 + N_2$ od C_2H_6 wyraża się stosunkiem procentowym 96,43 : 3,58.

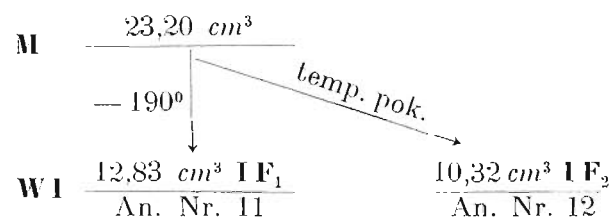
Zatem do frakcji **IF**₁ prócz metanu z azotem odciągnięto nieco etanu, mianowicie $0,42 \text{ cm}^3$, które należy odjąć od objętości frakcji **IF**₁ i dodać do frakcji **IF**₂. Zatem

Skład M		w cm^3
$CH_4 + N_2$ (An. Nr. 7)		11,42
C_2H_6 (An. Nr. 8)		10,03
razem		21,45
Znaleziono		w cm^3
$CH_4 + N_2$	$11,70 - 0,42 =$	11,28
C_2H_6	$9,63 + 0,42 =$	10,05
razem		21,33

W przeliczeniu procentowym:

Skład M	w %	Znaleziono w %
$CH_4 + N_2$	53,24	52,88
C_2H_6	46,76	47,12
	100,00	100,00

Doświadczenie Nr. 1 b.



An. Nr. 11: CO_2 — 0,00; O_2 — 0,00; H_2 — 0,00; CO — 0,00; CH_4 — 94,52; C_2H_6 — 2,96; N_2 — 0,00.

An. Nr. 12: CO_2 — 0,00; O_2 — 0,00; H_2 — 0,00; CO — 0,00; C_2H_6 — 100,00; N_2 — 0,00.

Skład M		w cm^3
$CH_4 + N_2$ (An. Nr. 7)		12,30
C_2H_6 (An. Nr. 8)		10,90
razem		23,20
Znaleziono		w cm^3
Frakcja IF ₁ (temp. — 190°)	$12,83 - 0,43$	12,40
Frakcja IF ₂ (temp. pokojowa)	$10,32 + 0,43$	10,75
razem		23,15

Po jednorazowym wykropleniu odciągnięto frakcji **IF**₁ $12,83 \text{ cm}^3$ (An. Nr. 11) o składzie 94,52% CH_4 , 2,96% C_2H_6 , 2,52% N_2 .

Ponieważ metan użyty do sporządzenia mieszaniny był tego samego składu, co przy doświadczeniu Nr. 1a przeto stopień rozdziału składników $CH_4 + N_2$ od C_2H_6 przedstawia stosunek procentowy 97,04 : 2,96.

Od frakcji **IF**₁ należało zatem odjąć $0,43 \text{ cm}^3$, odpowiadające etanowi i dodać do frakcji **IF**₂. W przeliczeniu procentowym:

Skład M	w %	Znaleziono w %
$CH_4 + N_2$	53,02	53,56
C_3H_8	46,98	46,44
	100,00	100,00

Fracjonowanie mieszaniny syntetycznych węglowodorów $CH_4 + C_3H_8$.

Doświadczenie Nr. 2a.

M	16,18 cm ³
	↓ -190°
WI	7,12 cm ³ IF ₁ An. Nr. 15
	↘ temp. pok.
	9,08 cm ³ IF ₂ An. Nr. 16

An. Nr. 13:	CO ₂ —0,00; O ₂ —0,00; H ₂ —0,00; CO—0,00; CH ₄ —96,62; N ₂ —3,38.
An. Nr. 14:	CO ₂ —0,00; O ₂ —0,00; H ₂ —0,00; CO—0,00; C ₃ H ₈ —100,00; N ₂ —0,00.
An. Nr. 15:	CO ₂ —0,00; O ₂ —0,00; H ₂ —0,00; CO—0,00; CH ₄ —96,62; N ₂ —3,36.
An. Nr. 16:	CO ₂ —0,00; O ₂ —0,00; H ₂ —0,00; CO—0,00; C ₃ H ₈ —100,00; N ₂ —0,00.

Skład M	w cm ³
$CH_4 + N_2$ (An. Nr. 13)	7,00
C_3H_8 (An. Nr. 14)	9,18
razem	16,18

Znaleziono	w cm ³
Fracja IF ₁ (temp. —190°)	7,12
Fracja IF ₂ (temp. pokojowa)	9,08
razem	16,20

Po jednorazowym wykropleniu odciągnięto frakcji IF₁ pompą rtęciową (w temp. ok. —190°) 7,12 cm³ (An. Nr. 15), zatem stopień rozdziału składników $CH_4 + N_2$ do C_3H_8 wyraża się procentowo 99,98:0.

Fracja IF₂ (An. Nr. 16) 9,08 cm³ była czystym propanem.

Doświadczenie Nr. 2b.

M	17,22 cm ³
	↓ -190°
WI	8,17 cm ³ IF ₁ An. Nr. 17
	↘ temp. pok.
	9,16 cm ³ IF ₂ An. Nr. 18

An. Nr. 17:	CO ₂ —0,00; O ₂ —0,00; H ₂ —0,00; CO—0,00; CH ₄ —96,53; N ₂ —3,46.
An. Nr. 18:	CO ₂ —0,00; O ₂ —0,00; H ₂ —0,00; CO—0,00; C ₃ H ₈ —100,00; N ₂ —0,00.

Skład M	w cm ³
CH_4 (An. Nr. 13)	8,07
C_3H_8 (An. Nr. 14)	9,15
razem	17,22

Znaleziono	w cm ³
Fracja IF ₁ (temp. —190°)	8,17
Fracja IF ₂ (temp. pokojowa)	9,16
razem	17,33

Po jednorazowym wykropleniu uzyskano frakcję IF₁ w temp. ok. —190°, (An. Nr. 17) o składzie 96,53% CH_4 i 3,46% N_2 , więc stopień rozdziału składników $CH_4 + N_2$ do C_3H_8 wykazuje stosunek procentowy 99,99:0.

Fracja IF₂ (An. Nr. 18) 9,16 cm³ zawierała czysty propan. Biorąc pod uwagę wyniki analiz IF₁, IF₂ doświadczenia Nr. 2a i 2b, skład procentowy mieszaniny wyraża się:

Doświadczenie Nr. 2a.

Skład	w %	Znaleziono w %
$CH_4 + N_2$	43,26	43,95
C_3H_8	56,74	56,05
razem	100,00	razem 100,00

Doświadczenie Nr. 2b.

$CH_4 + N_2$	46,86	47,14
C_3H_8	53,13	52,86
razem	99,99	razem 100,00

Fracjonowanie mieszaniny syntetycznych węglowodorów $CH_4 + i-C_4H_{10}$

Doświadczenie Nr. 3a.

M	17,95 cm ³
	↓ -190°
WI	9,12 cm ³ IF ₁ An. Nr. 19
	↘ temp. pok.
	8,84 cm ³ IF ₂ An. Nr. 20

An. Nr. 2:	CO ₂ —0,00; O ₂ —0,00; H ₂ —0,00; CO—0,00; C ₄ H ₁₀ —100,00; N ₂ —0,00.
An. Nr. 19:	CO ₂ —0,00; O ₂ —0,00; H ₂ —0,00; CO—0,00; CH ₄ —96,04; C ₄ H ₁₀ —1,39; N ₂ —0,00.
An. Nr. 20:	CO ₂ —0,00; O ₂ —0,00; H ₂ —0,00; CO—0,00; C ₄ H ₁₀ —100,00; N ₂ —0,00.

Skład M	w cm ³
$CH_4 + N_2$ (An. Nr. 7)	8,88
$i-C_4H_{10}$ (An. Nr. 2)	9,07
razem	17,95

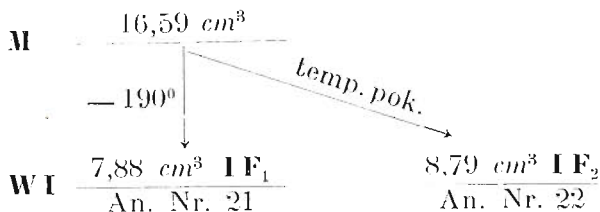
Znaleziono	w cm ³
Fracji IF ₁ (temp. ok.—190°)	9,12 + 0,127
Fracji IF ₂ (temp. pokojowa)	8,84 + 0,127
razem	17,96

Po jednym wykropleniu odesano pompą rtęciową frakcji IF₁ (temp. ok. —190°) 9,12 cm³ (An. Nr. 19) o składzie 96,04% CH_4 ,

1,39% *i*-C₄H₁₀, 2,56% N₂. Ponieważ melan użyty do pierwotnej mieszaniny zawierał azot (An. Nr. 7), więc stopień rozdziału składników CH₄ + N₂ od *i*-C₄H₁₀ przedstawia się: 98,60 : 1,39.

Fracja IF₂ odciągnięta w temp. pokojowej 8,84 cm³ (An. Nr. 20) zawierała czysty izobutan.

Doświadczenie Nr. 3b.



An. Nr. 21: CO₂—0,00; O₂—0,00; H₂—0,00; CO—0,00; C₄H₁₀—0,88; CH₄—96,47; N₂—2,66.
 An. Nr. 22: CO₂—0,00; O₂—0,00; H₂—0,00; CO—0,00; C₄H₁₀—100,00; N₂—0,00.

Skład M		w cm ³
CH ₄ + N ₂ (An. Nr. 7)		7,71
<i>i</i> C ₄ H ₁₀ (An. Nr. 2)		8,88
razem		16,59

Znaleziono		w cm ³
Fracji IF ₁ (temp. ok. -190°)	7,88—0,07=	7,81
Fracji IF ₂ (temp. pok.)	8,79+0,07=	8,86
razem		16,67

Po jednorazowym wykropleniu odessano frakcji IF₁ (temp. ok. —190°) 7,88 cm³, (An. Nr. 21) o składzie 96,47% CH₄, 0,88% *i*-C₄H₁₀ i 2,66% N₂. Melan użyty do sporządzenia mieszaniny zawierał azot, więc stopień rozdziału składników CH₄ + N₂ od *i*-C₄H₁₀ wyraża się: 99,13 : 0,88.

Fracja IF₂ (An. Nr. 22) była czystym izobutanem.

Doświadczenie Nr. 3a.

Skład M	w %	Znaleziono w %
CH ₄ + N ₂	49,47	50,07
<i>i</i> C ₄ H ₁₀	50,53	49,93
razem	100,00	razem 100,00

Doświadczenie Nr. 3b.

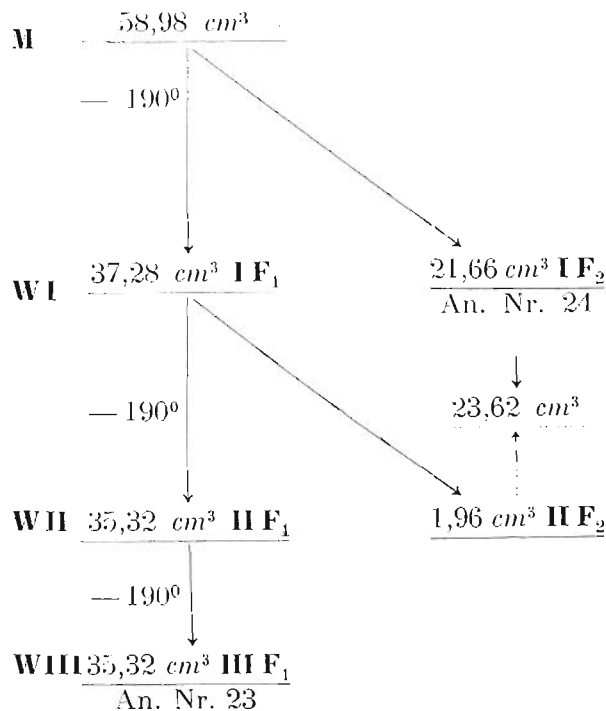
	w %	
CH ₄ + N ₂	46,47	46,86
<i>i</i> C ₄ H ₁₀	53,52	53,14
razem	99,99	razem 100,00

Przekonawszy się w doświadczeniach Nr. 1a, 1b, 2a, 2b, 3a i 3b jakiej dokładności rozdziału można się spodziewać drogą powyższej analizy kondensacyjnej już po jednym wykropleniu mieszanin składających się z

dwóch gazów, przeszliśmy do mieszanin trzech składników, a więc nie dających się oznaczyć drogą zwykłych metod analitycznych.

Fracjonowanie mieszaniny syntetycznych węglowodorów: CH₄ + C₂H₆ + C₃H₈.

Doświadczenie Nr. 4.



An. Nr. 23: CO₂—0,00; O₂—0,00; H₂—0,00; CO—0,00; CH₄—97,37; N₂—2,63.
 An. Nr. 24: CO₂—0,00; O₂—0,00; H₂—0,00; CO—0,00; C₂H₆—54,15; C₃H₈—45,85; N₂—0,00.

Z załączonego diagramu widać, że już po pierwszym wykropleniu odessano wraz z metanem i azotem tylko *ca* 10% wyższych homologów. Przy drugim wykropleniu rozdział był zupełny, gdyż trzecie wykroplenie kontrolne wykazało tę samą objętość gazów trwałych, co po wykropleniu drugim. Ponieważ frakcje IF₂ i IIF₂ nie mogły zawierać gazów trwałych połączono je razem i poddano jednej analizie Nr. 24.

Skład M		w cm ³
CH ₄ + N ₂ (An. Nr. 7)		35,12
C ₂ H ₆ (An. Nr. 8)		12,90
C ₃ H ₈ (An. Nr. 1-1)		10,96
razem		58,98

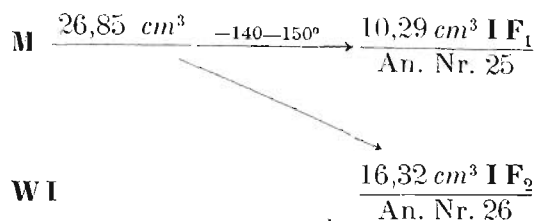
Znaleziono		w cm ³
Fr. III F ₁ (t. ok. —190°)		
(An. Nr. 23)	35,32	
Fr. I F ₂ + II F ₂ (t. pok.)		
(An. Nr. 24)	23,62	112,79 C ₂ H ₆
		10,83 C ₃ H ₈
razem		58,94

Skład M	w %	Znaleziono	w %
$C_2H_6 + N_2$	59,54	59,89	
C_3H_8	21,87	21,68	
C_4H_{10}	18,59	18,36	
razem	100,00	razem	99,93

Widząc z powyższego doświadczenia Nr. 4, że w wypadku mieszaniny gazów nietrwałych z metanem po dwukrotnym wykropleniu przy użyciu temperatury skroplonego powietrza udaje się rozdzielić z wystarczającą dokładnością przeszliśmy w doświadczeniu Nr. 5a i 5b do próby rozdzielenia mieszaniny bez metanu mianowicie: $C_2H_6 + C_3H_8 + i C_4H_{10}$. W tym wypadku należało zastosować temperatury o $40^\circ - 50^\circ$ wyższe t. j. od -140° do -150° drogą oziębiania t. zw. „blokowego”.

Fracjonowanie mieszaniny syntetycznych węglowodorów $C_2H_6 + C_3H_8 + i C_4H_{10}$.

Doświadczenie Nr. 5a.



Strzałka pozioma oznacza frakcję IF_1 odciągniętą w temp. od -140° do -150° przy oziębianiu w bloku aluminiowym. Strzałka ukośna oznacza frakcję IF_2 odessaną w temp. pokojowej¹⁹⁾.

Frakcję IF_1 $10,29 \text{ cm}^3$, otrzymaną po wykropleniu w temp. $-140^\circ - 150^\circ$ poddano analizie jako mieszaninę etanu i propanu. (Anal. Nr. 25), frakcję IF_2 $16,32 \text{ cm}^3$ odessaną w temp. pokojowej, jako mieszaninę propanu i izobutanu. (An. Nr. 26)

An. Nr. 25: $CO_2 - 0,00; O_2 - 0,00; H_2 - 0,00; CO - 0,00; C_2H_6 - 87,99; C_3H_8 - 12,01; N_2 - 0,00$.

An. Nr. 26: $CO_2 - 0,00; O_2 - 0,00; H_2 - 0,00; CO - 0,00; C_3H_8 - 32,81; C_4H_{10} - 67,18; N_2 - 0,00$.

Skład M	w cm^3
C_2H_6	9,35
C_3H_8	6,50
$i C_4H_{10}$	11,00
razem	26,85

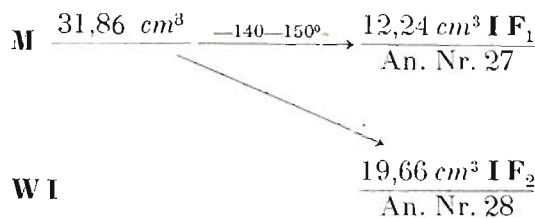
¹⁹⁾ W ten sposób schematyczny przedstawione są wszystkie dalsze zestawienia analityczne.

Znaleziono	w cm^3
Fr. IF_1 (t. $140^\circ - 150^\circ$)	$10,29 \begin{cases} 9,05 C_2H_6 \\ 1,24 C_3H_8 \end{cases}$
Fr. IF_2 (t. pokojowa)	$16,32 \begin{cases} 5,36 C_3H_8 \\ 10,96 i C_4H_{10} \end{cases}$
razem	26,61

Skład M	w %	Znaleziono w %
C_2H_6	34,82	33,71
C_3H_8	24,21	24,55
$i C_4H_{10}$	40,97	40,82
razem	100,00	99,08

Fracjonowanie mieszaniny syntetycznych węglowodorów: $C_2H_6 + C_3H_8 + i C_4H_{10}$.

Doświadczenie Nr. 5b.



An. Nr. 27: $CO_2 - 0,00; O_2 - 0,00; H_2 - 0,00; CO - 0,00; C_2H_6 - 87,89; C_3H_8 - 12,10; N_2 - 0,00$.

An. Nr. 28: $CO_2 - 0,00; O_2 - 0,00; H_2 - 0,00; CO - 0,00; C_3H_8 - 45,60; C_4H_{10} - 54,40; N_2 - 0,00$.

Skład M	w cm^3
C_2H_6 (100%)	10,86
C_3H_8 (100%)	10,23
$i C_4H_{10}$ (100%)	10,77
razem	31,86

Znaleziono	w cm^3
Fr. IF_1 (t. $-140^\circ - 150^\circ$)	$12,24 \begin{cases} 10,76 C_2H_6 \\ 1,48 C_3H_8 \end{cases}$
Fr. IF_2 (t. pokojowa)	$19,66 \begin{cases} 8,97 C_3H_8 \\ 10,69 i C_4H_{10} \end{cases}$
razem	31,90

Frakcja IF_1 $12,24 \text{ cm}^3$ odciągnięta w temp. $-140^\circ - 150^\circ$, analizowana jako mieszanina etanu i propanu (An. Nr. 27) wykazała skład: $C_2H_6 : C_3H_8 = 87,89 : 12,10$.

Frakcja IF_2 $19,66 \text{ cm}^3$, odciągnięta w t. pokojowej i analizowana jako mieszanina propanu i izobutanu (An. Nr. 28) wykazała skład: $C_3H_8 : i C_4H_{10} = 45,60 : 54,40$.

Skład M	w %	Znaleziono w %
C_2H_6	34,08	33,76
C_3H_8	32,11	32,80
$i C_4H_{10}$	33,81	33,55
razem	100,00	100,11

B. Badania gazów ziemnych.

Przekonawszy się na mieszaninach syntetycznych o użyteczności odciągania metanu z mieszanin jego homologów w temperaturze skroplonego powietrza i możliwości traktowania frakcji odciągniętych w oziębieniu „blokowem” (-140° - -150°) z wystarczającą dokładnością jako mieszanin etanu i propanu przeszliśmy do badań naturalnych gazów ziemnych, których próby pobrane były w sposób ścisły i odpowiedzialny przez jednego z autorów pracy nad zawartością helu²⁰⁾ do precyzyjnie wykonanych pipet szklanych z dwoma kurkami szklanymi o pojemności około 500 cm^3 .

Jak to z przedstawionych poniżej schematów analitycznych wyniknie, zawartości wyższych węglowodorów od butanu w górę, zwłaszcza dla gazów bardziej „mokrych” nie odpowiadają naturalnemu składowi świeżego gazu,²¹⁾ a zazwyczaj będą niższe od rzeczywistych. Wyniknie to stąd, że wszystkie przytoczone badania wykonano przez wypychanie prób gazu ziemnego rtęcią w temperaturze pokojowej, przy której węglowodory wyższe niewątpliwie mogły się już kondensować na ścianach naczyń. Uzyskane jednak przez nas dane średnie dla węglowodorów C_1 do C_3 charakteryzują niewątpliwie z dostateczną dokładnością przynajmniej udział tych trzech członów szeregu homologicznego i pozwalają poraz pierwszy w naszych gazach ziemnych na zorientowanie się w zawartości samego metanu i jego najniższych homologów szeregu parafinowego.

Wszystkie analizy wykonane były podwójnie wedle schematu podanego przy doświadczeniu Nr. 7a.

Strzałki pionowe oznaczają coraz czystsze frakcje metanu po wykropleniu I, II, III (IF_1 , II F_1 i III F_1) przez odciąganie gazów pompą rtęciową Töplera w temperaturze skroplonego powietrza.

Strzałka pozioma oznacza frakcję uzyskaną przez odciągnięcie gazu przy oziębieniu „blokowem” w temper. -140° - -150° GF_2 . Strzałki ukośne przedstawiają eksperymentalnie określone residua GF_3 , IF_2 , II F_2 .

Wobec tego, iż residua IF_2 i II F_2 wykazywały tak małe objętości, że ich powtórne eksperymentalne traktowanie nie rokowało nadziei uzyskania dokładniejszych wyników, przeto zaniedbano ich frakcjonowania, uznając ich skład bez popelnienia poważniejszego błędu za zbliżony do składu istotnie eksperymentalnie uzyskanych głównych frakcji pierwszego wykroplenia $\text{GF}_2 + \text{GF}_3$.

Na podstawie założenia o analogicznym składzie IF_2 i II F_2 do GF_2 i GF_3 opatrujemy te ostatnie małe poprawki p_1 i p_2 , wynikające z przyjęcia współudziału drobnych residuów IF_2 i II F_2 w tym samym stosunku co we frakcjach GF_2 i GF_3 . Te nieeksperymentalne, ale rachunkowe operacje określamy symbolicznie podkreślając je linjami kreskowanymi w przeciwstawieniu do symboli oznaczonych pełnemi linjami, które przedstawiają operacje eksperymentalne.

Obliczanie składu procentowego gazu z wyników frakcjonowania, ujętych w schemat i wyników analiz G , GF_2 , GF_3 , i III F_1 (p. An. Nr 32, 33, 34 i 35) odbywało się w ten sposób, że frakcję GF_2 skorygowaną poprawką p_1 analizowano jako mieszaninę etanu i propanu, frakcję GF_3 skorygowaną poprawką p_2 jako mieszaninę propanu i wyższych, obliczonych jako butan. Frakcja III F_1 nie zawierała już węglowodorów wyższych, a tylko metan i te gazy trwałe, które zawierała pierwotna próba gazu.

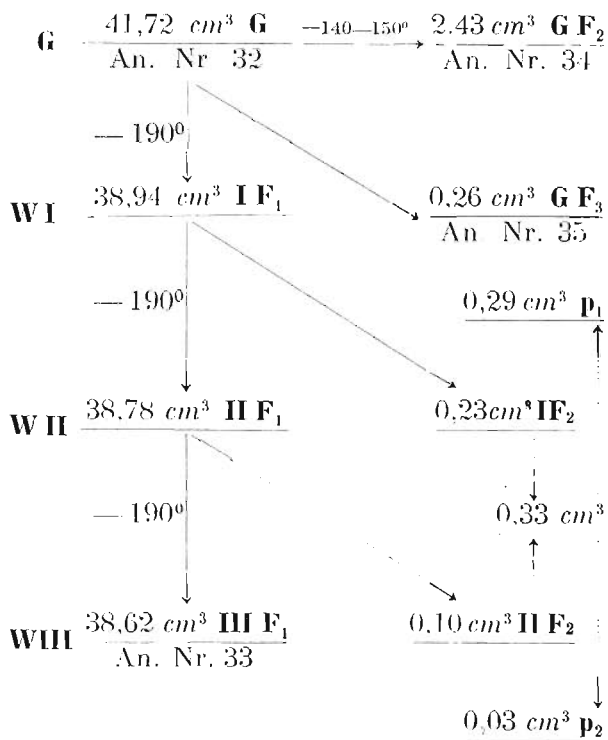
Frakcjonowanie próby gazu ziemnego ze szybu „Michał 2” w Męcince S-ki Akc. „Nafta-Borysławska w Polsce d. J. M. Waterkeyn” w Krośnie.

Doświadczenie Nr. 7a.

Objętość początkowa gazu w cm^3	Bilans frakcyj po doświadczeniu w cm^3	
	III F_1	= 38,62
	GF_2 2,43 + p_1 0,29	= 2,72
	GF_3 0,26 + p_2 0,03	= 0,29
G 41,72		41,63
Analiza spalinowa w %	Analiza spal. z uwzględnieniem kondensacyjnej w %	
	96,30	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_4 \quad 89,07 \\ \text{C}_2\text{H}_6 \quad 4,61 \\ \text{C}_3\text{H}_8 \quad 1,92 \\ \text{wyż. obl.j. } \text{C}_4\text{H}_{10} \quad 0,70 \\ \text{N}_2 \text{ i i.} \quad 3,69 \end{array} \right.$
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 96,38		
N_2 3,62		
100,00		99,99

²⁰⁾ K. Kling i L. Suchowiak l. c.

²¹⁾ Dano temu wyraz w końcowej tablicy na str. 107, podając „wyższe obl. jako C_4H_{10} ” drukiem petitowym.



Zestawienie w %²¹⁾.

	Doświadczenie 7a	Doświadczenie 7b	Średnio
CH ₄	89,07	89,12	89,09
C ₂ H ₆	4,61	4,63	4,62
C ₃ H ₈	1,92	1,64	1,78
wyższe obl. jako			
C ₄ H ₁₀	0,70	0,92	0,81
N ₂	3,69	3,58	3,64
	99,99	99,89	99,94

W dalszym ciągu artykułu, również ze względu na oszczędność miejsca, zaniedbujemy podawania szczegółowego schematów frakcjonowania i analiz, ograniczając się do podawania bilansów frakcjonowania, ostatecznych wyników analiz spalinowych i rozliczeń uwzględniających na podstawie analiz kondensacyjnych poszczególne czony szeregu homologicznego węglowodorów. Symbole w bilansach odpowiadają schematowi podanemu przy doświadczeniu Nr. 7a.

- An. Nr. 32: CO₂—0,00; O₂—0,00; H₂—0,00; CO—0,00; C_nH_{2n+2}—96,38; N₂—3,62.
 An. Nr. 33: CO₂—0,00; O₂—0,00; H₂—0,00; CO—0,00; CH₄—96,01; N₂—3,99.
 An. Nr. 34: CO₂—0,00; O₂—0,00; H₂—0,00; CO—0,00; C₂H₆—70,62; C₃H₈—29,38; N₂—0,00.
 An. Nr. 35: CO₂—0,00; O₂—0,00; H₂—0,00; CO—0,00; C₄H₁₀—100,00; N₂—0,00.

Wykonując obok analizy spalinowej gazu G (An. Nr. 32) trzy analizy frakcji, a mianowicie An. Nr. 33, 34 i 35 i obliczając w analizie Nr. 33 węglowodory jako CH₄, w analizie Nr. 34 węglowodory jako C₂H₆ i C₃H₈ a w analizie Nr. 35 jako C₃H₈ i C₄H₁₀ otrzymaliśmy po uwzględnieniu opisanych powyższych poprawek p₁ i p₂ zestawienie wyników podane powyżej.

Doświadczenie Nr. 7b.

Objętość początkowa gazu w cm ³	Bilans frakcji po doświadczeniu w cm ³
G 46,88	IIIF₁ 43,46
	GF₂ 2,18 + p₁ 0,15 2,33
	GF₃ 0,97 + p₂ 0,07 1,04
G 46,88	46,88
Analiza spalinowa w %	Analiza spal. z uwzględnieniem kondensacyjnej w %
C _n H _{2n+2} 96,38	96,31
N ₂ 3,62	
100,00	99,89

Frakcjonowanie próby gazu ziemnego ze szybu „Michał 5” w Męcince S-ki Akc. „Nafta Boryslawska w Polsce d. J. M. Waterkeyn” w Krośnie:

Doświadczenie Nr. 8a.

Pierwotna objętość gazu w cm ³	Bilans frakcji po doświadczeniu w cm ³
G 42,79	IIIF₁ 38,86
	GF₂ + p₁ 2,74
	GF₃ + p₂ 1,15
G 42,79	42,75
Analiza spalinowa w %	Analiza spalinowa z uwzględn. kondensacyjnej w %
C _n H _{2n+2} 96,58	96,54
N ₂ 3,42	
100,00	99,99

Doświadczenie Nr. 8b.

Pierwotna objętość gazu w cm ³	Bilans frakcji po doświadczeniu w cm ³
G 37,20	IIIF₁ 33,96
	GF₂ + p₁ 2,33
	GF₃ + p₂ 0,98
G 37,20	37,27

²¹⁾ Dla dalszych analiz nie podajemy zestawień dwóch pomiarów. Odpowiednie średnie znajdują się w tablicy końcowej na stronie 107.

Analiza spalinowa w %	Analiza spalinowa z uwzględn. kondensacyjnej w %
	C_4H_{10} 87,77
	C_2H_6 4,94
	C_3H_8 3,13
$C_n H_{2n+2}$ 96,58	wyż.obl.jako C_4H_{10} 0,81
N_2 3,42	N_2 i i. 3,52
100,00	100,17

Frakcjonowanie próby gazu ziemnego „Winnica 3”, „Dąbrowa-Karpaty” w Krośnie.

Doświadczenie Nr. 9a.

Pierwotna objętość gazu w cm^3	Bilans frakcji po doświadczeniu w cm^3
	III F₁ 41,72
	GF₂ + p₁ 2,91
	GF₃ + p₂ 1,25
G 45,94 ²⁾	45,88

Analiza spalinowa w %	Analiza spalinowa z uwzględn. kondensacyjnej w %
CO_2 0,70	CO_2 0,54
	C_4H_{10} 87,13
	C_2H_6 3,96
	C_3H_8 3,25
$C_n H_{2n+2}$ 95,66	wyż.obl.jako C_4H_{10} 1,26
N_2 3,64	N_2 i i. 3,68
100,00	99,82

Doświadczenie Nr. 9b.

Pierwotna objętość gazu w cm^3	Bilans frakcji po doświadczeniu w cm^3
	III F₁ 37,05
	GF₂ + p₁ 2,56
	GF₃ + p₂ 1,56
G 41,21	41,17

Analiza spalinowa w %	Analiza spalinowa z uwzględnieniem kondens. w %
CO_2 0,70	CO_2 0,50
	C_4H_{10} 86,21
	C_2H_6 4,20
	C_3H_8 3,31
$C_n H_{2n+2}$ 95,66	wyż.obl.jako C_4H_{10} 1,99
N_2 3,64	N_2 i i. 3,69
100,00	99,90

Frakcjonowanie próby gazu ziemnego szybu „Krościenko-Niżne 43”, Koncernu „Dąbrowa Karpaty” w Krośnie.

Doświadczenie Nr. 10a.

Objętość początkowa gazu w cm^3	Bilans frakcji po doświadczeniu w cm^3
	III F₁ 36,46
	GF₂ + p₁ 3,75
	GF₃ + p₂ 1,59
G 41,74	41,80

Analiza spalinowa w %	Analiza spalinowa z uwzględn. kondensacyjnej w %
CO_2 1,90	CO_2 1,72
	C_4H_{10} 85,50
	C_2H_6 4,41
	C_3H_8 4,54
$C_n H_{2n+2}$ 96,79	wyż.obl.jako C_4H_{10} 2,35
N_2 1,30	N_2 i i. 1,51
99,99	100,03

Doświadczenie Nr. 10b.

Objętość początkowa gazu w cm^3	Bilans frakcji po doświadczeniu w cm^3
	IV F₁²⁾ 38,48
	GF₂ + p₁ 3,17
	GF₃ + p₂ 2,58
G 44,22	44,23

Analiza spalinowa w %	Analiza spalinowa z uwzględn. kondensacyjnej w %
CO_2 1,90	CO_2 1,72
	C_4H_{10} 85,50
	C_2H_6 4,41
	C_3H_8 4,54
$C_n H_{2n+2}$ 96,79	wyż.obl.jako C_4H_{10} 2,35
N_2 1,30	N_2 i i. 1,51
99,99	100,03

Frakcjonowanie próby gazu ziemnego ze szybu „Krościenko-Wyżne 6” Koncernu „Dąbrowa-Karpaty” w Krośnie.

Doświadczenie Nr. 11a.

Objętość początkowa w cm^3	Bilans frakcji po doświadczeniu w cm^3
	III F₁ 38,58
	GF₂ + p₁ 3,56
	GF₃ + p₂ 1,72
G 43,88	43,86

Analiza spalinowa w %	Analiza spalinowa z uwzględn. kondensacyjnej w %
CO_2 0,63	CO_2 0,54
	C_4H_{10} 84,89
	C_2H_6 6,22
	C_3H_8 2,37
$C_n H_{2n+2}$ 96,34	wyż.obl.jako C_4H_{10} 2,89
N_2 3,03	N_2 i i. 3,03
100,00	99,94

Doświadczenie Nr. 11b.

Objętość początkowa w cm^3	Bilans frakcji po doświadczeniu w cm^3
	III F₁ 37,85
	GF₂ + p₁ 33,32
	GF₃ + p₂ 1,90
G 43,13	43,07

²⁾ W tym wypadku stosowano czterokrotne wykroplenie.

Analiza spalinowa w %		Analiza z uwzględnieniem kondensacyjnej w %	
CO_2	0,63	CO_2	0,53
		CH_4	84,63
		C_2H_6	5,80
		C_3H_8	2,97
C_nH_{2n+2}	96,34	wyż. obl. jako C_4H_{10}	2,80
N_2	3,03	N_2 i in.	3,29
	100,00		100,02

Przechodząc do gazów ząglębi wschodnich, ze względu na dalszą oszczędność miejsca zaniebdujemy podawania bilansów frakcyj i porównania analiz spalinowych bezpośrednich z analizami uwzględniającymi kondensację. Przedstawiają się one analogicznie do schematów podanych powyżej. Ograniczamy się do podawania wyników podwójnych analiz kondensacyjnych i ich średnich.

Fracjonowanie próby gazu ziemnego ze szybu „Bukowice 26” Koncernu Dąbrowa-Karpaty w Boryslawiu.

Doświadczenie Nr. 12a	Nr. 12b	Średnio	
CO_2	0,15	0,10	0,12
O_2	0,61	0,56	0,59
CH_4	83,81	83,83	83,82
C_2H_6	7,59	7,07	7,33
C_3H_8	4,98	5,30	5,14
wyższej. C_4H_{10}	1,92	2,16	2,04
N_2 i in.	0,87	0,84	0,86
	99,93%	99,86%	99,90%

Fracjonowanie próby gazu ziemnego ze szybu „Józef I” Boryslaw, Galicyjskiego Towarzystwa Naftowego „Galicja w Boryslawiu”.

Doświadczenie Nr. 13a	Nr. 13b	Średnio	
CO_2	0,18	0,18	
O_2	0,46	0,39	0,43
CH_4	74,7	74,23	74,47
C_2H_6	11,54	11,71	11,63
C_3H_8	5,98	6,17	6,07
wyższej. C_4H_{10}	6,86	7,08	6,97
N_2 i in.	0,21	0,15	0,18
	99,93%	99,91%	99,93%

Fracjonowanie próby gazu ziemnego ze szybu „Gusher” Towarzystwa Akcyjnego „Nafta” w Bitkowie.

Doświadczenie Nr. 14a	Nr. 14b	Średnio	
CO_2	4,00	4,39	4,19
O_2	1,94	1,95	1,95
CH_4	86,63	87,09	86,86
C_2H_6	1,89	1,57	1,73
C_3H_8	1,56	1,18	1,37
N_2	3,75	3,74	3,75
	9,77%	99,92%	99,85%

Zestawienie wyników.

Kilka charakterystycznych polskich gazów ziemnych z zachodniego i wschodniego

Składniki w % średnio z dwóch analiz

Prozentuelle Zusammensetzung im Mittel aus je zwei Bestimmungen

Gaz szybu. Gas aus Grube:	I Michał 2 Męcinka Krosno	II Michał 5 Męcinka Krosno	III Winnica 3 Krosno	IV Krościenko Niżne 43 Krosno	V Krościenko Wyzne 6 Krosno	VI Bukowice 26 Boryslaw	VII Józef I Boryslaw	VIII „Gusher” Bitków
CO_2	—	—	0,52	1,56	0,53	0,12	0,18	4,19
O_2	—	—	—	—	—	0,59	0,43	1,95
CH_4	89,07	87,57	86,67	85,70	84,76	83,82	74,47	86,86
C_2H_6	4,63	5,00	4,07	4,33	6,01	7,33	11,63	1,73
C_3H_8	1,77	3,16	3,28	4,58	2,67	5,14	6,07	1,37
wyższe obl. jako C_4H_{10} *)	0,82	0,83	1,63	2,44	2,86	2,04	6,97	—
N_2 i in.	3,64	3,48	3,69	1,48	3,11	0,86	0,18	3,75

*) p. notka 21 — Höhere Kohlenwasserstoffe berechnet als C_4H_{10} vergl. Fussnote 21.

Podkarpacia poddano analizie kondensacyjnej, polegającej na odsysaniu pompą rtęciową poszczególnych frakcyj, używając niskich temperatur, uzyskiwanych przy pomocy skroplonego powietrza. Poszczególne frakcje analizowano metodami analiz spalinowych. Określano w ten sposób z techniczną dokładnością zawartości C_2H_6 i C_3H_8 obok CH_4 , jak to widoczne jest na załączonej tablicy str. 107.

Widać z tej tablicy, że gazy zachodniego zagłębia krośnieńsko-jasielskiego (I—V) są bogatsze w metan, a uboższe w etan i propan w porównaniu z gazami boryslawskimi (VI i VII), które wykazują większe zawartości etanu i propanu na niekorzyść metanu. Gaz bitkowski (VIII) zbliża się do typu gazów zachodnich.

Zanim przystąpiono do badania gazów ziemnych opanowano technikę na licznych

próbach rozdziatu powyższą metodą mieszanin węglowodorów syntetycznych.

ZUSAMMENFASSUNG.

Einige charakteristischen polnischen Erdgase aus den westlichen und östlichen Teilen der Nord-Karpatischen Erdölgebiete wurden einer Analyse nach der Kondensations-Methode unterzogen. Die Methode beruhte auf einer Kondensation bei tiefen Temperaturen mithilfe von flüssiger Luft und darauffolgender Absaugung der einzelnen Fraktionen mit einer Quecksilberluftpumpe. Die erhaltenen Fraktionen wurden mit in der Gasanalyse bekannten Verbrennungs-Methoden weiter bestimmt. Es wurde eine für die Praxis ausreichende Genauigkeit in der Bestimmung von C_2H_6 , C_3H_8 neben CH_4 erreicht, wie die auf Seite 107 gebrachte, auch deutsch beschriftete, Tabelle zeigt. Man sieht, dass die Gase des westlichen Erdölgebietes von Krosno und Jaslo (I—V) reicher an Methan und ärmer an Ethan und Propan sind, als die Gase von Boryslaw (VI und VII), welche einen grösseren Prozentgehalt von Ethan und Propan auf Kosten des Methans aufweisen. Das Gas von Bitków (VIII) nähert sich in der Zusammensetzung dem Typus der westlichen Gase.

Vor der Inangriffnahme der Erdgasanalysen, sind, um der analytischen Technik Herr zu werden, zahlreiche Trennungsversuche an Mischungen von synthetischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt worden.

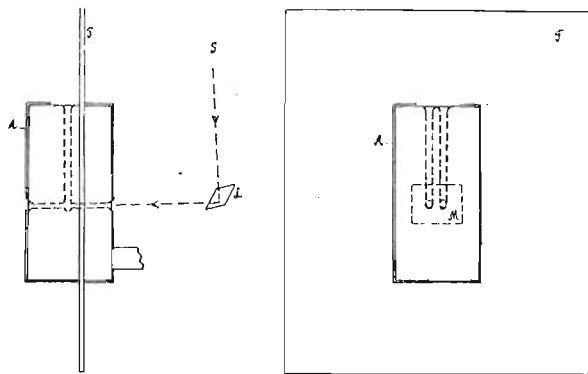
Pracownia i szkoła

Laboratoire et enseignement

TADEUSZ W. JEZIERSKI.

Parę uwag o przyrządzie Thielego do oznaczania temperatury topnienia.

Przyrząd Thielego do oznaczania wysokich temperatur topnienia oddający tak duże usługi w pracy laboratoryjnej, posiada pewne niedogodności: znaczne przewodnictwo ciepłe miedzi i wypromieniowanie ciepła zmusza do bliskiego przysuwania palnika do bloku, w związku zaś z tem bezpośrednio



działanie płomienia na termometr lub substancję wpływa na zwiększanie się błędu odczytywanej temperatury, silnie rozgrzany blok miedziany męczy wzrok obserwatora, wreszcie wąski otwór w bloku nie pozwala na dokładną obserwację substancji.

Niedogodności te można w pewnej mierze usunąć. W tym celu z obu stron bloku zleпка przykleja się cienkie i bezbarwne płytki z miki M (ok. 3×3 cm), zasłaniające otwory; następnie blok z boków i z dołu szczelnie okrywa się wilgotną tekturą azbestową A (grub. ok. 1 mm), zostawiając odkrytą tylko górną powierzchnię bloku i wycinając

w tekturze otwory odpowiadające bocznym otworom bloku. Dobrze jest azbest pokryć zewnątrz wodorotlenkiem wapnia (w postaci bardzo rzadkiej papki), przez co osiąga się sztywność i spositość płaszcza azbestowego. Dla lepszej ochrony wzroku pożądane jest założenie tarczy z azbestu T (o wym. ok. $3 \times 250 \times 250$ mm), z wyciętym otworem na blok.

Wreszcie, celem lepszego oświetlenia substancji, najdogodniej umocować na statywie (w najprostszym przypadku zapomocą łącznika i łapki) małe lustro L i od stałego źródła światła S skierowywać promienie świetlne w otwór boczny, gdzie znajduje się substancja.

Fr. Breusch. *Der Unterricht in der Chemie*. Braun Karlsruhe. Wissen und Wirken, tom 39, cena 1,80 M.

Autor rozwija ciekawy jednolity plan nauczania chemji w szkole średniej, obejmujący także chemję organiczną i technologję. Nie mogąc reprodukować szczegółów tego planu, podaję tu tylko tytuły rozdziałów wstępu, które charakteryzują indywidualność autora: 1. Cele i drogi wykładu nauk przyrodniczych. 2. Cele: Granice i możliwości, cele etyczne, cele praktyczne, uwagi do metodyki, uwagi teoryjopoznawcze, wyniki. 3. Drogi: Chemja a fizyka, metoda schematów, nauka przy pracy (eksperymentalnej), szkoła średnia a szkoły akademickie.

Część dydaktyczna obfituje w cenne wskazówki doświadczonego praktyka, rozsiiane wśród szczegółowego omawiania tematów wykładu oraz ćwiczeń. Szczególnie cenne są nawiązania do teorii oraz do życia gospodarczego, gdzie autor zawsze stara się wyjść po za zakres ściśle chemiczny i wskazuje drogi udzielania uczniom na przykładach problemów gospodarczych możliwie licznych pouczeń dających w sumie wiele „mądrości życiowej“.