

# 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 MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

NR. 3—4.

LWÓW, MARZEC — KWIECIEŃ 1926.

ROCZNIK X.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

TREŚĆ Nr. 3—4: Prof. Inż. Adam Stanisław Koss: Nowe metody badania tłuszczów, str. 33.— Stanisław Micewicz: O chloranach i nadchloranach kilku zasad otrzymanych z cjanamidu wapnia (azotniaku), str. 56. — Inż. Józef Hawliczek: Naukowa organizacja pracy w przemyśle chemicznym (dok.), str. 58. — Ze spraw organizacyjnych, gospodarczych i handlowych, str. 60.

PROF. INŻ. ADAM STANISŁAW KOSS.

## NOWE METODY BADANIA TŁUSZCZÓW.

### I.

Zagadnienie, poruszone w niniejszej pracy, jest bardzo zawile i dotychczas nierozstrzygnięte; dotyczy ono uproszczenia metodyki badań olejów tłuszczowych, przede wszystkim roślinnych, gdyż olejów zwierzęcych jest stosunkowo niewiele gatunków.

W jednym z poprzednich artykułów<sup>1)</sup> była mowa o wartości takiej uniwersalnej metody, któraby pozwalała szybko rozróżniać wszystkie trzy kategorie roślinnych olejów tłuszczowych<sup>2)</sup>. Do tej pory tę uniwersalność posiada poniekąd tylko liczba jodowa, ale i ona nie jest wolna od licznych braków, że przytoczymy następujące: przewlekłość, kosztowność i konieczność rozporządzania wprawnym analitykiem; wreszcie należy też pamiętać o komplikacjach, wynikających z podstawiania się jodu zamiast przyłączania w miejscach podwójnego wiązania, co pociąga za sobą nieraz znaczne niedokładności.

To też oddawna są czynione próby nad częściowem przynajmniej zastąpieniem liczby jodowej określeniami równoważnemi, a prostszemi; przede-

<sup>1)</sup> „Reakcje stężonych kwasów siarkowego i azotowego na oleje roślinne“, Przemysł Chemiczny 4, 161 (1920).

<sup>2)</sup> schnące, półschnące i nieschnące.

wszystkiem zwracają uwagę liczne reakcje jakościowe na tłuszcze, gdyż nie jest wykluczone, że przy skrupulatniejszym opracowaniu pewne z pośród nich dałyby się przystosować do pomiarów ilościowych.

Oto krótki, niekompletny zresztą, przegląd tych reakcyj i podział ich na trzy grupy.

### A. Określenia, oparte na wytwarzaniu produktów stałych.

1. Reakcja elaidynowa Poutet'a (1819 r.), zastosowana do określenia czystości pierwotnie tylko oliwy prowanckiej; reakcja ta zachodzi, jak wiadomo, wówczas, gdy kwas olejowy traktować kwasem azotawym, azotowym, a także siarkawym (pod ciśnieniem w podwyższonej temperaturze) lub kwaśnym siarczynem sodowym (w temp. 180—200° C).

2. Reakcja Bruce'go i Warren'a, polegająca na tem, że oleje schnące pod działaniem siarczku chloru dają masę stałą, nierozpuszczalną przy traktowaniu jej siarkowodorem, podczas gdy oleje nieschnące tworzą w takich razach produkty rozpuszczalne.

3. Reakcja Livach'a, oparta na prędkości wysychania oleju na powietrzu; grubość warstwy wynosi 0,0005 gr oleju na 1 cm<sup>2</sup> powierzchni (szklana tafla). Reakcja ta nadaje się do odróżniania wszystkich trzech kategorii olejów, ponieważ okresy wysychania olejów schnących i półschnących są różne, a oleje nieschnące — wcale nie wysychają na powietrzu. Wadą reakcji jest jej znaczna przewlekłość, gdy chodzi o badanie olejów półschnących i nieschnących.

4. Reakcja Hazur'y, udoskonalona przez Hehner'a i Mitschell'a <sup>1)</sup>, oparta na otrzymaniu krystalicznego sześciobromku przez traktowanie bromem olejów, zawierających kwas  $\alpha$ -linolenowy <sup>2)</sup>.

### B. Określenia cieplne.

1. Reakcja Maumené'go <sup>3)</sup> z kwasem siarkowym mocy 99%,
2. reakcja Hehner'a i Mitschell'a <sup>4)</sup> z bromem,
2. reakcja Fawsitt'a <sup>5)</sup> z siarczkiem chloru,
4. reakcja ze świeżym kwasem azotowym o c. wł. 1,41 <sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Analyst. 313 (1898).

<sup>2)</sup> Kwas  $\beta$ -linolenowy, zwany również izolinolenowym, nie daje krystalicznego sześciobromku, lecz ciekły czterobromek.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 35, (1882), 572.

<sup>4)</sup> Analyst. (1895), 148.

<sup>5)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. (1888), 552.

<sup>6)</sup> zaproponowana przez autora.

## C. Określenia barwne.

1. Reakcja Fauré'go (1839 r.) z chlorem i amonjakiem,
2. reakcja Heydenreich'a (1848 r.) ze stężonym kwasem siarkowym,
3. reakcja Penot'a ze stężonym kwasem siarkowym, nasyconym dwuchromianem potasu,
4. reakcja Behrens'a z mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego,
5. reakcja Hauchecour'a i Yvetot'a z wodą utlenioną,
6. reakcja Lewkowitsch'a<sup>1)</sup> z syropowym kwasem fosforowym,
7. reakcja Welman'a<sup>2)</sup> z kwasem fosforo-melibdenowym.

Autorzy podanych wyżej określeń mieli na widoku cele nie tylko ściśle teoretyczne (wpływ warunków klimatycznych na skład chemiczny olejów, wpływ składu chemicznego na ich własności fizyczne i t. p.), lecz w równym stopniu — cele praktyczne, a przedewszystkiem wykrycie zafałszowań, pod któremi należy rozumieć wogóle obecność oleju tańszego (podlejszego) w droższym (przedniejszym).

Sprawa fałszowania wszelkich olejów tłuszczowych i skutecznej z niem walki stała się palącą od chwili, gdy na rynku tłuszczowym ukazał się nowy ich surogat, t. zw. „olej solarowy“, czyli destylat ropy naftowej, wrzący między naftą świetlną i olejem wrzecionowym; znany on jest również pod nazwą oleju gazowego, żółtego lub wprost — przejściowego. Olej solarowy, oczyszczony skrupulatnie dymiącym kwasem siarkowym i ługiem sodowym oraz odbarwiony „proszkiem bielącym“<sup>3)</sup> przedstawia sobą mieszaninę ciekłych węglowodorów parafinowych, pozbawioną barwy, smaku i zapachu; nazywa się on wtedy również olejem parafinowym lub perfumeryjnym (fine oil). W każdej ropie znajduje się przeciętnie 10—25% tego destylatu. Wobec rozmiarów przemysłu naftowego tak znaczny procent artykułu, pierwotnie odpadkowego, musiał przyprawiać rynek handlowy o znaczne kłopoty.

Z biegiem lat olej solarowy surowy i rafinowany znalazł zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu jako artykuł podstawowy lub pomocniczy (gazownictwo, perfumerja i inne); również służy on obecnie, w stanie rafinowanym, do fałszowania głównie roślinnych olejów tłuszczowych jak technicznych tak jadalnych (lnianego, makowego i innych).

Swoje szerokie zastosowanie zawdzięcza ten surogat następującym własnościom: jest tańszy od wszelkiego tłuszczu ciekłego, znajduje się na rynku zawsze w dowolnej ilości, dobrze rafinowany nie zdradza niczem swej obecności przy powierzchownych oględzinach zafałszowanego towaru i nie

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. (1894), 617—619.

<sup>2)</sup> Pharm.-Ztg. (1891), 798.

<sup>3)</sup> „Proszek bielący“ inaczej znany jako: ziemia florydowa (florydyna), ziemia fulera, ziemia okrzemkowa i i.



psuje smaku oleju jadalnego <sup>1)</sup>); ale surogat ten wprowadza poważne zmiany wewnętrzne, pozbawiając techniczny olej schnący wysychania, co przy masowych transakcjach pociąga za sobą kolosalne straty; również obniża on, jako balast, wartość odżywczą oleju jadalnego.

Wobec bardzo rozpowszechnionego fałszowania tłuszczów ciekłych (roślinnych i zwierzęcych) olejem solarowym musiała liczba jodowa nabrać szczególnego znaczenia przy określaniu ich dobroci. Lecz braki liczby jodowej, o których była mowa na wstępie artykułu, stają się szczególnie dotkliwe, gdy chodzi o analizy masowe, np. wynoszące po kilkadziesiąt, a nawet kilkaset, naraz. W takich wypadkach narzuca się potrzeba zastosowania metody prostszej, tańszej i prędszej. Podobne cechy posiada tylko metoda fizyczna.

## II.

Za podstawę badań przyjęto dwie charakterystyczne i łatwo dające się określić własności fizyczne ciekłych tłuszczów: spólczynnik załamania i lepkość (w stopniach).

Należy zaznaczyć, że były już raz przedsiębrane próby w celu wykorzystania tych własności dla określenia czystości przedniejszych olejów tłuszczowych <sup>2)</sup>, lecz nie dały żadnych wyników, ponieważ jako surogatu używano do tych prób również olejów tłuszczowych, tylko podlejszych (tańszych), a wiadomo, że załamania i lepkości wszelkich tłuszczów ciekłych są naogół zmienne, lecz różnią się nieznacznie między sobą.

Prócz tego w obecnych czasach niema poważnej różnicy cen między olejami tłuszczowemi, jeśli więc mówić wogóle o surogacie tłuszczów ciekłych, to należy pod nim rozumieć prawie wyłącznie rafinowany olej solarowy.

Do opracowania metody, proponowanej w niniejszym artykule, użyto jako wzorców kilkunastu olejów gwarantowanej czystości, poczem próby wstępne znacznie rozszerzono; zbadano mianowicie wiele odmian olejów: lnianego, makowego, słonecznikowego, bawełnianego, rzepakowego, migdałowego, oliwy prowanckiej, tłuszczu kostnego i tranu wielorybiego; o tem należy pamiętać zwłaszcza przy uogólnieniach i wnioskach artykułu.

### Spis olejów wzorcowych.

#### A. Roślinne schnące:

1. lniany rosyjski, 2. lniany zagraniczny\*, 3. makowy, 4. słonecznikowy.

<sup>1)</sup> Spotyka się szproty i sardynki, przygotowane na rafinowanym oleju solarowym, oczywista zabarwionym na kolor oliwy prowanckiej.

<sup>2)</sup> Le Sueur, J. Soc. Chem. Ind. (1898), 990.

## B. Roślinne półschnące:

6. bawełniany, 7. krotonowy\*, 8. sezamowy\*, 9. rzepakowy.

## C. Roślinne nieschnące:

10. winogrodowy rosyjski, 11. migdałowy, 12. cedrowy, 13. oliwa prowancka\*, 15. pistacjowy\*.

## D. Zwierzęce:

16. kostny, 17. tran wielorybi\*.

Oleje, oznaczone gwiazdkami, pochodziły od Kahlbauma, pozostałe otrzymano w pracowni<sup>1)</sup>. Olej 5 wawrzynowy i 14 rycynowy zostały pominięte w tym spisie, ponieważ nie tworzą jednolitego roztworu z olejem solarowym.

Zbyteczne jest chyba dodawać, że olej, który ma być badany na załamanie i lepkość, winien być absolutnie klarowny.

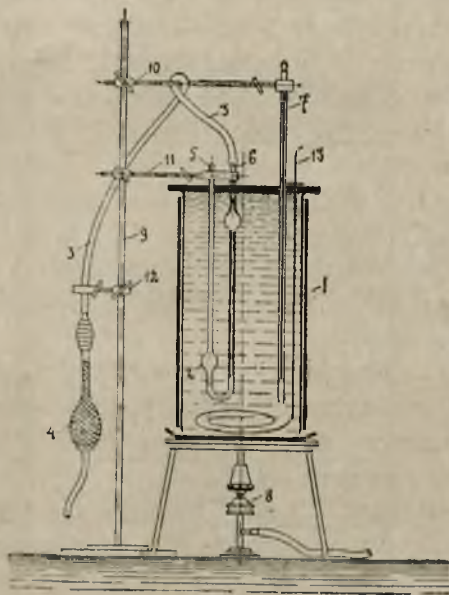
Porządek doświadczeń był następujący: najprzód określano kąt załamania (w temp.  $20^{\circ}C$ ) czystego rafinowanego oleju solarowego i czas w sekundach jego wypływu z lepkiemierza (w temp.  $50^{\circ}C$ ); następnie dodawano doń z biurety w możliwie jednakowych warunkach: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 i wreszcie 90% badanego oleju tłuszczowego, skuteczniejąc z każdą mieszaniną oba wspomniane fizyczne pomiary; potem określano w sekundach czas wypływu wody z lepkiemierza w temp.  $20^{\circ}C$  i wreszcie odnajdywano z tabel współczynnik załamania oraz wliczano lepkość.

Odnosnie samej techniki doświadczeń i stosowanej aparatury należy zaznaczyć, co następuje:

Kąt załamania  $i$  określano dla żółtego promienia  $D$  refraktometrem Pulfrich'a. Temp.  $20^{\circ}C$  osiągnęto przy pomocy szeregu płonących palników Bunzена, otaczając nimi refraktometr. Według  $i_D$  odnajdywano  $n_D$ .

Może nieco więcej złożone było określanie lepkości; do tego celu stosowano dość prymitywny termostat, złożony z następujących części (Rys. 1):

1 — grubościenna zlewka na 5 l, wypełniona gliceryną (lub inną stosowną cieczą) i oblepiona azbestowym papierem z dwoma wąskimi pionowymi



Rys. 1.

<sup>1)</sup> „O katalitycznej redukcji tłuszczów nienasyconych“, Przemysł Chemiczny 4, 39 i 54, (1920).



kanałami dla obserwacji termometru i lepkiemierza, oraz pokryta z wierzchu krążkiem azbestowym,

2 — lepkiemierz Ostwald'a,

3, 3, 4 — wąż i balon gumowy do naciągania oleju z kolana 5 lepkiemierza do kolana 6,

7 — termometr z podziałką do  $0,01^{\circ}C$ ,

8 — odpowiedni palnik z regulatorem płomyka,

13 — mieszadełko;

reszta szczegółów nie wymaga objaśnień.

Sposób określenia lepkości jest następujący: gdy temperatura łaźni glicerynowej ustali się na  $50^{\circ}C$  (dopuszczalne jest wahanie w granicach  $\pm 0,2^{\circ}C$ ), wówczas wpuszcza się do szerokiego kolana 5 lepkiemierza  $15-20\text{ cm}^3$  badanego oleju; po 10—15 minutach olej ten przeciąga się do kolana 6, na koniec mierzy się sekundomierzem czas wypływu według dwóch kresek na lepkiemierzu.

Z każdym olejem należy wykonać kilka określeń, dopóki nie otrzyma się dwóch, raz po raz chociaż względnie zgodnych wyników, co nie jest rzeczą łatwą wobec znacznych lepkości olejów, a zatem — znacznego czasu ich wpływu z lepkiemierza; dotyczy to nawet mieszanin, posiadających największy % oleju solarowego, lecz szczególnie trudno o zgodność wyników dla tłuszczów słabo rozcieńczonych, gdyż wtedy czas wypływu wynosi 1500—1800 sekund i więcej. Przy takich liczbach różnice, dochodzące nawet do 10 sekund między dwoma kolejnymi określeniami, będą stosunkowo niezna czne, bo stanowią za ledwie 0,5—0,7%. Przeciętne, obserwowane przez nas, różnice wynosiły 1 do 2%.

W załączonych 15-tu tabelach (od I do XV włącznie) znajduje się szereg danych doświadczalnych oraz obliczone: współczynnik załamania i lepkość (w stopniach).

Kolejność tabel jest uzależniona od wysokości liczby jodowej według Hanuś'a (znak  $I_H$ ). Cyfry, znajdujące się w nawiasie obok  $I_H$  (u góry tabel), oznaczają wogóle granice wahania się liczby jodowej danego gatunku ciekłego tłuszczu;  $d_{20}^{20}$  i  $d_{20}^{50}$  są ciężary właściwe czystych olejów tłuszczowych w temp.  $20$  i  $50^{\circ}C$  względem wody w  $20^{\circ}$ .

W kolumnie 6.  $V^{50}$  oznacza średni w sekundach czas wypływu badanej cieczy z lepkiemierza w temp.  $50^{\circ}C$ , a właściwie w temp. kolumny 5.

„ „ 7.  $V_{20}$  jest czas wypływu wody z lepkiemierza w temp.  $20^{\circ}C$ .

„ „ 8.  $L^{\circ} = \frac{V^{50}}{V_{20}}$  — lepkość (w stopniach) mieszaniny w  $50^{\circ}C$  względem wody w  $20^{\circ}C$ .

Inne kolumny nie wymagają objaśnień. Dla krótkości będzie się odtąd nazywał współczynnik załamania wprost załamaniem, a lepkość (w stopniach) lepkością.

TABELA I.

1. Olej lniany rosyjski.  $I_H = 192,5$   
(176,3—197,4)

$d_{20}^{20} = 0,93535$ ;  $d_{20}^{20} = 0,91990$

TABELA II.

2. Olej lniany zagraniczny.  $I_H = 163,4$   
(177,8—201,0)<sup>1)</sup>

$d_{20}^{20} = 0,93585$ ;  $d_{20}^{20} = 0,92195$

TABELA III.

3. Olej makowy.  $I_H = 134,2$   
(131,0—157,5)

$d_{20}^{20} = 0,92825$ ;  $d_{20}^{20} = 0,91255$

Skład mieszan.		$i_D$	$n_D$	Sredn. temp.	$V_{20}^{20}$	$L$	Skład mieszan.		$i_D$	$n_D$	Sredn. temp.	$V_{20}^{20}$	$L$	Skład mieszan.		$i_D$	$n_D$	Sredn. temp.	$V_{20}^{20}$	$L$			
olej solarw. %	olej lniancz. %						olej solarw. %	olej lniancz. %						olej solarw. %	olej lniancz. %								
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
100	0	44°38'	1,45830	50,00	334,62	78	4,3	100	0	44°38'	1,45830	50,00	334,62	78	4,3	100	0	44°38'	1,45830	50,00	334,62	78	4,3
90	10	44°17'	1,46045	49,96	370,7	78	4,7	90	10	44°17'	1,46045	50,25	380,0	78	4,9	90	10	44°21'	1,46005	50,13	387,1	78	4,9
80	20	43°54'	1,46274	49,94	441,5	78	5,7	80	20	43°55'	1,46265	50,03	474,8	78	6,1	80	20	44°05'	1,46165	50,13	481,5	78	6,2
70	30	43°30'	1,46512	49,98	523,2	78	6,7	70	30	43°30'	1,46512	50,03	590,4	78	7,6	70	30	43°48'	1,46334	50,03	603,5	78	7,7
60	40	43°08'	1,46731	49,98	627,6	78	8,05	60	40	43°10'	1,46711	50,16	715,7	78	9,2	60	40	43°30'	1,46512	50,12	762,17	78	9,8
50	50	42°41'	1,46967	50,13	692,3	78	8,9	50	50	42°46'	1,46948	50,12	879,8	78	11,3	50	50	43°12'	1,46691	50,02	939,6	78	12,0
40	60	42°22'	1,47185	50,04	857,2	78	10,9	40	60	42°24'	1,47164	49,96	1100,4	78	14,1	40	60	42°56'	1,46849	49,95	1164,4	78	14,9
30	70	41°56'	1,47439	50,12	1007,9	78	12,9	30	70	42°05'	1,47351	49,97	1322,2	78	16,9	30	70	42°38'	1,47027	50,05	1441,7	78	18,4
20	80	41°33'	1,47665	50,17	1184,7	78	15,2	20	80	41°39'	1,47605	50,07	1600,4	78	20,5	20	80	42°19'	1,47214	50,01	1749,45	78	22,4
10	90	41°11'	1,47879	50,29	1383,6	78	18,1	10	90	41°13'	1,47860	50,13	1995,8	78	25,6	10	90	42°02'	1,47380	50,05	2188,25	78	28,1
0	100	40°39'	1,48121	50,13	1648,1	78	21,1	0	100	40°47'	1,48065	50,095	2473,8	78	31,7	0	100	41°44'	1,47556	50,10	2732,9	78	35,0

<sup>1)</sup> zwykłe granice.



TABELA IV.

4. Olej słonecznikowy.  $I_H = 129,6$   
(119,7—135,0)

$$d_{20}^{20} = 0,92095; d_{20}^{50} = 0,90095$$

TABELA V.

6. Olej bawelniany.  $I_H = 109,8$   
(101,4—110,8)<sup>1)</sup>

$$d_{20}^{20} = 0,92698; d_{20}^{50} = 0,89691$$

TABELA VI.

7. Olej krotonowy.  $I_H = 108,8$   
(91,2—109,0)<sup>1)</sup>

$$d_{20}^{20} = 0,93108; d_{20}^{50} = 0,91044$$

Skład mieszan.		$i_D$	$n_D$	Średn. temp.	$V_{50}$	$V_{20}$	$L$	Skład mieszan.		$i_D$	$n_D$	Średn. temp.	$V_{50}$	$V_{20}$	$L$	Średn. temp.	$V_{50}$	$V_{20}$	$L$
oleju słonecznik.	oleju bawelnian.							1.	2.										
100	0	44°38'	1,45830	50,00	334,62	78	4,3	100	0	45°20'	1,45417	50,00	268,2	78	3,4	50,00	268,2	78	3,4
90	10	44°21'	1,46005	50,16	365,2	78	4,7	90	10	45°02'	1,45597	50,00	333,35	78	4,3	50,10	333,3	78	4,3
80	20	44°09'	1,46125	49,95	452,3	78	5,8	80	20	44°44'	1,45776	49,80	408,95	78	5,2	50,10	411,8	78	5,4
70	30	43°55'	1,46265	50,02	538,5	78	6,9	70	30	44°27'	1,45946	50,10	496,10	78	6,4	50,00	532,6	78	6,8
60	40	43°38'	1,46433	50,01	639,4	78	8,2	60	40	44°10'	1,46115	50,00	611,9	78	7,8	50,00	675,4	78	8,7
50	50	43°27'	1,46542	50,05	773,4	78	9,9	50	50	43°46'	1,46354	50,00	814,25	78	10,4	50,00	861,4	78	11,0
40	60	43°07'	1,46740	50,02	928,0	78	11,9	40	60	43°35'	1,46462	50,15	923,8	78	11,8	50,00	1106,9	78	14,2
30	70	42°55'	1,46859	50,11	1082,3	78	13,9	30	70	43°26'	1,46552	50,10	1189,8	78	15,2	50,20	1409,5	78	18,1
20	80	42°38'	1,47027	50,01	1310,25	78	16,9	20	80	43°1'	1,46794	50,10	1403,25	78	17,9	50,20	1767,9	78	22,7
10	90	42°23'	1,47175	50,13	1554,5	78	19,9	10	90	42°44'	1,46967	50,00	1716,5	78	22,0	50,20	2270,85	78	29,1
0	100	42°08'	1,47322	50,00	1804,5	78	23,1	0	100	42°24'	1,47164	50,00	2071,3	78	26,5	50,00	2967,6	78	38,0

<sup>1)</sup> Wyjątkowo 120.

<sup>1)</sup> Wyjątkowo 122,3.



TABELA VII.

8. Olej sezamowy.  $I_H = 105,0$   
(103,0—116,5) $d_{2,0}^{2,0} = 0,91730$ ;  $d_{2,0}^{0,0} = 0,89759$ 

Skład mieszan.		$i_D$	$n_D$	Sredn. temp.	$V_{2,0}$	$L$	Skład mieszan.		$i_D$	$n_D$	Sredn. temp.	$V_{2,0}$	$L$	Skład mieszan.		$i_D$	$n_D$	Sredn. temp.	$V_{2,0}$	$L$			
olej sialow.	olej liscz.						olej sialow.	olej liscz.						olej sialow.	olej liscz.						olej sialow.	olej liscz.	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
100	0	45°20'	1,45417	50,00	268,2	78	3,4	100	0	45°20'	1,45417	50,00	268,2	78	3,4	100	0	45°18'	1,45417	50,08	484,6	136,1	3,6
90	10	44°59'	1,45627	49,90	329,5	78	4,2	90	10	45°01'	1,45607	50,00	333,5	78	4,3	90	10	44°54'	1,45686	50,05	571,2	136,1	4,2
80	20	44°51'	1,45706	49,95	471,1	78	6,0	80	20	44°43'	1,45786	49,90	420,5	78	5,4	80	20	44°33'	1,45866	50,00	693,2	136,1	5,1
70	30	44°25'	1,45965	49,90	504,6	78	6,5	70	30	44°26'	1,45956	49,90	526,2	78	6,7	70	30	44°15'	1,46045	50,00	842,8	136,1	6,2
60	40	44°12'	1,46095	49,90	598,2	78	7,7	60	40	44°13'	1,46085	50,00	666,8	78	8,5	60	40	43°54'	1,46254	50,03	1033,6	136,1	7,6
50	50	43°53'	1,46270	50,00	723,1	78	9,3	50	50	43°51'	1,46304	49,90	808,4	78	10,4	50	50	43°34'	1,46452	50,02	1267,8	136,1	9,3
40	60	43°39'	1,46423	50,00	916,0	78	11,7	40	60	43°36'	1,46453	50,00	1020,8	78	13,1	40	60	43°14'	1,46651	49,91	1567,1	136,1	11,5
30	70	43°22'	1,46592	50,00	1119,9	78	14,4	30	70	43°19'	1,46622	49,90	1269,9	78	16,3	30	70	42°55'	1,46855	50,02	2086,6	136,1	15,3
20	80	43°05'	1,46760	50,00	1370,8	78	17,6	20	80	43°02'	1,46789	50,00	1557,6	78	19,9	20	80	42°30'	1,47085	50,01	2584,0	136,1	18,9
10	90	42°48'	1,46928	49,90	1650,0	78	21,1	10	90	42°45'	1,46957	50,00	1936,1	78	24,8	10	90	42°10'	1,47282	50,01	2846,3	136,1	20,9
0	100	42°30'	1,47105	50,00	2004,1	78	25,7	0	100	42°27'	1,47136	50,02	2355,6	78	30,2	0	100	41°48'	1,47497	50,03	3426,0	136,1	25,2

) Dla zagranicznych olejów winogrodowych.

TABELA X.

11. Olej migdałowy.  $I_H = 103,3$   
(93,0—105,8)

$d_{20}^{20} = 0,91279$ ;  $d_{20}^{50} = 0,89396$

TABELA XI.

12. Olej cedrowy,  $I_H = 93,4$ )<sup>1)</sup>

$d_{20}^{20} = 0,99905$ ;  $d_{20}^{50} = 0,97927$

TABELA XII.

13. Oliwa prowancka.  $I_H = 89,8$   
(80,0—88,0)

$d_{20}^{20} = 0,92191$ ;  $d_{20}^{50} = 0,90067$

Skład mieszan.		$i_D$	$n_D$	Sredn. temp. termost.	$V_{20}^{60}$	$V_{20}^{20}$	$L$	Skład mieszan.		$i_D$	$n_D$	Sredn. temp. termost.	$V_{20}^{60}$	$V_{20}^{20}$	$L$	$V_{20}^{60}$	$V_{20}^{20}$	$L$					
% olej solorow.	% olej tłuszcz.							1.	2.										1.	2.			
100	0	45°20'	1,45417	50,00	268,2	78	3,4	100	0	45°20'	1,45417	50,00	268,2	78	3,4	100	0	45°20'	1,45417	50,00	268,2	78	3,4
90	10	45°02'	1,45597	49,90	329,3	78	4,2	90	10	45°02'	1,45597	50,15	382,2	94,9	4,0	90	10	45°02'	1,45597	50,15	382,2	94,9	4,0
80	20	44°49'	1,45726	49,90	405,5	78	5,8	80	20	44°50'	1,45716	49,99	505,6	94,9	5,3	80	20	44°50'	1,45716	49,99	505,6	94,9	5,3
70	30	44°33'	1,45886	49,90	501,9	78	6,4	70	30	44°37'	1,45846	50,00	637,4	94,9	6,7	70	30	44°37'	1,45846	50,00	637,4	94,9	6,7
60	40	44°15'	1,46065	49,90	627,4	78	8,0	60	40	44°22'	1,45995	50,20	773,9	94,9	8,1	60	40	44°22'	1,45995	50,20	773,9	94,9	8,1
50	50	44°02'	1,46195	49,90	774,9	78	9,9	50	50	44°07'	1,46145	50,20	1023,5	94,9	10,8	50	50	44°07'	1,46145	50,20	1023,5	94,9	10,8
40	60	43°46'	1,46354	49,90	950,25	78	12,2	40	60	43°56'	1,46255	50,00	1285,7	94,9	13,5	40	60	43°56'	1,46255	50,00	1285,7	94,9	13,5
30	70	43°31'	1,46502	50,00	1183,35	78	15,2	30	70	43°42'	1,46393	50,00	1663,2	94,9	17,5	30	70	43°42'	1,46393	50,00	1663,2	94,9	17,5
20	80	43°15'	1,46661	50,15	1446,05	78	18,5	20	80	43°27'	1,46542	50,00	2069,9	94,9	21,8	20	80	43°27'	1,46542	50,00	2069,9	94,9	21,8
10	90	42°59'	1,46819	50,00	1761,6	78	22,6	10	90	43°13'	1,46681	50,10	2606,1	94,9	27,5	10	90	43°13'	1,46681	50,10	2606,1	94,9	27,5
0	100	42°45'	1,46957	50,20	2135,05	78	27,4	0	100	42°59'	1,46819	50,02	2743,7	78	35,2	0	100	42°59'	1,46819	50,02	2743,7	78	35,2

) W literaturze są dane, dotyczące liczby iodowej tylko wolnych kwasów, liczba ta wynosi 159,2—184,0.

) W mieszaninie powstają mety.



TABELA XIII.

15. Olej pistacjowy (gaolanowy).  
 $I_H = 85,5$  (85,0—105,0)

$d_{20}^{20} = 0,90453$ ;  $d_{20}^{50} = 0,89346$

TABELA XIV.

16. Olej kostny.  $I_H = 86,1$   
 (73,7—90,3)

$d_{20}^{20} = 0,91397$ ;  $d_{20}^{50} = 0,89556$

TABELA XV.

17. Tran rybi.  $I_H = 33,2^1)$   
 (100—150)

$d_{20}^{20} = 0,90203$ ;  $d_{20}^{50} = 0,88343$

Skład mieszan.		$i_D$	$n_D$	Sredn. temp.	$V_{50}$	$V_{20}$	Skład mieszan.		$i_D$	$n_D$	Sredn. temp.	$V_{50}$	$V_{20}$	Skład mieszan.		$i_D$	$n_D$	Sredn. temp.	$V_{50}$	$V_{20}$	$L$		
olej solanw.	olej tłuszcz.						olej solanw.	olej tłuszcz.						olej solanw.	olej tłuszcz.							olej solanw.	olej tłuszcz.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
100	0	45°20'	1,45417	50,00	268,2	78	3,4	100	0	45°18'	1,45437	50,08	484,6	136,1	3,6	100	0	45°18'	1,45437	50,08	484,6	136,1	3,6
90	10	45°05'	1,45567	50,00	322,4	80,4	4,0	90	10	45°04'	1,45577	49,99	650,7	136,1	4,8	90	10	44°37'	1,45846	50,00	521,4	136,1	3,8
80	20	44°49'	1,45726	50,00	382,2	80,4	4,7	80	20	44°52'	1,45696	49,97	703,1	136,1	5,2	80	20	43°57'	1,46244	50,02	656,2	136,1	4,8
70	30	44°38'	1,45836	50,10	520,8	78	6,7	70	30	44°41'	1,45806	50,01	865,4	136,1	6,4	70	30	43°20'	1,46612	50,00	687,4	136,1	5,0
60	40	44°25'	1,45965	50,00	647,1	78	8,3	60	40	44°31'	1,45906	50,00	1092,6	136,1	8,0	60	40	42°40'	1,47007	49,95	782,9	136,1	5,7
50	50	44°08'	1,46135	49,90	799,6	78	10,2	50	50	44°20'	1,46015	49,99	1342,6	136,1	9,9	50	50	42°04'	1,47036	50,02	935,0	136,1	6,9
40	60	43°53'	1,46284	49,90	959,2	80,4	11,9	40	60	44°08'	1,46135	50,03	1646,8	136,1	12,1	40	60	41°24'	1,47752	50,00	1135,8	136,1	8,3
30	70	43°40'	1,46413	50,00	1225,7	78	15,7	30	70	43°55'	1,46264	50,00	2119,5	136,1	15,6	30	70	40°45'	1,48132	50,00	1260,2	136,1	9,3
20	80	43°31'	1,46502	49,95	1667,3	78	21,4	20	80	43°43'	1,46383	49,99	2767,6	136,1	20,3	20	80	40°06'	1,48509	50,02	1510,2	136,1	11,1
10	90	43°13'	1,46681	50,10	1877,6	78	24,1	10	90	43°35'	1,46462	50,00	3176,1	136,1	23,3	10	90	39°29'	1,48866	49,99	1818,0	136,1	13,4
0	100	42°56'	1,46849	50,20	2319,0	78	29,7	0	100	43°22'	1,46592	50,00	4751,9	136,1	34,9	0	100	38°46'	1,49277	49,99	2322,7	136,1	17,1

<sup>1)</sup> Niezwykle niska liczba jodowa.

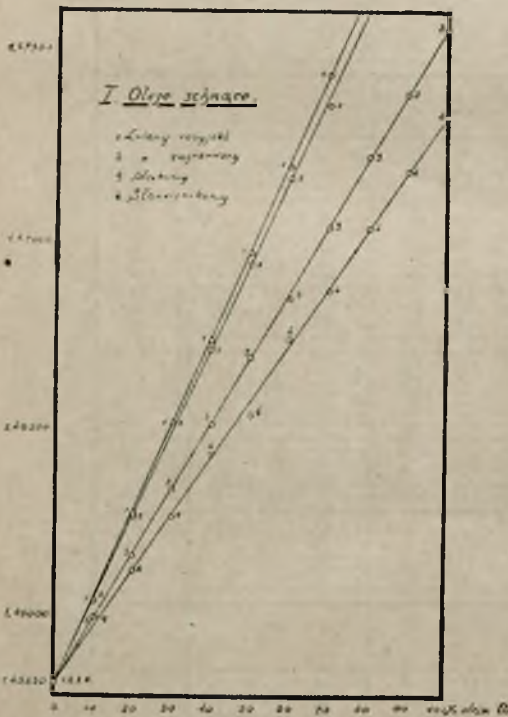
## III.

Rozpatrując rubryki 4 i 8 powyższych piętnastu tabel, widzimy, że załamania i lepkość zwiększa się w miarę wzrostu stężenia oleju tłuszczowego w solarowym. Zależność tę przedstawimy wykreślnie, najprzód dla załamania, odkładając na osi odciętych  $x$  procentowy skład badanej mieszaniny, a na osi rzędnych  $y$  odpowiednie  $n_D$ ; w rezultacie otrzymamy krzywe załamania.

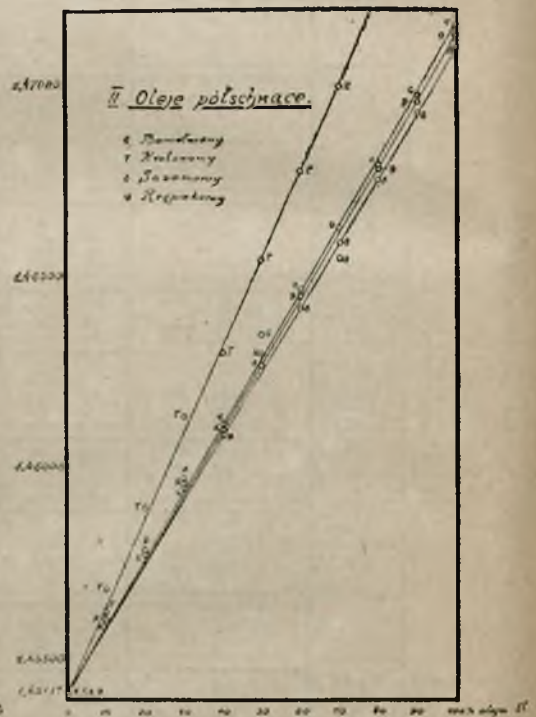
Na naszych wykresach początek krzywych załamania znajduje się w punktach:

$$\begin{aligned} x_1 &= 0 \\ y_1 &= (n_D)_1, \end{aligned}$$

odpowiadających załamaniu oleju solarowego.



Wykres I.



Wykres II.

Stosownie do czterech kategorii olejów wzorcowych (trzy — roślinne, jedna — zwierzęce) mamy tyleż wykresów, na każdym po snopie krzywych, a mianowicie:

Wykres I — krzywe (4) załamania schnących olejów roślinnych,

Wykres II — „ (4) „ „ półsuchnych „ „ „



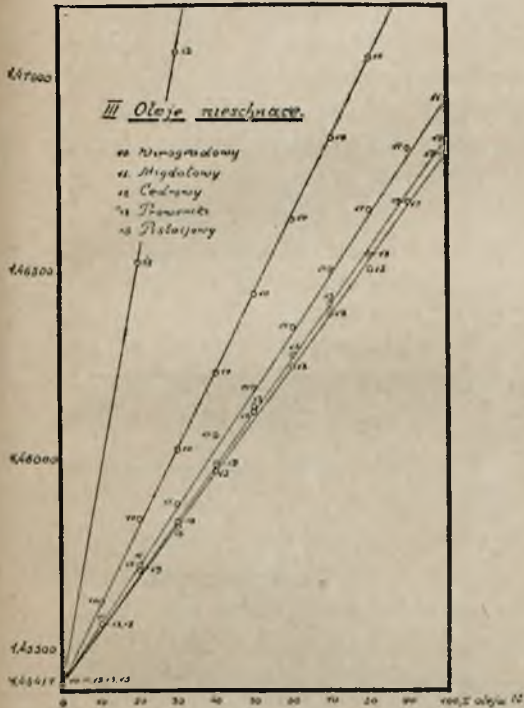
Wykres III — krzywe (5) załamania nieschnących olejów roślinnych,  
Wykres IV — „ (2) „ „ olejów zwierzęcych.

Skala wykresów jest następująca:

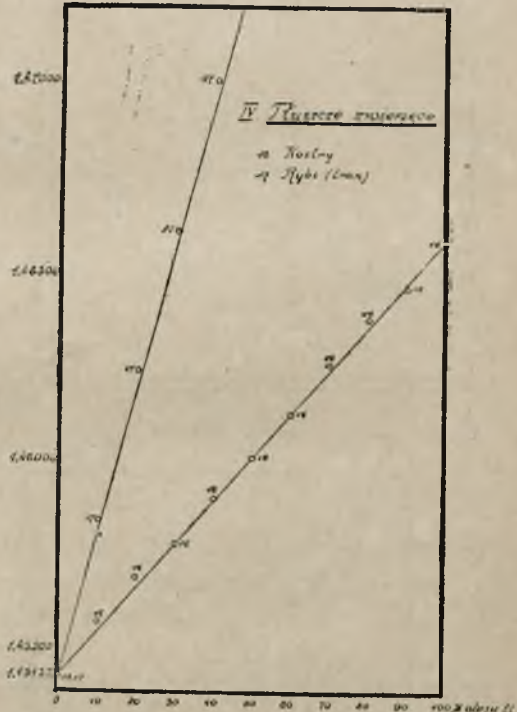
1% oleju (solarowego lub tłuszczowego) odpowiada 0,5 mm na osi  $x$ ,  
0,0001  $n_D$  „ „ 0,5 mm „ „  $y$ .

Stosunek  $y : x = 10000 : 1$  wynika z budowy refraktometru Pulfricha;  
przyrząd ten jest dokładny do piątego dziesiętnego znaku włącznie.

Wszystkie krzywe załamania są pochylone do osi  $x$ .



Wykres III.



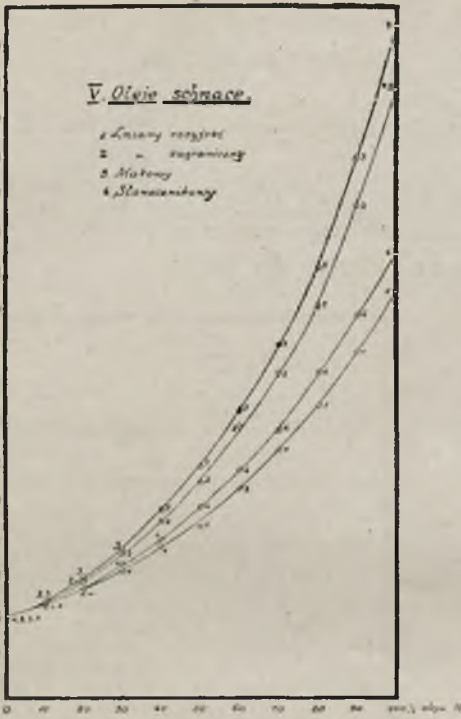
Wykres IV.

Przechodzimy obecnie do wykreślenia krzywych lepkości. Postępując, jak przy załamaniu, odkładamy na osi  $x$  procentowy skład badanej mieszaniny, na osi  $y$  lepkość. Snopy krzywych lepkości mają znowu wspólny punkt wyjściowy (jak przy załamaniu):

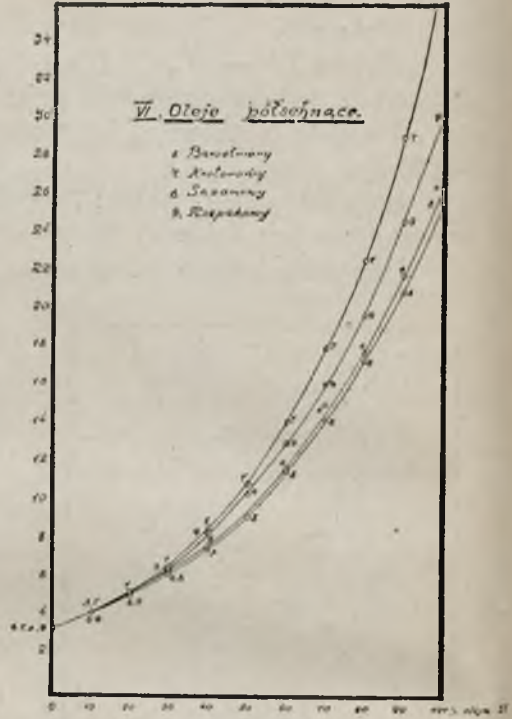
$$\begin{aligned} x_1 &= 0 \\ y_1 &= L_1^0, \end{aligned}$$

odpowiadający lepkości oleju solarowego.

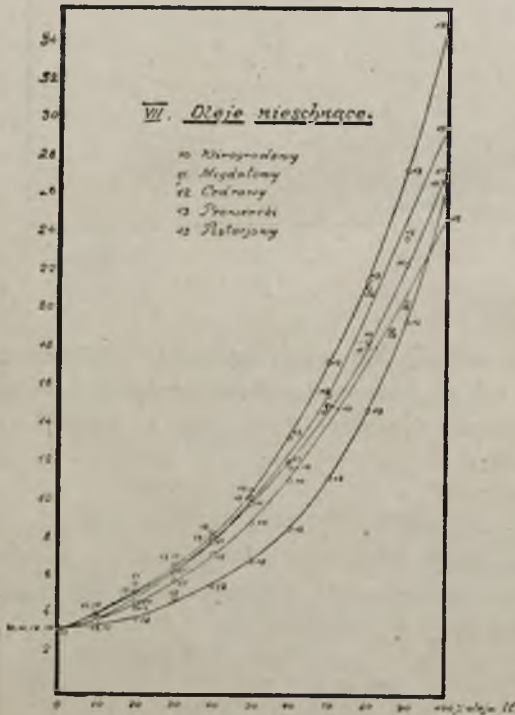
Wykresów lepkości jest zatem też cztery (V, VI, VII, VIII), rozmieszczonych zupełnie tak samo, jak załamanie.



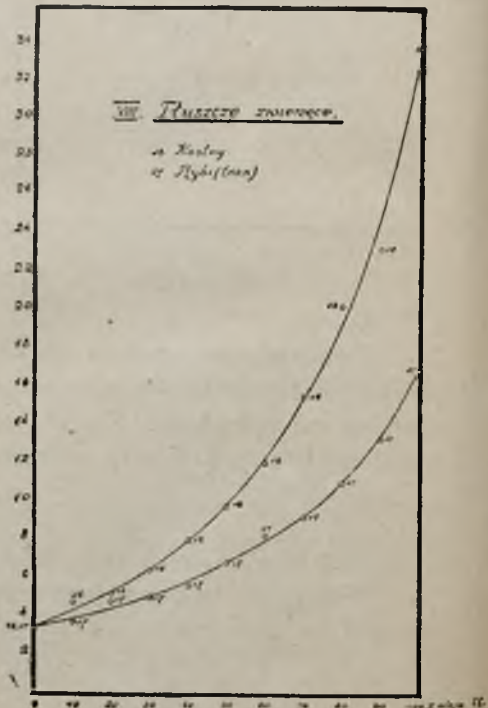
Wykres V.



Wykres VI.



Wykres VII.



Wykres VIII.



Skala wykresów:

1% oleju (solarowego lub tłuszczowego) odpowiada 0,5 mm na osi  $x$ ,  
 $1^{\circ}$  lepkości odpowiada 0,5 mm na osi  $y$ ,  
 czyli stosunek  $y : x = 1 : 1$ .

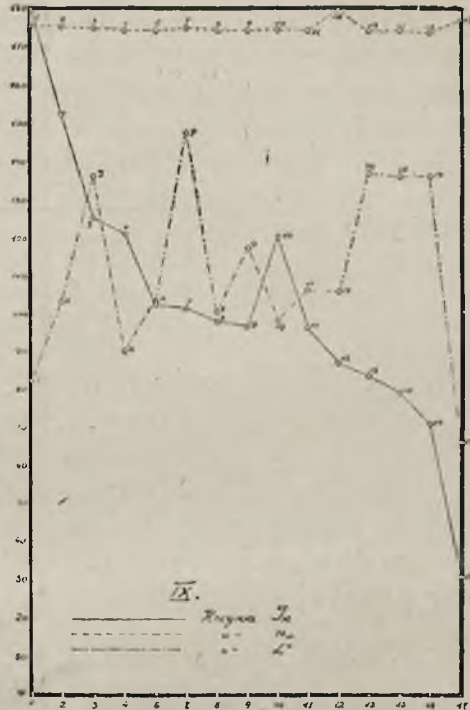
Nakoniec wykres IX przedstawia zależność między liczbą jodową  $I_H$ , załamaniem  $n_D$  i lepkością  $L^0$  czystych olejów wzorcowych.

Budowa wykresu jest następująca: na osi  $x$  są odłożone czyste tłuszcze w dotychczasowej kolejności, na osi  $y$  — w tym samym porządku liczby jodowe, załamania oraz lepkości <sup>1)</sup>.

Skala wykresów:

1 tłuszcz odpowiada 4 mm na osi  $x$ ,  
 1  $I_H$  „ 0,4675 mm „ „  $y$ ,  
 1  $n_D$  „ 59,3 mm „ „  $y$ ,  
 1  $L^0$  „ 1,95 mm „ „  $y$ ,

Linja ciągła oznacza krzywą  $I_H$ ,  
 punktowana —  $n_D$ , mieszana —  $L$ .



Wykres IX.

#### IV.

Przechodzimy obecnie do uogólnień, które powinny zawierać odpowiedzi na następujące pytania:

1. jaki kształt mają otrzymane krzywe załamania i lepkości,
2. jaka jest dokładność tych określeń,
3. jaka istnieje zależność między krzywami załamania i lepkości, a innymi charakterystykami tłuszczów, względnie czy zależność taka jest możliwa,
4. jakie są granice stosowania proponowanej metody,
5. wnioski.

1. Ze wszystkich 15-tu tabel widać, że załamanie naszych mieszanin wzorcowych zmienia się według prostej, gdyż dla rzędnych zachowuje się stały stosunek:

$$y_{k+1} = \frac{y_k + y_{k+2}}{2}, \quad k=1 \rightarrow 9,$$

a różnice między  $y_{k+1}$  wyliczonymi i zaobserwowanymi są, jak zobaczymy w tabeli błędów, bardzo nikłe; tylko dla tłuszczu 17 (tran wielorybi) błąd maximum jest większy.

<sup>1)</sup> Wielkości:  $I_H$ ,  $n_D$ ,  $L^0$  odkłada się zawsze od osi  $x$  jako początku.

Prostą załamania dla każdego tłuszczu otrzymamy przy pomocy rachunku wyrównawczego z równań:

$$\sum_{i=1}^{i=11} (y_i) = na + b \sum_{i=1}^{i=11} (x_i) \dots \dots \dots (1)$$

$$\sum_{i=1}^{i=11} (y_i x_i) = a \sum_{i=1}^{i=11} (x_i) + b \sum_{i=1}^{i=11} (x_i^2) \dots \dots \dots (2), ^1)$$

w których:

$$\begin{aligned} i &= 1, 2 \dots \dots \dots, 11 \\ y_i &= y_1, y_2 \dots \dots \dots, y_{11} = (n_D)_i \\ \Sigma(y_i) &= y_1 + y_2 + \dots + y_{11} \\ n &= 11 \\ x_i &= 0, 10, 20 \dots \dots \dots, 100 \\ \Sigma(x_i) &= x_1 + x_2 + \dots + x_{11} \\ \Sigma(y_i x_i) &= y_1 x_1 + y_2 x_2 + \dots + y_{11} x_{11} \\ \Sigma(x_i^2) &= x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_{11}^2 \end{aligned}$$

$a$  i  $b$  są wielkości stałe dla każdego tłuszczu.

Po rozwiązaniu równań (1) i (2) względem  $a$  i  $b$  otrzymujemy ogólny wzór prostej załamania:

$$y = a + bx \dots \dots \dots (3).$$

Podobnie wyznaczmy krzywe lepkości z układu trzech równań:

$$\Sigma(y) = na + b \Sigma(x) + c \Sigma(x^2) \dots \dots \dots (4)$$

$$\Sigma(y \cdot x) = a \Sigma(x) + b \Sigma(x^2) + c \Sigma(x^3) \dots \dots \dots (5)$$

$$\Sigma(y \cdot x^2) = a \Sigma(x^2) + b \Sigma(x^3) + c \Sigma(x^4) \dots \dots \dots (6),$$

w których poszczególne wyrazy powstają analogicznie do otrzymanych przy wyznaczaniu prostej.

Określając z równań (4), (5) i (6) stałe  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , dostajemy ogólny wzór krzywej lepkości:

$$y_i = a + b x_i + c x_i^2 \dots \dots \dots (7). ^2)$$

Z kształtu swojego krzywa (7) jest parabolą. Istotnie, przenosząc początek współrzędnych w nowy punkt  $(x, y)$  i zakładając:

$$x_i = m + x$$

$$y_i = n + y,$$

otrzymujemy równanie:

$$y = (a + bm + cm^2 - n) + (b + 2cm)x + cx^2 \dots \dots \dots (8),$$

w którym przy jednoczesnym:

$$a + bm + cm^2 - n = 0$$

$$b + 2cm = 0,$$

$$\underline{\hspace{10em}}$$

$$m = -\frac{b}{2c} \qquad n = a - \frac{b^2}{4c},$$

<sup>1)</sup> W następnych wzorach opuszczamy stałe znak  $i=1$  oraz  $i=11$  przy  $\Sigma$ ; również, gdzie można, opuszczamy znak  $i$ , umieszczony z prawej strony u dołu  $x, y$ .

<sup>2)</sup> Stałe  $b$  mogą być dodatnie lub ujemne; w niniejszym badaniu  $b$  jest ujemne dla tłuszczów wzorcowych: 2, 3, 7, 12, 13, 16, 17.



a krzywa (8) przekształca się w parabolę o wzorze:

$$y = cx^2 \dots \dots \dots (9).$$

2. Dokładność określeń załamania i lepkości obliczamy metodą najmniejszych kwadratów. Podstawiając w równanie (3) oraz (7) zamiast  $x$  kolejno wszystkie jego wartości, odnajdujemy stosowne  $y^1$ ;

oznaczając:

$$\begin{aligned} y_1^1 - y_1 &= \delta_1, y_2^1 - y_2 = \delta_2 \dots \dots y_{11}^1 - y_{11} = \delta_{11} \dots \dots (10) \\ \delta_1 + \delta_2 + \dots \dots + \delta_{11} &= \Sigma(\delta) \\ \delta_1^2 + \delta_2^2 + \dots \dots + \delta_{11}^2 &= \Sigma(\delta^2), \end{aligned}$$

wyliczamy średni błąd pomiarów  $m$  z wzoru:

$$m = \pm \sqrt{\frac{\Sigma(\delta^2)}{n-k}} \dots \dots \dots (11),$$

przy  $n = 11, k = 2$  dla załamania

i  $n = 11, k = 3$  dla lepkości.

W załączonej tabeli błędów są zestawione dla wszystkich olejów wzorcowych najmniejsze i największe błędy  $\delta$  poszczególnych pomiarów, jak również średnie błędy  $m$ .

Błędy  $\delta$  podano w odsetkach<sup>1)</sup>, co ułatwia orientację; cyfra przy  $\delta$  wskazuje mieszaninę, dającą błąd minimum względnie maximum; prawidłowość numeracji  $\delta$  jest następująca:

$\delta_3$  odnosi się do mieszaniny z 20% ol. tłuszcz. i 80% ol. solar.,

$\delta_7$  „ „ „ „ z 60% „ „ i 40% „ „ i t. d.

Przy  $y^1 > y$  ma  $\delta$  znak więcej i odwrotnie.

Średnie błędy  $m$  są wyrażone w wielkościach absolutnych.

TABELA BŁĘDÓW.

Nazwa oleju tłuszczowego	Z a ł a m a n i e			L e p k o ś ć		
	$\delta$ w %		$m$ abs.	$\delta$ w %		$m$ abs.
	min	max		min	max	
1. lniany rosyjski	$\delta_6 + 0,001$	$\delta_7 + 0,008$	0,00008	$\delta_{10} - 0,6$	$\delta_5 - 4,9$	0,245
2. lniany zagraniczny	$\delta_7 + 0,001$	$\delta_8 + 0,03$	0,00017	$\delta_7 \pm 0,0$	$\delta_4 - 7,9$	0,580
3. makowy	$\delta_{10} - 0,002$	$\delta_7 + 0,008$	0,00007	$\delta_{10} + 1,1$	$\delta_8 - 6,5$	0,630
4. słonecznikowy	$\delta_1 + 0,002$	$\delta_8 + 0,03$	0,00017	$\delta_6 \pm 0,0$	$\delta_3 - 3,5$	0,160
6. bawelniany	$\delta_1 + 0,008$	$\delta_6 - 0,06$	0,00035	$\delta_5 + 0,0$	$\delta_7 + 4,2$	0,370
7. krotonowy	$\delta_7 + 0,002$	$\delta_5 + 0,03$	0,00020	$\delta_6 - 0,9$	$\delta_4 - 13,0$	0,960
8. sezamowy	$\delta_5 + 0,000$	$\delta_3 + 0,05$	0,00025	$\delta_5 \pm 0,0$	$\delta_4 - 4,6$	0,508
9. rzepakowy	$\delta_7 + 0,000$	$\delta_5 + 0,03$	0,00014	$\delta_{10} \pm 0,0$	$\delta_3 - 7,4$	0,410
10. winogradowy ros.	$\delta_{10} - 0,003$	$\delta_3 - 0,03$	0,00019	$\delta_{11} + 0,4$	$\delta_6 - 5,3$	0,500
11. migdałowy	$\delta_9 - 0,002$	$\delta_5 - 0,03$	0,00011	$\delta_2 + 0,0$	$\delta_3 - 13,8$	0,430
12. cedrowy	$\delta_3 + 0,003$	$\delta_8 + 0,03$	0,00022	$\delta_2 + 0,0$	$\delta_3 - 21,2$	1,120
13. ol. prowiancka	$\delta_{10} - 0,001$	$\delta_2 - 0,03$	0,00013	$\delta_3 + 0,0$	$\delta_4 - 12,0$	0,740
15. pistacjowy	$\delta_4 - 0,003$	$\delta_9 + 0,03$	0,00021	$\delta_2 + 0,0$	$\delta_4 - 10,5$	0,710
16. kostny	$\delta_{11} + 0,002$	$\delta_1 + 0,03$	0,00013	$\delta_9 + 2,9$	$\delta_4 - 14,1$	1,600
17. wielorybi	$\delta_1 - 0,002$	$\delta_6 + 0,25$	0,00107	$\delta_7 - 1,2$	$\delta_3 - 12,5$	0,480

<sup>1)</sup>  $\delta$  w % =  $\frac{y^1}{y} \cdot 100$ .

Błędy załamania, wykazane w tej tabeli, są teoretycznie o wiele mniejsze od błędów takiej np. liczby jodowej, gdyż mamy tu:

$$0,06\% \geq \delta \geq 0,00\%.$$

Przy sprawdzaniu metody załamania można wprost z wykresu oznaczyć z dużą dozą dokładności zawartość oleju solarowego w tłuszczowym.

Inaczej wyglądają błędy lepkości. Biorąc skrajne cyfry z tabeli, otrzymamy tutaj (w przeliczeniu na %):

$$\text{oleje roślinne } 21,2\% \geq \delta \geq 0,0\%$$

$$\text{oleje zwierzęce } 14,1\% \geq \delta \geq 12,5\%.$$

Wprawdzie z całego szeregu prób, dokonanych nad wieloma olejami tłuszczowymi, tak duże odchylenia otrzymano dla odmian wyłącznie wzorcowych (rzecz charakterystyczna!), a omyłki dla niewzorców są we wszystkich wypadkach znacznie mniejsze, jak zobaczymy niżej, lecz dziwny wyjątek z wzorcami wskazuje, że do lepkości należy odnosić się wogóle z rezerwą.

Największe błędy lepkości przypadają na mieszaniny o nieznacznej odsetce tłuszczów ( $\delta_2, \delta_3$ ), później maleją one, spadają często nawet do 0,0%, chociaż spotyka się i wyjątki z tej reguły.

Błędy te można zmniejszyć, wyznaczając  $y^1$  z ogólnego równania czterywyrazowego:

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3.$$

Stałe równania ( $a, b, c, d$ ) dadzą się wówczas obliczyć z układu czterech równań, zbudowanych analogicznie do trzywyrazowych. Orientacyjne tylko obliczenia, dokonane dla niektórych olejów tłuszczowych, wykazały bezprzedmiotowość szczegółowych, bardzo zresztą żmudnych, obliczeń, ponieważ stała  $d$  ma tak stosunkowo nikłą wartość, że nie może wpłynąć zasadniczo na zmianę wartości  $y^1$  i  $\delta^1$ ).

Trzeba przytem zaznaczyć, że pomiary lepkości ciał koloidalnych<sup>2)</sup> są zawsze niedokładne, a błędy wynoszące 2—4%, należą do zwykłych.

Jeśli dla sprawdzenia metody posługiwać się wykresem lepkości podobnie, jak to jest dopuszczalne przy załamaniu, wówczas można popełnić znaczne błędy, ponieważ paraboliczne krzywe biegną początkowo prawie równoległe do osi  $x$  i dopiero od pewnego punktu wspinają się stromo w górę; to też nawet duże błędy  $\delta$  mogą być prawie nie do uchwycenia na początku.

3. Zagadnienie zależności między załamaniem (względnie lepkością) olejów tłuszczowych a innymi charakterystykami sprowadza się właściwie do wyjaśnienia, jaki zachodzi stosunek przede wszystkim między kątem pochylenia  $\alpha$  prostej załamania względem osi  $x$ , a liczbą jodową  $I_H$ . Otóż nie ma tu żadnego prawidłowego stosunku, jak wskazują wykresy II, III, IV i IX,

<sup>1)</sup> Wartościowe cyfry wyrazu  $d$  zaczynają się dopiero od piątego znaku po przecinku.

<sup>2)</sup> Do takich ciał należą właśnie oleje tłuszczowe.



a prawidłowość, otrzymana na wykresie I (oleje schnące 1—4), jest zupełnie przypadkowa: istotnie nie może być mowy o prawidłowej zależności między  $\alpha$  i  $I_H$  dla mieszaniny tak złożonej, jak olej tłuszczowy, którego skład chemiczny jakościowy i ilościowy nie jest stały.

Roślinny olej tłuszczowy zawiera glicerydy i nietłuszcze; skład glicerydów zależy — w jednym i tym samym oleju — od warunków klimatycznych, stopnia dojrzałości nasion i t. d. (olej lniany z Polski i z Rumunii nie jest identyczny, również nie są identyczne polskie oleje lniane, otrzymane z nasion niejednakowo dojrzałych), a zresztą metody określenia wyższych kwasów tłuszczowych<sup>1)</sup> też nie są ścisłe.

Również zupełnie nieznanym jest wpływ nietłuszczów na załamanie, np.: barwników, smoł, lipidów i t. p.; wprawdzie zawartość tych ciał w olejach tłuszczowych wynosi przeciętnie tylko 0,5—3%, lecz dochodzi w niektórych wypadkach do 10% a nawet do 15%. Słowem załamanie jakiegoś oleju tłuszczowego jest własnością substancji, której skład chemiczny nie jest stały ani jakościowo ani ilościowo; ale ponieważ skład ten nie jest zupełnie dowolny, lecz waha się zawsze w pewnych, dość ściśle określonych ramach, przeto i załamanie tegoż oleju jest zawarte również w odpowiednich granicach; naturalnie to samo dotyczy lepkości. Im mniejsze będą wahania w jakościowym i ilościowym składzie chemicznym jakiegoś oleju tłuszczowego, z tem większą dokładnością załamanie i lepkość pozwolą nam określić jego stopień czystości, czyli stopień zanieczyszczenia olejem solarowym.

4. Przechodzimy nakoniec do wskazówek odnośnie do granic stosowania tej metody w praktyce.

Teoretyczna dokładność załamania, wynosząca setne części procentu i zależna tylko od budowy przyrządu, może być osiągnięta wówczas, gdy ściśle jest znane załamanie czystego oleju tłuszczowego ( $n_D$ )<sub>11</sub> i solarawego ( $n_D$ )<sub>1</sub>. W praktyce taki wypadek nie zdarza się nigdy, natomiast mogą zachodzić następujące trzy:

I. W najlepszym razie ( $n_D$ )<sub>11</sub> i ( $n_D$ )<sub>1</sub> mogą być wiadome w przybliżeniu; ma to mianowicie miejsce wówczas, gdy znany jest gatunek oraz odmiana (pochodzenie) badanego oleju tłuszczowego<sup>2)</sup>. W podobnym wypadku mogą być wiadome prawie dokładnie i własności oleju solarowego<sup>3)</sup>.

Tylko przy dostawach masowych staje się zadość wszystkim tym warunkom: bez nich nie skutecznia się żadnej transakcji („świadczenia po-

<sup>1)</sup> Takimi kwasami są w danym wypadku głównie: kwasy olejowe, linolowe, linolenowe i inne nienasycone, przeważnie ciekłe.

<sup>2)</sup> W takich razach ( $n_D$ )<sub>11</sub> znane jest z dokładnością 0,1—0,3%.

<sup>3)</sup> np. ( $n_D$ )<sub>1</sub> dla kaukaskiego oleju solarowego waha się między 1,45817—1,45830, co wynosi 0,3%.

chodzenia"); to też wówczas metoda załamania powinna znaleźć zastosowanie, zwłaszcza gdy chodzi o szybkie wykonanie znacznej liczby określeń bez nakładu na chemikalia i t. p. koszty.

Nie dokładna, lecz przybliżona znajomość załamania oleju tłuszczowego i solarowego sprawia, że błędy teoretyczne wzrastają, obniżając ścisłość metody i czyniąc ją w końcu tylko równie pewną jak liczba jodowa: błąd faktyczny na zasadzie  $n_D$  waha się między 0,2—0,5%, błąd lepkości wynosi 3% (z zastrzeżeniem). Dokładność ta wystarcza, zwłaszcza że i z liczbą jodową zachodzą nieraz komplikacje wskutek reakcyj podstawiania.

II. Jeśli chodzi o określenia mniej dokładne, a więc mające na celu przedewszystkiem tylko stwierdzenie, czy dany olej tłuszczowy jest wogóle zafałszowany olejem solarowym lub nie, to wystarczy znajomość gatunku badanego obiektu (bez pochodzenia), ponieważ różnice między załamaniem olejów tłuszczowych  $(n_D)_{11}$  i solarowych  $(n_D)_1$  są, przynajmniej dla najważniejszych okazów, tak namacalne, iż niepodobna ich przeoczyć, posiadają bowiem cyfry wartościowe już w drugim dziesiętnym znaku. Różnice te wynoszą przeciętnie:

od 0,01... do 0,02...<sup>1)</sup>

i w wyjątkowych wypadkach (olej cedrowy) dochodzą do 0,05...

Dokładność metody w danym razie jest: dla  $n_D$  od 0,7 do 1,5%; dla  $L^\circ$  od 3 do 5%.

III. Wobec różnic załamania, podanych w II; dalej wobec lepkości tłuszczów ciekłych<sup>2)</sup>, wynoszącej 17° do 25°, a nawet 36° (przy lepkości oleju solarowego 4,5°): powstaje uogólnienie jeszcze szersze, mianowicie że jakościowo można często z całą pewnością stwierdzić obecność oleju solarowego w takim tłuszczowym, którego ani gatunek ani odmiana nie są znane. Dokładność metody następująca: względem  $n_D$  od 3 do 5%, względem  $L^\circ$  od 5 do 7%.

W załączonej tabeli mamy zestawienie dokładności opisanej metody we wszystkich trzech wypadkach.

TABELA DOKŁADNOŚCI OKREŚLEŃ.

Wypadek	Warunek określenia: znajomość		Dokładność określenia	
	$n_D$	$L^\circ$	załamaniem	lepkością
I. (okr. ilość.)	$(n_D)_{11}, (n_D)_1$	$L_{11}^\circ, L_1^\circ$	0,2—0,5	3
II. (okr. jakość.)	$(n_D)_{11}, —$	$L_{11}^\circ, —$	0,7—1,5	3—5
III. (okr. jakość.)	—, —	—, —	3—5	5—7

<sup>1)</sup> Dalsze trzy dziesiętne znaki, jako mniej ważne, są zastąpione punktami.

<sup>2)</sup> W niektórych dziełach, zwłaszcza niemieckich, podawany jest lepkiemierz Engler'a jako przyrząd do określania lepkości olejów tłuszczowych. Jest to zupełnie mylne, zwłaszcza przy badaniach olejów schnących i półschnących, które wskutek stykania się z dużą ilością powietrza, podlegają podczas prób stopniowej polimeryzacji przez utlenienie (wysychają). W podobnych badaniach należy stosować przyrząd tylko na małą ilość płynu.



Metoda załamania i lepkości jest przy zbiorowych określeniach ilościowych lub jakościowych (jak wskazuje tabela) metodą, zasługującą na uwagę, zwłaszcza okazuje pomoc gdy analityk nabierze wprawy, wczuje się w technikę i nauczy operować biegle wykresami; pomoc wykresów jest charakterystyczną cechą tej metody i ułatwia orzecznictwo w znacznym stopniu.

## 5. Wnioski.

### A) Teoretyczne.

a) Załamanie mieszaniny olejów tłuszczowych z solarowym wzrasta proporcjonalnie do stężenia. Zależność wyraża się równaniem prostej  $y = a + bx$ . Prawidłowość ta stosuje się tak do olejów roślinnych, jak tłuszczowych.

b) Lepkość tych samych mieszanin zmienia się według paraboli  $y = a + bx + cx^2$ , względnie  $y = c_1x^2$ . Jest to również cecha ogólna tłuszczów ciekłych.

c) Między gatunkami olejów tłuszczowych, a ich liczbami jodowymi, załamaniem i lepkościami nie ma żadnej prawidłowej zależności.

### B) Praktyczne.

a) Przy znacznej liczbie określeń i konieczności szybkiego ich wykonania można z pożytkiem zastąpić, w pewnych wypadkach, metody chemiczne (liczba jodowa) — określeniami fizycznymi, a mianowicie załamaniem i lepkością; przemawia za tą zamianą: szybkość, taniość i prostota.

b) Pierwszeństwo trzeba oddać załamaniu, jako określeniu ilościowemu dokładniejszemu, prostszemu i prędszemu.

c) Lepkość jest ważną charakterystyką o roli orientacyjnej i pomocniczej.

d) Orientowanie się w tej metodzie ułatwia wprawa oraz wykres, z którego niejednokrotnie można wprost oznaczyć skład badanej mieszaniny.

Praca niniejsza była rozpoczęta jeszcze w 1917 r. w laboratorium technologii związków organicznych politechniki Nowoczerkaskiej nad Donem (Rosja południowa). Z przyczyn od autora niezależnych została ukończona i przygotowana do druku dopiero w ciągu 1924—1925 r. Będzie uzupełniona w następnym artykule badaniami dyspersji, powierzchniowego napięcia i lepkości pod stałym ciśnieniem. Wówczas i dział o praktycznym stosowaniu metody zostanie szerzej uwzględniony.

Obliczenia krzywych załamania i lepkości uskutecznił starszy asystent Zakładu p. Mgr. Bronisław Rzczkowski, któremu za tę bardzo żmudną i kłopotliwą pracę należą się w tem miejscu słowa szczerego podziękowania.

Warszawa, w grudniu 1925 r.

## RÉSUMÉ.

*Par Prof. Ing. Adam Stanislas Koss. Les nouvelles méthodes des recherches sur les corps gras.*

L'article est partagé en quatre parties et a pour but de faciliter les méthodes des recherches sur les corps gras liquides.

Dans la première partie l'auteur soumet à la critique la valeur de l'indice d'iode, comme méthode permettant de discerner toutes les trois catégories des huiles grasses végétales: siccatives, demi-siccatives et non-siccatives.

L'auteur cite dans la suite toute une liste d'épreuves qualitatives des corps gras, mentionnant que leur plus grande partie, en les élaborant scrupuleusement, pourrait être adaptée aux mesures quantitatives. Ces épreuves sont partagées en trois groupes:

- A) épreuves basées sur la formation des produits solides,
- B) épreuves thermales,
- C) épreuves colorées.

Toutes ces épreuves ont surtout pour but le degré de pureté des huiles grasses, c'est-à-dire la découverte de falsification. Comme définitions qualitatives ces épreuves ne peuvent rivaliser avec l'unique définition quantitative, c'est-à-dire l'indice d'iode. Mais l'indice d'iode a perdu jusqu'à un certain point sa valeur dès qu'a paru sur le marché l'huile solaire (distillat du pétrole brut, nommé aussi huile paraffine, huile à parfum etc.), comme succédané d'huiles grasses; ce succédané, ajouté à l'huile grasse, change en principe sa valeur, laissant inaltérables les signes distinctifs extérieurs. Il s'agit donc d'une prompte exécution, par exemple de plusieurs dizaines, ou même davantage, de définitions en quelques heures; alors l'indice d'iode présente de grandes difficultés à cause de sa cherté et la proximité de son exécution; ces difficultés peuvent être aplanies au moyen d'une méthode physique qui possède exclusivement ces signes distinctifs.

Dans la II<sup>e</sup> partie l'auteur mentionne qu'il a employé comme base de ses recherches deux indices distinctifs physiques d'huiles grasses: celui de la réfraction et de la viscosité. Pour les premières recherches il employa 15 huiles d'une pureté garantie, puis il leur fit subir bien des modifications dans les mêmes espèces. Entre autres huiles garanties il y en avait 13 végétales et 2 animales. D'entre les huiles végétales, surtout pendant les premières analyses, on étudia à fond les huiles de lin, d'oeillette, de soleil, de coton, de colza, d'amande et d'huile de Provence; pour les huiles animales — celle de baleine; ce sont, comme on le sait, les principales huiles grasses mangeables et techniques.

L'ordre des recherches fut le suivant: On définit l'angle de réfraction (dans la température de 20° C) et la viscosité (dans celle de 50° C, comparativement à l'eau de 20° C) de l'huile pure solaire; puis on ajouta progressivement 10, 20, 30...90% d'huile analysée effectuant à chaque mélange ces deux mensurations.

On définit l'angle de réfraction  $i$  pour la lumière de la raie  $D$  au moyen du réfractomètre Poulfrich; selon l'angle on trouva l'indice de réfraction dans les tables.

La viscosité fut déterminée dans le thermostat (construit à propos par l'auteur) à l'aide du viscosimètre d'Ostwald avec la quantité d'huile de 15—20 cm<sup>3</sup>.

La détermination de la viscosité est une tâche difficile, comme il s'en reconte souvent lorsqu'il s'agit de solutions colloïdales qui occasionnent dans ces cas des erreurs de 2—4%. Les erreurs commises par l'auteur ont été deux fois moindres. Les résultats des recherches de l'auteur sont réunis en 15 planches, dressées suivant la baisse de l'indice d'iode des huiles grasses selon Hanuš ( $I_H$ ).

Dans la III<sup>e</sup> partie l'auteur démontre graphiquement les résultats des recherches des angles et de la viscosité.



Le graphique I —	contient 4 lignes courbes de la réfraction des huiles végétales siccatives							
" " II —	4	"	"	"	"	"	"	demi- "
" " III —	5	"	"	"	"	"	"	non- "
" " IV —	2	"	"	"	"	"	"	animales.
" " V —	4	"	"	"	viscosité	"	"	végétales siccatives
" " VI —	4	"	"	"	"	"	"	demi- "
" " VII —	5	"	"	"	"	"	"	non- "
" " VIII —	2	"	"	"	"	"	"	animales.

Toutes les lignes courbes sortent en gerbe d'un point commun, correspondant à l'indice de réfraction relativement à la viscosité de l'huile pure solaire, et se dispersant à mesure de la concentration de l'huile grasse.

L'échelle des graphiques pour la réfraction  $y : x = 10000 : 1$

" " " " " " viscosité  $y : x = 1 : 1$ .

Enfin dans le graphique IX est démontrée la dépendance de l'huile grasse de l'indice de réfraction et de sa viscosité.

Dans la IV<sup>e</sup> partie l'auteur soumet à l'analyse les résultats de ses épreuves, constatant à l'aide du calcul réglementaire, que la réfraction des mélanges progresse en lignes droites:  $y = a + bx$ ; au contraire la viscosité des mêmes mélanges change selon la parabole:  $y = a + bx + cx^2$ , relativement:  $y = c_1 x^2$ .

L'auteur démontre les défauts des mensurations à l'aide de la méthode des moindres carrés. On voit d'après les planches des erreurs, que les mensurations de réfraction sont en théorie très précises et le erreurs s'y élèvent tout au plus à 0,06%; les mensurations de la viscosité ont moins précises et démontrent en pratique s'élèvent des erreurs qui à 3%. Les causes de l'inexactitude des mensurations de la viscosité sont indiquées dans l'original.

On a prouvé aussi qu'entre l'indice de réfraction des huiles grasses et leurs autres caractéristiques, il ne peut y avoir aucune dépendance normale, ce qui a été déjà prouvé ci-dessus sur le graphique IX.

On a expliqué l'exactitude pratique du définissant l'indice de réfraction, et on l'a fixé à 0,2—0,5%, ce qui égale la précision de l'indice d'iode.

On a démontré que:

des deux méthodes proposées on doit donner la préférence à la réfraction comme méthode plus prompte, plus simple et plus précise;

la viscosité est une grave caractéristique, jouant un rôle auxiliaire d'orientation;

l'orientation dans l'application de la méthode est facilitée par la routine, ainsi que par le graphique, au moyen duquel on peut définir la composition du mélange examiné;

la méthode en question peut être adaptée en cas où l'espèce et la provenance de l'huile grasse sont connues aussi bien que dans celui où elles sont inconnues (dans le dernier cas l'exactitude d'épreuve est moindre) et si l'huile solaire a été employée comme succédané.

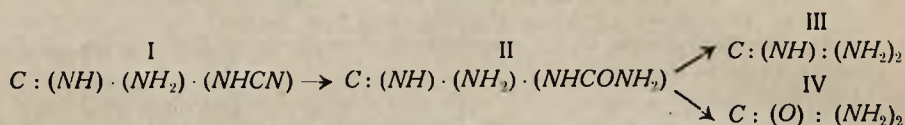
De là la conclusion générale, que la méthode exposée peut être utile dans toutes les affaires en gros (en masse), nécessitant de grands frais.

Dans les affaires en détails, où on ne connaît pas la provenance de l'huile, et où son espèce même est souvent douteuse — l'indice d'iode ne peut être remplacé.

Varsovie, décembre 1925.

## O CHLORANACH I NADCHLORANACH KILKU ZASAD OTRZYMYWANYCH Z CJANAMIDU WAPNIA (AZOTNIAKU).

Przez ogrzewanie cjanamidu wapnia w wodzie tworzy się, jak wiadomo, z wydajnością 60—65% zawartego azotu, dwucjanodwuamid (wzór I<sup>1)</sup>, który z rozcieńczonymi kwasami daje sole dwucjanodwuamidyny (wzór II). Z tych związków otrzymuje się łatwo pochodne guanidyny (wzór III); można także otrzymać mocznik (wzór IV).



Różne pochodne powyższych związków, w szczególności dwucjanodwuamidyny i guanidyny, otrzymuje się obecnie w dowolnej ilości z azotniaku.

Niedawno jedna z fabryk chemicznych w Niemczech wzięła patent<sup>2)</sup> na zastosowanie chloranów i nadchloranów różnych zasad organicznych wywodzących się z mocznika, jako materiały wybuchowe, lub dodatki do mieszanin wybuchowych. Ponieważ takie sole dotychczas w literaturze chemicznej opisane nie są<sup>3)</sup>, postanowiłem zbadać sposoby ich otrzymywania, charakter i właściwości.

Chloran dwucjanodwuamidyny. Po rozpuszczeniu gr. cząst. dwucjanodwuamidu w równoważnej ilości 30% roztworu kwasu chlorowego, obserwuje się przy próbie stężania, po ogrzaniu do 50—60°, gwałtowny rozkład związku z wywiązaniem się  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  i  $\text{Cl}_2$ . Jeżeli jednakże pozostawić roztwór przez pewien czas w temperaturze pokojowej, wypada po 10—12 dniach zbita, krystaliczna masa chloranu dwucjanodwuamidyny. Rozpuszcza się on łatwo w gorącej wodzie, trudniej w alkoholu. Ogrzewany, topnieje i rozkłada się przy 129—130°.

Oznaczenie chloru, dokonane po zredukowaniu siarczanem żelazawym na chlorek i strącenie azotanem srebra w zwykły sposób dało:

$$\begin{array}{ll}
 0.4322 \text{ gr chloranu dały } 0.3302 \text{ gr } \text{AgCl} \\
 \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl} & \text{Obl. } 19.00\% \text{ Cl} \\
 & \text{Znal. } 18.90\% \text{ Cl}
 \end{array}$$

Nadchloran dwucjanodwuamidyny. Dwucjanodwuamid można bez śladów rozkładu odparowywać na kąpieli wodnej z 20% roztworem kwasu

<sup>1)</sup> Wzór Bamberg a p. Ber. 16 1074, 1459, 1703; 23 1856; 24 899; 26 1583.

<sup>2)</sup> Griesheim-Elektron D. R. P. 309297 (1921).

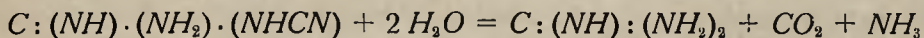
<sup>3)</sup> Za wyjątkiem chloranu guanidyny, p. dalej.



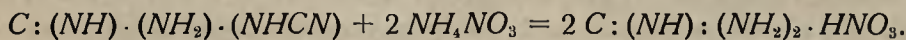
nadchlorowego, aż do rozpoczynającej się krystalizacji. Otrzymuje się wówczas ilościowo nadchloran w postaci białych igielek. Jest to związek bardzo trwały; ogrzany do 260° nie topnieje, ogrzewany do wyższej temperatury zaczyna sublimować, częściowo z rozkładem, potem wybucha. Dla oznaczenia chloru w tym nadchloranie zastosowałem metodę Dittricha i Bollenbacha<sup>1)</sup>, która polega na redukcji nadchloranów przez stopienie z azotynem potasowym. Metoda ta została opracowana dla nadchloranów nieorganicznych, organiczne nadchlorany przy stopieniu z azotynem wybuchają. Przez drobną zmianę w sposobie postępowania mogłem zastosować ten sposób redukcji również i do nadchloranów organicznych. Należy w tym celu oddzielnie stopić w tyglu platynowym azotyn potasowy i potem, przy możliwie najniższej temperaturze, do płynnego azotynu wsypywać drobnymi porcjami nadchloran. Następują drobne wybuchowe splonięcia, lecz chlor łączy się całkowicie na chlorek potasowy. Wyniki analizy przy ostrożnej manipulacji, nie cierpią wcale. W ten sposób oznaczałem chlor we wszystkich nadchloranach o których będzie mowa.

0.1193 gr nadchloranu dały	0.0845 gr <i>Ag Cl</i> ,
0.1299 gr „ „	0.0922 gr <i>Ag Cl</i> ,
$C_2N_4H_7O_5Cl$	Oblicz. 17.50% <i>Cl</i> ,
	Znal. 17.52% <i>Cl</i> , 17.55% <i>Cl</i> .

Chloran i nadchloran guanidyny. Dla otrzymania soli guanidyny z dwucjanodwuamidu istnieje kilka metod i patentów. H. Lidholm<sup>2)</sup> rozkłada dwucjanodwuamid przez stężony kwas siarkowy:



lecz w tej metodzie otrzymuje się mieszaninę siarczanów guanidyny i amonu, których rozdzielenie jest uciążliwe; Ulpani<sup>3)</sup> rozkłada dwucjanodwuamid wodą królewską; Stockholms Superphosphatfabrik A. B.<sup>4)</sup> ogrzewają wodny roztwór dwucjanodwuamidu pod ciśnieniem i otrzymują azotan guanidyny; Stickstoffwerke Spandau<sup>5)</sup> przetapiają dwucjanodwuamid ze solami amonowemi przy 125°:



Wszystkie sposoby prowadzą do celu z lepszą lub gorszą wydajnością.

Najdogodniej dla otrzymania chloranu lub nadchloranu guanidyny, jest wyjść z węglanu i rozłożyć go wolnym kwasem. Chloran guanidyny krystalizuje przy odparowywaniu na kąpieli wodnej, nie można jednakże kąpieli

<sup>1)</sup> Ber. 38 751 (1905).

<sup>2)</sup> Ber. 46 159 (1913).

<sup>3)</sup> D. R. P. 209431 (1909); C. 1909, I 1915.

<sup>4)</sup> D. R. P. 242216 (1912); C. 1912, I 298.

<sup>5)</sup> D. R. P. 222552 (1908); C. 1910, II 120.

ogrzewać wyżej 70°, gdyż następuje rozkład. Sól tą otrzymali Rosik Lal Datta i Jogendra Kumar Chondury<sup>1)</sup> z siarczanu guanidyny i chloranu baru; opisują ją jako białe, wybuchowe kryształy, rozkładające się przy 148°. Tymczasem preparat otrzymany przezemnie z węgla guanidyny i wolnego kwasu chlorowego, po przekryształowaniu z alkoholu, topnieje 100–101°, ogrzewany dalej rozkłada się przy temperaturze ok. 225°.

Oznaczenie chloru po redukcji siarczanem żelazawym:

0.3322 gr	dały	0.3365 gr	<i>Ag Cl</i>
$CH_3N_6O_3Cl$	Oblicz.	24.70%	<i>Cl</i>
	Znal.	24.98%	<i>Cl.</i>

(Dokończenie nastąpi).

INŻ. JÓZEF HAWLICZEK.

## NAUKOWA ORGANIZACJA PRACY W PRZEMYSŁE CHEMICZNYM.

(Dokończenie)

Inaczej ma się rzecz w przemyśle mechanicznym, w którym robotnik jest grubo droższy (Ameryka!). Pominąwszy drobne gałęzie tego przemysłu produkujące masowo przedmioty pojedyncze, większa część fabryk musi liczyć się poważnie z kosztami robocizny i kłaść nacisk na szybkość pracy, gdyż koszta robocizny stanowią znaczną pozycję w kalkulacji ceny danego fabrykatu wskutek konieczności obróbki osobnej każdego kawałka, a pozatem kosztowne urządzenia maszynowe wymagają jaknajintensywniejszego wyzyskania<sup>2)</sup>. Na tem tle powstały nowe systemy organizacji pracy oraz dążenie do normalizacji.

Pisząc te słowa nie uważam jednak, aby w przemyśle chemicznym nie zachodziła potrzeba organizacji; przeciwnie uważam za konieczną gruntowną rewizję organizacji własnej pracy przez chemików z wyższem wykształceniem pracujących w ruchu; żadne bowiem ulepszenia narzucone z zewnątrz nie utrzymają się długo jeśli nie będą miały poparcia stałego, dlatego też najbardziej pożądanem dla danej fabryki jest posiadanie ludzi, którzy potrafią się stale utrzymywać na poziomie odpowiadającym ich wyższemu wykształceniu i nadać odpowiedni kierunek fabryce, a nie spadną do roli jedynie stróżów porządku fabrycznego i podpisodawców na kwitach magazynowych. Czasy się zmieniają i obecny chemik ruchowiec musi być w ustawicznej styczności z wiedzą chemiczno-techniczną, zwłaszcza tyczy się to tych licznych

<sup>1)</sup> J. Am. Ch. Soc. 38, 1079; C. 1916, II 566.

<sup>2)</sup> To samo odnosi się do przemysłu rękodzielniczego i budowlanego, gdyż praca ludzka odgrywa w nich zasadniczą rolę.



u nas mniejszych fabryk w których chemik jest pozostawiony samemu sobie. Nie wystarczy abonowanie czasopism fachowych, trzeba je czytać i to nie tylko artykuły odnoszące się do danej gałęzi przemysłu, ale i wszystkie inne. Często w najbardziej niespodziewanym miejscu znajdzie się wiadomość, którą można zużytkować u siebie. Pozatem trzeba się zaznajamiać z najnowszą literaturą patentową dotyczącą danej fabrykacji<sup>1)</sup>. Inżynier obeznany z całym przemysłem, w którego dziale pracuje może dopiero krytycznym okiem spojrzeć na swój oddział wzgl. fabrykę.

Wyżej wspomniałem już o zaprowadzeniu ulepszeń w fabrykacji. Istotą przemysłu jest ciągle udoskonalanie się. Nie muszą to być zaraz epokowe wynalazki, lepiej jest obmyślać i wprowadzać w życie drobne ulepszenia aniżeli fantazjować na temat nierealnych metod. Śmiejemy się z niemieckiej manji patentowania, jednak świadczy ona o ustawicznym dążeniu ogromnej ilości pracowników do doskonalenia przemysłu. I to są podstawy potęgi przemysłu niemieckiego. Koniecznym jest również przypominanie sobie podstawowych wiadomości chemjo-fizycznych zwłaszcza z dziedziny termochemji (ciepło parowania, ciepło właściwe, prężności par i t. p.), gdyż znajomość ich pozwala z tablic pomocniczych (n. p. Chemiker Kalender) obliczać wszystkie potrzebne daty.

Wiem, że wielu kolegów odpowie na to, że nie mają czasu: otóż tu właśnie potrzeba organizacji pracy! Ogromna ilość czynności administracyjnych może być zupełnie dobrze załatwiana przez niższego urzędnika pozostającego pod kontrolą inżyniera. Trzeba tylko dobrej woli i energii, aby wyjść z kieratu odziedziczonego po poprzednikach, a fabryka i inżynier zyskają na tem ogromnie.

Jest jeden dział w fabryce w którym organizacja pracy w pojęciu amerykańskim byłaby bardzo wskazaną: Jest to laboratorium analityczne. Istnieje duża ilość tych samych czynności, które są wykonywane w wielu laboratorjach, sprawność jednak w ich wykonywaniu zależy tylko od danego pracownika. Nigdzie nie wykonuje się tyle czynności zbędnych co przy analizach; można również zyskać bardzo dużo czasu przez wykonywanie kilku analiz równocześnie. Otóż tu jest bardzo wdzięczne pole do działania dla laboratorjów przy katedrach analitycznych, mianowicie opracowanie tablic kolejności czynności dla poszczególnych analiz oraz dla rozmaitych analiz równocześnie, łącznie ze studjami czasowymi<sup>2)</sup>.

Z poglądami kol. Bornsteina na sprawę robotniczą zgadzam się w zupełności, podkreślając, że obecnie duża ilość fabryk okazuje karygodne zaniedbanie w dziedzinie świadczeń kulturalnych na rzecz robotników.

<sup>1)</sup> W Niemczech wychodzi co roku wydawnictwo zawierające ważniejsze patenty chemiczne jakie się ukazały w ciągu roku.

<sup>2)</sup> Myśl taylorzacji laboratorium została podana w ubiegłym roku w Chem. Ztg.

Reasumując powyższe wywody dochodzę do następujących wniosków: Zajmowanie się organizacją pracy ludzkiej według systemów wprowadzanych obecnie do fabryk mechanicznych uważam za nie będące na czasie, ze względu na małe znaczenie tej pracy w większej części przemysłu chemicznego, trudności związane z przeprowadzeniem danej organizacji oraz brak wyraźnej specjalizacji pracy ludzkiej w przemyśle chemicznym.

Wszelkie wysiłki ku wzmocnieniu przemysłu chemicznego w Polsce muszą wyjść od wewnątrz, z niego samego, a najbardziej do tego powołanymi muszą być z natury rzeczy chemicy posiadający wyższe wykształcenie a pracujący w danym przemyśle. Ich dążeniem powinno być zorganizowanie swej pracy w ten sposób, aby większą część swej inteligencji i zdolności mogli obrócić na postawienie swej fabryki na poziomie, na którym by mogła konkurować skutecznie z zagranicą.

W związku z powyższem, uważam za bardzo pożądane stworzenie chemicznej centrali informacyjnej, która posiadając bogatą bibliotekę, oraz kontakt z wyższymi uczelniami i Chemicznym Instytutem Badawczym udzielałaby informacji i porady w sprawach mających związek z literaturą chemiczno-techniczną (patenty, wydawnictwa i. t. d.), oraz zagadnieniami technologicznymi. Jako najbardziej powołaną do tego uważam redakcję „Przemysłu Chemicznego“.

Pozatem bardzo pożytecznym byłoby nawiązanie kontaktu między fachowcami przez utworzenie działu zapytań i odpowiedzi na łamach powyższego czasopisma, podobnie jak to czyni Chem. Ztg. Jest to rodzaj ustawicznych ankiet w różnych kwestjach technicznych, gdyż zapytanie danego chemika umieszczone w czasopiśmie wywołuje zazwyczaj kilka odpowiedzi ze strony fachowców, które również opublikowane przyczyniają się znacznie do wyświetlenia zagadnienia.

Chorzów, w styczniu.

---

## ZE SPRAW ORGANIZACYJNYCH, GOSPODARCZYCH I HANDLOWYCH.

---

### Polski przemysł chemiczny w r. 1925.

Działalność przemysłu chemicznego w roku ubiegłym ująć można ogólnie, jako ciąg dalszy przewlekłego kryzysu gospodarczego, którym charakteryzował się również rok 1924. Podobnie, jak w poprzednich latach, położenie wytwórczości chemicznej nie było jednakowe we wszystkich gałęziach produkcji, gdyż stanowiło wykładnik potrzeb rozmaitych dziedzin życia gospodarczego, konsumujących artykuły przemysłu chemicznego.

Rok ubiegły przyniósł w prażelniach rudy cynkowej na G. Śląsku prawie 232.000 ton kwasu siarkowego 50° Bé, z której to ilości wywieziono poza granice kraju 53.000 ton. Wywóz więc wzrósł o ca. 50% w porównaniu do



r. 1924 i świadczy o zdobywaniu szerokich rynków zbytu przez produkcję górnośląską, mimo wojny gospodarczej, jaką prowadzimy z Niemcami. Jest to zjawisko tem więcej korzystne, że do niedawna jeszcze Niemcy uważane były za naturalny rynek zbytu produkcji górnośląskiej, bez którego działalność przemysłu w tej części naszego kraju zdawała się być nie do pomyślenia. Obok ubocznej wytwórczości kwasu na G. Śląsku, r. 1925 zaznaczył się wznowieniem produkcji kwasu siarkowego z siarczków żelaza. Mianowicie, fabryka chemiczna „Dr. Roman May“ w Lublinie pod Poznaniem zainicjonowała w połowie ubiegłego roku wytwórczość kwasu z mieszanek pirytów hiszpańskich i markazytów z polskiego zagłębia dąbrowskiego.

Wytwórczość superfosfatów — najpoważniejszy odbiorca kwasu siarkowego — wyniosła w roku ubiegłym ca. 180.000 ton, mimo, że zdolność produkcyjna fabryk polskich podniosła się do 550.000 ton. Wzrost zdolności wytwórczej tłumaczy się uruchomieniem nowej fabryki superfosfatów we Włocławku. Jeszcze zresztą w r. 1920 dawna cegielnia włocławska, po wyczerpaniu zapasów gliny okolicznej, rozpoczęła przebudowę swej fabryki na wytwórnię superfosfatów, pragnąc wykorzystać wiślane drogi wodne dla celów transportu fosforytów. Spożycie superfosfatów w roku ubiegłym nie odpowiadało istotnym potrzebom nawożenia gleby w Polsce, co zresztą tłumaczy się ogólnymi przyczynami gospodarczymi, zwłaszcza zaś brakiem długoterminowych kredytów dla rolnictwa.

Położenie w przemyśle nawozów azotowych było korzystniejsze, zaś działalność Państwowej Fabryki Związków Azotowych w Chorzowie, reprezentującej tę dziedzinę wytwórczości na ziemiach polskich, poszerzyła się bardzo poważnie. Dokładne liczby, charakteryzujące wytwórnię chorzowską, nie tylko w zakresie produkcji azotniaku, lecz całokształtu jej wytwórczości przemysłowej, podane były w grudniowym zeszycie „Przemysłu Chemicznego“ z roku ubiegłego. Stwierdzić należy, że do informacji, tam podanych, wkładła się pewna nieścisłość; mianowicie, saletra, wytwarzana przez Chorzów jest tylko produktem pobocznym drugorzędnego dla całokształtu wytwórczości znaczenia i na skutek tego nie można budować sądów o nader pożytecznej działalności wytwórni — na podstawie przejawów procesów gospodarczych, odnoszących się do saletry. Zresztą polityka cen saletry stosowana przez Chorzów znajduje całkowite uzasadnienie w kosztach własnych produkcji, opartych na stosowaniu surowców, płatnych w walutach obcych oraz w normowaniu cen produktu syntetycznego zależnie od wahań na rynku światowym.

W zakresie innych wytwórni elektrochemicznych wskazać trzeba duże postępy, jakie czyni produkcja żelazo — i żelazicyjanków. Eksport ich w roku ubiegłym wzrósł w porównaniu do r. 1924 przeszło dwukrotnie i wyniósł 586 ton. Co do produkcji elektrolitycznej, to — obok prowadzonej już od dawna elektrolizy soli kuchennej — rok ubiegły zaznaczył się rozpoczęciem elektrolizy soli potasowych. W ten sposób zapotrzebowanie wewnętrzne na wodotlenek potasowy zostało całkowicie pokryte przez wytwórczość krajową, przewyższającą nawet konsumpcję; wynosi bowiem ona 60 ton miesięcznie.

Przemysły, oparte na chemicznym przerobieniu soli kuchennej, więc wytwórczość kwasu solnego, soli Glauberskiej, sody amonjalkalnej i kaustycznej — nie wykazały w roku ubiegłym większej żywotności, niż w latach poprzednich. Jest to zjawisko zrozumiałe, jeśli zważyć, że cena soli przemysłowej nie uległa obniżeniu i w dalszym ciągu wynosi 30 zł. za tonę, przy cenie niemieckiej 8 Mk.

Wybitniejsze postępy wykazała natomiast destylacja smoły węglowej, z której w r. 1925 wyodrębniono ok. 50.000 ton produktów „smółcowych“, jak węglowodory aromatyczne, fenole i t. d. Postęp w tej dziedzinie przejawiał się przez zainicjonowanie produkcji kwasu benzoowego i żywicy kumaronowej. Produkty destylacji smoły węglowej znajdowały zbyt zarówno wewnątrz kraju, jak zagranicą; dawał się nawet odczuć pewien brak smoły węglowej surowej, której w roku ubiegłym sprowadzono z zagranicy ca. 9.600 ton.

Wytwórczość półproduktów organicznych również wykazała pewien postęp. Zapotrzebowanie na nitrozwiązki organiczne jest już prawie zupełnie pokryte przez produkcję wewnętrzną, zaś inne produkty przejściowe wytwarzane są w skali pokrywającej wewnętrzną konsumpcję niektórych fabryk barwników. Ciężkie położenie ogólne spowodowało dalszy kryzys w przemyśle barwnikarskim, którego produkcja w roku ubiegłym nie przekroczyła 600.000 kg., więc wyniosła ca. 30% zdolności produkcyjnej. W takich warunkach trudno jest mówić o widocznym postępie w produkcji barwników, jednak przygotowawcze prace laboratoryjne prowadzono z dość pozytywnymi wynikami, co umożliwi przy poborze konjunktury handlowych wprowadzenie na rynek niewyrabianych dotąd typów barwników.

Materiały wybuchowe wytwarzane były w zmiennej konjunkturze, ściśle zależnej od sytuacji w górnictwie węglowym. W związku z tą zależnością, produkcja zeszłoroczna nie przewyższała 30% zdolności produkcyjnej fabryk, co musiało odbić się w sposób niekorzystny na działalności tej dziedziny produkcji.

Przemysł suchej destylacji drzewa liściastego pracował w warunkach nader skomplikowanych: brak środków obiegowych i kredytów rządowych na zakup dużych ilości surowca liściastego był istotną przyczyną trudności rozwojowych destylarni drzewa. Zaś przemożna konkurencja ze strony artykułów syntetycznych pochodzenia przedewszystkiem niemieckiego zmuszała do nader ostrożnego działania rzeczowej gałęzi produkcji. Mimo wojny gospodarczej z Niemcami, węgiel drzewny znajdował rynki zbytu zagranicą, przedewszystkiem we Włoszech i na Węgrzech; brak właściwych wagonów, któreby odpowiadały międzynarodowym przepisom tranzytowym utrudniał jednak eksport węgla drzewnego.

Sucha destylacja drzewa iglastego zlikwidowała prawie zupełnie niewielkie warsztaty pracy, działające dotychczas na terenie polskim. W roku 1925 czynnych było zaledwie parę większych destylarni drzewa iglastego oraz jeden zakład pracujący metodą ekstrakcyjną. Wyrazem tego stanu rzeczy jest znaczne zmniejszenie eksportu terpentyny z 1.400 ton w r. 1924 do 450 ton w r. 1925. Należy sądzić, że naprawa konjunktur ogólnych przyniesie również znakomitą poprawę w terpentyniarniach, kosztem koncentracji produkcji w wielkich zakładach przymysłowych.

Wytwórczość sztucznego jedwabiu, która na całym świecie wysuwa się na czoło produkcji chemicznej, w Polsce czyni nieustanne i systematyczne postępy. W r. 1925 uruchomiono drugą — obok Tomaszowa — fabrykę sztucznego jedwabiu w Myszkowie, która prowadzi produkcję metodą wiskozową. Fabryka tomaszowska wytwarza jedwab równorzędnie przy pomocy metody kolodjonowej i wiskozowej, przyczem kolodjonowy jedwab tomaszowski jest niewątpliwie najlepszym produktem tego typu, jaki spotkać można na rynkach światowych. Obok produkcji przędzy sztucznego jedwabiu, w roku



ubiegłym rozpoczęto prace nad budową zupełnie nowej fabryki w Tomaszowie, planowanej na wytwórczość wełny wiskozowej. Jest to artykuł otrzymywany analogicznie do jedwabiu wiskozowego, posiadający jednak właściwości zbliżone do cech wełny; celem jego jest zastąpienie w przemyśle tkackim wełny naturalnej w podobny sposób, jak jedwab sztuczny zastąpił produkt naturalny. Ogólny kryzys przemysłowy odbił się dotkliwie na polskiej wytwórczości sztucznego jedwabiu, która w roku ubiegłym nie doścignęła jeszcze swej zdolności produkcyjnej, gdyż rynek wewnętrzny był nader wąski. Eksport prowadzony był intensywnie i polski jedwab sztuczny znalazł się na wszystkich niemal rynkach światowych.

Przemysł chemiczno-farmaceutyczny szedł nadal w kierunku produkcji preparatów farmaceutycznych, przyczem idea przemysłowa tej dziedziny wytwórczości streszcza się w ewolucyjnej zmianie produkcji środków galenowych na fabrykację syntetyczno-farmaceutyczną.

Olejarstwo odczuwało zdecydowanie brak surowca, który wychodził poza granice kraju; przyczyną było istnienie ceł wywozowych od makuchów, nie znajdujących zbytu na rynku wewnętrznym. Utrudnienie to zostało zresztą zniesione w połowie roku ubiegłego i tylko brak kapitałów obrotowych nie pozwalał na należyte uruchomienie tej dziedziny wytwórczości.

Rok 1925 był okresem przełomowym w zakresie rafinowanych tłuszczów jadalnych; uruchomienie dwóch nowych rafineryj pozwoliło uniezależnić się całkowicie od importu zagranicznego. Dodatkowo owo zjawisko zawdzięczać należy w wielkim stopniu rozumnej polityce celnej w tej dziedzinie, której przejawem jest duża rozpiętość stawek celnych między olejami surowymi i rafinowanymi. Niestety jednak, posunięcia celne sprawiły również całkowite zaniechanie pracy w innej dziedzinie przemysłu. Mianowicie, jednakowa co do wysokości stawka celna na oleje rafinowane i margarynę sprawiła, że margaryna nie jest już prawie zupełnie produkowana w kraju naszym. Nakazem chwili jest takie podwyższenie stawki celnej na sztuczne tłuszcze jadalne, by rozpiętość między nią a celem na oleje rafinowane pozwoliła uruchomić zatrzymane warsztaty pracy.

Przemysł tłuszczowy poczynił dalsze postępy techniczne. Zastosowane w końcu r. 1925 najnowsze odmiany metody Kriebitza rozszczepiania tłuszczów dały znakomite rezultaty; fabryki krajowe otrzymują glicerynę, która odpowiada najbardziej wybrednym wymaganiom rynku i posiadając właściwości przepisane przez farmakopeę, nadaje się najzupełniej do wewnętrznego użytku leczniczego. Pod koniec roku ubiegłego rozpoczęto akcję, zmierzającą do przerobu spuszczalnych dotąd w wielu fabrykach bezużytecznie ługów glicerynowych — w kierunku wyodrębnienia tej ostatniej. Zauważyć się dało w r. 1925 dodatkowo zjawisko koncentracji mydlarskiej w większych organizmach fabrycznych kosztem zlikwidowania kilku mniejszych przedsiębiorstw.

W przemyśle kostnym rok ubiegły zaznaczył się ograniczeniem produkcji kleju, eksport zaś ustał niemal zupełnie. Zjawisko to pozostaje w nader ścisłym związku z ogólnym zastojem w wytwórczości włókienniczej, która — jak wiadomo — przeżywała w omawianym okresie czasu nader dotkliwe przesilenie. Pod koniec wszakże roku ubiegłego widoki eksportu poczęły kształtować się pomyślniej, dzięki rozpoczętym układom z koncernami zagranicznych producentów.

Jedyna w kraju fabryka żelatyny, położona w Winnicy pod Warszawą, zmuszoną była — wskutek stale zmniejszającego się spożycia zarówno jadal-

nego, jak technicznego produktu — wymówić z końcem roku pracę wszystkim robotnikom i zostaje z początkiem r. 1926 unieruchomiona na czas dłuższy, gdyż posiada znaczne zapasy produkcji. Jest to niewątpliwie zjawisko nader niepomysłne, tem więcej, iż naukowa organizacja pracy pozwoliła przy fabrykacji żelatyny poczynić znaczne oszczędności kosztów własnych wytwórczości, zaś produkt polski zdobył sobie znakomitą markę na rynkach zagranicznych.

Przemysł gumowy przechodził w r. 1925 kryzys bardzo ciężki, zaostrozony momentami natury szczególnej: znaczny wzrost cen kauczuku na rynku światowym zachwiał kapitałami obrotowymi przedsiębiorstw krajowych oraz praktycznie sprowadził ochronę celną na wyroby kauczukowe poniżej kilkunastu procent ad valorem. Wzrastający dumping ze strony zagranicznego przemysłu gumowego, który sprzedawał swe wytwory w Polsce nie tylko po cenach nader niskich, lecz również na wielomiesięczny kredyt — spowodował, obok omówionych już zresztą przyczyn, zlikwidowanie trzech polskich placówek w omawianym zakresie; pozostałe odczuwały brak zbytu na rynku wewnętrznym. Rok 1925 przyniósł jednak również uruchomienie nowego warsztatu przemysłu gumowego, fabrykującego kalosze i śniegowce, oraz techniczne ulepszenia generacji kauczuku, pozwalające jednej z wytwórni na całkowite uniezależnienie się w tym zakresie od zagranicy.

Przemysł perfumeryjno-kosmetyczny, obok znacznego osłabienia siły nabywczej konsumentów, walczyć musiał ze wzmagającą się konkurencją zagraniczną, co pozostawało w ścisłym związku z wejściem w życie umowy handlowej polsko-francuskiej, przewidującej 70%-owe zniżki od polskich ceł autonomicznych na wyroby perfumeryjne.

Pozostałe dziedziny przemysłu chemicznego odczuwały przedewszystkiem brak zbytu na rynku wewnętrznym i zmniejszyły bardzo znacznie swą produkcję.

Dalsze postępy poczyniła w r. 1925 racjonalna organizacja pracy, oparta na metodach naukowych. Zupełnie konkretne wyniki dała organizacja w przemyśle azotowym, żelatynowym, sztuczno-jedwabniczym i farmaceutycznym. Udało się mianowicie podwyższyć wydajność pracy i osiągnąć korzystne wyniki w kosztach własnej produkcji. Współpraca nauki z techniką, posiadająca zwłaszcza na terenie przemysłu chemicznego bardzo doniosłe znaczenie również przedstawiała się korzystnie, choć pozytywnych rezultatów, zasługujących na specjalne zanotowanie, w roku ubiegłym nie dało się zauważyć; jednak pewne ulepszenia i renowacje dotychczasowych metod produkcji były najczęściej konsekwencją owego współdziałania.

Oczywiście, ogólna poprawa warunków gospodarczych warunkuje sobą sanację stosunków w przemyśle chemicznym; jeśli rok bieżący przyniesie korzystniejsze położenie ogólne, to niezawodnie wytwórczość chemiczna — pracując w warunkach lepszych — wykaże dalszy rozwój ku pożytkowi całokształtu naszego gospodarstwa narodowego.

*Inż. Tadeusz Zamoyski.*

---

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy“, Lwów.  
Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.

---

Z Drukarni Zakładu Narodowego imienia Ossolińskich we Lwowie  
pod zarządem Józefa Ziemińskiego.