

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU  
CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOW. „CHEMICZNY  
INSTYTUT BADAWCZY“ WE LWOWIE, I POL. TOW. CHEMICZNEGO  
W WARSZAWIE ORAZ Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINI-  
STERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

POD REDAKCJĄ

PROF. DRA KAZIMIERZA KLINGA

BIBLIOTEKA WYDZIAŁU CHEMICZNEGO  
Politechniki Warszawskiej

ROCZNIK IX

ZA ROK 1925

LWÓW 1925

NAKLADEM „CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO“  
WE LWOWIE UL. LEONA SAPIEHY 3, W WARSZAWIE UL. LUDNA 11.

# PIENIĄDZE CHEMICZNE

WYDZIAŁ CHEMII I FIZYKI  
UNIWERSYTET WARSZAWSKI

**BIBLIOTEKA WYDZIAŁU CHEMICZNEGO**  
Fakultetu Warszawskiego

WYDZIAŁ CHEMII I FIZYKI  
UNIWERSYTET WARSZAWSKI

ROK XIX  
LIPNIAN 1906

WYDZIAŁ CHEMII I FIZYKI  
UNIWERSYTET WARSZAWSKI

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“ WE LWOWIE I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO W WARSZAWIE ○○○○○○○○○○○○○○

NR. 1.

LWÓW, STYCZEŃ 1925.

ROCZNIK IX.

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

TREŚĆ Nr. 1: Prof. Dr. W. Dominik: W sprawie otrzymywania taniego wodoru z gazu ziemnego, str. 1. — J. W. Florjan i St. Sobek: O braniu próbek ropy naftowej i jej produktów, str. 7. — Tadeusz Kuczyński: Rozpuszczalność gazów i par w cieczach, str. 13. — Ze spraw organizacyjnych, gospodarczych i handlowych, str. 17. — Nekrolog, str. 20.

PROF. DR. W. DOMINIK.

## W SPRAWIE OTRZYMYWANIA TANIEGO WODORU Z GAZU ZIEMNEGO.

Gaz ziemny, składający się z prawie czystego metanu jest pomiędzy znanymi surowcami materiałem najbogatszym w wodór, którego zawiera 25% na wagę. Dziwnem może się wydać, że dotąd materiału tego nie zużytkowuje się do syntezy amonjaku, chociaż zapasy jego przedstawiają się wcale imponująco.

Głównym powodem tego jest zapewne fakt, że rozwój syntezy amonjaku rozpoczął się w krajach, nie rozporządzających zasobami gazu ziemnego i że wobec tego musiano zwrócić się do innych surowców. Teraz jednak, gdy metoda Habera i jej odmiany rozpoczynają swój zwycięski pochód, zajmując nowe tereny, należy zwrócić uwagę na wszelkie będące do dyspozycji surowce i rozważyć, które w danych warunkach byłyby dla otrzymania wodoru najodpowiedniejsze.

Zadaniem tego referatu jest rozważenie, czy są widoki, aby podkarpackie tereny gazowe zużytkować dla celów produkcji syntetycznego amonjaku.

Zajmiemy się naprzód dotychczasowymi badaniami i metodami, które

pozwalają otrzymać wodór z gazu ziemnego, następnie rozważymy (o ile to możliwe na podstawie znanych dat) warunki techniczne produkcji i wreszcie porównamy produkt dający się z metanu uzyskać z innymi pod względem stosowności do wymienionego celu.

Jest rzeczą ogólnie znaną z praktyki gazowniczej, że metan przy wyższych temperaturach rozkłada się częściowo na węgiel i wodór, czego rezultatem jest, że gaz węglowy, otrzymany przy wyższej temperaturze gazowania posiada mniej metanu a więcej wodoru.

Weigert<sup>1)</sup> podaje skład i objętość gazu otrzymanego z 1 tonny angielskich węgla przy różnych temperaturach.

Temp.:	ciemnoczerwony żar	jasnoczerwony żar
<i>v</i> gazu	234 m <sup>3</sup>	275 m <sup>3</sup>
% H <sub>2</sub>	38,1	43,8
% CH <sub>4</sub>	42,7	34,5
<i>v</i> CH <sub>4</sub>	99,9 m <sup>3</sup>	94,9 m <sup>3</sup>

Widać więc, że część metanu przy wyższej temperaturze uległa rozkładowi na węgiel i wodór, którego całkowita objętość uległa między innymi z tego powodu zwiększeniu. Bone i Jordan<sup>2)</sup> zwracają uwagę na tworzenie się metanu z H<sub>2</sub> i C w łuku elektrycznym. Świadczyłoby to o trwałości metanu przy bardzo wysokich temperaturach. Zważywszy jednak, że łuk elektryczny nie daje jednolitej wysokiej temperatury, można powstawanie metanu w tych warunkach tłumaczyć średnią temperaturą gazów zawartych w przestrzeni ogrzewanej przez łuk. Zresztą powstawanie metanu mogło zachodzić nie w łuku elektrycznym lecz na znacznie słabiej rozgrzanej powierzchni elektrod węglowych.

I rzeczywiście Bone i Coward<sup>3)</sup> potwierdzają powstawanie 1% CH<sub>4</sub> przy przepuszczaniu wodoru nad węglem w 1100° C. Berthelot<sup>4)</sup> wykazuje, że w tej temperaturze już raczej takie koncentracje CH<sub>4</sub> nie są trwałe i odpowiadają niższym temperaturom. Podobnie Mayer<sup>5)</sup> sam jak również z Altmayerem<sup>6)</sup> stwierdza, że trwałość metanu w wyższych temperaturach, powyżej 1000° C jest mała i polega tylko na stosunkowo małej szybkości rozkładu.

Mayer i Altmayer dochodzą do następującego stwierdzonego doświadczalnie równania na stałą równowagi  $K = \frac{p_{CH_4}}{p^2 H_2}$ :

<sup>1)</sup> Abegg's Handb. d. anorg. Ch. T. III. 2. str. 100.

<sup>2)</sup> Chem News 74, 268, (1896).

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc 93, 1975, (1908).

<sup>4)</sup> Ann. Chim. phys. 1905, 6, 183.

<sup>5)</sup> Zschr. Elektroch. 12, 788, (1906).

<sup>6)</sup> Ber. 40, 2134, (1907) i Ber. 41, 3062, 3074, (1908).

$$\log K = \frac{4050}{T} - 3,027 \log T - 0,0006424 T + 4,617$$

Z równania tego wynikają następujące stany równowagi przy różnych temperaturach.

$t^{\circ}C$	300°	600°	800°	1000°
%CH <sub>4</sub>	96,90	31,68	4,41	0,38
%H <sub>2</sub>	3,10	68,32	95,59	99,62

Także zastosowanie teorii Nernsta prowadzi do zbliżonych rezultatów<sup>1)</sup>. Stan równowagi daje się jednak osiągnąć dopiero po bardzo długim czasie odpowiednio do małej szybkości reakcji. Natomiast przy użyciu katalizatorów, mianowicie metalicznego niklu albo kobaltu a także CaH<sub>2</sub>, przebiega reakcja z dostateczną szybkością i w ten też sposób wymienieni badacze przewidywane stany równowagi zdołali osiągnąć.

Uwzględniając jednak duży wpływ temperatury na szybkość rozkładu CH<sub>4</sub>, mianowicie sześćdziesięciokrotne<sup>2)</sup> zwiększenie szybkości przy podwyższeniu temperatury o 200°, czyli około ośmiokrotne przyspieszenie przy wzroście temp. o 100°, należy przewidywać, że z osiągnięciem temperatur ponad 1000° C szybkość rozkładu metanu będzie coraz większa. I rzeczywiście przy temperaturze 1200° C szybkość ta jest tego rodzaju, że nadaje się do technicznego wyzyskania. Stwierdzają to stosowane w Anglii i Ameryce podczas wojny metody otrzymywania gazu do napełniania balonów ze zwyczajnego gazu świetlnego. Zwyczajny gaz świetlny przepuszcza się przez napełnioną koksem retortę utrzymywaną na temperaturze 1200° C przyczem uzyskuje się gaz o c. wł. 0,22—0,3. Jako przykład składu tego gazu może posłużyć następujący wynik analizy.<sup>3)</sup>

Ciężkich węglowodorów . . . . .	0,00
CO . . . . .	7,3 %
H <sub>2</sub> . . . . .	80,7 %
CH <sub>4</sub> . . . . .	6,9 %
CO <sub>2</sub> . . . . .	0,00 %
O <sub>2</sub> . . . . .	0,00 %
N <sub>2</sub> . . . . .	5,1

Retorta 10 stopowa daje 300 stóp kubicznych gazu balonowego, co by znaczyło, że jednostka objętości może wyprodukować 30 obj. na godzinę. Na podstawie tych dat możemy sobie z pewnem przybliżeniem zdać sprawę z szybkości reakcji.

1) Wartenberg. Zschr. f. anorg. Chem. 52, 310. (1907).

2) Weigert. Abegg's Hndb. d. anorg. Ch. T. III. 2. 76.

3) Manual of Industrial Chemistry Rogers, New York 1921, str. 539.

Reakcję  $CH_4 = C + 2 H_2$  możemy w tych warunkach uważać za nieodwracalną,<sup>1)</sup> gdyż równowaga, według Mayera i Altmayera w tej temperaturze jest całkowicie przesunięta na stronę produktów rozkładu. Możemy więc napisać

$$= \frac{dC_{CH_4}}{C_{CH_4}} = K dt,$$

lub po scałkowaniu

$$\ln C_0 - \ln C_t = kt.$$

Koncentracja początkowa gazu używanego do pyrogenizacji nie jest wprawdzie podana. Ponieważ jednak był to gaz świetlny i zapewne nie rozcieńczany gazem wodnym, gdyż chodziło o jak najmniejszą gęstość końcową, więc nie popełnimy wielkiego błędu przyjmując początkową koncentrację metanu  $C_0 = 30\% = 0,3$ .

Co do czasu przyjmijmy najmniej korzystną możliwość t. j. że gaz nie potrzebował nic czasu na podgrzanie a więc, że pozostawał w temperaturze rozkładu  $\frac{1}{30}$  godziny. Koncentracja końcowa  $C_t$  wynosiła jak wiadomo z analizy 0.069, mamy więc

$$\ln \frac{0,3}{0,069} = \frac{1}{30} k$$

$$\text{t. j.} \quad 1,47 = \frac{1}{30} k$$

$$k = 44,1$$

Stosując to samo równanie do czystego metanu widzimy, że czas potrzebny do osiągnięcia 96%-owego rozkładu  $t = \frac{1}{K} \ln \frac{1}{0,02} = 0,09$  godziny, to znaczy czysty metan musi pozostawać około 5 minut w temperaturze  $1200^\circ C$ , aby ulec w 96%-tach, rozkładowi na wodór i węgiel<sup>2)</sup> i dać 98%-owy wodór.

Na 1000 kg  $NH_3$  potrzeba 2000 m<sup>3</sup> wodoru, jeżeli to zaś ma być dzienna produkcja, potrzeba 83 m<sup>3</sup> na godzinę. Ponieważ 1 m<sup>3</sup> pojemności może dać 1 m<sup>3</sup> najkrócej w 5 minutach lub 12 m<sup>3</sup> na godzinę<sup>3)</sup> wobec tego na 1000 kg  $NH_3$  dziennie potrzebna byłaby w tych warunkach co najmniej stale pracująca pojemność 7 m<sup>3</sup>. Jest to pojemność wcale duża, jednak nie niemożliwa praktycznie po urzeczywistnieniu. Zwiększenie szybkości reakcji ośmiokrotne, które dałoby się osiągnąć przez podniesienie temperatury re-

<sup>1)</sup> Dr. W. Świętosławski. Chemja fizyczna T. II. Str. 169.

<sup>2)</sup> 1  $CH_4$  daje 2  $H_2$ , a więc koncentracja 2% metanu odpowiada stopniowi rozkładu 96%.

<sup>3)</sup> Rozszerzalność pod wpływem temperatury pozostaje nie uwzględniona, ponieważ i przy obliczeniu „K” była pominięta.

akcji do  $1300^{\circ} C$  sprowadziłoby potrzebną pojemność aparatury do rozmiarów bardzo małych bo  $0,9 m^3$  na  $1000 kg NH_3$  dziennie. Stosowanie katalizatorów wobec wydzielania się sadzy na powierzchni nie rokowałoby trwałego skutku.

Bądź co bądź widać z tego, że ta droga do otrzymania wodoru nie jest bez widoków korzystnego zastosowania. To też zgłoszono szereg dotyczących tego zagadnienia patentów w państwach, rozporządzających a nawet i nierozporządzających gazem ziemnym.

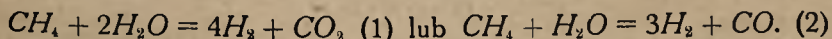
Najbardziej ruchliwym na tym polu jest węgierski chemik Imre Szarvasy, który od szeregu lat zajmuje się sprawą wyzyskania siedmiogrodzkich gazów ziemnych. Posiada on szereg patentów<sup>1)</sup> zastrzegających rozkład metanu na wodór i węgiel retortowy. Ogrzewanie ma być uskuteczniane drogą elektryczną (oporową lub zapomocą łuku) lub też przez spalanie części wodoru lub metanu. Reakcja ma się odbywać w obrotowym piecu rurowym. Jako powierzchnia reakcyjna ma być stosowany węgiel retortowy z poprzednich operacji.

Z innych patentów ważniejsze jest zgłoszenie Uhlingera<sup>2)</sup> dotyczące rozkładu węglowodorów w ogólności. Chroni on postępowanie tego rodzaju, że węglowodór podgrzany do  $600-900^{\circ}$  wprowadza się do komory rozkładowej ogrzanej do temperatury  $1100^{\circ}-1300^{\circ} C$ .

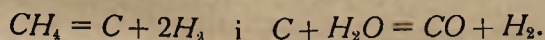
Niemiecka fabryka maszyn B. A. M. A. G.<sup>3)</sup> zastrzega sobie metodę otrzymywania sadzy i wodoru przez rozkład węglowodorów w szeregu retort, rur lub komór, umieszczonych jedna za drugą, przyczem każda następną komora jest utrzymywana w temperaturze wyższej od poprzedniej. W ten sposób dla rozkładu metanu stosuje się 3 stopnie temperatur, mianowicie  $700-800^{\circ}$ , dalej  $900-1000^{\circ}$  i wreszcie  $1200-1400^{\circ} C$ , otrzymując zarazem trzy różne rodzaje węgla zależnie od temperatury.

Wszystkie te metody dążą do wyzyskania w węglowodorach wodoru jako gazu i całkowitego węgla w postaci sadzy lub węgla retortowego. Komplikuje to jednak znacznie sprawę i prawdopodobnie jest jednym z powodów utrudniających techniczne rozwiązanie zagadnienia.

Mając na uwadze jak najdalej idące wykorzystanie metanu dla produkcji wodoru można też starać się zrealizować reakcje<sup>4)</sup>:



Reakcja (2) składa się z dwóch reakcyj a mianowicie:



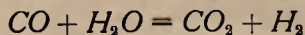
<sup>1)</sup> I. Szarvasy D. R. P. 380,495, A. P. 1,417,952, E. P. 158,891 i inne.

<sup>2)</sup> Uhlinger, Pittsburg, A. P. 1,363,488.

<sup>3)</sup> D. R. P. 312,546 z 2. VI. 1917.

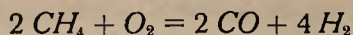
<sup>4)</sup> Propozycja ppk. inż. K. Moniuszki; również B. A. S. F. pat. niem. 296,866, dotyczący rozkładu węglowodorów zapomocą pary wodnej w obecności niklu na  $H_2$  i  $CO$  lub  $CO_2$ .

Druga z tych reakcyj, dająca gaz wodny, przebiega w tych samych temperaturach szybciej od pierwszej, będzie więc zależeć od postępowania naprzód reakcji pierwszej, wobec czego do przeprowadzenia obu reakcyj wystarczają warunki potrzebne koniecznie do rozkładu metanu. Uzyskany tą drogą produkt reakcji  $CO + 3 H_2$  można następnie metodą B. A. S. F. przeprowadzić w niższej temperaturze przy użyciu katalizatorów ( $Fe_2O_3 + 2,5\% Cr_2O_3 + 0,5\% CeO_2$ ) według równania

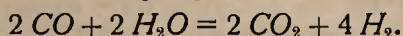


na mieszaninę dwutlenku węgla i wodoru.

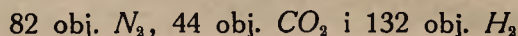
Ponieważ chodzi nie o czysty wodór lecz o mieszaninę  $N_2$  i  $3 H_2$  możnaby jeszcze spalić powietrzem  $CH_4$  częściowo (w wysokiej temperaturze) według równania



i następnie procesem badeńskim przeprowadzić  $CO$  na  $CO_2$ :



Otrzymałobyśmy wtedy gazy zawierające



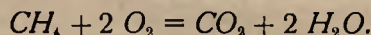
zaś po usunięciu  $CO_2$  gaz o składzie



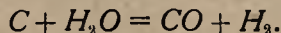
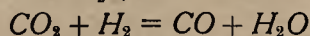
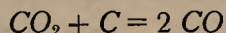
Pierwsza faza ostatniej reakcji wymaga wysokiej temperatury, gdyż w rezultacie jest to reakcja tworzenia się gazu wodnego i generatorowego.

Według doświadczeń Anglików Bone'a i Wheeler'a zawsze przy temp. opalania niskiej (400–500° na wypełnienie z porowatej porcelany) powstaje naprzód z metanu woda.

Reakcja idzie zatem według równania



Jeżeli więc weźmiemy niedostateczną ilość tlenu, otrzymamy naprzód  $CO_2$  i  $H_2O$ , nadmiar zaś  $CH_4$  pod wpływem ciepła reakcji będzie ulegał rozkładowi na węgiel i wodór, które dalej będą reagować:



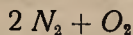
Z tych reakcyj również przedewszystkiem reakcja rozkładu metanu na pierwiastki jest miarodajną dla oznaczenia szybkości sumarycznej tak, że chcąc w tym kierunku spalenie przeprowadzić, należy zastosować temperaturę, przy której rozkład metanu idzie dostatecznie szybko.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Trans. Chem. Soc. 81, 541, (1902) i 83, 1074, (1903).

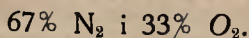
<sup>2)</sup> Ostatnio ukazała się notatka w „Chem. Zentralblatt“. 1924. II. 2077 o udzieleniu firmie B. A. S. F. francuskiego patentu 572.857 na spalenie podgrzanych węglowodorów według tej reakcji.



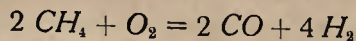
Jeżeli chodziłoby o uzyskanie ostatecznego stosunku  $3 H_2 : N_2$ , możnaby spalenie wykonać zapomocą powietrza wzbogaconego w tlen mianowicie o składzie



czyli



Reakcja



jest reakcją słabo eksotermiczną. Ciepło tworzenia  $CH_4$  wynosi bowiem przy  $18^\circ C$  według Mayera i Altmayera 20500 cal i zmienia się z temperaturą według równania:

$$Q = 18505 + 5,9934 T + 0,002936 T^2.$$

Spalenie  $C$  na  $CO$  daje 29,650 przy temperaturze zwyczajnej, która to wartość wzrasta z temperaturą. W rezultacie ciepło reakcji wynosi  $2 \times 9150 = 18300$  cal przy temperaturze zwyczajnej i prawdopodobnie nie zwiększa się ze wzrostem temperatury. Może to być za mało do uzyskania i podtrzymania potrzebnej temperatury ponad *ca*  $1300^\circ C$  tak, że reakcja ta musiałaby się odbywać przy pomocy dodatkowego źródła ciepła.<sup>1)</sup>

(Dok. nast.)

---

J. W. FLORJAN i ST. SOBEK.

## O BRANIU PRÓBEK ROPY NAFTOWEJ I JEJ PRODUKTÓW.

W praktyce racjonalne pobieranie próbek w kopalniach ropy i rafinerjach nafty i oleji mineralnych bywa nieraz powodem wielu sporów, kosztów i złej orjentacji co do jakości i ilości danego produktu.

Nie jest bowiem rzeczą obojętną dla analizy całej zawartości zbiorników i cystern, w którym miejscu zbiornika czy cysterny i w jaki sposób bierze się próbkę danego oleju, ropy naftowej lub jej pochodnych.

Duże zbiorniki ropy lub oleju parafinowego osadzają z biegiem czasu na samym spodzie gruby piasek i wodę, względnie solankę, powyżej emulsje gęste z zawartością często małych ilości mineralnych pyłów, kryształków soli kuchennej i innych mechanicznych zanieczyszczeń, a nad nią układa się warstwa oleju zawierająca jeszcze zawieszoną emulsję i dopiero wyżej następuje warstwa czystego oleju.

Przy pomiarach tych zbiorników trudno zorientować się dokładnie w ilości zanieczyszczeń i ocenić ilość czystego materiału.

<sup>1)</sup> To dodatkowe ciepło mogłoby pochodzić z podgrzanego powietrza i wtedy techniczne przeprowadzenie tej reakcji byłoby bardzo łatwe.

Odpuszczanie wody rurą umieszczoną na samym spodzie zbiornika nie zawsze jest skuteczne, często bowiem przedwcześnie zamyka się odpływ wody, gdy tylko pokaże się porwany przygodnie prądem wody olej.

Odpuszczanie zaś emulsji olejowych jest najczęściej również niezupełne lub wprost niemożliwe, czy to z powodu ich gęstości, powstałej konsystencji, czy też z powodu braku miejsca na takie emulsje.

Mimo więc odpuszczenia wody i emulsji nie otrzymuje się w wielu wypadkach w zbiornikach jednolitej zawartości.

## I.

### Próbki z beczek i cystern.

Branie próbek oleju z beczek i cystern wykonuje się najprościej z pomocą grubościennej rury szklanej o średnicy w świetle 15 do 22 *mm*, do beczek wystarcza długość rury do 1 *m*, a do cysterny dobiera się rurę długości 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> do 2 *m* (rys. 1).

Po dokładnem oczyszczeniu rury w nafcie i benzolu dobrem otarciem i wysuszeniu, wprowadza się rurę otwartą powoli i prostopadle aż do dna cysterny względnie beczki, gdzie nieraz znajduje się woda, poczem zamyka się górny otwór rury dużym palcem i wyciąga rurę ostrożnie, ociera gałgankiem zewnętrzną powierzchnię skrupulatnie i odpuszcza zawartość (tak samo uwarstwioną w rurze jak w beczce czy cysternie) do podstawionego naczynia na próbkę, otwierając ostrożnie u góry otwór rury.

Natychmiast po wzięciu próbki czyści się rurę szklaną dla następnego użycia. W zimie przy ostrem zimnie poleca się ogrzać ostrożnie rurę przy palenisku albo w ciepłej wodzie.

Przy ważnych analizach np. rozstrzygających w razie sporu, pobiera się próbki oleju z większej ilości beczek; jeśli nie ze wszystkich i w dużem naczyniu dobrze się miesza, by otrzymać rzeczywistą próbkę przeciętną.

Jeżeli przy braniu próbki z cysterny niema się pewności, że próbka zawiera wszystkie warstwy oleju zawarte w cysternie, to bierze się jeszcze kilka próbek z różnych miejsc a między innymi również i przedewszystkiem z dna.

Próbki podobnie się łączy jak przy próbkach z beczek.

Do regularnego brania próbek z cystern i beczek, by uniknąć wylewania się zawartości rury przy ocieraniu, wygodniej jest używać patentowej rury probierczej (rys. 2) Dickertmanna, Oberhausen, (Nadrenia).

Jest to rura szklana ujęta na obu końcach w metalowe pierścienie. Dolny koniec można zamknąć zatyczką, umieszczoną na długim drucie, którego górny koniec nagwintowany jest zaopatrzony w rączkę i odpowiedni skrzydlaty naśrubek tak pomyślany, by powietrze mogło swobodnie przez górny koniec rury uchodzić w czasie brania próbki.

Jeśli chcemy pobrać próbkę przeciętną t. j. zaczerpnąć wszystkich warstw oleju, to musimy rurę otwartą u dołu wkładać powoli, tak aby przecinała dokładnie wszystkie warstwy aż do dna. Dla wyciągnięcia próbki należy zašrubować zatyczkę, obracając našrubkiem po drucie.

Zatyczka powinna być gumowa, gdyż w olejach trafiają się mechaniczne zanieczyszczenia, które przy metalowych zatyczkach, kłapach i zasuwach łatwo powodują nieszczelności i podczas wyciągania próbki woda oraz dolne warstwy oleju mogą się wylać z rury, a na ich miejsce napłyną wówczas górne warstwy zawartości zbiornika; to też najlepiej gdy zatyczka jest dociskana do zaostrej krawędzi pierścienia dolnego. Zamknięcie takie bowiem nawet wówczas jest szczelne gdy dostaną się pod zatyczkę włókna, słoma, patyczki lub ziarna piasku, spoczywające nieraz na dnie zbiorników, jak to wykazała praktyka (rys. 3).

Zamiast rury szklanej można również użyć rury blaszanej ze wzmocnieniami pierścieniowymi na obu końcach, zresztą tak samo wykonanej. Traci się tylko przez brak przezroczystości obraz uwarstwienia w zbiorniku i łatwość poznania czy rura dla brania próbek jest czystą. Zwiększa się zaś jej trwałość, łatwość wykonania oraz rozgrzewania przy ogniu.

Pojemność takiej rury długości 1.5 m  $\emptyset$  20 mm wynosi około 450  $cm^3$ , a waga takiej rury blaszanej 800—900 gr.

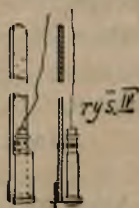
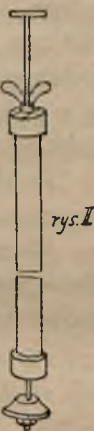
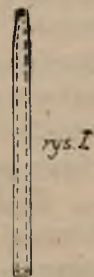
Nieodpowiednie do brania próbek z cystern okazały się pompki ssące, złożone z rury blaszanej i tłoka szczelnego, który ruchem do góry wciąga płyn z poziomu dolnego końca rury. Rura taka oparta o dno cysterny nabiera przeważnie tylko spodnią warstwę, a próbka taka może wykazać ogromną zawartość wody lub emulsji (do 40%) wcale nie przeciętną.

Również niewłaściwe jest branie próbki z pod rury napełniającej daną cysternę, gdyż woda w zbiorniku lub cysternie osiada na spodzie i zwykle się ją przed ważeniem cysterny odpuszcza.

Przeciętnej próbki nie daje także pobieranie dwu próbek z góry i z dołu cysterny. Próbkę górną zaczerpują przez wąż cysterny z wierzchu, a dolną przez rurę służącą do spuszczenia jej zawartości i obliczają przeciętny skład zawartości cysterny, jako średnią arytmetyczną tych dwu próbek.

W praktyce używają do brania próbek z cystern i płytkich dostępnych zbiorników do głębokości najwyżej 3 metry wynoszącej, drewnianej łąty 5 cm szerokiej do 3 m długiej, okutej na dolnym końcu blachą w kształcie podstawki pod dno flaszki (rys. 4).

Flaszkę ustawia się na podstawce, szyjkę wciska w sprężyste kleszce z blachy, przybite również do listwy, zatyka korkiem z uwiązany doń



sznurkiem i po zanurzeniu do odpowiedniej głębokości cysterny lub zbiornika pociągając za sznurek, otwiera korek poczem flaszka napełnia się zawartością zbiornika z najbliższej okolicy otworu flaszki.

Dla zaczerpnięcia o ile możności próbki przeciętnej miesza się zawartość cysterny do spodu krążkiem drewnianym z dziurami, poruszając go pionowo przez właz cysterny. Mieszanie takie wymaga wiele cierpliwości, szczególnie gdy ciecz jest gęsta, mazista i zawiera wiele emulsji i wody, które nierównomiernie się w cieczy rozdzielają lub szybko osadzają. Dla tychże powodów nie może być ono dość dokładne, chociaż nieraz wystarcza dla próbek pobieranych z cystern.

Próbki handlowe z cystern przeznaczonych do wysyłki benzyny rektyfikowanej, nafty rafinowanej i białych oleji wymagają pobierania próbek wyłącznie z dołu cysterny przez rurę przeznaczoną do spuszczenia cystern, a to dlatego, że cysterny mogą być na ścianach, dnie i w rurach spustowych zabrudzone produktami barwiącymi, albo mogą zawierać na spodzie i w rurach produkty ciężkie lub wodę, które podczas napełniania cystern nie mieszają się z górną warstwą. Tych zanieczyszczeń próbka zaczerpnięta z góry cysterny wcale nie wykaże, a natychmiast uczyni to próbka z dołu.

Pobieranie takiej próbki handlowej jest kłopotliwe i niewygodne, lecz konieczne.

W wypadkach, gdy jesteśmy zupełnie pewni, że rura spustowa jest dobrze wmyta, czystą możnaby powyższy sposób pobierania próbek zastąpić odpowiednią sondą, biorącą próbkę z samego dna cysterny.

## II.

### **Branie próbek z dużych zbiorników.**

Do pobierania próbek z wysokich zbiorników, na które dostęp jest niełatwy nie nadają się przyrządy o sztywnej budowie jakie mogliśmy stosować łatwo do cystern i beczek. Natomiast łatwo brać z nich próby litrowej pojemności z żądanej głębokości i warstwy jak również i z dna tych zbiorników za pomocą sondy zawieszanej na cienkich linkach drucianych lub łańcuszkach. Przyrząd taki, umieszczony w skrzynce zaopatrzonej w paski, łatwo przenosić na plecach.

Waga jego wynosi może 2 do 3 *kg*.

Sonda taka jest to cylinder pojemności jednego litra, wyrobiony z kawałka rury żelaznej u dołu zamykanej zatyczką stożkową na drucie z prowadzeniem wzdłuż osi a zaopatrzonej tarczą gumową.

Do cieczy gęstych, mazistych o dużej smarności i dużej zawartości różnych zanieczyszczeń wygodnie jest używać cylindra szerokiego średnicy około 70—80 *mm* (3") a wysokości około 300 *mm*. Chcąc nabrać próbki ze wszystkich warstw zawartości zbiornika 10 *m* wysokiego, należy zaczy-

nając od góry wyciągać próbki z głębokości za każdym razem o 30 cm większej i wyciągnąć, sięgając aż do dna kolejno około 30 próbek.

Dla cieczy niezbyt gęstych nadaje się do tegoż celu cylinder wysoki na 1 m o średnicy 36 mm ( $1\frac{1}{2}$ " ). Wówczas ze zbiornika 10 m chcąc mieć cały jego obraz trzeba zaczerpnąć dziesięć próbek opuszczając kolejno sondę co jeden metr niżej.

Cylinder oddzielnie a zatyczka stożkowa oddzielnie zawieszono są na linewkach (łańcuszkach), które dla opuszczania lub wyciągania sondy należy ręcznie rozwijać z wałka lub nawijać na wałek odpowiedniego np. kołowrotka.

Dla zaczerpnięcia próbki opuszcza się sondę na jednej linewce, lub lepiej na parze linewek, by uniknąć płałania się linek przez obrót sondy. Do nich uwiązany jest cylinder. Podnosi się sondę na drugiej lince, uwiązanej do zatyczki stożkowej. Wówczas podczas spuszczenia sondy cylinder swobodnie przecina wszystkie warstwy zawartości zbiornika, jest bowiem na obu końcach otwarty, a zatyczka stożkowa wisi stale poniżej dolnego otworu cylindra o jakie 10 cm. Również i linka zatyczki musi swobodnie zwisać. Podczas wyciągania próbki ciągnąc za zatyczkę stożkową, zamykamy sondę wówczas linka cylindra zwisa swobodnie i cylinder własnym ciężarem ostrą dolną krawędzią wciska się w gumę i jak to praktyka wykazała żadne zanieczyszczenia, a nawet małe kawałki szmat nie psują szczelnego zamknięcia.

Łatwo się przekonać czy sonda jest dobrą i szczelną, nabrawszy próbkę i trzymając pewien czas sondę swobodnie zawieszoną na sworzniu (drucie) zatyczki stożkowej.

Ciągnąc próbkę w górę bacznie należy wystrzegać się naprężenia linki cylindra, bowiem przy jej pociągnięciu otworzyłby się sonda i próbka natychmiast by się wylała.

By wiedzieć na jakiej głębokości bierzemy próbkę pod powierzchnią cieczy umocowuje się do cylindra sondy taśmę mierniczą. Można też w tym celu poznać odpowiednio linkę (lub łańcuszek) cylindra.

Waga cylindra powinna wynosić około 1 kg, a waga zatyczki stożkowej 0.25 do 0,50 kg na to by zamknięcie cylindra było szczelne przy wyciąganiu, a zatyczka łatwo przebijała warstwy twardej emulsji i szlamu i nie zamykała cylindra napotykając na opór przy opuszczaniu. Dla wygody zamiast ręcznego wyciągania sondy przez ręczne zwijanie i rozwijanie kłębków poszczególnych linewek nawija się linki na kołowrotek specjalnej budowy.

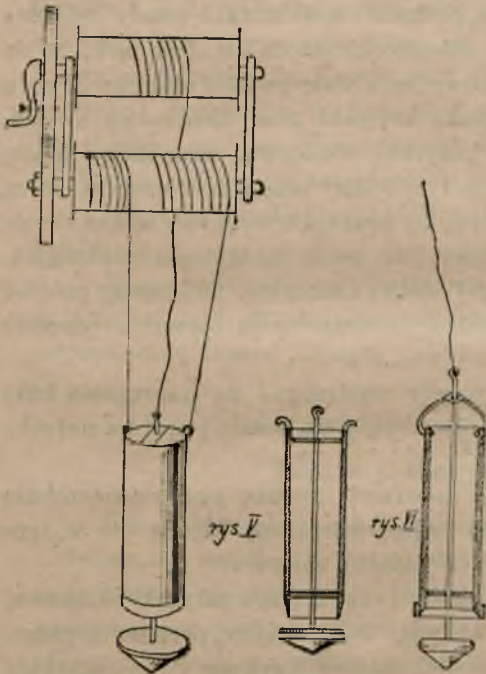
Składa się on z dwu wałków i dwu kół o większej średnicy oraz korby, umieszczonych na odpowiedniej podstawce drewnianej. Cały kołowrotek łatwo ustawić na władze do zbiornika, a układając i umocowując na nim całą sondę z linewkami łatwo całe to urządzenie umocowane do pasków dźwigać na plecach wdrapując się na wysoki zbiornik.

Na jeden wał nawijamy linkę zatyczki stożkowej na drugi wał obie linki cylindra sondy. Na wale należącym do zatyczki umieszczono wolno-

biegowe koło z wbitym gwoździem, o który zaczepia korba stale złączona z tym wałem lecz po jednym dopiero obrocie. Drugi wał przeznaczony do nawijania linek cylindra umocowany jest na stałe do koła drugiego, tejże samej średnicy co pierwsze.

Oba koła przedstawiają koła transmisyjne ze sobą związane, a więc mogą to być koła linewkowe, zębate lub tarciove np. obciążone kauczukowymi pierścieniami. (Linewkowe koła wymagają ręcznego wyjmowania i zakładania gwoźdźcia przy każdej zmianie kierunku korby, co przy kołach tarciowych i zębatach jest zbyt cenne).

Obracając korbę dla opuszczenia sondy, opuszczamy najpierw zatyczkę, a dopiero po zahaczeniu korby o koło transmisyjne opuszczamy równocześnie



i cylinder, podczas gdy linka zatyczki stożkowej zwisa już w dalszej drodze wolno. Przy obracaniu w drugą stronę korbę cylinder wisi w miejscu (co trzeba uskutecznić, przytrzymując ręcznie jego linewki, bo ciężar cylindra ściąga go w dół), a ciągniemy tylko linkę zatyczki stożkowej i po zamknięciu cylindra u dołu w dalszym już ciągu ciągniemy z zatyczką i cylinder na niej spoczywający, wskutek czego linki cylindra wiszą wolno i nawijają się równocześnie na wał przez działanie kół transmisyjnych.

Przyjmując średnicę obu wałów do nawijania linek na 105,5 mm a długość wałów na 300 mm będziemy podnosić lub opuszczać sondę o 1/3 część metra, podczas jednego obrotu korby i też na tej podstawie liczyć odległość sondy od dna lub od powierzchni cieczy.

W ten sposób łatwo brać próbki co 3.33 cm lub co jeden metr licząc ilość obrotów korby.

Przy czerpaniu próbki taką sondą, otwartą u góry nie może się wcisnąć do niej z górnych warstw, bo cylinder podnoszony ostrożnie do góry jest pełny, dla uniknięcia jednak domieszek z górnych warstw należy wierzchnią warstwę próbki zcerpać a sondę wytrzeć z zewnątrz.

Chcąc poznać uwarstwienie zawartości w sondzie nieprzezroczystej, należy powoli odmykać ją u dołu bacząc pilnie na rodzaj zawartości wpływającej do podstawionego naczynia na próbkę (np. do flaszki z olejem) i mie-

rzyć wolną przestrzeń w sondzie od góry po wypływie np. najpierw wody a potem emulsji. Co do innych przyrządów, to próbowano jako sondy używać różnych ciężkich naczyń i skrzynek z zasuwami lub klapami sprężynowymi albo wentylami kulowymi, a naczynia te zawieszano na linkach lub łańcuszkach w żądanej głębokości dużego zbiornika i próbowano otwierać i zamykać wówczas przez pociąganie oddzielnej linki. Przyrządy te jednak najczęściej źle działały, zapychały się szlamem, nie domykały i wyciekały, i dlatego nie utrzymały się w użyciu.

Rycina 5 przedstawia typ takiej sondy poprawny, używany z powodzeniem w niektórych rafinerjach.

Dla szybkiego zorientowania się o jednolitości podręcznych zbiorników na benzynę, naftę, oleje czyste, gdy trzeba było obejść się bez mieszania zawartości tych zbiorników używano sondy bardzo podobnej do powyższej (rys. 6) i dość szczelnej, zbudowanej tylko z żelaza. Zatyczka stożkowa była dokładnie przytoczona do dolnej wklęsłej krawędzi cylindra. Próbkę zaczerpywano z góry i z dołu zbiornika, używając do spuszczenia i wyciągania dwu linewek krótkich bez zwijania ich w kłębki lub na wałki. Analiza tych dwu próbek np. ciężar gatunkowy, od razu mówi o jednostajności danego zbiornika.

---

TADEUSZ KUCZYŃSKI.

## ROZPUSZCZALNOŚĆ GAZÓW I PAR W CIECZACH.

W pracy p. t. „Z doświadczeń nad destylacją ropy na wielkich powierzchniach“ PP. D. Wandycz i S. Suknarowski<sup>1)</sup>, wykazali ścisłymi datami, że metoda destylacji rop, a szczególnie wyższych frakcyj w strumieniu par benzyn systemem prof. Mościckiego daje produkty lepsze niż destylacja wysokopróżniowa, Trzeba jednak pokonać liczne trudności w praktycznym przeprowadzeniu tej destylacji. Na jedną z nich, drobniejszego może, lecz dla przemysłu naftowego ogólnego znaczenia, naszkicowaną przez wyżej wymienionych autorów<sup>2)</sup>, chcę zwrócić bacniejszą uwagę. Przy destylacji w strumieniu gazów np. metanu, lub par benzyn, szczególnie przy frakcjonowanej kondensacji destylatu, co jest koniecznością w wypadku użycia par benzyn, otrzymuje się oleje o niskim punkcie zapalności, o ile

---

<sup>1)</sup> Przemysł chemiczny 8. 204 (1924).

<sup>2)</sup> Str. 210.

nie zwróci się szczególnej uwagi na sposób chłodzenia, lub nie przedsięwzięmie jakich operacyj następczych. Widocznie istnieje nawet przy wysokich temperaturach rozpuszczalność gazów i par w gorących olejach, choć pozornie wydaje się to nieprawdopodobnym.

Podobne zjawiska rozpuszczalności gazów i par (nawet i przegrzanych) w olejach, spostrzegamy przy otrzymywaniu olejową metodą absorbcyjną gazoliny z gazu ziemnego. Metoda ta wprowadzie ustępuje metodom opartym na węglu aktywnym, jednak w pewnych warunkach pracy<sup>1)</sup> przy doskonałym rozwiązaniu regeneracji ciepła (jak np. w systemie prof. Mościckiego) może zajmować poważne miejsce w przemyśle. Przy metodzie olejowej zależy na osiągnięciu możliwie wysokiej rozpuszczalności par węglowodorów w oleju chłonnym.

I tak w wypadku destylacji rop, jak też przy otrzymywaniu gazoliny metodą olejową mamy do czynienia z absorbcją i rozpuszczalnością gazów i par w cieczach. Celem współpracy teorii i praktyki, należy teoretycznie rozważyć normalne wypadki rozpuszczalności i przejawów cieplnych towarzyszących temu zjawisku.

W myśl ogólnej teorii adsorbpcji, która odnosi się też do absorbcji i do rozpuszczalności<sup>2)</sup>, pochłanianie par i gazów szeregu homologicznego węglowodorów nasyconych, będzie tem większe im niższego użyjemy homologu do pochłaniania; rozpuszczalność wzajemna będzie bowiem największa, a podobieństwo cząsteczek każe przewidywać działanie największych sił międzycząsteczkowych. Przy absorbcji gazoliny nie można użyć zbyt niskiego homologu, bo prężność par oleju chłonnego będzie powodować znaczne straty i niedogodności. Empirycznie uchwycono tę regułę w Ameryce używając oleju gazowego o. c. wł. około 0·840 (i niżej), ściśle wyciętej frakcji alifatycznej ropy. O wiele lepsze rezultaty musi dać w myśl powyżej cytowanej teorii użycie oxy-związków, szczególnie kwasów tego samego szeregu homologicznego do absorbcji. Absorbpcja będzie miała podówczas szczególne cechy absorbcji elektrycznej a nie chemicznej<sup>3)</sup> i musi być bardzo znaczną. Ponieważ wyższe kwasy szeregu metanu są stałe, musi się ominąć tę trudność już to przez utworzenie mieszanin niskotopliwych, bądź też przez użycie

---

<sup>1)</sup> Gdy gaz wypływający z szybu zawiera bardzo wielki procent węglowodorów płynnych, a między nimi także ciężkie, węgiel aktywny regenerowany w temperaturach do 150° C w krótkim czasie zmniejsza znacznie swą aktywność skutkiem przeładowania się bardzo ciężkimi węglowodorami, wracami w jeszcze wyższych temperaturach. Metoda oparta na węglu aktywnym w tym wypadku, zastosowana bez specjalnych środków ostrożności, t. j. bez wymywania poprzedniego z gazu ciężkich frakcji, lub bez użycia wysoko przegrzanej pary nie byłaby racjonalna.

<sup>2)</sup> Przemysł chemiczny 8.238, (1924).

<sup>3)</sup> Przez siły chemiczne należy rozumieć siły międzycząsteczkowe, które nie dadzą się wyraźnie sprowadzić do sił elektrycznych, tak jak np. w związkach homeopolarnych.



kwasu mającego przynajmniej jedno wiązanie podwójne. Punkt topliwości kwasów nienasyconych jest zwykle bardzo niski. Kwasy takie muszą być dość wysoko molekularne, aby nie pochłaniały wody i wogóle w wodzie się nie rozpuszczały.

Metoda absorbcyjna M. Brégeat<sup>1)</sup> posiadająca własne konstrukcje, a do wypełnień wieży pomysłowe sprężynki, używa jako oleju chłonnego krezolu. Jest to racjonalne przede wszystkim przy absorpcji par związków aromatycznych, a także i innych o wysokiej stałej dielektrycznej, ale gdy użyte gazy są suche. W zastosowaniu do gazów ziemnych oczywistą jest rzeczą, że krezole będą pochłaniać przede wszystkim parę wodną, co potem wywoła szczególne trudności przy oddestylowywaniu zaabsorbowanej gazoliny z oleju chłonnego. Nadto okoliczność, że rozpuszczalność gazoliny w krezolach, szczególnie zawierających wodę, jest ograniczoną, przemawia też przeciw użyciu ich jako absorbtwu. Dlatego też towarzystwo eksploatujące te patenty (Compagnie Général Brégeat) zwraca się obecnie raczej do zastosowania, jako oleju chłonnego, uwodornionych związków aromatycznych.

Chcę się tu zająć nie tyle ilościowym przebiegiem zjawiska rozpuszczalności, ile raczej zależnością rozpuszczalności od temperatury. Zjawiskiem równoległym będzie zależność przejawu cieplnego rozpuszczalności od temperatury. Krzywa rozpuszczalności gazów i par w cieczy w zależności od temperatury może mieć kształty następujące: 1) stale spada z temperaturą, 2) okazuje minima i maksyma, 3) stale się podnosi. Wypadek trzeci może zachodzić tylko w pewnych granicach temperatury, wypadek pierwszy występuje często (np. dwutlenek węgla w różnych rozpuszczalnikach), ale nie jest typowym, natomiast wypadek drugi jest najogólniejszym i nadaje się szczególnie dlatego do omówienia, że inne dadzą się do niego zredukować.

Termochemicznie można ująć ten ogólny wypadek w sposób następujący. Stosunek przejawu cieplnego (zmian energetycznych) rozpuszczalności do temperatury  $\left(\frac{dU}{dT}\right)$ , czyli różnica ciepłobiorności produktów przed reakcją i po reakcji jest zmienna, przejaw cieplny może zmieniać nawet swój znak,

Badanie tak rozpuszczalności gazów, jak i odnośnych przejawów termochemicznych jest bardzo trudne ze względu na to, że chodzi tu przeważnie o bardzo małe wartości. Te małe wartości są decydujące, tak dla zapalności olei, jak i otrzymywania gazoliny.

<sup>1)</sup> Chimie et Industrie IX (Special) p. 572. (1923). Zeitschr. für ange. Chem. 35. 189. (1922) i tam cytowana literatura. K. Bunte i E. Frei, Journal für Gas- und Wasserfach 65.273. (1922). G. Weissenberger. Journ. f. Gas- und Wasserfach. 65.33 (1922). G. Weissenberger Petroleum. 20. 1817. D. R. P. 387 583 — C. 1924. I. 819. — D. R. P. (1924). 402 940 — C. 1924. II. 2546.

Rozważania teoretyczne oparte na gęstości i tarcu L. W. Winklera [Zeitschr. f. phys. Chem. 9.171. (1892)] poparte doświadczeniami, następnie doświadczenia Ch. Bohra [Wied. Ann. 62.644. (1897)] wykazały minimum rozpuszczalności wodoru w wodzie przy 60° C. Powyżej tej temperatury rozpuszczalność rośnie. Następne badanie T. Estreicher'a [Zeitschr. f. phys. Chem. 31.176. (1899)] nad helem udowodniły istnienie minimum rozpuszczalności przy temperaturze 25° C. Dopiero jednak badania G. Just'a [Zeitschr. f. phys. Chem. 37.342. (1901)] nad rozpuszczalnością rozmaitych gazów w rozmaitych rozpuszczalnikach, wykazały ogólność tego zjawiska występowania minimum rozpuszczalności (z wyjątkiem dla  $CO_2$ ), które leżało zwykle w temperaturach 20 do 25° C.<sup>1)</sup> Krzywa rozpuszczalności w miarę podnoszenia się temperatury, z początku opada, często nawet gwałtownie i dochodzi do pewnego minimum, następnie jednak podnosi się z wolna. Rozpuszczalność musi dalej osiągać pewne maksimum, które może leżeć w punkcie wrzenia roztworu, lub też w niższej temperaturze. Badanie tej części krzywej rozpuszczalności możnaby, dla ułatwienia sobie zadania, zredukować do badania składu stałych mieszanin, przy rozmaitych punktach wrzenia t. j. pod zmienianem ciśnieniem. To rozumowanie dopuszcza możliwość rozfrakcjonowania mieszaniny o stałym punkcie wrzenia przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, gdy rozpuszczalność już przekroczyła swoje maksimum i opada znowu do pewnej niskiej wartości. Próby w tym kierunku dla rozfrakcjonowania gazoliny już robiono<sup>2)</sup>. Jak widać z powyższego przedstawienia rzeczy zależność rozpuszczalności gazów i par w cieczach od temperatury, wreszcie tworzenie mieszanin o stałym punkcie wrzenia, są to zjawiska ściśle związane ze sobą. Logiczny ich związek każe je traktować łącznie z jednego punktu widzenia. Ten jednolity punkt widzenia da się uzyskać

<sup>1)</sup> Patrz metody i literatura. G. Just. Die Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten. W dziele Dr. A. Stähler. Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie (1913) tom III. 519.

Wiele metod i oznaczeń nie jest bez zarzutu, co w literaturze podnoszono kilkakrotnie. Patrz też tabele np. Landolta. W tabelach podana jest zwykle rozpuszczalność gazu nie w zależności od samej temperatury, ale od temperatury i ciśnienia (cząstkowego). N. p. podaje się rozpuszczalność gazu w różnych temperaturach, gdy ciśnienie zewnętrzne nad cieczą jest 760 mm Hg i składa się z prężności par rozpuszczalnika i gazu. W praktyce szczególnie absorbcyjnej tak szybko zmieniamy gaz nad rozpuszczalnikiem, że należy raczej mówić o stałej prężności pary rozpuszczanej w danym punkcie aparatury, a o niezmiernie małej prężności pary rozpuszczalnika, który nie zdołał dojść do stanu równowagi ze swoją parą. Dopiero, gdy ciecz dostatecznie długo styka się z gazami, zdoła je nasycić swoją parą odpowiednio do temperatury. W poniższych rozważaniach brano pod uwagę tylko wypadek, że ciśnienie cząstkowe absorbowanej pary jest w danym punkcie aparatury stałe, a temperatura się zmienia.

<sup>2)</sup> Przemysł chemiczny 6. 341 (1922).

tylko przez stworzenie ścisłej jednolitej, a ogólnej teorii zjawisk występujących przy zetknięciu się ciał ze sobą, którą usiłowano podać uprzednio<sup>1)</sup>.

Badając zjawiska przy frakcjonowaniu skraplaniu destylatów i przy absorpcji olejowej należy zawsze brać pod uwagę prawdopodobieństwo takiego przebiegu krzywej rozpuszczalności, z uwzględnieniem bardzo często występującego zjawiska przesycenia się.

Streszczając te rozważania w odniesieniu do skraplania frakcyjnego i absorpcji olejowej dochodzi się do następujących wyników:

Przy skraplaniu destylatu nawet i w temperaturze bliskiej wrzenia w strumieniu gazów i par benzyn, otrzymuje się oleje, które pochłaniają nieco gazowego medjum; należy je usunąć przez następcze zabiegi<sup>2)</sup>, które winny się odbywać w temperaturze minimalnej rozpuszczalności.

Przy absorpcji gazoliny metodą olejową, ochładzając gazy i olej, obniżamy ilość zaabsorbowanej gazoliny, a przy dalszym ochładzaniu dochodzimy do minimum; następnie po przekroczeniu minimum szybko zwiększamy ilość zaabsorbowanej gazoliny.

W obu wypadkach wobec faktu, że nie mamy tu do czynienia ani z jednolitymi rozpuszczalnikami, ani z jednolitą parą względnie gazem, krzywe te będą miały charakter niewyraźny i zatarty, jako arytmetyczna suma kilku, często kilkunastu, a nawet jeszcze większej ilości krzywych. Gdy dla jednej pary ciał już osiągnięto minimum, inne pozostają w trakcie spadania lub wznoszenia się rozpuszczalności. Przy gazolinie da się to bez trudności rozpoznać przez frakcje, które otrzymaliśmy z oleju chłonnego.

LWÓW. ZAKŁAD CHEMJI FIZYCZNEJ LWOWSKIEJ POLITECHNIKI.

---

## ZE SPRAW ORGANIZACYJNYCH, GOSPODARCZYCH I HANDLOWYCH.

---

### Sprawy targów i wystaw w Polsce.

W ciągu ostatnich paru tygodni sfery przemysłowe i handlowe zajęły się bliżej merytorycznym rozważaniem spraw targów i wystaw w Polsce. Doświadczenia lat ubiegłych wskazały, że zainteresowanie się temi placówkami handlu maleje coraz bardziej, a przykład pierwszego polskiego targu przemysłowego i porównanie go z chronologicznie ostatnim świadczy dobitnie,

---

<sup>1)</sup> Loco citato.

<sup>2)</sup> Najprostszym zabiegiem to obniżenie prężności par medjum nad rozpuszczalnikiem przez t. zw. przedmuchiwanie obcym gazem lub parą nierozpuszczalną.



jak dalece zmienił się charakter tych periodycznych przeglądów wytwórczości krajowej. O ile targi organizowane w zaraniu naszej odrodzonej państwowości imponowały swym szerokim rozmachem i uczestnictwem najpoważniejszych przedsiębiorstw przemysłowych, górniczych i handlowych, o tyle jarmarki roku ubiegłego odznaczały się bądź partykularnemi zgoła cechami, bądź też obrazowały drobną tylko, a częstokroć nawet domową produkcję. Taki stan rzeczy skłania do gruntownego przemyślenia całej sprawy i poddania i rewizji zarówno miejsca, jak terminu, targów, wystaw i jarmarków krajowych.

Pożytek brania udziału w targach przez przedsiębiorcę jest oczywisty, jeżeli tylko koszt współuczestnictwa nie jest tak wysoki, że nie kompensuje się zyskiem osiągniętym na skutek propagandy wystawowej. Niestety, nie można tego powiedzieć o takiej firmie, któraby brała udział we wszystkich — choćby tylko większych targach, w Polsce urządzanych: urządzone były one zbyt często, a interesowały niejednokrotnie tylko pewne dzielnicowe grupy.

Istniejące już i zorganizowane aparaty targowe nie pozwalają na radykalne na pewien czas przerwanie imprez targowych — czego zresztą najzupełniej niesłusznie domagają się niektóre sfery — zwłaszcza, że przyniosłoby to sprawie racjonalnego rozwiązania owego zagadnienia w Polsce więcej szkody, niż pożytku. Należy tylko w ten sposób zreorganizować dotychczasowy system, by on był istotnie celowy i właściwy.

Istnieje w tym kierunku wiele planów i pomysłów, sprawa nabrała pewnego rozgłosu, dyskutowana jest żywo na łamach prasy gospodarczej, powoli poczynają się wyłaniać z dotychczasowych mgławic konkretne projekty, wprowadzie szkicowe jeszcze, ale już przemyślane.

Nie przesądając bynajmniej, jakie ostateczne kształty przybiorą w Polsce krajowe targi, jarmarki, wystawy i pokazy, streszczamy poniżej stanowisko, zajęte w tej dziedzinie przez zorganizowany polski przemysł chemiczny.

Imprezy, o których mowa, posiadać mogą dwojaki charakter. Są to targi i jarmarki lub wystawy i stałe pokazy. Pierwsze organizowane być mogą dość często, co rok naprzykład, byle tylko nie nadawać im cech wielkich przeglądów przemysłowo-handlowych w Polsce, jak to często ma miejsce dotychczas. Bezpośrednim ich celem jest wszak zobrazowanie pewnej ściśle określonej gałęzi produkcji, lub też pewnego wektora handlowego. W odniesieniu do obecnych stosunków polskich w tej dziedzinie, sprawę rozwiązaćby można w taki sposób, że Poznań stałby się miejscem jarmarków rolniczych i przetwórczo-rolnych, Lwów zaś — pozostał nadal, jako targowy ośrodek eksportowego handlu ze Wschodem. Podział pracy miałby tutaj wielkie znaczenie: przemysłowiec i kupiec, wiedząc zgóry o planie targowym i cechach specyficznych jarmarków krajowych, odpowiednio układa plan swej kampanji propagandystycznej, czyni właściwe przygotowania zarówno produkcyjne jak kalkulacyjne, występuje wreszcie na targach w sposób, najbardziej przystosowany do ich charakteru. Konsument — jak w powyższym szkicu importer lub handlujący płodami i przetworami rolnymi — również ma zadanie ułatwione, orjentuje się bowiem, który targ najbardziej odpowiada jego zainteresowaniu.

Podany powyżej przykładowo jeden ze sposobów unormowania stosunków w tej dziedzinie życia gospodarczego Polski nie jest oczywiście jedyny; za zasadę jednak przyjąć należy, by dotychczasowy brak organizacji na dalszy dystans zastąpić celowym planem w tym zakresie.

Inaczej kształtuje się sprawa wielkich wystaw przemysłowych Polski, którym nadać trzeba cechy rewizji przejawów naszego życia gospodarczego. Obrazować one muszą całokształt polskiej wytwórczości i obliczone być winny na szeroką propagandę — nietylko zagraniczną, lecz również uświadamiającą ogół społeczeństwa o naszych zasobach, wytworach pracy i bogactwach. Wystawy takie z reguły nie mogą odbywać się częściej, niż co lat kilkanaście, gdyż absorbują one znaczne ilości energii i wymagają wiele czasu na swe przygotowanie.

Na odrębnem też miejscu postawić należy wystawy międzynarodowe, bądź to powszechne, bądź też specjalne (n. p. wystawa przemysłu chemicznego, przemysłu maszynowego i t. p.), które urządzone będą niewątpliwie w Polsce. Podkreślić jednak z całą stanowczością należy, że wystawy takie winny być urządzone jeszcze rzadziej — co lat 25 — niezbędną jest tu bowiem jeszcze sumienniejsze bodaj ich przygotowanie, niż to ma miejsce przy jakichkolwiek innych imprezach wystawowych.

Doniosłe znaczenie odegrać mogą stałe pokazy specjalne, urządzone w ośrodkach bądź chętnie i często odwiedzanych przez pewne warstwy ludności, bądź też grupujących zakłady jednej gałęzi produkcji, bądź wreszcie mających szczególnie znaczenie dla handlu. Wskazać więc należy na pożytek zorganizowania stałego pokazu maszyn rolniczych i nawozów sztucznych w Częstochowie, która wszak jest miejscem pielgrzymek całego nieomal włościanstwa polskiego. Pożądana byłaby wystawa prób wytworów włókienniczych w Łodzi, Bielsku i t. d. Znane są wreszcie przykłady stałych wystaw specjalnych wzorów w miastach portowych lub innych, ważnych z handlowego punktu widzenia.

Do innej dziedziny pracy wystawowej należą pokazy wytwórczości polskiej poza granicami kraju. Urządzane one być muszą jeśli nie pod kierownictwem, to przynajmniej przy ścisłej współpracy czynników rządowych, posiadają bowiem znaczenie zarówno gospodarcze, jak polityczne.

Nie możemy tu jednak podzielić opinii jednego z resztą z najwybitniejszych organizatorów wystawy polskiej w Konstantynopolu, który na łamach tygodnika „Przemysł i Handel“ („Kryzys polskich targów i wystaw“. Prz. i H. 4. VI. 1924) wypowiada się przeciwko urządzaniu samoistnych wystaw polskich zagranicą. Niewątpliwie dzień dzisiejszy nie nadaje się do tego celu: przemysł zbyt jest wyczerpany uciążliwą walką o byt, by móc ponosić wielkie koszty, związane zazwyczaj z uczestnictwem w podobnych pokazach. Natomiast przeciwstawić się należy z całą stanowczością zupełnej rezygnacji — zwłaszcza po doświadczeniach z nad Bosforu — w organizowaniu imprez tego typu. Trzeba tylko następną polską wystawę zagraniczną odłożyć do chwili, gdy zarysuje się pomyślniejsza konjunktura przemysłowa i nadejdzie takie odprężenie wewnętrznej sytuacji gospodarczej, że pozwoli ono na poniesienie wysiłku — zarówno finansowego, jak organizacyjnego — w skali, odpowiadającej właściwemu zobrazowaniu zagranicą całokształtu naszego życia gospodarczego.

Organizowanie samodzielnych wystaw polskich nie przekreśla bynajmniej uczestnictwa w pokazach międzynarodowych, urządzanych nader często w handlowych ośrodkach Europy — co zaleca gorąco autor cytowanego wyżej artykułu. Nie są one jednak równoznaczne ze specjalnymi wystawami polskimi, których znaczenie jest wszak tak doniosłe, że współudział w nich — przy umiejętnej organizacji — opłaca się wielokrotnie.

Jak zaznaczyliśmy na początku, istnieje wiele projektów w dziedzinie sanacji stosunków wystawowych w Polsce. Nie omawiając zresztą na tem miejscu żadnego z nich — interesujący się tą sprawą czytelnik znajdzie odpowiednie artykuły w organach gospodarczych — notujemy tylko jeden, szczególnie ciekawy z uwagi na sposób rozwiązania zagadnienia. Mianowicie dyskutowana jest obecnie w sferach gospodarczych propozycja organizowania dorocznych targów w Polsce systemem turnusowym, kolejno w większych miastach Rzeczypospolitej. Najistotniejszą bodaj stroną dodatnią takiego systemu jest zainteresowanie rodzimym przemysłem i handlem wszystkich dzielnic a zwłaszcza ważniejszych ośrodków handlowych Polski — dlatego też posiada on bezsprzeczne walory propagandystyczne. Jednak wielkie koszty, związane z budową nowych pawilonów, utrzymywaniem terenów wystawowych i t. d. przechylają zdecydowanie szalę na stronę tych miast, gdzie istnieją już odpowiednie urządzenia targowe.

Troską sfer decydujących będzie takie rozwiązanie poruszony sprawy, by przyniosło ono najwięcej korzyści zarówno producentowi — wystawcy, jak kupcowi i konsumentowi.

*Inż. T. Zamoycki.*



Dnia 23 stycznia 1925 r. zmarł w Meranie

**Śp. Inż. JÓZEF TOMICKI**

Od roku 1894 Dyrektor miejskich zakładów elektrycznych we Lwowie.  
Członek założyciel Chemicznego Instytutu Badawczego i od początku jego istnienia  
przewodniczący Komisji rewizyjnej.

---

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy“ (dawniej „Metan“) Lwów.

Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.

---

Z DRAKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE  
pod zarządem Józefa Ziemińskiego.