

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ZESZYT 5.

LWÓW, MAJ 1927.

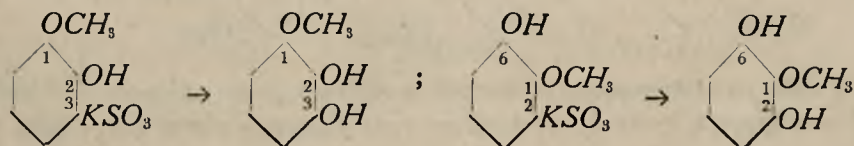
ROCZNIK XI.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

JÓZEF S. TURSKI, A. PIOTROWSKI i S. WINAWER.

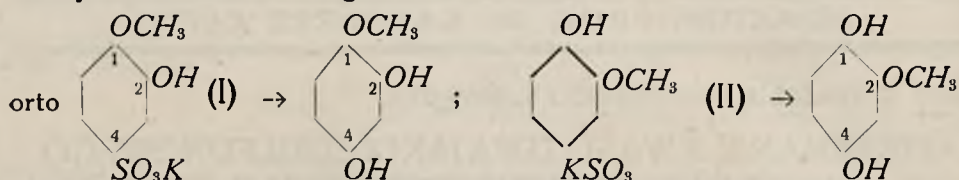
OTRZYMANIE KWASU GWAJAKOLOSULFONOWEGO Z PARADWUCHLOROBENZOLU.

Konsumcja polska gwajakolu wynosi rocznie około 30 ton wartości około 460 tysięcy złotych. Cyfry te wymownie świadczą o znaczeniu gwajakolu w lecznictwie. Największym popytem cieszy się sól potasowa kwasu gwajakolosulfonowego, wypuszczona na rynek przez firmę Hoffmann-La Roche & Co w Grenzach pod popularną dziś nazwą tiokolu (Thiocol „Roche“). Aby wyjaśnić cel naszej pracy przytoczymy nieco historii. Pierwszą pracę nad sulfonowaniem gwajakolu wykonali w roku 1881 Tiemann i Koppe (Ber. 14, 2019) sulfonując przy temperaturze 100° C gwajakol stężonym kwasem siarkowym. Otrzymali oni dwa kwasy gwajakolosulfonowe, których budowy nie wyświetlili. W roku 1898 fabryka Hoffmann-La Roche & Co ogłasza sposób otrzymywania krystalicznego kwasu gwajakolosulfonowego przez stopienie cząsteczki czystego gwajakolu z cząsteczką stężonego kwasu siarkowego przy temperaturze w granicach 70—80° C (Chem. Zentr. 1900 [2] 459). Fabryka ta neguje prace Tiemanna i Koppego, twierdząc, że otrzymali oni swoje kwasy z domieszek gwajakolu. Natomiast otrzymanym przez siebie kwasom firma Hoffmann-La Roche przypisywała położenie grupy sulfonowej w miejscu orto do grupy oksy lub metoksy w gwajakolu, gdyż rzekomo przez stopienie z *KOH* otrzymano metylowane pochodne pyrogallolu, według schematu:



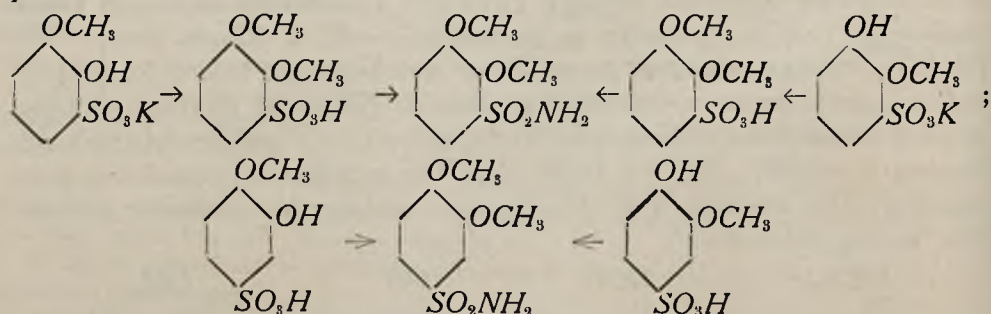
W parę miesięcy potem (Chem. Zentr. 1898 [2] 477) Barel z fabryki Hoffmann-La Roche ogłasza pracę o otrzymaniu kwasów orto i para-gwajakolosulfonowych, przyczem wypuszczonemu na rynek tiokolowi przypisuje wzór 1-metoksy-2-oksybenzolo-3-sulfonianu potasowego.

Wzór podany przez fabr. Hoffmann-La Roche & Co zakwestjonowali Herzig i Pollak (Chem. Zentr. 1904 [2] 1118), którzy otrzymali wszystkie możliwe pyrogallole metylowane i wykazali, że otrzymane przez nich jednometylopyrogallole różnią się zasadniczo od metylopyrogalloli, rzekomo otrzymanych z tiokolu przez firmę Hoffmann-La Roche. Według nich firma Hoffmann-La Roche otrzymała nie pochodne pyrogallolu, lecz oksyhydrochinonu, wobec czego dla t. zw. ortokwasu gwajakolosulfonowego zaproponowali wzór 1-metoksy-2-oksybenzolo-4-sulfonowego kwasu:



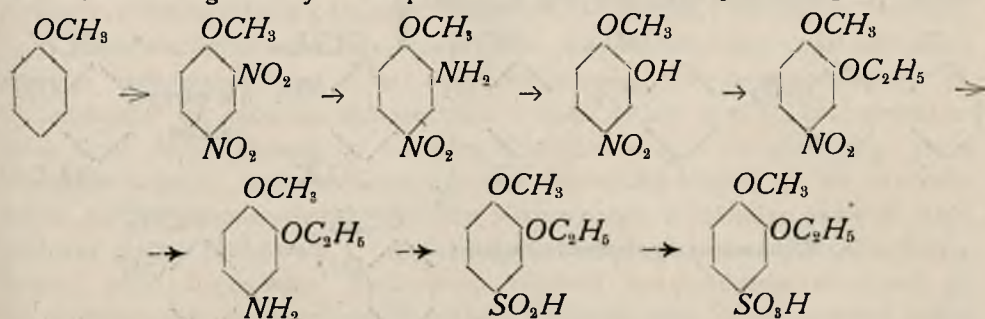
Wzór II okazał się niewłaściwym, gdyż otrzymany z niego metoksyhydrochinon (quasi metylopyrogallol firmy Hoffmann-La Roche) nie jest identyczny z metylovanym oksyhydrochinonem z grupą metoksy w położeniu 2. W międzyczasie fabryka Heydena w Radebeul pod Dreznem uzyskała patent (P. R. Niem. 13820 Kl. 12q) na sposób rozdzielania t. zw. orto- i parakwasów gwajakolosulfonowych i wykazała, że własności lecznicze posiadają sole kwasu orto, gdyż para-kwas szkodliwie działa na organizm.

Najważniejsze znaczenie dla wyjaśnienia budowy kwasów gwajakolowych miały prace badawcze Paula (Ber. 39, 2773). Ponieważ metylowanie kwasów Heydena do kwasów weratrolosulfonowych, jako też amidy tych kwasów weratrolowych wykazywały identyczne własności, stąd Paul stwierdził, że w obudwu kwasach Heydena grupy sulfonowe mogą być albo orto- albo parakwasami o budowie:

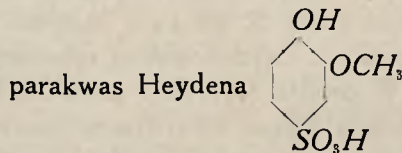
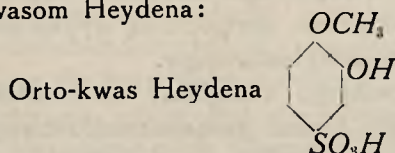


Celem rozstrzygnięcia tej kwestji położenia grup sulfonowych Paul wykonał następującą syntezę, wychodząc z otrzymanego przez Wilgerodta dwu-

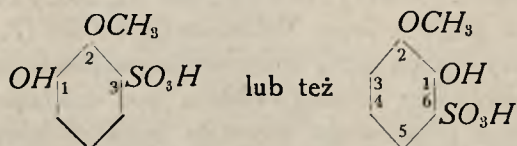
nitroanizolu (Ber. 12, 763), z którego otrzymał nitroaminoanizol, z tego nitrogwajakol, ten etylował, następnie redukował grupę nitrową do aminowej, aminę dwuazował, z tej otrzymywał reakcją Gattermanna kwas sulfinowy, przez utlenienie którego otrzymał odpowiedni kwas sulfonowy, według schematu:



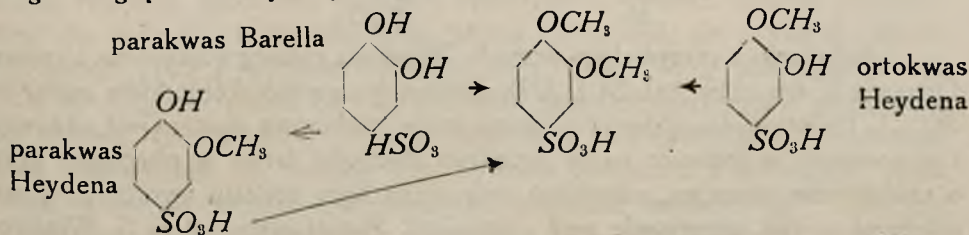
Okazało się, że kwas ten jest identyczny z etylowanym kwasem orto-otrzymanym przez firmę Heydena. Stąd Paul przypisuje następującą budowę kwasom Heydena:



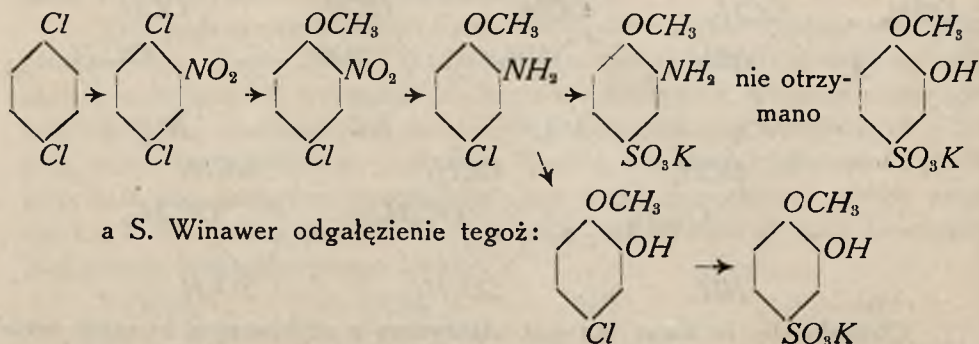
Rising (Ber. 39, 3685, Chem. Zentr. 1907 [1] 31) zgadzając się z wywodami Paula usiłuje wyjaśnić kwestję budowy kwasów orto- i para-otrzymanych przez Barella sulfonowaniem gwajakolu w temperaturze powyżej 100° C w ten sposób, że identyfikuje ortokwas Barella z parakwasem Heydena, a parakwasowi Barella (firma Hoffmann-La Roche) przypisuje jedynie możliwe wzory:



oznaczając te kwasy literą „v”. Jednak Paul stwierdza, że ów kwas „v” musi być pyrokatechinosulfonowym kwasem, powstałym przez zmydlenie grupy metylowej w wyższej temperaturze, gdyż kwas ten po zmetylowaniu daje kwas weratrolsulfonowy, identyczny z otrzymanym uprzednio przez niego. Pogląd ten daje się zobrazować następującym schematem:

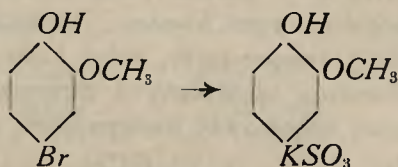


Praca nasza jest z punktu widzenia teorii dalszym ugruntowaniem wzorów wyprowadzonych przez Paula. Postanowiliśmy na drodze przejrzystej syntetycznie dojść do otrzymywania kwasów orto- według Heydena jedynie leczniczych. A. Piotrowski opracowywał schemat:



z których droga opracowywana przez A. Piotrowskiego całkowicie zawiodła wówczas kiedy S. Winawer otrzymał z praktycznie wartościową wydajnością identyczny z Heydenowskim ortokwasem produkt ostateczny.

W drodze wybranej przez A. Piotrowskiego utknęliśmy na trudności przejścia z kwasu anizydynosulfonowego do kwasu gwajakolosulfonowego, gdyż nie udało nam się znaleźć drogi zamiany grupy dwuazonowej na grupę oksy. Grupa dwuazonowa wykazywała raczej skłonność ku całkowitemu eliminowaniu się, dając w rezultacie kwas anizolosulfonowy. W drodze wybranej przez S. Winawera znanym jest w technice etap prowadzący do metachloroanizydyny, opracowany przez firmę Badeńską i Agfa (P. R. Niem. 140133 i 137956, Chem. Zentr. 1903 [1] 112 i 797, Ber. 32, 2623) i następnie końcowy etap analogiczny w patencie firmy Hoffmann-La Roche (P. R. Niem. 101777, 105052) gdzie z otrzymanego przez bromowanie gwajakolu bromowanego w położeniu para do oksygrupy bromogwajakolu pod działaniem, przy ciśnieniu, obojętnego siarczynu potasowego powstaje bezwartościowy leczniczo kwas gwajakolosulfonowy (para kwas Heydena).



Identyczny z otrzymanym przez S. Winawera chlorogwajakolem otrzymał Ortoleva (Gazz. chim. ital. 28, I. 229), działając na gwajakol chlorkiem siarczyny SO_2Cl_2 . Podstawianie chlorowca przez grupę sulfonową znanem jest oddawna i stosowanem w technice nader ogólnie. Zachodzi łatwo w obecności grup o charakterze ujemnym, natomiast przy braku tego rodzaju wyraźnych grup, należy stosować ogrzewanie pod ciśnieniem. Pozostawało zatem S. Winawe-

rowi opracowanie nader prawdopodobnie nietrudnego przejścia od metachloroanizydyny do odpowiedniego chlorogwajakolu i następnie otrzymanie z tegoż przez reakcję fabryki Hoffmann-La Roche soli potasowej kwasu gwajakolosulfonowego. Przewidywania powyższe całkowicie potwierdziły otrzymane rezultaty.

Paradwuchlorobenzol występuje jako produkt uboczny przy fabrykacji szeroko stosowanego w technice chlorobenzolu, przyczem otrzymuje się w zależności od sposobu chlorowania, w ilości około 3—5%. Wobec znacznych ilości otrzymywanego w technice chlorobenzolu — dla ubocznego paradwuchlorobenzolu szukano zastosowania. Badeńska stosuje go do otrzymywania metachloroanizydyny, produktu stosowanego w technice azowej, Agfa podczas wojny próbowała z niewielkim rezultatem stosować paradwuchlorobenzol, jako dezynsektor. Próbowano również bezskutecznie stosować go do otrzymywania parafenylodwuaminy i hydrochinonu. Zatem w pracy naszej znaleźliśmy nową drogę zastosowania paradwuchlorobenzolu, prowadzącą do otrzymania cennego w lecznictwie produktu, orto-kwasu Heydena.

Paradwuchlorobenzol przez nitrowanie daje jeden tylko produkt nitrowania 2,5-dwuchloronitrobenzol (stosowany obecnie do otrzymywania 2,5-dwuchloroaniliny dla barwników lodowych) z wydajnością bliską teoretycznej ca. 98%. Nitrowanie uskutecznia się mieszaniną nitrującą, mieszaniną monohydratów np. otrzymaną przez mieszanie 90%-ego kwasu azotowego z 10%-wym kwasem dymiącym siarkowym. Temperatura nitrowania początkowa 48° C przy dodawaniu mieszaniny nitrującej, po dodaniu której utrzymuje się około 3 godzin 60° C. Nitrozwiązek przemity wodą wysuszony i przedestylowany posiada t. t. 53° (teoretycznie 54° C).

Nitrozwiązek ten należy do grupy związków chlorowcowych, których jedna grupa chlorowcowa znajdując się w położeniu orto do grupy nitrowej i w położeniu para- do grupy chlorowej powinna się dawać z łatwością substytuować na grupę metoksy alkoholem metylowym w obecności ługu potasowego, co rzeczywiście zachodzi z wydatkiem około 85% teorji, tak np. ze 150 g paradwuchloronitrobenzolu w obecności 45 g czystego ługu potasowego i 475 g rektyfik. alkoholu metylowego, otrzymano 124 g, parachloroortonitroanizolu o t. t. 97° C (teoretyczny 98° C). Podstawianie zachodzi pod ciśnieniem 7 atmosfer (140° C) w ciągu 5 godzin.





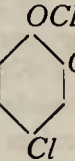
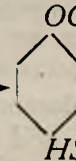
Parachloroortonitroanizol (oddestylowany z przegrzaną parą wodną) zostaje zwykłym sposobem opiłkami żelaznymi i kwasem solnym zredukowany do metachloroortoanizydyny, której otrzymuje się wydatek około 92% teorji (100 g chloronitroanizolu daje około 78 g chloroanizydyny) o t. t. 80° C (teoretycznie 82° C) produktu przedestylowanego z przegrzaną parą wodną. Otrzymywanie chlorogwajakolu z chloroanizydyny przeprowadzono analogicznie do metody otrzymywania gwajakolu z anizydyny, przez rozkład grupy dwuazonowej w obecności siarczanu miedziowego i następne ekstrahowanie rozpuszczalnikami. Otrzymano po przedestylowaniu około 66%

teorii chlorogwajakolu, destylującego w granicach 236—241° C (teoretycznie t. w. 238—241° C) o t. t. 37° C (w literaturze nie znaleziono).

Chlorogwajakol jest cennym produktem leczniczym mało stosowanym, ze względu na mało dostępne dotychczas metody technicznego otrzymania, gdyż przy bromowaniu lub chlorowaniu gwajakolu grupy chlorowcowe lokują się w położenie para do oksygrupy, dając produkty bezwartościowe w lecznictwie. Zamiana grupy chlorowej na grupę sulfonową zachodzi dość gładko przez ogrzewanie z siarczynem sodowym w temperaturze 175—180° C w ciągu 15—20 godzin, przyczem całość chlorogwajakolu przechodzi do roztworu. Wydzielanie wolnego kwasu gwajakolosulfonowego stwarza pewne trudności, gdyż produkt reakcji należy zakwasić i następnie odparować do suchej reszty, z której absolutnym alkoholem ekstrahuje się około 88% teorji wolnego kwasu gwajakolosulfonowego, który następnie można zobojętnić do soli potasowej.

Otrzymany kwas posiada własności identyczne z ortokwasem Heydena (Chem. Zentr. 1907, [2] 1467, P. R. Niem. 188506). Nie topi się do 270° C, w temperaturze wyższej ulega zwęgleniu. Z $FeCl_3$ daje zabarwienie niebiesko-zielone, które przy ostrożnem dodawaniu amonjaku przechodzi w żółte (parakwas Heydena w tych samych warunkach daje zabarwienie zielone, przechodzące w bordo). Chlorek barowy w obecności amonjaku nie strąca osadu, charakterystycznego dla kwasu para- tworzącego ciężki osad zasadowej soli barowej. W roztworach wodnych kwas azotowy daje ceglastoczerwone zabarwienie, nie wytrącając osadu (parakwas w tych samych warunkach zabarwienie żółte, wytrącając równocześnie żółty osad nitrozwiązku). Roztwór kwasu redukuje powoli na zimno i dość szybko po ogrzaniu roztwór azotanu srebrowego do srebra metalicznego. Wielkość cząsteczki i oznaczenie % siarki zgodne w zupełności z teorją.

Zestawiając poszczególne wydatki otrzymujemy szereg:

		→		→		→		→		→	
Mole:	147	.	192	.	187	.	157	.	158	.	204
Wydatki:	%	.	98	.	85	.	92	.	66	.	88
	z mola	.	188	.	155	.	120	.	80	.	92

t. j. z mola paradwuchlorobenzolu otrzymać można podług cytowanej metody ca 92 gr ortokwasu Heydena. Prawdopodobnie przy dużej fabrykacji wydatek ten uległby silnej zmianie, powiększając się w poszczególnych etapach, już choćby przez zmniejszenie strat, spowodowanych operowaniem małymi ilościami przy procesach oczyszczania.

O NOWYM EBULJOSKOPIE DO OZNACZANIA CIĘŻARU CZĄSTECZKOWEGO PRZY UŻYCIU MAŁYCH IŁOŚCI SUBSTANCYJ¹⁾.

W wielu organicznych pracach syntetycznych zdarza się często, że brak substancji nie pozwala na wykonanie, ważnego niejednokrotnie, oznaczenia ciężaru cząsteczkowego. Skonstruowany dla tych celów mikroebuljoskop Pregla²⁾ wykazuje często, mimo zachowania wszelkich ostrożności, zjawiska znacznego przegrzania cieczy, co powoduje niepewność wykonanych oznaczeń.

Dążeniem naszym było przeto, skonstruowanie takiego aparatu, któryby pozwalał, podobnie jak u Pregla, na oznaczenie ciężaru cząsteczkowego przy użyciu małych ilości substancji, a którego konstrukcja umożliwiałaby określanie temperatury wrzenia cieczy nieprzegrzanej. Punktem wyjścia była dla nas zasada zastosowana między innymi przez W. Świętosławskiego³⁾ przy konstrukcji jego ebuljoskopu, w myśl której zjawiska przegrzewania się rozczynnika względnie roztworu są usuwane przez mieszanie kondensującej się pary z wrzącą cieczą. Aparat Świętosławskiego nadaje się jednakże tylko do oznaczeń ciężaru cząsteczkowego przy użyciu stosunkowo dużych (0,5 gr) ilości substancji. Wykonane przez nas próby, zastosowania tego aparatu w odpowiednio mniejszych wymiarach, nie dały wyników zadowolniających.

Po wielu nieudanych dalszych próbach, skonstruowaliśmy wkońcu aparat, który posiadając zalety aparatu Świętosławskiego, pozwala na wykonanie oznaczenia ciężaru cząsteczkowego ilością około 0,02 gr. substancji. Poniżej podajemy rysunek i sposób użycia aparatu. Przez chłodniczkę „C” wlewa się pipetą tyle cieczy, aby całkowicie wypełnić zbiornik „Z” i falistą rurkę „F”, aż po miejsce jej ujścia do kieliszka „K” (około 3—5 cm). Następnie do naczynka „N” nalewa się tyle rtęci, aby przy zanurzonej termometrze⁴⁾ poziom jej zrównał się mniej więcej z poziomem kielicha „K”.

Przed rozpoczęciem oznaczenia, należy płaszcz „D” oraz rury „P” i „F” ogrzać ostrożnie wachlującym płomieniem, a to w tym celu, aby zapobiec zbyt obfitemu skraplaniu się par rozczynnika na początku doświadczenia. Teraz dopiero ogrzewa się rozczynnik w zbiorniku „Z” do wrzenia, najlepiej przy użyciu małego palnika Bunsena (mikropalnika), zaopatrzonego komin-

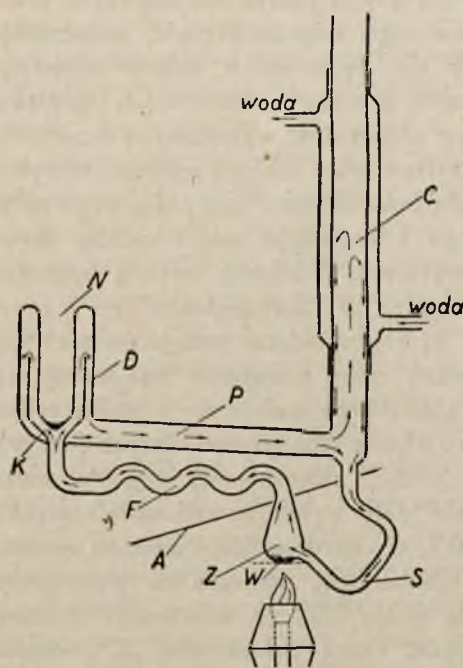
¹⁾ Aparat zgłoszono do D. R. G. M., a wykonanie jego oddano firmie Greiner i Friedrichs, G. m. b. H. Stuetzerbach i Th.

²⁾ F. Pregl. Die quantitative organische Mikroanalyse, str. 167.

³⁾ Roczniki Chem. 5, 96, (1925).

⁴⁾ Najlepiej użyć termometru Beckmanna-Pregla posiadającego podziałkę na 0,01 C°, można jednak użyć tu każdego termometru Beckmanna o odpowiednio małym zbiorniku rtęciowym.

kiem. Wysokość płomienia najwygodniej jest regulować ściskaczem umieszczonym na węźle doprowadzającym gaz. Powinna ona być możliwie najmniejsza, wystarczająca jednak do utrzymania wrzenia tak silnego, aby wrząca ciecz stale przelewała się przez kielich „K”. Na dnie zbiornika „Z” wtopiony jest gruby proszek szklany, co wpływa bardzo korzystnie na jednostajność wrzenia cieczy. Para wraz z porwaną cieczą przechodzi przez falistą rurę „F”,



Ryc. 1.

gdzie przy mieszaniu się obu faz następuje ustalenie temperatury wrzenia, poczem ciecz wraz z nieskondensowaną parą przelewa się przez brzoگی kieliszka „K” i wraca szeroką rurą „P” i syfonowym zamknięciem „S” do zbiornika „Z”. Nieznaczna część nieskroplonej jeszcze pary kondensuje się w chłodnicy „C” i spływa wraz z roztworem do zbiornika. Przy stałej cyrkulacji cieczy ustalenie się temperatury następuje już po 5—7 minutach; stan termometru nie waha się wtedy nawet w granicach 0,001 C, o ile ciśnienie atmosferyczne nie ulegnie w czasie pomiaru zmianie. Celem osłonięcia termometru od niekorzystnego wpływu płomienia palnika, nakrywa się zbiornik „Z” płytką asbestową „A”.

Po ustaleniu się temperatury wrzenia roztworu, wrzuca się substancję odważoną na dobrej, zwyczajnej wadze analitycznej (10—50 mgr w zależności od wielkości ciężaru cząsteczkowego) przez chłodniczkę „C” i po upływie 2—3 minut odczytuje ponownie stan termometru, odpowiadający temperaturze wrzenia roztworu.

Dla dobrego oznaczenia roztwór powinien być tak dobrany, by substancja rozpuszczała się w nim łatwo i możliwie szybko, oraz, by w następstwie tego, można było odczytać stan termometru istotnie w ciągu 2—3 minut. Opóźnianie odczytu może prowadzić do błędów, z uwagi na możliwą zmianę ciśnienia barometrycznego w czasie doświadczenia. Dlatego do dokładnych oznaczeń należy używać dwóch aparatów, z których jeden, napełniony czystym rozpuszczalnikiem, służy wyłącznie do obserwowania ewentualnych zmian stanu termometru w związku ze zmianą ciśnienia barometrycznego, drugi zaś do właściwego pomiaru.

Poniżej załączamy niektóre wyniki z wykonanych przez nas oznaczeń próbnych:

I. Benzol jako rozpuszczalnik ($K = 26,7$).

Rodzaj substancji:	<i>s</i>	<i>R</i>	<i>dT</i>	Ciężar cząsteczk. znalez. oblicz.	
P-Toluidyna	0,0464 gr	4,48 gr	0,247°	111,1	107,7
Chinina	0,0402 „	3,52 „	0,096°	318,2	324,21
Fluoren	0,0229 „	3,808 „	0,095°	169	166
Benzydyna	0,0310 „	3,808 „	0,128°	170	184
Stilben	0,0371 „	3,808 „	0,147°	177	180
Dwufenylamina	0,0246 „	2,63 „	0,144°	176	169
Kw. pikrynowy	0,0338 „	3,505 „	0,114°	223	229

II. Aceton jako rozpuszczalnik ($K = 17,2$).

Rodzaj substancji:	<i>s</i>	<i>R</i>	<i>dT</i>	Ciężar cząsteczk. znalez. oblicz.	
Kw. palmitynowy	0,0409 gr	3,98 gr	0,0720°	245,5	256,3
„ „	0,0673 „	3,18 „	0,136°	268	„
„ „	0,0339 „	3,18 „	0,075°	244	„
P-Nitrotoluol	0,0372 „	3,43 „	0,143°	130	137,06
Monojodo-p-nitranilina	0,0428 „	3,18 „	0,090°	258	263,9
Fluoren	0,0255 „	3,18 „	0,083°	166,1	166,08
Trójnitrotoluol	0,0250 „	3,18 „	0,062°	218	227,06
Trójnitro-izobutylo- toluol	0,0313 „	3,18 „	0,065°	268,2	283
O-nitrocynamonjan- etylowy	0,0323 „	3,18 „	0,082°	213	221
Kw. hippurowy	0,0236 „	2,39 „	0,090°	189	179,1

III. Alkohol metylowy jako rozpuszczalnik ($K = 8,8$).

Rodzaj substancji:	<i>s</i>	<i>R</i>	<i>dT</i>	Ciężar cząsteczk. znalez. oblicz.	
Pyramidon	0,0477 gr	3,17 gr	0,058°	228	231,2

Lwów, marzec 1927.

Instytut Chemii Organicznej Politechniki Lwowskiej.

NAPIĘCIE ROZKŁADU SIARCZANU CYNKU I SIARCZANU
ŻELAZA.

Ogólne statystyczne i ekonomiczne uwagi.

W ostatnich czasach zyskują coraz więcej na zastosowaniu metody elektrolitycznego otrzymywania metali. Nawet tak stosunkowo tani metal jak żelazo ¹⁾ otrzymuje firma „Le Fer“ w oddziale Etablissements Bouchayer et Viallet w Grenoble osadzając ten metal odrazu w formie rur odznaczających się wytrzymałością, odpornością chemiczną, brakiem histerezy magnetycznej i nadającej się np. do flaszek na skompresowane gazy, wreszcie do dynamo i transformatorów. Również cynk ¹⁾ otrzymuje się w coraz większej mierze przez elektrolizę siarczanu cynku na katodach z glinu ²⁾, stosując anody nierozpuszczalne (ołów). Zdolność produkcyjna fabryk stosujących tę metodę wynosiła w r. 1924 150.000 tonn rocznie; produkcja zaś wahała się w miarę nasycenia rynku około tej liczby. Jeśli przypomnimy sobie, że światowa produkcja wedle źródeł amerykańskich wynosi *ca* 1,237.200 tonn rocznie, to spostrzeżemy, że *ca* $\frac{1}{8}$ część produkcji pokrywa metoda elektrolityczna.

Wszelkie inne elektrolityczne metody otrzymywania jak np. z roztworów alkalicznych, amonjakałnych (mimo, że pozornie są obiecujące, gdyż przez traktowanie tlenku cynku hutniczego amonjakiem następowałoby oddzielenie głównego zanieczyszczenia t. j. *Fe*) nie znajdują zastosowania z prostego względu, a mianowicie: tlenek cynku otrzymywany z siarczku cynku bardzo źle rozpuszcza się w amonjaku tak, że przez wylugowanie amonjakiem otrzymuje się z tlenku zawierającego 40% *Zn* odpadek zawierający jeszcze *ca* 15—25% cynku trudny do jakiegokolwiek przeróbki. Abstrahując zatem od kosztowności amonjaku i strat zachodzących podczas elektrolizy wskutek utlenienia amonjaku na anodzie, otrzymałoby się wydajność procesu gorszą niż w piecach hutniczych nawet starego typu.

Zastosowanie elektrolitycznej metody do produkcji cynku po bardzo wielu bezowocnych próbach dało rezultaty, które tu i ówdzie z praktyki fabrycznej zaczynają przenikać do literatury. Zamierzam tu na podstawie praktycznej pracy w hutnictwie przedstawić pewne myśli ważne zdaje mi się dosyć ze względu choćby na to, że w kraju naszym produkujemy olbrzymie ilości cynku, boć w produkcji wszechświatowej tego drogiego dosyć metalu stoimy na trzecim miejscu (Stany Zjednoczone, Belgja, Polska, Niemcy i t. d.).

Metody hutnictwa jakiegokolwiek metalu mają zasadnicze wady w tem,

¹⁾ Chem. Ind. 48, 611 (1925).

²⁾ Jest rzeczą ciekawą, że właśnie na katodach z glinu można otrzymać cynk, choć należałoby przypuszczać, że glin właśnie przejdzie do roztworu.

że wymagają wysokich temperatur, a więc już z tego powodu są kosztowne i nieekonomiczne (na 1 kg cynku zużywa się przeszło 7.5 kg węgla); druga metoda t. j. elektrolityczna da się zastosować w miarę taniości prądu elektrycznego; zasadniczo jednak jest dużo prostsza i ma wobec ciągłego spadku ceny energii elektrycznej wielką przyszłość. Główną jednak trudnością tej metody jest otrzymywanie celowo czystych roztworów; koszt prądu nie jest nadzwyczaj wysoki, gdyż na 1 kg cynku potrzeba *ca* 3.5 kilowatt godzin tak, że przy cenie 1.50 zł. za 1 kg cynku otrzymuje się jeszcze dosyć znaczną rozpiętość pomiędzy kosztem energii, a ceną cynku, którą pokryć można liczne pozycje kosztów własnych jak kruszce, materiały, naprawa kolejek, budynków i t. d.

Dotychczas w metodzie elektrolitycznej używa się prażonej blendy jako surowca potrzebnego do fabrykacji siarczanu cynku, który rozkłada się elektrolitycznie, używając jako anody nierozpuszczalnej ołowiu (pokrywa się dwutlenkiem ołowiu). Napięcie potrzebne do rozkładu siarczanu cynku wobec elektrod nierozpuszczalnych wynosi *ca* 2.55 V, a wobec PbO_2 jako anody 2.62 V¹⁾.

Przewodnią myślą tej pracy jest rozstrzygnięcie, czy rozpuszczalne elektrody jakimi mogłyby być siarczki odnośnych metali, a więc ich rudy mogą obniżyć napięcie rozkładu i w sposób podwójny obniżyć koszt produkcji, raz przez obniżenie napięcia rozkładu, po drugi raz przez zaoszczędzenie procesu prażenia blendy zwłaszcza zaś jej droższych sort jak „Klaubegut“ i „Stufenblende“, które się źle prażą.

Obliczenia. Wychodzę z założenia, że siarczki jako zdolne do utlenienia mogą przez umieszczenie ich na anodzie oddać na nasze usługi część energii utlenienia i w ten sposób obniżyć napięcie rozkładu. Ogólne te obliczenia mają za cel, umożliwić wybór warunków doświadczalnych w sposób racjonalny.

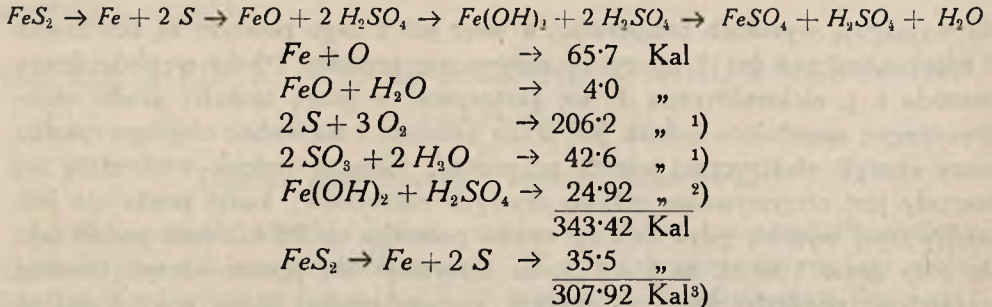
Dla wystudjowania tej kwestji dokonywano najpierw obliczeń dla siarczku przewodzącego prąd elektryczny, w przewidywaniu, że warunki doświadczalne trudnych pomiarów polaryzacji będą w tych wypadkach prostsze, aniżeli w wypadkach siarczków prądu nieprzewodzących. Pewna szczególna kombinacja prawa Hess'a pozwala obliczyć jakie obniżenie napięcia rozkładu mogłoby spowodować depolaryzacyjne działanie anody pirytovej, jeśli proces utlenienia byłby procesem odwracalnym, a jego energia wprost proporcjonalną do siły elektromotorycznej.

Wyobraźmy sobie, że w celu wykorzystania danych termochemicznych znanych i rozrzuconych w literaturze²⁾ przeprowadzamy proces utleniania w sposób następujący (opuszczam ciepło rozpuszczania)³⁾.

¹⁾ Z. physik. Chem. 8, 299 (1891). — Trans. Am. Inst. Mining. Met. Eng. 60, 206 (1918). — Z. Elektrochem. 29, 567 (1923).

²⁾ Th., J. prakt. Chem. (2) 11, 423 (1875). — Le Chatelier, Compt. rend. 120, 625 (1875). — Mixer, Sill. Journ. (4) 36, 55 (1913), — Z. anorg. allgem. Chem. 83, 97 (1913)

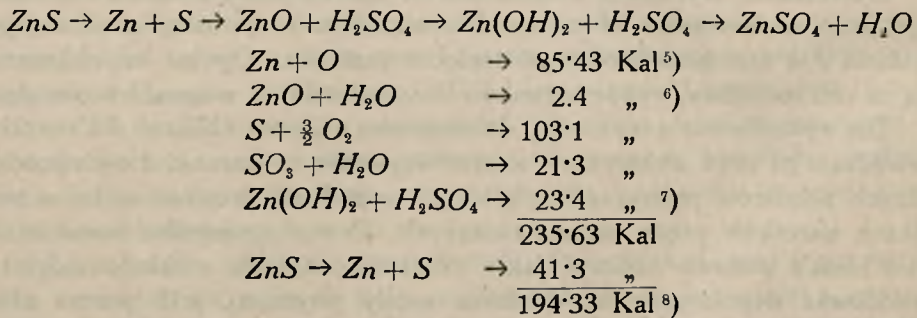
³⁾ Trudno przypuścić, by ten rodzaj ciepła przeszedł w elektryczną energię.



Przypuśćmy tu dowolnie, że obydwa atomy siarki są dwuwartościowe, otrzymamy w rezultacie, że rozkładowi jednej cząsteczki FeSO_4 towarzyszy utlenienie $\frac{1}{4} \text{FeS}_2$ zatem wydzielenie 76.9 Kal; uwzględnwszy zaś dwuwartościowość żelaza, otrzymamy obniżenie napięcia o $\frac{76.9}{2} \cdot \frac{1}{23.05} = 1.67 \text{ V}^4)$.

Przechodząc do kwestji cynku stwierdzam, że według pomiarów wynosi napięcie rozkładu 2.55 względnie 2.62 V. Stawać blendy cynkowej jako anody nie można z powodu nieprzewodzenia prądu przez nią. Dlatego też wyobrażam sobie tu elektrodę węglową otoczoną blendą cynkową zwilżoną roztworem siarczanu cynku; blenda dotykająca węgla jest depolaryzatorem wedle przypuszczeń.

Obliczenie analogiczne do poprzedniego pozwala zorientować się jakie w najlepszym razie mogłoby być obniżenie potencjału rozkładu; jak poprzednio, opuszczam ciepło rozpuszczalności:



1) Th. U. 2, 254.

2) B. Ann. Chim. phys. 5; 1875.

3) Am. J. 36, 55 (1913).

4) Napięcie rozkładu FeSO_4 nie jest znane; zmierzenie jego napięcia jest trudne ze względu na zdolność występowania żelaza w różnych stopniach utlenienia. Zważywszy jednak, że ciepło tworzenia FeSO_4 jest ilościowo bardzo podobne do ciepłoty tworzenia siarczanu cynku łatwo wyprowadzić wniosek o napięciu rozkładu.

5) Th., J. prakt. Chem. (2) 11, 413 (1875).

6) Mixter Z. anorg. allgem. Chem. 92, 385 (1915).

7) B. Thermochemie, Vol. 2, (1897).

8) Mixter Sill. Journ. (4) 36, 55 (1913).

Ponieważ rozkładowi jednej cząsteczki $ZnSO_4$ towarzyszy wydzielenie dwóch równoważników elektryczności przyczem utleni się $\frac{1}{2}$ ZnS , zatem tylko połowa ciepła utlenienia może zostać wyzyskaną, czyli 97·2 Kal. Przyjawszy za podstawę rozważań, że gęstość prądu jest tak małą, że niema różnic koncentracji przy elektrodach, że szybkość reakcji jest wystarczającą, by zużyć na czas naboje elektryczności doprowadzonej do anody, to łatwo obliczyć, że gdyby cała ilość energii cieplnej przechodziła w elektryczną, napięcie rozkładu spadłoby o $\frac{97\cdot2}{2} \cdot \frac{1}{23\cdot05} = 2\cdot1$ V; wynosiłby zatem 0·52 V t. j. 21% napięcia rozkładu wobec anody z dwutlenku ołowiu. Doliczywszy 1 V¹⁾ na pokonanie oporu otrzymalibyśmy stosunek napięć 1·52 V : 3·5 V, zatem oszczędność ca 55% energii.

Doświadczenia.

Zobaczmy jak natura odpowiada na zadane jej pytania. Użyty do pomiarów doskonale wykształcony kryształ pirytu z Piemonte zawierał 0·08% S mniej niż teoria pozwala przewidzieć. Został on z jednej strony elektrolicznie powleczony miedzią, do której przylutowano drut miedziany.

Jedną serję doświadczeń wykonano na jedno dziesięcionormalnym roztworze kwasu siarkowego i zarazem $\frac{1}{10}$ n pod względem zawartości $FeSO_4$. Roztwór pierwszy był w ten sposób dobrany z tego powodu, że właśnie przez utlenienie pirytu powstaje mieszanina siarczanu i kwasu siarkowego.

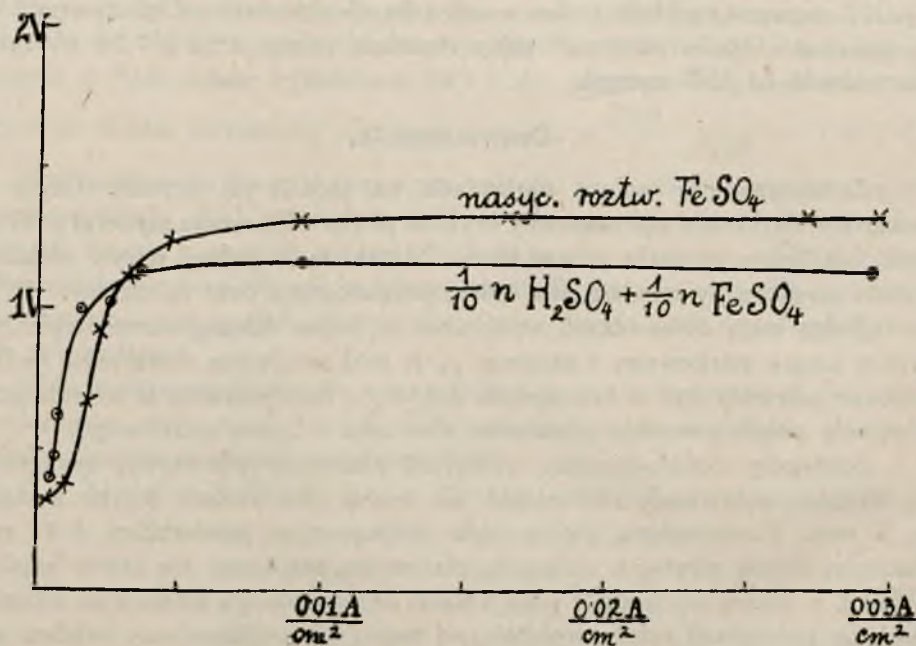
Szczegóły doświadczenia: odległość elektrody platynowej (pokrywała się żelazem) ustawionej równolegle do ściany ośmiościanu pirytu wynosiła ca 3 mm. Powierzchnia pirytu była trójkątem o powierzchni 0·49 cm². Pomiędzy ścianą pirytu, a elektrodą platynową znajdował się otwór kapilary szklanej, z której wychodziły stale 3 bańki oczyszczonego wodoru na sekundę. Napięcie polaryzacji zależy wybitnie od tego, czy polaryzujemy prądem stałym, czy stałym przerywanym ze względów natury kinetycznej; dlatego też napięcie polaryzacji mierzono zerową metodą kompensacji w pierwszej sekundzie po przejściu z prądu stałego do przerywanego; w czasie pierwszej sekundy praktycznie biorąc napięcie nie spadało. Przerywacz drgał ca 20 razy na sekundę. Przy mierzeniu wychodzono stale od polaryzacji prądem najslabszym do coraz silniejszego: jeśli postępuje się inaczej, to wyniki nie dają się powtarzać; zatem chcąc otrzymać wyniki zgodnie powtarzające się trzeba po jednokrotnym wyznaczeniu krzywej zależności napięcia polaryzacji od gęstości prądu przez dłuższy czas (ca 6 godz.) przepuszczać prąd najslabszy, poczem można pomiar powtarzać. Staje się to jasnym, jeśli się weźmie pod uwagę fakt, że produkty tworzące się przy różnych gęstościach nie są jed-

¹⁾ Napięcie o 1 V wyższe niż napięcie rozkładu stosowane jest w praktyce.

nakie i mają wpływ oczywiście na siłę elektromotoryczną, zatem jest nie-
 obojętną rzeczą w jakiej kolejki zmienia się natężenie prądu.

Krzywe podane na rysunku (p. niżej) dadzą się reprodukowac na prawo
 od załamania z dokładnością $ca \pm 1\%$, zaś w miejscu załamywania $\pm 10\%$,
 reprodukcja zatem wobec trudności pomiarów jest zupełnie wystarczającą.

Jak widać z rysunku piryt doskonale nadaje się jako anoda depolary-
 zująca silnie prąd, jeśli zwrócić uwagę na fakt, że aż do gęstości prądu już
 rzadko stosowanej w technice depolaryzuje silnie, gdyż obniża napięcie roz-
 kładu do wartości $1.2-1.4 V^1$).



Ryc. 1.

Blenda cynkowa użyta do doświadczeń pochodziła ze Śląska z huty
 Sägera. Była to blenda bardzo bogata w cynk tak zw. „Klaubegut“ i „Stu-
 fenblende“, o zawartości 53.395% Zn i 30.92% S. Głównym jej zanieczy-
 szczeniem jest markazyt. Użyta była w tej formie w jakiej dostaje się po
 zmieleniu do pieców systemu Hegeler'a. Ponieważ blenda prądu elektrycz-
 nego nie przewodzi, zatem potrzebnem było zastosowanie elektrody z innego
 materiału t. j. węgla retortowego, który otoczony był blendą zwilżoną roz-
 tworem siarczanu cynku o stężeniu $94 g ZnSO_4 \cdot 7 aq$ w $250 cm^3$. Elek-
 troda węglowa składała się z 23 prętów węgla retortowego o grubości

¹⁾ Piryt naturalny zawiera jako główne zanieczyszczenia miedź i arsen. Nie byłoby
 rzeczą trudną te cenne zanieczyszczenia wyosobnić.

0,6 cm ustawionych równoległe do siebie w pierścien; w środku pierścienia znajdowała się jako katoda laseczka cynku. Dla przedzielenia roztworu katodowego od anodowego użyto naczynia z kaolinu wypalonego, a ustawionego wewnątrz pierścienia węgla. Cynk otoczony był zatem 23 laskami węgla w równej odległości od niego się znajdujących. Końce węgla wystające z roztworu zostały elektrolitycznie powleczone miedzią, następnie przylutowane do drutu miedzianego i napojone dla ochrony przed działaniem płynu anody parafiną. Zastanowiwszy się nad tem, co zająć powinno po przepuszczeniu prądu przez ogniwo, dojdziemy do następującego obrazu: około anody zagęści się kwas siarkowy, co jest korzystnym, gdyż opór kanalików przewodzącego elektrolitu znajdującego się pomiędzy ziarnami blendy zmniejszy się, równocześnie zaś pocznie się wydzielać powoli (ZnS naturalny powoli rozkłada się pod wpływem kwasu siarkowego) siarkowodor właściwie najbliższej anody przedewszystkiem, który działać będzie depolaryzująco na tlen mający się wydzielić na anodzie dzięki rozkładowi siarczanu; wreszcie dzięki obecności siarkowodoru w roztworze kwaśnym wszystkie inne metale jak *Pb*, *As*, *Cd*, *Cu* pozostaną tak długo w postaci siarczków, jak długo koło anody znajdować się będzie siarczek cynku. Siarczki *MnS*, *FeS*, *CoS* i *NiS* przejdą do roztworu¹⁾; od tych zatem należałoby płyn katodowy oczyścić. Ponieważ zaś ten płyn z powodu utraty jonów *H* będzie posiadał tendencję do odczynu alkalicznego, zatem usunięcie *Fe*, *Co* i *Ni* będzie łatwe przy pomocy metod używanych w technice.

Należałoby się wreszcie spodziewać, że za pewien czas zużyje się w sąsiedztwie węgla siarczek cynku i depolaryzujące jego działanie osłabnie; wniosek stąd nietrudno wyprowadzić, że poruszanie anody lub płynu anodowego winno z powrotem wzmocnić działanie depolaryzujące.

Wykonane doświadczenie daje odpowiedź na te zagadnienia; po włączeniu jednego akumulatora o napięciu 2,0 V do obwodu okazało się, że cynk istotnie wydziela się na katodzie mimo to, że napięcie rozkładu cynku wynosi *ca* 2,62 V; stąd wniosek, że ogniwo polaryzacyjne, które tworzy się dzięki działaniu prądu ma napięcie niższe niż 2 V; zależność funkcjonalna natężenia prądu *i* od oporu *r*, napięcia akumulatora *E* i napięcia polaryzacji *e* wyraża się wzorem:

$$i = \frac{E - e}{r}.$$

Ponieważ prąd w obwodzie krąży zatem *E* musi być większe niż *e*.

Poniżej podaję wyniki doświadczenia zestawione w tabeli:

¹⁾ R. C. Wells, The fractional precipitation of sulphides, Econ. Geol. 1910, T. 5.

Zależność natężenia prądu od czasu (napięcie stałe 2 V, pow. anody 280 cm²).

Dzień	Godz.	Osad	Reakcja koło katody	Natężenie prądu	Powierzchnia katody	Anoda ruchoma czy stała
1.	9 ⁶⁰	gładki	słabo kw.	44 MA	5.45 cm	stała
	9 ⁶⁸	"	"	40 "	"	"
	12 ⁰⁰	"	"	28 "	"	"
	12 ⁴⁵	"	"	27 "	"	"
	5 ³⁰	"	"	21 "	"	"
2.	11 ⁴⁵	"	"	12 "	"	"
3.	9 ³⁰	pył	alkaliczna	6.5 "	?	"
	9 ⁴⁰	wygładzony	świeżo zakw.	7.0 "	6 cm ²	"
	6 ¹⁵	gładki	kwaśna	15 "	6 cm ²	ruchoma
	6 ¹⁶	"	"	21 "	"	"
4.	9 ⁰⁰	"	"	10 "	"	stała

Napięcie polaryzacji mierzone było po dniach 4 t. j. po wytworzeniu się stałych koncentracji w pobliżu elektrod przy stałej i przy poruszanej anodzie w szlamie blendy (pow. anody ta sama).

Natężenie prądu polaryzującego	Osad	Reakcja	Powierzchnia katody	Anoda stała czy ruchoma	Napięcie polaryzacji	Opór
10 MA	gładki	słabo kw.	3.7 cm ²	stała	1.8 V	20 Ω
25 "	"	"	"	ruchoma	1.7 "	12 Ω

Z tych pomiarów widać, że istotnie następuje znaczne obniżenie napięcia rozkładu.

Zestawienie rezultatów.

Autor dochodzi na podstawie obliczeń termochemicznych i elektrochemicznych do wniosku, że zastosowanie rud (siarczków) jako anod w procesie elektrolitycznego otrzymywania cynku i (żelaza) powinno spowodować obniżenie napięcia rozkładu siarczanu cynku (i żelaza).

Wykonane doświadczenia wykazują, że istotnie energia spalania siarczków daje się częściowo wykorzystać. Urządzenie celi elektrolitycznej do pomiarów odznacza się tem, że przewodzące elektryczność siarczki są wprost używane jako anody, zaś nieprzewodzące (jak blenda cynkowa) używaną była w formie zmielonej jak „Klaubegut i Stufenblende“ z huty Sägera po zmieleniu. Blenda ta otaczała anodę z węgla w warstwie o grubości kilku milimetrów.

Doświadczalne pomiary wykazują, że napięcie rozkładu siarczanu cynku, które wynosi 2.62 V wobec anody z dwutlenku ołowiu, obniża się przy zastosowaniu anody z siarczku do 1.8 V; jeżeli zaś elektrody węglowe lekko poruszają się w mieszaninie siarczanu cynku i blendy cynkowej, to napięcie

spada do 1·7 V, przyczem równocześnie zmniejsza się opór elektrolitu z 20 Ω do 12 Ω .

Autor otrzymał cynk z roztworu siarczanu już przy napięciu 2 V, zatem znacznie niższem, niż przeciętnie stosowane w technice 3·5 V.

Summary of results.

On the decomposition-tension of zinc- or iron- sulphate.

From thermo-chemical and electro-chemical calculations, the author arrives at the following conclusions. Let us imagine that, for the electrolytic process of zinc-or iron-extraction, we use the sulphid-ores directly as the anode; the decomposition-tension (decomposition-voltage) of the zinc-or iron-sulfate must then be lowered.

Experiments made by the author have shown that, in fact, we may well avail ourselves, and derive in this manner some partial gain, of the combustion energy of the sulphides. In the electrolytic cell used in the experiments the sulphid, if it is conducting, constitutes directly the anode; if it does not conduct, it is used in the form of a grinded powder, as (for instance) the „Klaubegut und Stufenblende“ from Säger's foundery, after grinding. The carbon anode is enclosed in a blende-layer of some millimeters thickness. The experimental results are as follows. When the anode consists of lead dioxide, the decomposition-tension of zinc sulfate, is 2·62 V; if the anode is a carbon anode surrounded by zinc-blende humected by a solution of zinc-sulfate, the decomposition-tension is only 1·8 V; if the carbon electrode is gently moved across the mixture of zinc sulfate and zinc-blende, the tension becomes 1·7 V and the resistance of the electrolyte, from 20 Ω , diminishes to 12 Ω .

Ahe author extracted zinc from a sulfate solution already under a tension of 2·0 V, whereas the ordinary tension, usually applied in technical practice something like 3·5 V. We might economize by this method the cost of blende roasting.

Instytut chemji fizycznej i elektrochemji Uniwersytetu Jag. Kraków.

EUGENIUSZ TURKIEWICZ.

PRZYZYNEK DO ZNAJOMOŚCI DZIAŁANIA KWASU AZOTOWEGO NA GAZOLINĘ POLSKĄ.

Działanie kwasu azotowego na węglowodory może być rozmaite, zależnie od koncentracji kwasu a przedewszystkiem rodzaju węglowodorów.

Działanie to w pewnych warunkach może być nitrującem, w pewnych utleniającem.

Zacznijmy od parafinów t. j. węglowodorów ogólnego składu C_nH_{2n+2} . Te opierają się bardzo wybitnie wpływowi kwasu azotowego tak stężonego, jak rozcieńczonego. Stąd też dawniejsze wzmianki w literaturze są bardzo skąpe i przeważnie ograniczają się do wzmianek o ujemnym rezultacie przedsiębranych prób. Później dopiero badacz rosyjski K o n o w a ł o w ¹⁾ stwierdził że

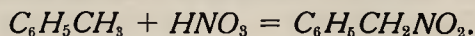
¹⁾ Ber. 26 878. 28 1852. 29 2199.

pod działaniem rozcieńczonego kwasu azotowego (o cięż. gat. 1'075) w pewnych warunkach węglowodory nitrują się i to z wydajnościami bardzo znacznymi ($\approx 50\%$). Reakcja odbywa się w rurach zatopionych w temp. $130^\circ - 140^\circ \text{C}$. W ten sposób otrzymał Konowałow β -nitroheksan. Związki nitrowe parafinów są ciałami tautomerycznymi. Mogą mianowicie reagować w myśl dwóch wzorów — albo jako normalne związki nitrowe $C_n H_{2n+1} NO_2$ albo też jako tzw. kwasy nitronowe $C_n H_{2n+1} CH=NOOH$, ciała o charakterze kwaśnym, rozpuszczalne w alkaljach.

Działanie kwasu azotowego na węglowodory nienasycone o podwójnem lub potrójnem wiązaniu nie prowadzi naogół do otrzymania związków zawierających azot, ale przeważnie powoduje utworzenie się związków spolimeryzowanych, produktów utlenienia, a nie rzadko powoduje zapalenie się węglowodoru.

Jedynie tylko węglowodory aromatyczne jak benzen, toluen, naftalen, ulegają łatwo działaniu kwasu azotowego stężonego i dają dobrze znane związki nitrowe.

W tem miejscu należałoby wspomnieć o bardzo charakterystycznym działaniu kwasu azotowego na toluen i etylobenzen¹⁾. Jeżeli mianowicie na te węglowodory podziałamy kwasem azotowym (o c. g. 1'075) w rurach zatopionych, to otrzymamy nie produkty nitrowe, nitrowane w pierścieniu, ale takie w których azot stoi w łańcuchu bocznym:



Ciała tego typu są też tautomerami, mogą bowiem reagować według dwóch wzorów. Naprzykład związek $C_6H_5CH_2NO_2$ może reagować jako

obojętny fenilonitrometan $C_6H_5CH_2 - N \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$, albo feniloizonitrometan

$C_6H_5CH = N \begin{array}{l} \diagup O^2 \\ \diagdown OH \end{array}$ związek o charakterze kwaśnym, rozpuszczalny w al-

kaljach i wreszcie jako tzw. kwas benzeno-hydroksamowy $C_6H_5 - C \begin{array}{l} \diagup OH^3 \\ \diagdown NOH \end{array}$.

Tak przedstawiałyby się w krótkości wyniki działania kwasu azotowego na węglowodory. Jak z tego widać, najmniej dokładnie opracowane zostały zagadnienia związane z nitrowaniem węglowodorów parafinowych. Trudności leżą tutaj bowiem nie tylko w eksperymentalnem opracowaniu metod dzia-

¹⁾ Ber. 28 1860.

²⁾ Ber. 29 699, 2251.

³⁾ Ber. 29 1218.

łania i znalezieniu warunków ciśnienia i temperatury, koncentracji kwasu, ale przede wszystkim w trudności otrzymania większych ilości czystych węglowodorów. Albowiem otrzymać je można tylko albo metodami syntezy bezpośredniej, albo też z odpowiednich alkoholi przez jodki, a następnie rozkład ich sodem metalicznym. Jednakże olbrzymie ilości węglowodorów tych znajdują się w produktach przeróbki ropy naftowej. Składa się ona zależnie od miejsca pochodzenia z rozmaitych węglowodorów, np. nasza podkarpacka ma sporo węglowodorów parafinowych, kaukaska składa się w większej części z naftenów t. j. pochodnych heksahydrobenzolu, ropy zaś wschodnio azjatyckie zawierają nawet do 50% węglowodorów aromatycznych.

Tu więc mamy olbrzymie ilości surowca na którym możemy studjować własności węglowodorów alifatycznych. Niestety, mamy tu do czynienia z mieszaninami o dużej ilości składników, których od siebie oddzielić wprost niepodobna, albowiem ich własności fizyczne a przede wszystkim temperatury wrzenia są tak zbliżone do siebie, że frakcyjna destylacja do celu nie prowadzi. Jednakże badania takich mieszanin mogą rzucić wiele światła na chemję związków alifatycznych i doprowadzić kiedyś do rozdzielenia tych mieszanin.

Zadaniem mojej pracy było zbadanie działania kwasu azotowego względnie mieszaniny jego z kwasem siarkowym na najlżejsze frakcje węglowodorów ropy małopolskiej na tzw. gazolinę. Chodziło o zbadanie warunków reakcji, stężenia i składu procentowego kwasów, temperatury i t. p. a po eksperymentalnem stwierdzeniu optimum warunków reakcji, poddanie działaniu kwasu azotowego jakiejś ilości gazoliny, wyosobnienie produktów reakcji i zbadanie ich jakościowe i o ile to możliwe także ilościowe.

Materiałem wyjściowym do zbadania była gazolina borysławska otrzymana sposobem kompresyjnym z firmy „Gazolina Sp. akc. w Borysławiu“. Ogrzewana zaczęła wrzeć od około 25° C i wrzała aż do 120° C pod ciśnieniem 742 mm. słupa rtęci. Gros jej przechodziło między 40°—60° C i 70°—100° C. Ciężar właściwy w temp. 20° C 0.697. Był on jednakże zmienny z czasem i zwiększał się powoli, zapewne wskutek parowania lżejszych węglowodorów. Z literatury dosyć w tej dziedzinie skąpej, dostępne mi były tylko prace Załozieckiego¹⁾, Poni'ego²⁾ i Smoleńskiego³⁾.

Na nich też opierałem się w przeprowadzaniu badań chociaż w niektórych miejscach robiłem pewne odstępstwa. Załoziecki badał działanie

¹⁾ Załoziecki: O nitrowaniu niżej wrzących frakcji ropy galicyjskiej. Akad. Umiejętn. Kraków 1903.

²⁾ Poni: Annales scientifiques de l'universite de Jassy. Jassy 1902.

³⁾ Smoleński: Studja nad małopolsk. ropami. Przemysł chem. 5. 73. 201. 237. 6. 250. 281. 7. 217. 221. 257.

kwasu azotowego na frakcje od 45° — 101° C, zbierane co dwa stopnie i otrzymywał produkty stałe, które po przekrystalizowaniu z alkoholu i benzyny rozdzielały się na kilka ciał, w których przypuszczał on istnienie m-dwunitrobenzenu, trójnitroizoheksanu, dwunitrotoluenu i dwunitroksylenu. Rekapitulując swoje wywody, wypowiada przypuszczenie, że niemożliwym jest istnienie węglowodorów o tak wysokim punkcie wrzenia jak toluen (101° C) i ksyleny (139° — 141° C) we frakcjach wrzących w temperaturach 30° — 40° C. Wypowiada on przypuszczenie że węglowodory te powstają przez działanie kwasu azotowego na nafteny lub inne węglowodory, a dopiero potem ulegają nitracji.

Poniżej znajduje w badaniach swoich nad składem chemicznym ropy z Colibasi (Rumunja) przez działanie kwasu azotowego — benzen, toluen, metaksylen i mezytylen, które identyfikuje na podstawie własności fizycznych i składu chemicznego ich dwunitropochodnych.

Smoleński nitruje znów tzw. ekstrakt Edeleanu i otrzymuje zeń po-
kazne ilości nitropochodnych aromatycznych węglowodorów.

Badania zacząłem od stwierdzenia optimum reakcji. Małe ilości gazoliny (po 250 cm^3) wytrząsałem w rozdzielaczu z kwasem azotowym (na zimno). Następnie oddzielałem warstwę kwasową w rozdzielaczu od warstwy gazoliny, gazolinę przemywałem wodą, suszyłem chlorkiem wapniowym a następnie oddestylowywałem. Po odpędzeniu niezmięnionej gazoliny pozostawało na dnie 1 — 2 cm^3 żółtego oleju, wrzącego około 200° C. Olej ten miał woń gorzkich migdałów, był cięższy od wody, jednym słowem przypominał nitrobenzen. W innych partjach powtórzyłem tę operację z dodatkiem (50% na objętość) kwasu siarkowego (c. g. 1'84) i ogrzewałem na łaźni wodnej. Temperaturę tę utrzymywałem przez godzinę bardzo często energicznie mieszając. Ciecz gwałtownie wrzała wydzielając dymy dwutlenku azotu i sporo węglowodorów wrzących w niskich temperaturach. Otrzymywałem teraz więcej oleju. Gazolina oddestylowana z produktów nitracji, nie zmieniała się przy powtórnym nitrowaniu.

Po tych przedwstępnych doświadczeniach zabrałem się do pracy na większą skalę. W trzylitrowej kolbie ze szkła jenajskiego, nitrowałem porcję (po dwa litry) gazoliny mieszaniną 100 gr stężonego kwasu azotowego (c. g. 1'4) i 100 gr stężonego kwasu siarkowego (c. g. 1'84). Następnie mieszaninę tę wytrząsałem w dużym rozdzielaczu przez 1 godzinę, przyczem stwierdziłem rozgrzewanie się mieszaniny, co niechybnie świadczyło o reakcji której dokończałem gotowaniem w kolbie wśród wstrząsania na wrzącej łaźni wodnej. Po ostygnięciu wlewałem mieszaninę z powrotem do rozdzielacza, oddzielałem warstwę kwasową, produkt reakcji przemywałem wodą i niezmięzioną gazolinę odpędzałem strumieniem pary wodnej, który w krótkim stosunkowo czasie zabierał całą ilość niezmięzionych węglowodorów. W chwili gdy z chłodnicy poczęły spadać tylko krople oleju, (przedtem ciecz płynęła

wprost strumieniem) przerywałem dopływ pary z kociołka. W kolbie pozostawał żółty olej niemiłej woni, cięższy od wody, który po oddzieleniu od wody, suszyłem starannie chlorkiem wapniowym i przechowywałem osobno. W ten sposób przerobiłem 9 partyj po 2 litry czyli 18 litrów. Zebrany olej poddawałem jeszcze destylacji z kolby z deflegmatorem trzykulowym (Wurtza, wysokości 30 cm) przyczem do 150°—160° C odeszła jeszcze prawie połowa oleju; pozostałość stanowiącą już ciemno brunatny olej przelałem do kolby destylacyjnej i oddestylowałem do 260° C. Pozostałość w kolbce stanowiła żywicowata maź, składająca się z produktów zesmolonych którą zachowałem do późniejszych badań. Ciężar otrzymanego oleju wynosił 243 g. Olej ten miał barwę jasno-żółtą, był cięższy od wody, odznaczał się wybitną wonią gorzkich migdałów, redukował się cyną i kwasem solnym do ciał rozpuszczalnych w kwasach; w ogólności okazywał własności aromatycznych związków nitrowych. Olej ten poddałem następnie starannej frakcjonowanej destylacji. Jako naczyń destylacyjnych używałem kolbek Claisenowskich do destylacji w próżni. Służyły mi doskonale, a deflegmacja w nich była bez zarzutu. Jako chłodnicy używałem tylko rurki bocznej kolbki, a odbieralniami były małe kolbki do których zbierałem bezpośrednio odpowiednie frakcje i w nich je następnie ważyłem. Przy powolnej destylacji, pary kondensowały się już doskonale w rurze bocznej, a straty pochodzące z niedokładnego chłodzenia były nieznaczne.

Przy pierwszej i drugiej destylacji zbierałem frakcje co 10° C potem co 5° C, a wreszcie co 2° C.

1 destylacja.		2 destylacja.	
do 200° C	10 g	do 200° C	21 g
od 200°—210° C	27 „	od 200°—210° C	25 „
od 210°—220° C	72 „	od 210°—220° C	72 „
od 220°—230° C	64 „	od 220°—230° C	60 „
od 230°—240° C	45 „	od 230°—240° C	47 „
od 240°—250° C	15 „	od 240°—250° C	10 „
od 250°—260° C	7 „	od 250°—260° C	5 „
nad 260° C	1 „	nad 260° C	ślady
Razem	241 g	Razem	240 g

Z tych dwóch danych widać że frakcje dążą do zbierania się w dwóch interwałach 210°—220° C i 230°—240° C.

Następne odbieranie frakcyj prowadziłem już co 5° C jednakże jednolicie jeszcze to jest frakcjonując kolejno wszystkie frakcje jedną po drugiej jednakową ilość razy i czekając na wyraźne wytworzenie się maximów ilości pewnych frakcyj. I tak

3 destylacja.		4 destylacja.	
od 200°—205° C	7 g	od 200°—205° C	5 gr
od 205°—210° C	20 „	od 205°—210° C	22 „
od 210°—215° C	35 „	od 210°—215° C	30 „
od 215°—220° C	38 „	od 215°—220° C	35 „
od 220°—225° C	35 „	od 220°—225° C	36 „
od 225°—230° C	26 „	od 225°—230° C	24 „
od 230°—235° C	28 „	od 230°—235° C	28 „
od 235°—240° C	21 „	od 235°—240° C	22 „
od 240°—245° C	7 „	od 240°—245° C	7 „
od 245°—250° C	2 „	od 245°—250° C	2 „
od 250°—255° C	2 „	od 250°—255° C	2 „
od 255°—260° C	ślady	od 255°—260° C	ślady
nad 260° C	—	Razem	213 g
Razem	221 g		
5 destylacja		6 destylacja	
od 200°—205° C	3 g	od 200°—205° C	1 g
od 205°—210° C	23 „	od 205°—210° C	25 „
od 210°—215° C	31 „	od 210°—215° C	33 „
od 215°—220° C	33 „	od 215°—220° C	32 „
od 220°—225° C	35 „	od 220°—225° C	37 „
od 225°—230° C	25 „	od 225°—230° C	22 „
od 230°—235° C	26 „	od 230°—235° C	26 „
od 235°—240° C	20 „	od 235°—240° C	20 „
od 240°—245° C	5 „	od 240°—245° C	5 „
od 245°—250° C	2 „	od 245°—250° C	1 „
od 250°—255° C	1 „	od 250°—255° C	ślady
Razem	204 g	Razem	202 g

Szybkie znikanie frakcyj najwyższych tłumaczyć mogą częścią przechodzeniem do frakcyj niższych, częścią zaś zesmalaniem się tych produktów, które pozostawały w kolbie destylacyjnej na dnie choć w bardzo niewielkiej ilości. Teraz zacząłem frakcjonować systematycznie co dwa stopnie C. a tylko w interwałach od 205°—210° C i od 218°—222° C pozostawiłem większą ilość stopni aby zbierać specjalnie te frakcje, gdyż przypuszczałem w nich obecność nitrobenzenu (we frakcji od 205°—210° C) i nitrotoluenu (orto) (we frakcji od 218°—222° C). I rzeczywiście po żmudnem kilkunastokrotnem frakcjonowaniu osiągnąłem przy niewielkich (stosunkowo) stratach materiału dwa wyraźne maxima we wskazanych powyżej granicach temperatur. Frakcjonowanie powyżej 230° C musiałem prowadzić co 5° C gdyż inaczej byłbym otrzymał minimalne ilości na każdą dwustopniową frakcję.

Przewidywania moje co do obecności nitrobenzenu i nitrotoluenu znalazły więc niejakię potwierdzenie. Zabrałem się tedy do identyfikowania ich. Frakcja pierwsza nitrowana dalej energicznie mieszaniną kwasu siarkowego i azotowego na gorąco, dawała po wlaniu do wody olej zastygający wkrótce na ciało stałe, rozpuszczalne łatwo w alkoholu i krystalizujące zeń w długich białych igłach. Temperatura topnienia po pierwszym przekrystalizowaniu wynosił 87°C po trzykrotnem podniósł się jednak do 91°C . Temperatura doskonale odpowiada temperaturze topnienia meta-dwunitrobenzenu.

Część mononitrozwiązku zredukowano cyną i kwasem solnym alkalizowano i odpędzono parą wodną. Otrzymano parę kropel oleju, który rozpuszczał się doskonale w kwasach posiadał charakterystyczną woń aniliny a zadany roztworem podchlorynu wapnia, dawał wspaniałe fioletowe zabarwienie. Nie mogłem już więc mieć wątpliwości co do obecności nitrobenzenu w tej frakcji. To że ciężar właściwy i refrakcja nie zgadzały się z danymi własnościami ciała chemicznie czystego, przypisuję obecności śladów nieznitrowanych węglowodorów pochodzących z gazoliny, które jako bardzo lekkie (stosunkowo) obniżyły ciężar właściwy tej frakcji i zmieniły jej refrakcję. Ażeby mieć już absolutną pewność spaliłem dwunitrozwiązek i otrzymałem wyniki następujące:

Ciężar subst.:	0.2250 gr	$\text{H}_2\text{O}=0.0122\text{ g}$	$\text{CO}_2=0.3527\text{ g}$
stąd w procentach:	wodoru otrzymano	3.54%	C otrzym.: 42.77%
	„	obliczono 2.39%	C obliczono: 42.84%

Wyniki na wodór są za duże, ale prócz analizy elementarnej za istnieniem dwunitrobenzenu przemawia także wiele charakterystycznych jego własności.

Poniżej podaję wyniki frakcjonowania ostatecznego mieszaniny nitrozwiązków razem ze stałymi fizycznymi — ciężarem właściwym i refrakcją. Ciężar właściwy oznaczałem piknometrem o pojemności 1 cm a refrakcję refraktometrem Abbego.

Frakcja nitrotoluenowa nitrowała się znacznie trudniej. Trzeba było używać mieszaniny dymiącego kwasu azotowego z kwasem siarkowym jako środka nitrującego i ogrzewać aż do energicznego wrzenia kwasu azotowego. Otrzymywałem olej który zastygał na ciało stałe, żółte, słabiej rozpuszczalne w alkoholu. Poddane kilkakrotnej krystalizacji dało się ono rozdzielić na łatwo rozpuszczalny, igielkowy dwunitrobenzen, trochę trudniej rozpuszczalny dwunitrotoluen i dało wreszcie drobne ilości jakiegoś ciała zupełnie różnego od tamtych. Mianowicie rozpuszczało się ono w alkoholu bardzo trudno, krystalizowało w blaszkach o połysku tłustawym, topiło się niewyraźnie około 170°C . Spróbowałem spalić te ciała. Wyniki na dwunitrotoluen jednak były gorsze, co przypisuję trudności oddzielenia dwunitrobenzenu od dwunitrotoluenu przez krystalizację, zwłaszcza że rozporządzałem stosunkowo niewiel-

Frakcja od — do	Frakcja z rzędu (w gramach)																		Ciepota właściwa 22-23° C	Refrakcja D_{Na}	UWAGI
	siódma	ósma	dziwięta	dziesiąta	jedenasta	dwunasta	trzynasta	czternasta	piętnasta	szesnasta	siedmnasta	ośmnasta	dziewiętn.	dwudzięta	dw. pierwsza	dw. druga					
205° — 210° C	28.0	30.5	33.0	35.5	38.5	41.0	41.0	43.0	45.0	47.0	49.0	53.0	54.0	54.5	56.0	56.0	1.1813	1.546	Nitrobenzen		
210° — 212° C	12.0	11.0	10.5	10.0	9.5	9.5	9.0	8.5	8.0	10.0	9.5	8.5	8.0	7.5	7.0	7.5	1.1752	1.544	—		
212° — 214° C	12.0	11.5	11.0	10.5	10.0	10.5	10.0	10.0	11.5	11.0	12.5	13.0	13.5	14.5	15.5	15.5	1.1703	1.544	—		
214° — 216° C	10.0	10.0	10.0	9.5	9.5	9.0	9.5	10.5	10.0	10.5	11.0	11.5	12.5	12.0	11.5	12.0	1.1708	1.545	—		
216° — 218° C	14.0	15.0	16.0	18.0	19.0	18.5	17.0	15.0	12.5	9.5	8.0	7.5	6.5	6.0	5.5	5.5	1.1673	1.547	—		
218° — 222° C	25.0	28.0	30.0	32.5	34.5	36.0	38.0	41.0	43.0	45.5	46.5	48.0	49.0	50.0	51.0	51.5	1.1632	1.547	Nitrotoluen		
222° — 224° C	14.0	12.0	10.0	9.0	8.5	7.5	9.0	9.5	10.0	10.5	9.5	8.5	7.5	8.0	7.5	7.5	1.1606	1.545	—		
224° — 226° C	15.0	14.0	12.5	11.0	9.5	9.0	8.5	8.0	7.0	6.5	6.0	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5	1.1571	1.545	—		
226° — 228° C	13.0	12.0	11.5	11.0	10.5	9.5	9.0	8.0	7.0	6.5	5.0	5.0	4.5	4.5	4.5	4.0	1.1552	1.546	—		
228° — 230° C	10.0	9.0	8.5	8.0	7.5	7.5	7.0	7.0	7.0	6.0	6.0	5.0	5.0	4.5	4.5	4.0	1.1514	1.547	—		
230° — 235° C	26.0	23.5	22.0	20.5	20.5	19.5	19.0	18.0	17.5	16.5	17.5	16.0	16.5	16.5	16.5	16.5	1.1475	1.547	Frakcja ta przy silnym ozębieniu mętniała.		
235° — 240° C	18.0	17.0	17.0	16.0	15.0	15.0	14.5	14.5	13.0	11.5	11.0	11.0	10.5	10.0	9.5	9.5	1.1418	1.546	—		
240° — 245° C	5.0	5.5	5.5	6.0	6.0	5.5	5.5	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0	3.5	3.5	3.0	3.0	1.1380	1.544	—		

kiemi ilościami materiału. Wyniki spalań dwunitrotoluenu różniły się od teoretycznie obliczonych o 0·2—0·4% w zawartości węgla.

Natomiast w żaden sposób nie mogłem spalić tego nieznanego mi ciała. Odnaczało się ono tak bardzo wybuchowymi własnościami że zamiast spalać się stale wybuchowało w rurze do spalań. Spalałem metodą Dennstedta. Substancja z początku topiła się, zaczynała gazować normalnie, ale potem mimo wielkich ostrożności, dopuszczania tlenu w dużym nadmiarze, ostrożnego podgrzewania i t. p. w chwili zetknięcia się par substancji z kontaktem („różą“ platynową) następował wybuch, który całe wnętrze aparatury wypełniał węglem.

Rezultaty osiągnięte tutaj dadzą się streścić następująco:

W gazolinie borysławskiej użytej przezemnie stwierdziłem z wszelką pewnością benzen i toluen. Ulegają one nitracji prawdopodobnie ilościowej. To zgadzałoby się z rezultatami osiągniętymi przez Załozieckiego, którego temat pracy był najbliższym mojemu. Nie mogłem jednakże doszukać się trójnitroheksanu, który miał powstać u niego. Być może, że u mnie uległ on rozkładowi wskutek wielokrotnych destylacji.

Z pozostałości po 1-szej destylacji niczego otrzymać nie zdołałem. Kilkakroć powtarzane krystalizacje nie dały żadnego rezultatu.

Powyższy drobny przyczynek eksperymentalny wykonałem na zlecenie i pod kierunkiem prof. dr. Kazimierza Klinga, za co pozwalam sobie złożyć Mu wyrazy podziękowania.

Resumé.

L'auteur a nitrifié la gazoline, gagnée au moyen de la méthode de compression des gaz combustibles et y a démontré la présence du benzène et du toluène.

Z II Instytutu chemicznego U. J. K. we Lwowie.

M. KEH I G. LAUFERÓWNA.

WPLYW KWASU SIARKOWEGO (WOLNEGO) NA SKÓRĘ I METODY JEGO OZNACZANIA.

Wiadomą jest rzeczą, że wolny kwas siarkowy działa niszcząco na wszelkie ciała organiczne. Tak zwane magazynowanie skór jest w ścisłym związku z tą kwestją. Często bowiem po bardzo długim leżeniu poznajemy po pewnych objawach zniszczenia i to zazwyczaj zapóźno, że w skórze znajdował się kwas siarkowy.

Można przytem ciekawe zjawiska zaobserwować: skóra przez długi czas

jest zupełnie dobra i nie okazuje żadnych śladów niszczącego działania i nagle bardzo szybko poczyna butwieć, poczyna jakgdyby żyć i w tym wypadku przy dotknięciu rozpada się prawie na proszek. U innych skór można zauważyć najpierw pewną łamliwość, a szkodliwe działanie kwasu postępuje tu zwolna naprzód. Zaobserwować można niekiedy jeszcze jedno mało znane zjawisko, mianowicie trwałość na rozerwanie i ścieranie skóry zmniejsza się tylko do pewnego stopnia i do pewnego czasu, a potem pozostaje już stałą, nie ulega zmianie. Ten ostatni wypadek daje się wytłumaczyć tem, że w czasie magazynowania skóry nastąpiło zobojętnienie wolnego kwasu, a tem samem stał się on nieszkodliwym i nie działa więcej. (H. Büttner, Z. Leder Gerberei Chem. str. 131).

Wadami skóry są kruchość i łamliwość. Skóra krucha czy łamliwa już przy użyciu małej siły łatwo zostaje rozerwana, albo też przy słabem działaniu mechanicznem rozdrabnia się względnie rozpada.

Ogólna przyczyna tego zjawiska pochodzi z osłabienia włókien skóry, wskutek czego zmniejsza się jej wytrzymałość. Takie uszkodzenia skóry i jej włókien mogą być spowodowane przez wpływy chemiczne, szczególnie przez działanie kwasów, jakoteż przez działanie wyższej temperatury na skóry surowe lub wyprawione. Z pomiędzy kwasów działają najszkodliwiej kwasy mineralne, a przedewszystkiem kwas siarkowy, jeżeli ich koncentracja jest za duża, albo jeżeli w słabych roztworach za długo na skórę działają i potem w niej pozostają; podczas gdy kwasy organiczne, z wyjątkiem może kwasu szczawowego, tak wyraźnie niszczącego wpływu nie wywierają.

Obecność tedy kwasu siarkowego w skórze jest bardzo szkodliwa dla jej trwałości i konserwacji, wpływa również szkodliwie na trwałość obuwia z niej sporządzonego; wolny bowiem kwas siarkowy działa niszcząco i na nici użyte do szycia, wskutek czego obuwie pruje się w szwach.

W ogólności skóra gotowa, zawierająca wolny kwas siarkowy, traci z czasem swoje zalety, mianowicie: lico przy lekkim wgięciu pęka, później łamie się i daje się łatwo rwać i targać, łamiąc się nieraz jak licha tektura.

Szkodliwe działanie występuje tem intensywniej, im wyższa jest zawartość wolnego kwasu siarkowego oraz im cieplejsze otoczenie, w którym się skóry magazynuje. Bezpośrednio po wygarbowaniu niszczące działanie kwasu siarkowego jest słabsze aniżeli w skórze magazynowanej, a to z tego powodu, że skóra po wygarbowaniu zawiera więcej wody, a tem samem kwas jest bardziej rozcieńczony, — zaś skóra magazynowa zawiera coraz mniej wilgoci i dlatego też niszczące działanie daje się zauważyć po pewnym czasie.

Jako nieszkodliwą ilość wolnego kwasu siarkowego przyjmuje np. M. S. Wojsk. 0,36% dla suchej substancji skórnej. (G. Powarnin i Szichirew, Collegium 1926, 269). Po przekroczeniu tej wartości wywierany wpływ zależy od koncentracji, tak np. przy 16,55% wody i 0,87% wolnego

kwasu siarkowego koncentracja szkodliwego kwasu wynosi $\frac{0,87 - 0,36}{16,55} \cdot 100 =$

3%; wobec małej zawartości wody, np. przy wysuszeniu skóry do 10% wilgoci, koncentracja ta wynosi 5%, zaś dla skóry o wilgoci 33% tylko 1,5%. Podwyższenie koncentracji kwasu przyspiesza na hydrolizę skóry, wskutek czego skóra taka przechowywana w suchym miejscu szybciej będzie się psuła.

W obecności rozpuszczalnych soli kwas tworzy z nimi w skórze rodzaj piklu, którego hydrolityczny wpływ na skórę jest zależny od stosunku ilości soli do ilości kwasu, a w stosunku 5:1 jest praktycznie równy zeru.

Istotna bowiem ilość siarki, zawartej przeciętnie w surowej skórze, a oznaczonej jako wolny kwas siarkowy, wynosi 0,18% suchej substancji skórnej. Nasuwa się pytanie, w jaki sposób względnie przy jakich stadiach procesu garbowania kwas siarkowy pozostały dostaje się do skóry.

Możliwości są dwojakie: kwas siarkowy może być wprowadzony do skóry już to jako wolny kwas, już to pod postacią soli.

1. Zastosowanie kwasu siarkowego bezpośrednio przy produkcji skóry:

1. Skóry surowe, a przedewszystkiem zamorskie w celach konserwacyjnych poddaje się tak zwanemu „piklowaniu“: proces ten polega na działaniu soli kuchennej i kwasu siarkowego.

2. Użycie kwasu siarkowego jako środka odwapniającego; celem usunięcia naskórka, a z nim sierści, poddaje się skóry działaniu wapna. Ponieważ wszelkie sposoby garbowania z wyjątkiem garbowania formaliną, przebiegają w środowisku kwaśnym, należy więc przed właściwym garbowaniem wapno usunąć. Do tego celu używa się często kwasu siarkowego. Jeżeli przy odwapnianiu użyje się więcej kwasu aniżeli potrzeba do zobojętnienia wapna, znajdującego się w skórze, wówczas skóra gotowa wykazuje większą zawartość kwasu siarkowego.

3. Użycie kwasu siarkowego w słabych roztworach celem wywołania napęcznienia skór, przedewszystkiem podeszwowych, dla przygotowania ich do właściwego procesu garbowania.

4. Użycie kwasu siarkowego, jako środka bielenego po wyprawieniu skór. Klijentela garbarń wymaga jasnej skóry, tymczasem przy garbowaniu skór garbnikami roślinnymi, np. ekstraktami quebracho i dębowemi, otrzymuje się skóry ciemne, dlatego bieli się je dodatkowo, aby nadać im jasną barwę, odpowiednią dla rynku prywatnego cywilnej klienteli. Działanie kwasu siarkowego w tym stadium jest dla skór najbardziej szkodliwe. Podczas gdy przy poprzednio (1—3) wzmiankowanym użyciu kwasu, mógł on w większej lub mniejszej ilości zostać wypłukany, to po procesie bielenia, skóry już się nie płucze, a tem samem kwas siarkowy pozostaje.

5. Używa się też kwasu siarkowego przy farbowaniu skór kwaśniami

barwnikami anilinowemi; zwykle stosuje się go w tym wypadku w nadmiarze i dlatego wolny kwas siarkowy pozostaje w skórze gotowej.

6. Wreszcie tłuszcze i apretury zawierają często wolne kwasy mineralne. Dlatego też nie należy używać takich tłuszczów ani apretur.

II. Nietylko przy wyżej wzmiankowanych czynnościach kwas siarkowy wprowadza się do skóry. Dostaje się on tam też pod postacią rozmaitych soli.

1. Woda używana w garbarstwie może zawierać siarczany.

2. Sól kuchenną denaturuje się często solą glauberską (siarczan sodowy) lub solą gorzką (siarczan magnezowy).

3. Jako środka przyspieszającego proces odwłaszania używa się obecnie siarczku sodu, lub arsenu.

4. Antichloru używa się jako środka służącego do przyspieszenia procesu garbowania.

5. Obecnie ekstrakty garbnikowe sulfituje się w celu lepszego rozpuszczenia.

Ekstrakty otrzymane z zagęszczenia wyciągów z drzew względnie z kor, zawierających garbnik, rozpuszczają się trudno w wodzie i pozostawiają duży osad — aby przeprowadzić je w formę łatwo rozpuszczalną, traktuje się je siarczynem sodowym, lub mieszaniną siarczynu sodowego i bisulfitu (kwaśny siarczyn sodowy). Przy tem działaniu część siarki z siarczynu zostaje związana przez garbnik, przyczem trudno rozpuszczalny garbnik przechodzi w formę łatwo rozpuszczalną (Hndb. f. d. ges. Gerberei str. 920). Siarczyny działają na ciała garbnikowe, zawarte w ekstraktach garbujących w ten sposób, że rozpuszczają flobafeny i zwiększają zdolność garbującą ekstraktu. Przy użyciu do garbowania silnie sulfitowanych ekstraktów, skóra staje się z biegiem czasu kruchą, co spowodowane jest najprawdopodobniej tem, że z kwasu siarkawego przez utlenienie powstaje w skórze kwas siarkowy (R. Lauffmann, Bücherei des „Gerber“ r. 1920).

6. Przy bieleniu skór dwusiarczynem pozostaje on częściowo w skórze, i utleniając się, przechodzi w kwaśny siarczan sodowy.

7. Same ekstrakty garbnikowe zawierają nieco siarki (np. drzewo quebrachowe zawiera do 1% (Le Cuir 18, 249, 1926).

8. Również przy czernieniu skór siarczanem żelazawym i wyciągiem z drzewa kampechowego (drzewo niebieskie), wydziela się wolny kwas.

W końcu należy zauważyć, że skóra surowa, jak wyżej wspomniano, zawiera pewien procent siarki. Stwierdzono również, że nieraz wykrywa się więcej kwasu siarkowego, niżby to wynikało z zawartości siarki w samej substancji skórnej, mimo że przy wyprawie nie używano ani kwasu siarkowego wolnego, ani siarczanów, ani związków zawierających siarkę. Soddy twierdzi, że nadmiar kwasu siarkowego w tym wypadku pochodzi z substancji skórnej, że ilość siarki w skórze jest zmienna.

Dotychczasowe metody oznaczania kwasu siarkowego, mianowicie Bal-

landa Maljeana (C. R. 119, 913) z poprawkami Paeslera i Sleuytera (Collegium 1901, 132), Proctera i Searle Rehbeina (Collegium 1913, 300), doprowadzały przy uwzględnieniu siarki, znajdującej się w skórze do możliwie zadawalniających wyników. Metoda ta jednak zawodzi, jeżeli skóra zawiera związki siarki, które przy spaleniu skóry w obecności alkaliów, tworzą siarczany. Wyżej wspomniane metody oznaczania kwasu siarkowego mają ten błąd, że oznaczają się jony SO_4 , a nie wolny H_2SO_4 (jony wodorowe), jak i ten, że oznaczenia te są pośrednie. Najlepsze stosunkowo wyniki daje metoda Ballanda Maljeana z poprawkami w modyfikacji Paeslera. Metoda ta polega na tym, że oznaczają się całkowitą ilość zawartego w skórze kwasu siarkowego oraz ilość kwasu siarkowego związanego, a z ich różnicy otrzymuje się ilość wolnego kwasu. Z wyniku należy odjąć 0,18% w stosunku do suchej skóry, względnie 0,14% w stosunku do skóry zawierającej 18% wody. Zachodzą przy tej metodzie nieuchronne błędy analityczne, to niedokładność będzie odpowiednio większa, a znaleziona ilość kwasu siarkowego będzie istotnie albo za wysoka, albo za niska. Główny błąd tej metody polega na tym, że kwas siarkowy związany z alkalinami lotnymi przerachowuje się również jako wolny kwas siarkowy. Ten błąd występuje obecnie najczęściej, gdyż nowoczesny przemysł garbarski posługuje się całym szeregiem materiałów zawierających siarkę w różnej postaci, np. siarczki sodu i arsenu, siarczyn, antychlor, garbniki syntetyczne i t. d., jak wyżej.

Już Paessler (R. Lauffmann, Collegium 1917, 404) zauważył, że metoda Ballanda Maljeana nie jest zupełnie odpowiednią do odznaczeń kwasu siarkowego w dzisiejszym stanie techniki garbarskiej i jako metodę wstępną do niej podaje djalizę, która wykazuje obecność wolnego kwasu siarkowego czerwienią Kongo. Stosowanie djalazy miało na celu otrzymanie bezbarwnego roztworu, w którym wykazuje się obecność jonów wodorowych tylko jako ściwo. Według tej metody postępuje się następująco: 10 g dobrze pokrajanej skóry wprowadza się do dializatora, napełnia go wodą i zanurza w naczyniu również napełnionem wodą. Do wody w drugim naczyniu dodaje się parę kropel roztworu czerwieni Kongo. Jeśli skóra zawiera wolne kwasy, to roztwór zabarwia się na kolor fioletowy po krótszym lub dłuższym czasie, zależnie od mocy i ilości kwasu. Zabarwienie to wywołane jest przez kwasy mineralne, albo też przez organiczne. Jeśli dializat nie wykazuje grup SO_4 , skóra nie może zawierać kwasu siarkowego wolnego; jeśli natomiast dializat daje reakcję na grupę SO_4 , nie można tą metodą djalazy rozstrzygnąć, czy w skórze jest wolny kwas siarkowy, gdyż SO_4 może pochodzić z rozpuszczalnych siarczanów.

Według M. Jallade zaś (J. Soc. Leather Trades' Chem. 1923) szkodliwym czynnikiem jest głównie, a nawet wyłącznie kwas siarkowy w skórze zawarty w postaci podatnej do hydrolizy. Chcąc więc oznaczyć zawartość szkodliwego

Nr.				Metoda Ballanda - Maljeana				Metoda mia- reczk.	Metoda strące- nia	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	
	H_2O %	P ¹⁾ %	CR ²⁾ %	%SO ₃				%SO ₃	%SO ₃	
			suma	związ.	wolny	-0,14%				
1	14.97	1.45	15.75	1.13	0.32	0.81	0.67	0.33	0.84	obciążone z MgSO ₄
2	14.97	1.45	15.75	1.21	0.32	0.89	0.75	0.35	0.89	
3	15.85	1.34		1.11	0.34	0.77	0.63	0.29	0.77	
4	15.31	1.06		0.86	0.26	0.60	0.46	0.35	0.44	
5	15.46	1.36	14.75	1.30	0.42	0.88	0.74	0.26	1.14	bielony kwasem siark.
6	15.45	1.46		0.85	0.39	0.46	0.32	0.39	0.10	nieobciążone
7	13.76	1.16	13.87	0.68	0.27	0.41	0.27	0.50	0.09	
8	15.12	1.14	13.03	0.67	0.18	0.49	0.35	0.47	0.17	
9	14.43	1.20	14.75	0.72	0.19	0.53	0.39	0.46	0.11	
10	15.03	1.05	16.12	0.62	0.21	0.41	0.27	0.44	0.16	
11	15.44	1.03	15.76	0.64	0.23	0.41	0.27	0.42	0.22	
12	14.90	1.02	14.15	0.66	0.21	0.45	0.31	0.38	0.15	

Obliczenie na 18% wody:

Nr.			Metoda Ballanda - Maljeana				Metoda		
	P	CR	%SO ₃				miareczk.	strącenia	
	%	%	suma	związ.	wolny	-0,14%	SO ₃ %	SO ₃ %	
1	1.41	15.50	1.09	0.31	0.78	0.64	0.32	0.82	obciążone
2	1.41	15.50	1.18	0.31	0.87	0.73	0.34	0.87	
3	1.31		1.09	0.34	0.75	0.61	0.29	0.75	
4	1.03		0.85	0.26	0.59	0.45	0.34	0.43	
5	1.33	14.39	1.26	0.41	0.85	0.71	0.25	1.11	bielony kwasem siark.
6	1.42		0.84	0.38	0.46	0.32	0.38	0.10	nieobciążone
7	1.11	13.31	0.65	0.26	0.39	0.25	0.48	0.09	
8	1.11	12.67	0.65	0.17	0.48	0.34	0.46	0.17	
9	1.16	14.25	0.69	0.18	0.51	0.37	0.44	0.11	
10	1.02	15.66	0.61	0.21	0.40	0.26	0.43	0.16	
11	1.00	15.37	0.62	0.23	0.39	0.25	0.41	0.21	
12	1.00	13.73	0.64	0.21	0.43	0.29	0.37	0.15	

1) Popiół

2) Części rozpuszczalne.

kwasu siarkowego w skórze, należy określić tę jego ilość, która z badanej skóry przenika do wody przy dłuższym moczeniu.

Zamiast stosować dializę, można wprost łągować skórę, a w otrzymanym roztworze oznaczyć ilość jonów wodorowych przez miareczkowanie odmierzonej ilości roztworu. Oznacza się w ten sposób nietylko wolny kwas siarkowy, ale całkowitą ilość wolnych kwasów mineralnych i organicznych. Analizy, przez nas tą metodą przeprowadzone, podane są w załączonej tabeli (rubryka VIII str. 394), przeprowadzono je w następujący sposób: 20 g drobno pokrajanej skóry łąguje się w rozdzielaczu wodą destylowaną w temperaturze pokojowej, aż przestanie dawać reakcję kwaśną, względnie reakcję na garbnik, następnie dopełnia się do litra. Otrzymany roztwór wykazuje reakcję kwaśną. 100 cm^3 z tego roztworu miareczkuje się wobec kwasu rozolowego jako wskaźnika, 1/10 n roztworem $NaOH$ aż do czerwonego zabarwienia.

Jeśli roztwór jest ciemny, należy przed miareczkowaniem odmierzone 100 cm^3 rozcieńczyć wodą destylowaną. Obok kwasu siarkowego dostają się do roztworu inne kwasy, jeśli są w skórze obecne, np. solny.

W otrzymanym roztworze oznaczaliśmy też ogólną ilość jonów SO_4 przez bezpośrednie strącenie chlorkiem barowym (rubryka IX). Analizy dokonaliśmy w następujący sposób: 250 cm^3 roztworu zakwasza się stężonym kwasem solnym, ogrzewa do wrzenia i kroplami wprowadza wrzący roztwór chlorku barowego (10%-owego) i znowu ogrzewa do wrzenia. Po 24 godzinach odlewa się ciecz z nad osadu (przez sączek ilościowy) do osadu dodaje się świeżej wody i kwasu solnego i ogrzewa do wrzenia, a gdy osad opada, zlewa się znowu ciecz. Czynność tę powtarza się 2 razy; następnie przemywa się osad gorącą wodą, przenosi go na sączek i przemywa tak długo wodą destylowaną, aż przesącz przestanie dawać zmętnienie z azotanem srebrnym. Wysuszony nieco sączek wraz z osadem spala się. Otrzymuje się tą metodą ogólną ilość kwasu siarkowego i siarczanów wylugowanych ze skóry. Jeśliby całkowita ilość tak wolnego kwasu jak i siarczanów zawartych w skórze przeszła przy łągowaniu do roztworu, pozostała wylugowana skóra powinna zawierać minimalną ilość siarki, jaka odpowiada skórze surowej. Porównując jednak wyniki analiz otrzymanych metodą Ballanda Maljeana, (suma SO_3), oraz metodą strącenia (z wyciągu ze skóry), przekonujemy się, że tylko pewna część zostaje wylugowana, pozostała zaś reszta została najprawdopodobniej trwale związana, względnie zatrzymana przez substancję skórną. Przypuszczamy, że jako taka nie działa szkodliwie na skórę. Niszczący wpływ może wywierać tylko ta ilość, którą możemy ze skóry wylugować, jeśli oczywiście pochodzi z wolnego kwasu siarkowego, a nie z siarczanu. Że również siarczany zostają wylugowane, wykazują analizy (1—5) skór obciążonych siarczanem magnezowym, gdyż nie obciążone skóry (analizy 6—12) wykazują małą ilość wylugowanych jonów SO_4 .

Jeśli metodą strącenia wykaże się, że skóra zawiera mały procent SO_3 , możemy przypuszczać, że w skórze jest minimalna ilość wolnego kwasu siarkowego — jeśli natomiast wynik jest duży, należy wówczas bezwzględnie zastosować metodę Ballanda Maljeana do oznaczenia wolnego kwasu siarkowego.

Zestawienie.

1. między zawartością SO_3 w skórze, a koncentracją jonów wodorowych (H) w wodnym roztworze z wylugowanej skóry niema żadnej proporcjonalności.

2. kwasowość w roztworze z wylugowanej skóry waha się między 0,25% — 0,48% i jest zależną od kwasowości materiałów zużytych do garbowania.

3. skóra odpowiednio wygarbowana nie powinna zawierać zbyt dużej ilości kwasu siarkowego, a analizy wskazujące jej zawartość, stanowią kryterjum dobrej fabrykacji i starannego garbowania.

4. ilość SO_3 w roztworze z wylugowanej skóry, oznaczona metodą strącania, jest znacznie większą w skórkach obciążonych, aniżeli w nieobciążonych.

5. przy oznaczaniu kwasowości metodą bezpośredniego miareczkowania roztworu z wylugowanej skóry, użyto jako wskaźnika kwasu rozolowego.

6. najpewniejsze wyniki daje jednak metoda Maljeana i Ballanda.

7. oznaczenie kwasu siarkowego zapomocą bezpośredniego strącania może tylko służyć jako metoda wstępna, czy pomocnicza.

Zusammenfassung.

Die Schwefelsäure im Leder wurde nach folgender Methode bestimmt: 20 g in kleine Stücke geschnittenes Leder extrahierte man im Scheidetrichter mit destillirtem Wasser bei Zimmertemperatur bis zur negativen Gerbstoffreaktion, dann füllte man den Auszug genau zu 1 Liter auf.

a) 100 cm^3 von diesem Lederauszuge werden mit $\frac{1}{10} n$ Natronlauge, unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator titriert.

b) In 250 cm^3 desselben Auszuges wurde die Schwefelsäure durch directe Fällung als Bariumsulfat bestimmt. Findet man im Leder mittels der letzteren Methode einen grösseren SO_3 — Gehalt als 0,25%, so soll man unbedingt zur Bestimmung der freien Schwefelsäure die Methode von Balland-Maljean anwenden.

Laboratorium „Polskich Zakładów Garbarskich“ Kraków-Ludwinów.

PROF. J. S. TURSKI.

MEMORJAŁ W SPRAWIE POLITYKI CELNEJ POLSKI W ZAKRESIE BARWNIKÓW I PRODUKTÓW POŚREDNICH.

1. Okres przedwojenny.

Przyczyna dzisiejszych domagań się polskiego przemysłu barwnikowego w kwestji ochrony celnej jest związana z jego przeszłością. Rozpiętość cel

między produktem pośrednim (25 kop., 12.5 centa amerykańskiego od 1 kg. produktu pośredniego) i artykułem gotowym (1.30 rubla, 65 centów amer. od 1 kg. gotowego barwnika) — zapewniała przetwórcy produktu pośredniego lub półproduktu na barwnik — zysk przeszło 0.5 dolara na 1 kg. Sytuacja taka pozwalała egzystować nietyle może fabrykom barwników w ścisłym znaczeniu tego słowa, ile raczej wykończalniom w ostatnim stadium półproduktów na barwniki. Przemysł niemiecki stworzył w Rosji około 11 filii, zajętych wyłącznie ochroną patentową i wykańczaniem barwników, produkowanych w Niemczech. We wszystkich prawie filjach niemieckich w państwie rosyjskim zastanawiała niewspółmierność oddziałów doprawiających gotowe barwniki do typu handlowego, w porównaniu do oddziałów prowadzących ostatnie stadium fabrykacji przetwarzania produktów pośrednich na barwniki. Tak np. warszawska filja Kallego mogła osiągnąć produkcję w wykończalni około 120 tonn rocznie, gdy oddział doprawiania barwników (młynkowanie, mieszanie i t. p.) mógł przerabiać około 300 tonn rocznie. Podobny stosunek panował we wszystkich innych filjach niemieckich w Rosji. Były to zatem fabryki, których zadaniem było omijanie obowiązującego cła; wytwórnie, zupełnie niezdolne do samodzielnego życia na wypadek zatracenia związku z firmami macierzystymi.

Obok podobnych filij analogicznie prawie rozwijały się firmy miejscowe, które nabyte zagranicą produkty pośrednie przetwarzały na barwnik, opierając cały swój byt na pomienionych różnicach celnych. Już samo powstanie niektórych firm miejscowych wiąże się z ważniejszymi momentami wahań polityki celnej, przypominając zresztą momenty doby dzisiejszej.

Sniechowski, francuski inżynier komunikacji, z braku zajęcia fachowego, interesuje się w Łodzi w r. 1888 świeżo pojawiającym się na rynku barwnikiem syntetycznym, czerwienią Kongo, który produkuje laboratoryjnie, bez żadnych narazie widoków powodzenia. W tym okresie wybucha wojna celna między Niemcami i Rosją. Jedna z fabryk łódzkich zakupuje całą produkcję Sniechowskiego, co mu daje impuls do założenia dzisiejszej fabryki zgierskiej.

Kalkulacje celne spowodowały też założenie fabryki w Pabjanicach i Woli Krzysztoporskiej.

Jeszcze na parę lat przed wojną rdzenne fabryki polskie, z trudem radzące sobie przy pertraktacjach konwencyjnych z fabrykami niemieckimi, zamyślały o własnej produkcji produktów pośrednich, celem uzyskania większej niezawisłości. Zamierzenia te nie zyskiwały jednak w dobie ówczesnej żadnego poparcia czynników państwowych, które przechodziły nad podobnymi sprawami do porządku dziennego, kwalifikując je jako kwestje drobne, wprawdzie zawile, lecz bez większego znaczenia dla państwa.

2. Nauki wyniesione z okresu wojny.

Wojna światowa wyjaśniła dokładnie niezdrowe warunki pracy fabryk barwników, powodując zastój rzekomego przemysłu organicznego i likwidację nieużytecznych filij niemieckich. Szybkość, z jaką fabryki barwników w Niemczech przystosowały się do blokady Niemiec, tworząc natychmiast prawie arsenały wojenne; pojawienie się na froncie gazów trujących; produkcja rozmaitych surogatów produktów kolonialnych, których brakiem

Ententa zamierzała rozbroić Niemcy, wykazały całemu światu doniosłość przemysłu barwnikowego. Z pod niewinnych koloroków, dotąd negliżowanych przez ekonomistów i polityków, wyrzała niespodziewana odporność i nieprzewidywana siła, w pewnych chwilach grożąca zagładą przeciwnikowi. Wszystkie państwa uprzemysłowione zmieniły swój stosunek do bagatelizowanego przed wojną przemysłu barwnikowego. Wojna była zatem tym tragicznym balem przemysłu barwnikowego, na którym kopciuszek otrzymał godność królewską. Te właśnie wyrobione naukowo środowiska techniki barwnikowej okazały się wrażliwymi i zdolnymi do oceny i urzeczywistnienia produkcji nawozów sztucznych i środków wybuchowych — w zawrotnych wprost cyfrach się kształtującej — surowców otrzymywanych z powietrza. Te usiłowania zostały uwieńczone długotrwałym rezultatem, zabezpieczającym potężny przemysł barwnikowy od wahań powojennej konjunktury.

Ale w pamięci świata, a nawet w pamięci narodu niemieckiego zacierają się stopniowo te usiłowania, utrzymujące pozory normalnego życia podczas blokady Niemiec; zamilkły one prawie całkowicie z chwilą rozejmu pokojowego. Z większych przykładów tych usiłowań znany jest jednak fakt wytworzenia przez firmę Bayera 2.000 tonn syntetycznego kauczuku, który pozwolił utrzymać ruch automobilowy na froncie i wewnątrz kraju. Inne, nieraz drobne, obecnie bezwartościowe pomysły niemieckich Ersatzów, które dziś nikogo już nie interesują, są bodaj tylko echemi przeszłości. Ale, jeśli przed wojną pojęcie przemysłu wojennego było nader wąskie, to dziś wykładnikiem siły militarnej i obronnej każdego państwa stał się również przemysł barwnikowy. To też znane są szerszemu ogółowi radykalne zarządzenia, jakie wydane zostały przez największe państwa Ententy w chwili zawarcia pokoju — celem zmuszenia niemal własnego społeczeństwa do stworzenia samowystarczalnego przemysłu barwnikowego. Ma on nie tylko produkować; celem jego istnienia jest również wytworzenie tej specjalnej inteligencji chemicznej, której brak tak dotkliwie dał się odczuć w krajach Ententy podczas wojny i która była tworzona ad hoc pod wystrzałami armatniami. Aczkolwiek w tej próbie ogniowej zwyciężył genjusz narodów Ententy, to jednak stało się jasnym, że do powtórzenia podobnej próby w przyszłości nie wolno dopuścić.

3. Układ stosunków w przemyśle barwnikowym po wojnie.

Po wojnie rozpoczął się drugi okres wojny — wojny pokojowej konkurencji, walki również zacieklej na śmierć i życie między przemysłami, gdzie ze stron obu występują olbrzymie kapitały, zaś różnicę stanowi wyrobienie organizacji ludzkiej. W Niemczech ta powojenna mobilizacja powoduje tworzenie nowych organizacji z olbrzymimi miliardowymi kapitałami i tysiącami wypróbowanych weteranów fachowych. W ten sposób powstała „Interessen Gemeinschaft“, która stanęła do walki ze wszystkimi organizacjami przemysłu barwnikowego, wyłonionymi po wojnie. Anglja i jej przemysł chemiczny, posiadający pewne tradycje przedwojenne, spotkał się z tak niezwykle groźnym przeciwnikiem, że tylko dla obrony została powołana również miliardowa organizacja „Imperial Chemical Industry“, zajęła ona podczas owej pokojowej walki stanowisko podobne do zajmowanego niegdyś przez flotę niemiecką stosunku do potężnej floty angielskiej. Jest to raczej

szukanie sposobu obrony przed potężnym przeciwnikiem, i jak się narazie wydaje, bez nadziei podjęcia kroków zaczepnych na rynkach światowych.

Również w imię obrony przed przemożnym przeciwnikiem tworzy przebogata Ameryka „Allied Chemical Co.“, miliardowy koncern daleki od wszelkiej brawury w stosunku do niemieckiego przeciwnika.

Przemysł francuski, wyciągając możliwe korzyści z zetknięcia się w sferze okupacji z wytwórniami niemieckimi, również myśli o obronie i szuka możliwości przetrwania ataków niemieckich na rynku wewnętrznym. I nie jest wykluczone, że aspiracje i ambicje zasłużonego przemysłu niemieckiego spowodują możliwość powstania specjalnej ententy chemicznej byłych państw sprzymierzonych, dla wywalczenia tej niezawisłości, jakiej nie mógł i nie może wywalczyć oręż. I jeżeli zważymy, że rezerwy przemysłu chemicznego niemieckiego spoczywają w tym zasobie ludzi wykwalifikowanych do gospodarczej myśli chemicznej, to zjawia się ta niebezpieczna możliwość, że wówczas, kiedy młode organizmy dopiero będą zdobywały odpowiednie pola konkurencji, to przeciwnik już te pola pozostawi wyeksploatowanymi, stwarzając nowe dziedziny i zmieniając całkowicie zapotrzebowania rynku. Czy ustawiczne doganianie wytrenowanego przeciwnika nie pozbawi sił i zasobów — to trudno przewidzieć. Przemysł barwnikowy odznacza się nieznaną w innych dziedzinach ruchliwością i zwinnością. Barwniki w tych fabrykach zeszyły już do roli specjalnej, gdzie szuka się nie tylko cennych własności, ale również sposobu zużycia cennego z innych względów produktu chemicznego. Tak np. popularny z czasów wojny gaz bojowy, fosgen, daje się stosować jako surowiec dla całego szeregu barwników azowych trwałych, zasadowych, kadziowych, leków i t. p. Śmiało można zaryzykować twierdzenie, że niema żadnego ze środków bojowych, któryby w takiej czy innej formie nie znalazł możliwości zastosowania przy fabrykacji barwników, środków lekarskich, walki ze szkodnikami. Możliwości są nieograniczone, zwłaszcza przy tem zaufaniu, jakie zdołał sobie zaskarbić przemysł niemiecki swą długoletnią pracą. Ale niefortunny zwolennik przemysłu niemieckiego nie ma pewności, czy swych zachwytów i zaufania do geniuszu niemieckiego nie przypłaci kiedyś życiem. Byłoby zresztą absurdem czynić z tego powodu jakiegokolwiek zarzuty pomysłowości niemieckiej, która — pracując pokojowo — jest może tylko zainteresowana wyższymi celami i dopiero w chwili wojny staje się nader silnie wyposażonym przeciwnikiem. Lecz właśnie ten взгляд wymaga niezwyklej czujności ze strony tych, przeciw którym ów ostry miecz może być zwrócony w chwilach wyjścia z równowagi. Trudno wymagać od państwa, aby świadomie popełniało błąd uznany, popierając zaborczą zdolność przewidywanego napastnika. Wieczny pokój, a z nim i liberalna polityka celna — stałyby się możliwe do pomyslenia tylko wówczas, gdyby sytuacja niemieckiego przemysłu chemicznego przypominała sytuację przemysłu szwajcarskiego, lub gdyby ten przemysł zatrudniał wyłącznie obco-krajowców, co wszak jest nie do pomyslenia.

Dopóki istnieje tak potężne zbiorowisko sił i zasobów w rękach niemieckich — nikt, do kogo Niemcy żywią urazę nie może czuć się bezpiecznym, zaś lojalny stosunek do tego środowiska, mimo jego zasług naukowych, byłby niedorzecznością przygotowywania miny pod własny dom. Są to pewniki, które musiał wysnuć cały świat w konsekwencji minionej wojny europejskiej.

4. Przemysł barwnikowy w odrodzonej Polsce.

W chwili powstania Państwa Polskiego mikroskopijny — w zestawieniu z niemieckim — polski przemysł barwnikowy — mógł myśleć o uruchomieniu swych dość prymitywnych i przestarzałych, a podczas wojny uszkodzonych warsztatów, których zdolność produkcji pozostawała w stosunku do przemysłu niemieckiego jak 1:200, odrzucając produkcję produktów pośrednich i przejściowych, co powiększyłoby ten stosunek na niekorzyść polską.

Jednak przy odtwarzaniu stosunków przedwojennych, okazała się zasadnicza rozbieżność między przemysłem barwnikowym, a jego głównym konsumentem — przemysłem włókienniczym. Ten ostatni posiadając przed wojną olbrzymi rynek zbytu w całym Imperjum Rosyjskim, nie interesował się cłami na barwniki, wobec nieograniczonych możliwości zbytu. Po wojnie znalazł się w zbyt szczupłych dla siebie granicach, zaś przy panującym w kraju braku gotówki — stał się niezmiernie wrażliwym na wszelkie wydatki, uzależnione od pociągnięcia pióra ustawodawczego. Cło na barwniki, pobierane z góry gotówką, stało się dla włókiennika dotkliwie nietyle może ze względu na wzrost kosztów produkcji, stosunkowo nader nieznacznych nawet przy stosowaniu tanich barwników na tanie materiały, ile raczej z uwagi, że był to wydatek zwywej gotówki obiegowej, wypłaconej z góry na przeciąg kilku miesięcy. Ponieważ wysokość tego wydatku zależała od decyzji ciała ustawodawczych więc w wydatku tym włókiennik widział bezpośrednią przyczynę absorbowania jego środków materialnych na przedwczesną, zbyt daleko idącą w przewidywaniach politykę gospodarczą.

Restytuowany przemysł barwnikowy nie mógł marzyć o zadowoleniu wszechstronnych potrzeb chemicznych przemysłu włókienniczego, który ujmując je en bloc bagatelizował przemysł barwnikowy, uważając, że przede wszystkim liczyć się trzeba z potrzebami większego przemysłu. Niektóre z fabryk włókienniczych przystąpiły jednak do tworzenia własnych oddziałów, produkujących barwniki, stając się tem samym częściowymi sojusznikami przemysłu chemicznego.

Przemysł barwnikowy uzasadniał potrzebę równomiernego restytuowania wszystkich dziedzin życia przemysłowego, wskazując na konieczność przebycia długiej i trudnej drogi ku dopędzeniu już nietylko przemysłu niemieckiego lecz wytwórczości innych krajów; opóźnienie tej restytucji grozi niepowetowaną stratą kilkunastoletniego doświadczenia lat ubiegłych. Przemysł niemiecki obrał inną niż przed wojną taktykę; unika tworzenia fikcji filji przemysłowej, próbując raczej uzyskać ulgi na drodze traktatów handlowych i szukając naturalnych sojuszników wewnętrznych w walce z konkurencją wpływową.

W stosunku do wprowadzonej pośpiesznie taryfy celnej przemysł niemiecki dokonał niezwykle prostego posunięcia, któremu nic zarzucić nie można: skoncentrował swoje wyroby, przez co osiągnął zmniejszenie cła dając przy zmniejszeniu wagi ten sam efekt wydajności dla konsumenta. Wobec pobierania cła niezależnie od stężenia — posunięcie to pozwoliło w wielu wypadkach zredukować cło od barwników do połowy jego nominalnej wysokości. Z tem posunięciem pomimo ubolewań przemysłu krajowego urzędy celne walczyć i przeciwdziałać nie mogły, wobec pobierania cła od wagi, co pozwoliło zredukować od istotnej substancji cło do połowy.

W dalszym toku zmagania konkurencyjnych, w nader niesprzyjających warunkach finansowych, poczęto tworzyć zawiązki fabrykacji produktów pośrednich przy fabrykacji barwników, lub poza nimi. Przemysł barwnikarski prowadził swoją dość zawiłą linię polityki celnej, domagając się wysokich stawek na gotowe barwniki i ulg celnych na niewytwarzane w kraju produkty pośrednie. Rozbieżność poglądów poszczególnych firm barwnikowych została zażegnana dość szczęśliwie jak na stosunki polskie, gdyż w interesie polityki gospodarczej kraju naszego leży z posiadanych w nadmiarze surowców krajowych (Śląsk i gazownie) przedewszystkiem możność fabrykacji produktów przejściowych.

Nie należy wprawdzie dopuszczać do zbytniego optymizmu w powyższej dziedzinie; w dobie dzisiejszej jednak zarysowują się niejasne kontury wytycznych na najbliższe lata dla polskiej polityki celnej w zakresie barwników i produktów przejściowych. Odnaleźć tylko należy złoty środek zgody pomiędzy rozbieżnymi interesami różnych gałęzi przemysłu krajowego.

Zadanie to polega na następujących danych:

Przemysł krajowy wytwarza kilkadziesiąt marek tanich masowych barwników azotowych i siarkowych — częściowo z produktów krajowych i kilka marek innych barwników — wyłącznie z produktów importowanych. Z produktów pośrednich fabryki barwników wyrabiają niektóre nitrowe związki, niektóre dwuaminy, niektóre kwasy aminosulfonowe, oksynaftyloaminosulfonowe i naftolosulfonowe, które odstępują sobie w miarę możliwości. Surowce, służące do wytwarzania produktów pośrednich wytwarzane są przedewszystkiem na Śląsku. Zestawiając eksport surowców śląskich i import produktów pośrednich, dochodzimy do wniosku, że około 10% tych surowców wraca do Polski i w formie produktów pośrednich, w których wartość pracy intelektualnej i fizycznej całkowicie pokrywa resztę wywożonych surowców, t. j. — zagranica otrzymuje za przerób ok. 90% wartości w formie surowca. W drugim kwartale r. 1925 wywieziono z Polski produktów destylacji smoły węgla kamiennego:

ca 6.576 tonn, wartości ca 3,565.000 zł.;

w tym czasie przywieziono do Polski pośrednich produktów aromatycznych:

ca 233 tonn, wartości ca 906.000 zł.,

i barwników syntetycznych

156 tonn, wartości ca 2,492.000 zł.,

zaś środków leczniczych i drogistycznych aromatycznych

38.5 tonn., wartości ca 329.000 zł.

Razem przywóz aromatycznych produktów wyniósł:

427.5 tonn, wartości ca 3,727.000 zł.

Wywieziono więc ca 6.575 tonn związków aromatycznych, otrzymując wzamian 427.5 tonny uszlachetnionego produktu, w tym samym okresie czasu i prawie za taką samą sumę. Ten rodzaj wymiany towarowej kształtuje się więc na niekorzyść Polski, kraju, który dotkliwie cierpi na nadprodukcję siły roboczej.

Produktów pośrednich dla leków i drogistyki prawie nie wyrabiamy, zaś w dziedzinie specyfików produkujemy tylko nieliczne najprostsze.

Często wysuwany jest postulat obniżenia stawek celnych na niewyrabiane w kraju barwniki, które nie mają widoków uruchomienia w kraju, lecz mogą służyć jako surowce wyjściowe w wypadkach łatwiejszych sposobów ich uszlachetniania. W ogólnej masie stanowi to około kilku setek

różnych produktów, z ogólnej liczby około 8.000 nazw produktów handlowych, importowanych z I. G. i stanowiących czwartą część jego całkowitej terminologii i produkowanych chemikalii.

Współczesna przeto terminologia polskiej taryfy celnej powinna uwzględnić dziedzinę obecnie produkowanych produktów pośrednich i barwników dziedziny pokrewne, stanowiące naturalną drogę rozwoju, wreszcie te dziedziny, które wymagają ulg celnych ze względu na specjalne zainteresowanie przemysłu włókienniczego, przy mniejszem zainteresowaniu krajowego przemysłu barwnikowego, oraz z uwagi na zainteresowanie innych wraz z barwnikowym przemysłem. Specjalny nacisk należałoby położyć na nomenklaturę produktów pośrednich dla przemysłu farmaceutycznego. Próby całego szeregu zapoczątkowanych produkcji zamarły skutkiem braku podstawy ekonomicznej do wzbudzenia zainteresowania tą dziedziną wytwórczości, doniosłość której polega nie tyle na obrocie, co na doskonaleniu wytwórczych sił krajowych.

Poprzestając na tych ogólnych uwagach, przejdziemy do planu i sposobów rozwiązania powyższych zagadnień na drodze nomenklatury i związanej z nią nierozłącznie organizacji celnej.

5. Podstawy klasyfikowania nomenklatury celnej.

Nomenklatura obecnej taryfy celnej, posiłkujących się chętnie na rynku terminami handlowymi, fantazyjnymi, nieuwzględnionymi w terminologii naukowej w stosunku do produktów organicznych — posiada niebezpieczny paragraf, dotyczący produktów osobno niewymienionych. Związki organiczne chętnie nazywane są terminami fantazyjnymi, nieznanymi często w terminologii naukowej; pod nazwy takie podpadają między innymi nowsze terminy handlowe i mniej znane marki barwnikowe. Stwarza to szerokie pole do nadużyć ze strony specjalnej grupy handlowców, chętnie posiłkujących się t. zw. zieloną granicą, osiagających efekty przemysłnictwa drogą napozór legalną taryfikowania pod „osobno niewymienionymi produktami“ barwników zaopatrzonych w nazwy fantazyjne. Niepodobna wymagać od urzędu celnego wszechstronności towaroznawczej. Podobny paragraf musiałby przeto prowadzić do nowych nadużyć, gdyby wszystkie urzędy celne były uprawnione do odprawy podpadających pod niego towarów. Rozwiązaniem byłaby niezmiernie drobiazgową nomenklaturą celną, jednak przez swe rozmiary i ustawiczne zmiany — doprowadziłaby do absurdałnego rozrostu słownictwa celnego, niezdatnego do praktycznego użytku.

Wychodząc z założenia organizacyjnego: właściwe skonstruowanie zagadnienia dla właściwie przygotowanego człowieka — proponowałbym utworzenie kilku, względnie kilkunastu punktów celnych na ziemiach polskich, przez które można byłoby przewozić zagraniczne produkty pośrednie, barwniki i artykuły chemiczne bliżej w nomenklaturze celnej nieokreślone. Innym urzędom celnym prawo przepuszczania i clenia tego rodzaju produktów musiałoby być odjęte. Natomiast te urzędy mogłyby przepuszczać i clić inne produkty organiczne, znane w życiu codziennem, dla których rozpoznania nie są wymagane żadne specjalne kwalifikacje towaroznawcze, a które zostaną ściśle określone terminologią celną. Wywiady moje w świecie przemysłowym i importowo handlowym potwierdziły moje przypuszczenia, że

tego rodzaju inowacja, byłaby chętnie widziana. Urzędy celne o rozszerzonej kompetencji chemicznej zatrudniałyby wykwalifikowanych specjalistów towaroznawców chemicznych z wyższym wykształceniem i specjalnym, powiedzmy, egzaminem przed komisją powołaną przez Państwo. Nieco większy wydatek na wynagrodzenie tych sił prawdopodobnie dałby się skompensować przez pewną redukcję sił w innych urzędach celnych i zwiększonymi zapewne dochodami skarbu. Jako zasadnicze punkty celne wskazać trzeba: Warszawę, Łódź, Bielsko, ewentualnie Poznań i Katowice. Tego rodzaju organizacja celna ułatwiłaby kontrolę i stosunki innych działów organizacji państwowej z Departamentem Cel.

Przy tego rodzaju organizacji udało by się wprowadzić nomenklaturę ściśle określającą omawiane produkty, z pewną klasyfikacją, zgodną z interesami polityki państwowej w różniczkowaniu stawek celnych. Przy dzisiejszej organizacji urzędów celnych wprowadzenie do nomenklatury takich terminów, jak barwniki kadziowe lub alizarynowe, pochodne antrachinonu, byłoby ściśle uzależnione od deklaracji celnej i wprowadziłoby chaos nie do opanowania. Jakakolwiek klasyfikacja barwników przy zachowaniu dotychczasowych uprawnień wszystkich urzędów celnych, jest utopją. Podobnie nomenklatura produktów pośrednich przy obecnej organizacji ograniczyłaby się na kilku nierealnych okólnikach, których komentarzy należałoby szukać następnie na drodze powodzi dodatkowych cyrkularzy prawdopodobnie bezskutecznych i powiększających chaos. Jasną i czytelną nomenklaturę można ułożyć tylko wtedy, gdy posiłkujący się nią potrafi ją czytać, wówczas zagadnienie sprowadzi się do podania kilkunastu terminów przemysłowych, właściwie rozumianych. Nawet i w tym wypadku nomenklatura winna być prosta, opatrzona jasnymi i dostępnymi sposobami definiowania zgłaszanych towarów, bez uciekania się do organizacji naukowej, która może występować w nader rzadkich wypadkach w charakterze eksperta. Takie środki rozpoznawcze w razie deklaracji lub podejrzenia powinny składać się z bibuły, wody i kilku odczynników w rękach umiających się nimi posiłkować. Nomenklatura, która prowadziłaby do potrzeby stwarzania nawet najskromniejszego laboratorium jest z punktu widzenia wymagań życia na urzędach celnych — nie do pomyślenia.

Na szczęście, tego rodzaju prosta klasyfikacja jest możliwa, jeżeli tylko wykonanie tej nomenklatury będzie powierzone w urzędach celnych średniej wartości sile fachowej. Przy obecnej organizacji celnej pozostawienie nawet jednego terminu „barwniki syntetyczne“ jest również niemożliwe, gdyż wymagałoby to podniesienia do poziomu najwyższej stawki celnej na barwniki cła od osobno niewymienionych produktów chemicznych co jest nie do pomyślenia.

Układ nomenklatury również jest niezależny od sposobu oznaczania stawki celnej, gdyż nawet przy pobieraniu cła ad valorem wysuwa się konieczność klasyfikowania produktów, od których pobieranie wysokiego cła nie jest zgodne z interesami przemysłu barwnikowego i włókienniczego. Przy ogólnej zasadzie cła ad valorem uniedostępni się nazawsze możliwość stosowania całego szeregu wysokocennych produktów i skieruje siłą konieczności do stosowania najtańszych i małowartościowych pod względem jakości produktów. W interesie Państwa natomiast leży dać pewne pierwszeństwo, względnie ułatwienie produkcji artykułów doskonalszych przy cenach przystępniejszych. Przy stosowaniu stawki procentowej ad valorem

w jednakowej wysokości od wszystkich barwników syntetycznych stanęlibyśmy albo przed alternatywą zabicia przemysłu krajowego zbyt niską obliczoną stawką, albo — zabicia możliwości stosowania wysokocennych produktów, do których powoli przemysł krajowy włókienniczy przystosowuje się przy obecnej stawce. Produkty te cenne stanowią około 15% ogólnej wartości importu barwników i produktów pośrednich, przywożonych głównie z Niemiec i Szwajcarii nader dodatnio zaznaczających się w wartości naszej produkcji włókienniczej powojennej w artykułach niekiedy pierwszej potrzeby (materiały bielizniane drukowane, pstre, tkane i t. p.), dla których obecna stawka celna stanowi 2 do 7% wartości tych barwników.

Oznaczenie stawki w wysokości nawet powyżej 50% ad valorem przy tanich masowych barwnikach może nie wystarczać w niektórych przypadkach dla ochrony krajowego przemysłu barwnikarskiego. Obecne stawki, wynoszące wraz z frachtem 3,10—3,15 fr. szw. od 1 kg. stanowią granicę, której obniżenie byłoby niebezpieczne dla krajowego przemysłu barwników siarkowych, wobec niskiej ceny tych barwników zagranicą. Ustanawianie natomiast zbyt wysokich stawek procentowych byłoby zapewne powodem do zarzutów na terenie międzynarodowym. Obniżanie stawek celnych stanie się możliwem dopiero po dostatecznem okrzepnięciu dość słabego przemysłu.

Układ nomenklatury powinien choćby częściowo uwzględniać interesy obrony Państwa. Rozważanie tego zagadnienia pod kątem widzenia zakazów przywozu, w takiej czy innej formie, artykułów, które stanowią zdolności mobilizacyjne, jest utopją. Zakaz taki byłby równoznaczny z zakazem importu wszystkich prawie barwników i leków. Jednak koniecznem jest ujmowanie tego zagadnienia z punktu widzenia potrzeb rozwoju przemysłu obrony kraju, który zresztą podczas pokoju ma dostateczne podstawy samodzielnej egzystencji. Podobnych artykułów — dotąd w kraju nieprodukowanych z uwagi na brak dostatecznej ochrony celnej — jest kilkanaście. Anilina i jej pochodne, naftyloaminy i posiadające wybitne pokojowe znaczenie naftole — powinny zainteresować przemysł śląski, który w ten sposób mógłby uszlachetnić ok. 500 tonn produktów destylacji smoły węglowej, co nie jest też pozbawione znaczenia dla gazowni. Uruchomienie odnośnej produkcji w przemyśle barwnikowym jest w najbliższych latach wątpliwe — ze względu na brak kapitałów inwestycyjnych. Uruchomienie tego rodzaju jednostek przemysłowych stanowiłoby względną rezerwę przemysłową fabryk, łatwych do przystosowania dla potrzeb wojska.

Reasumując przytoczone założenia ogólne, dochodzimy do następujących wniosków:

1) Niezbędna jest klasyfikacja urzędów celnych wykwalifikowanych do czenia barwników syntetycznych i produktów pośrednich — przez wytworzenie specjalnych sił fachowych. Uprawnienia takie otrzymają nieliczne urzędy celne w kilku punktach Państwa. Rozszerzenie sieci urzędów może mieć miejsce na podstawie starań czynników miejscowych umotywowanych danemi statystycznymi, dotyczącymi importu do danego ośrodka.

2) Produkty chemiczne osobno niewymienione, ewentualnie wszelkie nowości o fantazyjnych nazwach handlowych — przekazywane być winny tym urzędom celnym, które cłają barwniki i produkty pośrednie.

3) Urzędy celne, nieposiadające specjalnych uprawnień, powinny zaj-

mować się tylko cleniem wyraźnie zdefiniowanych popularnych artykułów, wymienionych w oddzielnych paragrafach taryfy celnej.

4) Barwniki syntetyczne winny być klasyfikowane, celem możliwego uzgodnienia interesów przemysłu włókienniczego i barwniarskiego. W ugrupowaniu takim, jak zresztą i w nomenklaturze, należy unikać w miarę możliwości specjalnych terminów naukowych i fantazyjnych nazw handlowych.

5) Produkty pośrednie i leki syntetyczne winny być podzielone na dwie grupy: produkowanych w kraju lub stanowiących sferę zainteresowania przemysłu krajowego artykułów, chronionych stawką celną oraz grupę osobno niewymienionych artykułów.

6) Należy opracować proste metody rozpoznawcze dla tych ugrupowań nomenklaturowych.

7) Stawki ad valorem w najbliższym okresie do okrzepnięcia przemysłu nie są dogodne dla Państwa, lecz dogodne dla kontrahentów, gdyż ułatwiają ryczałtowo uzyskanie ulg celnych w dziedzinie barwników i leków syntetycznych.

Pozatem nasuwa mi się w związku z powyższem luźna uwaga, że dla złagodzenia konfliktu między przemysłem barwnikowym i włókienniczym, co do ceł na barwniki — przyczyniłyby się może pewne ulgi kredytowe przy opłacaniu cła za barwniki (rzecz prosta, firmom, posiadającym należyte podstawy do zaufania i kredytu państwowego). W ten sposób przemysłowiec opłacałby cło w terminie zbliżonym do dokonanego obrotu, co w pewnym stopniu mogłoby złagodzić ciężar samego cła.

M. RAJMOND BERR.

ROZWÓJ PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO ¹⁾.

I. Przemysł chemiczny przed wojną.

Przemysł chemiczny przechodził podczas XIX wieku — wieku jego narodzin — szybką ewolucję, która, jak każdemu wiadomo — doprowadziła go w ostatnim ćwierćwieczu do niezwyklego rozwoju chemii organicznej a w szczególności do rozwoju barwników.

Przemysł nieorganiczny długi czas ograniczał się do cyklu fabrykacji, który wychodząc z kwasu siarkowego i soli morskiej osiągał w rezultacie, przy pomocy siarczanu sodu, fabrykację węglanu sodu, kwasu solnego i chloru.

Metoda Solvay'a, otrzymując węglan sodu bezpośrednio z soli morskiej i wapniaka, i usuwając pośrednictwo kwasu siarkowego — obniżyła cenę kosztu węglanu sodu do tego stopnia, że wywołała bankructwo metody Leblanc'a.

¹⁾ Odczyt ten pana M. Rajmonda Berr'a, inżyniera górnika, generalnego dyrektora wyrobów chemicznych przy Zakładach Kuhlmann, wygłoszony dnia 21 grudnia 1926 roku w Towarzystwie cywilnych inżynierów Francji na zebraniu odbytem pod przewodnictwem pana Bokanowskiego, Ministra Przemysłu, przetłumaczyli z upoważnienia autora p. Major Marian Esman, Inż. E. P. C. I., Szef biura Przemysłu Wojennego przy Wojskowej Misji Francuskiej w Polsce i p. Zofja Daniewska.

Przyp. Red.: Wobec wielkiej aktualności poruszonych tematów i zwięzłej formy powyższego odczytu redakcja uznała za stosowne zapoznać czytelników z jego treścią.

Cios byłby śmiertelny dla fabrykantów kwasu gdyby mniej więcej w tym samym czasie nie byli oni znaleźli ujścia dla swej produkcji w przemyśle superfosfatów. Produkcja ta rozwijała się nawet coraz bardziej, szczególnie we Francji, wskutek rozpowszechnienia się superfosfatów i dzięki nowym rynkom zbytu powstającym nieustannie w nowych przemysłach. We Francji konsumpcja piryków w roku 1900 wynosiła 420.000 ton w 1925 roku — 920.000.

Metoda Solvay'a — chociaż poważnie zmieniła równowagę przemysłu chemicznego — wydaje się jednak rzeczą małej wagi w porównaniu z wypracowaniem syntez takich jak synteza amoniaku, której wpływ na urodzaje może być pierwszorzędnym.

Z drugiej strony chemia organiczna, szczególnie w Niemczech, zrobiła niebywałe postępy: synteza alizaryny około 1875 roku zastąpiła bardzo szybko dotychczasowe farbowanie marzanną a ukazania się w roku 1897 indyga syntetycznego było wielką zdobyczą.

Jednym z następstw syntezy tej — niezmiernie ciekawym, była konieczność uprzedniego wypracowania fabrykacji kwasu siarkowego metodą katalityczną oraz fabrykacji chloru elektrolitycznie.

Ciekawym jest zresztą stwierdzić przelotnie, iż bezwodny kwas siarkowy odgrywa tu jedynie rolę pośrednika dla przetworzenia naftaliny na bezwodnik kwasu ftalowego służący wtedy za produkt podstawowy do syntezy indyga. Później — opracowano syntezę tego barwnika z benzenu.

Pole poszukiwań barwników syntetycznych było bezgraniczne! Nowe szeregi barwników bardziej odpornych i w delikatniejszych odcieniach kompletowały gamę barwników zdalnych do przeróżnych przedmiotów. Ostatnio szeregiem barwników antrachinowych osiągnięto stopień doskonałości jakiemu zdaje się trudno dorównać.

Syntezy stały się dla Towarzystw, które je wypracowały, źródłem nieprzebranych dochodów, ale dla ludzkości nie przedstawiały prawdziwego postępu, gdyż cena barwników mało wpływa na cenę materiałów włókienniczych.

Niemcy same zaspakajały pod względem barwników i wyrobów farmaceutycznych potrzeby całego świata a w następstwie wyciągały ogromne zyski dzięki swym technicznym wysiłkom, toteż, trzeba przyznać — zawojuwały rynki świata i inne kraje w tej dziedzinie mogły tylko słabo konkurować.

Między 1900 a 1910 rokiem w ten sposób można sobie uprzytomnić stan przemysłu chemicznego:

Z jednej strony przemysł nieorganiczny ustalony po silnym wstrząsie z powodu walk między metodą Solvay'a i metodą Leblanc'a, nie nadawał się w całości do gruntownych zmian, obok młodego przemysłu elektrochemicznego, wiele obiecującego.

Z drugiej strony przemysł organiczny, jedynie prawie rozwinięty w Niemczech, którego rozmiary były ograniczone rynkiem zbytu a który zdawał się dosięgać szczytu doskonałości.

W końcu cierpliwi badacze starali się o związanie azotu atmosferycznego, gdyż stale wzrastające zapotrzebowanie saletry chilijskiej zaczęło narażać obawy o wyczerpanie się pokładów.

Pierwsze próby utlenienia azotu z powietrza w piecu elektrycznym datują się z 1903 roku. Na początku jednak wydawało się, iż wynalazek ten będzie

miał przyszłość jedynie w krajach mogących rozporządzać bardzo tanią energią elektryczną.

W tym samym mniej więcej czasie ukazał się na rynku przemysłowym cyjanamid wapna jako sztuczny nawóz. Można powiedzieć zresztą, że metodę tę wiązania azotu zawdzięczamy jedynie przypadkowi: Frank i Caro, którzy próbując wytworzyć cyjanek zastąpili węglík baru węglikiem wapnia znaleźli się nagle wobec produktu zupełnie im nieznanego, z którym mieli wiele kłopotu chcąc go zidentyfikować.

W 1912 roku Badeńskie Towarzystwo, które od czterech lat pracowało niezmiernie nad udoskonaleniem metody Habera — zdecydowało się na utworzenie specjalnej fabryki dla syntezy amonjaku a już w miesiącu sierpniu 1914 roku mogło fabrykować 25 ton dziennie.

Zrealizowanie tego projektu trzymane było w tajemnicy do tego stopnia, że aljanci podczas całej wojny nie mogli dojść do przemysłowego naśladowania tego wynalazku.

Niezależnemi dziedzinami były: sucha dystalacja węgla, która dawała najgłówniejsze węglowodory aromatyczne używane do fabrykacji barwników a następnie sucha dystalacja drzewa ze swemi produktami ubocznymi: alkoholem metylowym i kwasem octowym.

Wreszcie sztuczne przędze, szczególnie jedwabie, od niedawna ukazały się na rynku i rozwijały się dość powolnie z powodu trudności napotykaných u nieufnej klienteli.

II. Wpływ wojny na kierunek przemysłu chemicznego.

Wojna miała wpływ ogromny na rozwój przemysłu chemicznego. Niemcy otoczone blokadą swoje wybawienie zawdzięczały pomysłowości z jaką zastosowały skarby swej ziemi zamiast minerałów, których nie mogły importować. Wiązanie azotu metodą Habera i zastąpienie pirytu gipsem uczyniły blokadę Niemiec rzeczą prawie nierealną.

Dla zrealizowania tych olbrzymich zadań, wielkie przedsiębiorstwa niemieckie połączyły się w zjednoczenie gospodarcze, którego pierwszym krokiem było ujednostajnienie kierownictwa technicznego.

Dругa strona walcząca zaskoczona i zmuszona do tworzenia przemysłu materiałów wybuchowych i produktów trujących w bardzo trudnych warunkach, rozumiała, że istnienie przemysłu organicznego silnego a dobrze prosperującego już w czasie pokoju jest nieodzownym warunkiem prowadzenia wojny nowoczesnej.

Toteż wszystkie te kraje wzięły się do tworzenia na swych terenach niezależnego przemysłu organicznego. Zaraz po ukończeniu wojny światowej wysiłki ich podwoiły się a w kilka lat później aljanci, przy pomocy wysokiego cła wwozowego, mogli spełnić swe zadanie z mniejszym lub większym powodzeniem.

Niemcy szybko zorientowały się iż rynek zbytu barwników w krajach sprzymierzonych wysunął im się niemal z rąk. Sprawa barwników interesowała w pierwszym rzędzie Obronę Państwa a granice celne przybrały raczej charakter bezpieczeństwa wojskowego.

Stworzenie I. G. (Interessen Gemeinschaft) odpowiadało konieczności, bardzo wczesnie zrozumianej, utrzymania w ruchu za pomocą racjonalnego

podziału fabrykacji, całego szeregu fabryk należących do tego olbrzymiego ugrupowania, które, straciwszy połowę swego dawnego rynku zbytu, mogły lękać się — zupełnie słusznie — na wolnych jeszcze rynkach zbytu konkurencji przemysłu amerykańskiego opartego na ogromnej potędze finansowej.

I. G. prowadzona — przyznać trzeba — przez ludzi daleko przewidujących, nie ograniczyła się bynajmniej przy bronieniu jedynie w świecie pozycji, które jej pozostały.

Uważała sobie ona za honor i dumną była, że potrafiła w kraju zwyciężonym i zdeorganizowanym zachować żywotność produkcji, jedyną może na świecie a uważając dziedzinę przemysłu organicznego za zbyt ciasną na przyszłość dała swej ogromnej organizacji pole działania prawie bezgraniczne.

Toteż przedsięwzięła energicznie z jednej strony fabrykację nawozów azotowych w której wybiła się daleko na czoło, z drugiej — fabrykację węglowodorów syntetycznych z węgla.

Zapewniając sobie po tych drogach ujście dla swej wzmożonej produkcji na przeciąg długiego szeregu lat miała I. G. jednocześnie inny cel na widoku: umożliwienie uniknięcia importu powyższych produktów tak niebezpiecznego dla równowagi gospodarczej i budżetowej Niemiec.

Zastanówmy się tylko, jaka to ulga dla waluty, gdy można przemienić w paliwo płynne kilka milionów ton węgla w kraju, gdzie produkcja przewyższa potrzeby, wzmożyć wydajność roli dzięki racjonalnemu a usilnemu posługiwaniu się nawozami sztucznymi¹⁾.

Miljard marek oszczędności oblicza sobie budżet przemysłowy Niemiec dzięki przemysłowi azotowemu!

Ta sama troska kazała pozbyć się I. G. importu pirytów. Z chwilą kiedy I. G. przyszła do przekonania, że sposoby fabrykacji kwasu siarkowego, używane podczas wojny, są tylko wybiegami trudnymi do stosowania podczas pokoju — zaraz odrzuciła kwas siarkowy jako środek do wiązania amoniaku i jest bliska (jak to wkrótce zobaczymy) obejścia się przy fabrykacji superfosfatów bez pomocy kwasu siarkowego.

Wszystkie kraje od chwili zakończenia wojny z ożywionem zainteresowaniem śledziły tę ewolucję Niemiec i pragnęły usilnie iść ich śladem.

Chciałbym panowie, pomówić z Wami, o tych olbrzymich problematach, które rozsadzają wprost ramy dawnego przemysłu chemicznego pomówić:

— o produkcji wodoru, o zagadnieniu wiązania azotu i o wpływie tego ostatniego na produkcję nawozów sztucznych fosforowych lub potasowych;

— o produkcji paliwa syntetycznego, do których należy produkcja alkoholu;

— o zastosowaniu do chemii organicznej metod kontaktowych, które otworzyły dla chemii mineralnej tyle nowych dróg!

Jest się wprost zdumionym wobec tego, jak olbrzymie zagadnienia rozwiązywane są przy pomocy ciał najbardziej prostych w chemii! Jest ich tylko cztery: tlenek węgla, wodór, azot i fosfor! A jednak potrzeba było więcej niż 100 lat, ażeby chemicy doszli do umiejętności łączenia ich tylko przy pomocy tajemniczej metody kontaktowej.

¹⁾ Przez zużytkowanie 27 kg azotu na hektar Belgia otrzymała w 1924 roku 25,7 hl. zboża podczas kiedy Francja, która zużytkowała tylko 3,2 kg otrzymała tylko 14 hl. zboża.

III. Wodór i wiązanie azotu.

A. Synteza amonjaku.

Synteza amonjaku może być uważana za kwestję rozwiązaną. Różne, najrozmaitsze metody dają prawdopodobnie równoznaczne rezultaty a rozwój ich zależy raczej od ustępstw, większych lub mniejszych, robionych przez wynalazców przy sprzedaży licencji.

Wszyscy widzą dziś, że zagadnienie amonjaku syntetycznego to zagadnienie wodoru. Można powiedzieć, że wartość 2,6 m³ wodoru, potrzebnych do fabrykacji jednego kilograma amonjaku¹⁾ przedstawia około połowy kosztów własnych fabrykacji tego ostatniego.

Z drugiej strony, cena kosztu przerabiania amonjaku w produkt użyteczny dla rolnictwa jest tego samego rzędu co cena samego amonjaku.

W obecnym stanie rzeczy, koszty syntezy wynoszą mniej więcej czwartą część wartości produktu ostatecznego. Wynika stąd, że różne metody znane mogą się utrzymać obok siebie pomimo, że synteza odbywa się w dosyć różnych warunkach.

Jest zupełnie jasne, że mniejszy procent od jednego kilograma amonjaku płacony właścicielowi patentu, lub też brak trudności handlowych przy sprzedaży produktów fabrykowanych mogą zrównoważyć wyższe zużycie energii.

Nie znaczy to jednakże, ażeby technika wypowiedziała w tej kwestji swe ostatnie słowo! Badacze nie zrezygnowali bynajmniej nadziei urzeczywistnienia syntezy amonjaku pod ciśnieniem znacznie słabszym.

Metoda Fauser'a zastosowana w Towarzystwie Montecatini wykazywała pierwsze wysiłki w tym kierunku. Ostatnio — Towarzystwo Mine Mont-Cenis wypracowało dość prostą metodę pod ciśnieniem 100 atmosfer.

Specjalne towarzystwo powstało nawet ostatnimi czasy dla zastosowania metod Urfer'a, które dążą do syntezy pod słabym ciśnieniem (16 do 18 atmosfer) przy pomocy metali alkalicznych jako katalizatorów.

Wartość teoretyczna tych poszukiwań przewyższa prawdopodobnie ich wartość praktyczną. Aparatura dla wysokich ciśnień jest dziś tak udoskonalona, że zachodzi pytanie do jakiego stopnia opłaci się poszukiwać katalizatora (prawdopodobnie kosztownego a delikatnego) nawet, jeżeli ten katalizator pozwoli zmniejszyć bardzo znacznie ciśnienie przy jednoczesnym zachowaniu należytej wydajności.

Jakkolwiek sprawa ta się przedstawia widzimy, że ze wszystkich stron powstają fabryki, które posługują się metodą Claude'a lub Casale'a o wysokim ciśnieniu, których mechanizm prosty a starannie opracowany zdaje się nie przedstawiać dla przemysłu poważnego ryzyka.

B. Produkcja wodoru.

O ile zagadnienie katalizy zakończyło się rozwiązaniem zadowalniającem o tyle produkcja wodoru pozostaje nierozstrzygnięta a doświadczenie przemysłowe nie jest jeszcze w stanie wypowiedzieć się ostatecznie w tej kwestji.

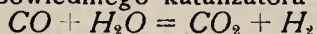
¹⁾ Przypuszczając, że azot otrzymuje się zapomocą spalania wodoru w powietrzu.

Wszystkie jednakże znane metody (za wyjątkiem jednej) czerpią obecnie wodór z wody.

Otrzymanie wodoru z gazu wodnego.

Pierwsza ta metoda (współczesna metodzie Haber'a) polega na produkcji gazu wodnego przez działanie pary wodnej na koks rozżarzony przy pomocy prądu powietrza¹⁾.

Gaz wodny i para wodna reagują ze sobą przy odpowiedniej temperaturze i w obecności odpowiedniego katalizatora podług równania:



całość tlenku węgla przechodzi w bezwodnik węglowy i powstaje mieszanina wodoru i kwasu węglowego, którego można się pozbyć przez płókanie wodą pod ciśnieniem.

W Europie metoda ta stosuje się jedynie w wielkich instalacjach typu Haber'a, a to w Niemczech w wielkich fabrykach w Oppau i w Merseburgu, w Anglii przez Towarzystwo Brunner, Mond & Co., które po wojnie z własnych funduszy wybudowało fabrykę podobną do niemieckiej. We Francji wreszcie metodę tą będzie się stosowało w fabryce w Tuluzie.

Metoda ta przedstawia pośrednio tę korzyść, że daje, jako produkt uboczny, wielkie ilości czystego kwasu węglowego, który fabryka Badeńska zużytkowała przy fabrykacji siarczanu amonowego z gipsu. Jeżeli jednak zgodzimy się, że wobec najnowszych wynalazków, przyszłość siarczanu amonowego jest niepewna — to zysk ten pozostaje bezwartościowym.

Z drugiej strony metoda ta ma tę złą stronę, że czerpie wodór z gazu wodnego. Nowe metody — przeciwnie — czerpią wodór z gazów koksowni, które posiadają także 50% wodoru²⁾.

Trzeba jednak pamiętać, że wodór czerpany z gazu z koksowni jest w istocie ubocznym produktem, którego zużytkowanie (przynajmniej we Francji) budzi wielkie zainteresowanie. Jeden m³ gazu wodnego, którego wartość cieplna wynosi 60% mniej więcej wartości cieplnej gazu koksownianego, kosztuje dzisiaj 0,15 fr. Sprzedaż gazu w tej cenie nietylko opłaca się fabrykantowi koksu ale przynosi mu poważne zyski.

Wyżej przytoczone uwagi jasno tłumaczą dlaczego wolimy obecnie czerpać wodór z gazu koksowni.

Otrzymywanie metodą chemiczną wodoru z gazów koksowni.

Metoda ta — stosowana dzisiaj — opiera się na rozkładzie pary wodnej zapomocą żelaza przy temperaturze między 600 a 700 stopni i na zużytkowaniu gazu z koksowni jako odtleniacza tlenku żelazowego. Ma ona tę zaletę, że otrzymujemy czysty wodór. O ileby wodór tego gazu sam jeden brał udział w redukcji tlenku żelaza to, teoretycznie, mógłby się kompensować efekt cieplny dwóch następujących po sobie reakcji utleniania żelaza przez

- ¹⁾ Otrzymuje się tym sposobem mieszaninę gazów o następującym składzie:
- | | | | |
|------------------------|-----|------------------------|----|
| Wodór | 50% | Kwas węglowy | 5% |
| Tlenek węgla | 40% | Azot | 5% |
- ²⁾
- | | | | |
|-------------------------------|--------|------------------------|--------|
| Wodór | 50—55% | Tlenek węgla | 8—10% |
| Metan | 20—30% | Azot | 10—15% |
| Węglowodory ciężkie | 1—4% | | |

parę wodną z jednoczesną produkcją wodoru i redukcją tlenku żelaza, powstającego przy jednoczesnym tworzeniu się pary wodnej. Faktycznie inne składniki gazu, w różnej proporcji, biorą udział w redukcji a dwie fazy operacji nie są współczesne. Można więc przyjąć, że metoda ta może być ulepszona przez samo urządzenie aparatów, jako też i przez sposoby ogrzewania.

Zdaje się, że urządzenia używające swej energii jedynie do tłoczenia gazów a mające już swą przeszłość i pozwalające na odzyskanie (pod postacią wodoru) 67% kaloryj zaczerpniętych z gazu — stanowią prawdopodobnie, pomimo konieczności doprowadzania pary wodnej, jeden z najlepszych sposobów ekonomicznej produkcji wodoru. Tembardziej nie można o tem wątpić w wypadkach, kiedy koksownia nie znajduje zbytu na dogodnych warunkach dla całej ilości swego gazu (wypadki często jeszcze spotykane we Francji).

Otrzymywanie mechaniczne wodoru z gazów koksowni.

Inna metoda wynaleziona przez Georges Claude'a oddziela zapomocą frakcjonowanego skraplania różne składniki¹⁾ gazu koksownianego i zbiera w stanie gazowym wodór, który skrapla się przy — 252° C. Gazy przed wpuszczeniem do aparatów skraplających należy starannie oczyścić. Metoda ta posiada jeszcze tę, zdaje się wielką, zaletę, że poza rekuperacją ostatnich śladów benzolu, pozwala ona na oddzielenie innych składników, poza wodorem, a mianowicie olefin (1,5 do 2%) oraz metanu (25%). Natomiast wymaga ona stosunkowo dużo energii mechanicznej.

Jeśli przyjmiemy, co prawdopodobnie jest bardzo bliskie prawdy, że inne koszty są takie same dla obu metod, chemicznej i mechanicznej — to zrozumiemy, że przy wyborze metody, pamiętając o osiągnięciu możliwie najniższej ceny kosztu wodoru, należy kierować się miejscowymi cenami gazu z koksowni i energii mechanicznej.

Wiem że atutem metody mechanicznej jest wykorzystanie wydzielonych składników i że przemysł węglowy od kilku lat pokłada w tem zużycowaniu wielkie nadzieje. Boję się jednak, iż może czekać go na tym punkcie niejedno rozczarowanie.

Zużytkowanie etylenu.

Co można zrobić z etylenem lub metanem? Pozostawię na boku próby przemysłowe fabrykacji alkoholu przez zwiążanie etylenu z kwasem siarkowym na kwas etylo-siarkowy a następnie jego rozkład. Pod względem ekonomicznym metoda ta zależy od ceny alkoholu a wiadomem jest, iż wskutek ustaw obowiązujących cena ta jest do pewnego stopnia dowolną. Poza tem, stosowanie tej metody nie wymaga koniecznie wydzielania etylenu z gazu koksowni. Co się tyczy czystego etylenu — zebranego podczas parowania skroplonych gazów — to, może on być zastosowany do rozmaitych celów.

I. Najbardziej ciekawym pod względem ekonomicznym, mając na uwadze wysoką cenę etylenu, byłoby bezwątpienia zużycowanie go pod postacią gazu sprężonego celem zastąpienia acetyleny w niektórych wypadkach jego

¹⁾ Temperatury wrzenia tych składników: etylen — 102,5°, metan — 164°, tlen — 182°, tlenek węgla — 190°, azot — 196°.

stosowania jak n. p. powiększenia mocy świecenia gazu świetlnego lub też przy spawaniu autogenowem. Wartość cieplna etylenu równa się 15.000 kalorii, acetylenu zaś 14.000. Trochę wyższa wartość cieplna etylenu powinna wynagradzać do pewnego stopnia oziębienie spowodowane przez wytwarzanie się większej ilości wody. Pozatem etylen daje się bardzo łatwo sprężyć. W bombie o tychsamych wymiarach można zmieścić tego gazu przynajmniej taką samą objętość normalną, co i acetylenu rozpuszczonego. Bomba jest conajmniej 40 do 50% tańsza.

W praktyce — stosowanie etylenu przy spawaniu dużych części napotkało na pewne trudności ze względu na charakter podobno bardziej utleniający płomienia, lecz nie można zgóry twierdzić, że ulepszenie aparatów nie zwycięży tej niedogodności.

Można też uważać etylen jako surowiec dla różnych fabrykacji:

1. Przyłączanie wody. Przejście bezpośrednie z etylenu na alkohol przez przyłączenie cząsteczki wody, operując pod ciśnieniem zapomocą katalizatora.

2. Reakcja utlenienia. Można wyobrazić sobie cały szereg reakcji utlenienia, które przez przyłączanie tlenu do etylenu dają np. formalinę, kwas mrówkowy, kwas octowy, kwas szczawiowy¹⁾).

Nie zdaje mi się, aby te reakcje były stosowane. Wolno jednak mieć nadzieję, że jakieś spalania katalityczne lub inny jaki sposób pozwoli zorientować na przyszłość reakcję w kierunku tworzenia się jednego z powyższych związków.

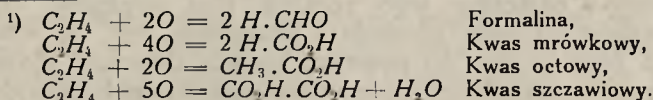
Te reakcje byłyby bardzo dobre pod względem wydajności otrzymanych produktów²⁾).

Jakaś fabryka amonjaku, któraby produkowała azot potrzebny jej przez skraplanie powietrza a przez to samo mająca do dyspozycji wielkie ilości tlenu prawie bez wartości — byłaby w doskonałych warunkach dla zastosowania tego rodzaju reakcji.

3. Reakcja kondensacji. Typowym przykładem tej reakcji jest działanie kwasu podchlorawego na etylen, który daje chlorohydrinę³⁾).

Można również otrzymać glikol, proponowany jako środek przeciwko marznięciu wody w radiatorach lub jego pochodnych nitrowanych, które są doskonałymi materiałami wybuchowymi.

4. Reakcja mająca na celu przedłużenie łańcucha węglowego. Jako przykład można podać działanie pod ciśnieniem tlenu węgla na etylen: reakcja ta daje akroleinę⁴⁾ a nawet w razie obecności wody — glicerinę⁵⁾).



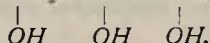
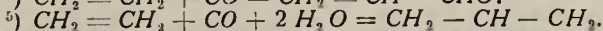
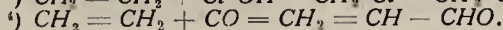
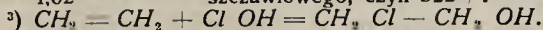
2) 1 m³ etylem, czyli 1,25 kilo dalby, teoretycznie:

2,68 kilo formaliny, czyli 214%

4,11 — kwasu mrówkowego, czyli 329%

2,68 — — octowego, czyli 214%

4,02 — — szczawiowego, czyli 322%



Wreszcie można pomyśleć o kondensacji etylenu dla wytworzenia paliw płynnych. Patart wykrył, że przejście mieszaniny etylenu, tlenu węgla i wodoru ponad katalizatorem używanym do fabrykacji alkoholu metylowego daje, obok alkoholu, jeszcze mieszaninę węglowodorów przypominających własności benzyn ropnych.

Różnica ceny między ceną etylenu używanego jako gaz (0,25 do 0,40 frs za kilo) a ceną benzyny pokazuje jasno, że ta przeróbka jest możliwa pod względem praktycznym.

Z powyższego widzimy, że po za fabrykacją alkoholu etylowego, już zastosowaną w praktyce, po za użytkowaniem etylenu jako takiego) użytkowanie to nie weszło jeszcze w życie) wreszcie po za przemianą etylenu na węglowodory płynne — użytkowanie chemiczne tego gazu, jakkolwiek bardzo interesujące, wymaga jeszcze dłuższych badań laboratoryjnych i ciepliwych udoskonaleń przemysłowych.

W porównaniu do krajowej produkcji alkoholu, która wynosi 4,000,000 hl. a przewyższa potrzeby — produkcja możliwa alkoholu za pomocą gazowania w koksowniach 6.000.000 ton węgla wynosiłaby około 400.000 hektolitrow.

Lecz jeżeli naprzykład, tę samą ilość etylenu przerobimy na dwinitroglukol, to przekonamy się, że możnaby produkować rocznie 25.000 ton materiału wybuchowego podczas kiedy w roku 1913 ilość ton nitrozwiazków wybuchowych nie sięgała nawet 1600 ton.

Te uwagi pokazują nam, ile jest możliwych sposobów użytkowania etylenu i ile ta kwestja wymaga jeszcze zastanowienia.

Dodajmy, że znaczny zysk jednego franka na jeden m³ etylenu przypuszczalnie odzyskanego w ilości 1% gazu pieców koksowych lub 2% wydzielonego wodoru, obniżyłby cenę kosztu wodoru tylko o 0,02 fr. i pomimo znacznego kapitału nakładowego, potrzebnego dla instalacji do użytkowania etylenu, byłoby bez znacznego wpływu na cenę kosztu amonjaku.

Zużytkowanie metanu.

Metan będąc związkim egzotermicznym zdaje się być jeszcze bardziej problematycznym pod względem użytkowania. Ilość metanu tworzonego przy produkcji wodoru byłaby wielka a jego pochodne chlorowe, najłatwiejsze do produkowania, mają mały zbyt w porównaniu z rozporządzną ilością metanu.

Możnaby użytkować metan jako źródło wodoru albo przez pirogenację przy wysokiej temperaturze (1.200 do 1.400 stopni) i w tym wypadku otrzymuje się jedną drobinę wodoru na każdą drobinę metanu albo też przez utlenienie według wzoru:



które jest możliwe przy temperaturze 1.000 — 1.200 stopni w obecności katalizatora.

Uzupełniając tę reakcję przez działanie pary wodnej na tlenek węgla możnaby otrzymać trzy razy tyle wodoru co metanu.

Można jeszcze działać parą wodną o temperaturze 1.000 stopni na metan ¹⁾ Reakcja o której będziemy mówić później uzupełniona przez późniejsze zużycie tlenu węgla dałaby cztery razy tyle objętości wodoru w sto-

¹⁾ $CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2$.

sunku do metanu. Te reakcje nie pozwalają jednak wyciągnąć z metanu większych zysków aniżeli te, które daje on użyty jako paliwo.

Bezpośrednie połączenie tlenu i metanu w celu otrzymania alkoholu metylowego byłoby bardzo ciekawe lecz dotychczas nie udało się.

Metanem również jak etylenem można zastąpić acetylen przy spawaniu, lecz zużycie to jest nie współmierne z możliwą produkcją.

Niedawno zastosowano z powodzeniem metan dla zasilania silników automobilowych; jest to paliwo idealne lecz, niestety, jego przechowywanie — nawet pod ciśnieniem 200 atmosfer jest bardzo kosztowne i zdaje się, że to zastosowanie może być zrealizowane jedynie dla transportów samochodowych odbywających się w pobliżu koksowni.

Przepraszam bardzo, że może się zanadto zagłębiać w szczegóły. Lecz teraz widzicie Panowie, że o ile wydzielenie poszczególnych składników gazu z koksowni pozwala na pewne nadzieje na dłuższy okres czasu o tyle nie jest ono tego rodzaju ażeby wpływać na wybór metody fabrykacji wodoru a tem mniej, by mógł wpłynąć na cenę kosztu amonjaku.

Zapamiętajmy sobie jednak, że sposób ekonomiczny fabrykacji wodoru polega na zużytkowaniu gazów z koksowni. Jeżeli przypuścimy, że całość tych gazów służyłaby dla fabrykacji amonjaku, to dałaby ona 400.000 do 500.000 ton amonjaku albo 1.600.000 do 2.000.000 ton siarczanu amonowego rocznie. Znaczący, że Francja mogłaby produkować od 5 do 7 razy więcej niż wynosi jej dzisiejsze spożycie.

Wodór elektrolityczny.

Celowo zostawiłem na boku produkcję wodoru przez elektrolizę a to z tego powodu, że metoda ta może być zastosowana we Francji jedynie za pomocą energii wodnej; brak energii tego typu zdaje się obecnie stawać na przeszkodzie rozwojowi tej metody.

C. Prowizoryczne rozwiązania zagadnienia wiązania amonjaku.

Jak Panowie widzą, fabrykacja amonjaku zdaje się być zupełnie doskonała i jest mało prawdopodobne aby, po za produkcją wodoru, zrobiła większe postępy.

Ale ostatnimi laty odbywają się poszukiwania celem wynalezienia ekonomicznego wiązania amonjaku uzyskanego z azotu.

Przyznać trzeba, że dotychczasowe rozwiązania tej kwestji nie są bynajmniej doskonałe, a to z dwóch względów: po pierwsze produkty wyrabiane posiadają małą zawartość azotu lub też trudne są do zastosowania w rolnictwie, po drugie, przetwarzanie amonjaku na produkt handlowy prawie że podwaja jego cenę.

Cyjanamid.

Cyjanamid wapnia pomimo, że się tak wiele mówiło o jego wątpliwej przyszłości, stosowany jest w dalszym ciągu i będzie stosowany jeszcze przez długie może lata z tego powodu, że po za swymi 20 do 21 procentami azotu dostarcza jeszcze rolnictwu składnika zasadniczego — wapna, którego znaczenie dla gleby jest z każdym dniem wyżej cenione.

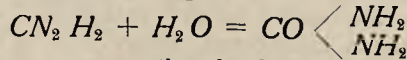
W istocie Niemcy są krajem, gdzie produkcja amonjaku syntetycznego jest najbardziej rozwinięta i gdzie cena sprzedaży azotu jest najniższa. Pomimo tego, cyjanamid do dziś dnia pozostał na dawnym swem miejscu. (75.000 tonn azotu pochodzącego z cyjanamidu i 330.000 tonn azotu pochodzącego z amonjaku syntetycznego notowano w latach 1925—26).

Siarczan amonowy.

Inny sposób otrzymania produktów handlowych polega na wiązaniu amonjaku zapomocą kwasu siarkowego. Ta zmiana nie tylko podwaja cenę amonjaku ale i produkt zawiera tylko 20% azotu i jest tak kwaśny, że użycie jego w zbyt silnej dawce odwapnia glebę.

„Phosphazote“.

Pierwszą, bardzo ciekawą próbę zrobiło kilka lat temu Towarzystwo francuskie „Société des Produits Azotés“ celem stworzenia nawozu zawierającego razem i fosfor i azot w proporcji 15% pięciotlenku fosforu i 7% azotu. Metoda ta polega na działaniu gazów w pieca wapiennego na zawieszoną cyjanamid wapnia w wodzie: w ten sposób otrzymujemy wolny cyjanamid, który zapomocą rozcieńzonego kwasu siarkowego daje mocznik:



Stężony i kwaśny roztwór mocznika działa następnie na fosforan naturalny dając fosforan mocznika. Dwie fabryki zaczną w najbliższej przyszłości stosować tę bardzo ciekawą metodę. Wydaje mi się, że jest ona skazana na zagładę ponieważ — niestety — ma ona tę wielką wadę, że polega na całym szeregu przeróbek bez zwiększenia wartości produktów.

Chlorek amonowy.

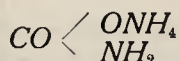
Produkt ten zawiera tylko 26% azotu, jest kwaśny i zawiera znaczną ilość chloru, którego wpływ na rośliny jest prawdopodobnie ujemny.

Jakiś czas mówiło się dużo o używaniu chlorku amonowego, wyrabianego jednocześnie z sodą zapomocą metody Solvay'a.

Doświadczenie wydało swój wyrok. Pomimo że metoda ta wydawała się wiele obiecująca, towarzystwo Solvay odrzuciło ją na skutek wielkich kosztów prawdopodobnie jakie pociągało za sobą otrzymanie chlorku w postaci nadającej się do sprzedaży.

Georges Claude uczynił w tej dziedzinie bardzo ciekawy krok naprzód. Stosuje on, zamiast chlorku sodowego — sylwinit (mieszanina chlorku sodowego i chlorku potasowego). Według niego, jedynie sól działałaby w reakcji Solvay'a a potas odnalazłby się w postaci chlorku amonowo-potasowego. Teoretycznie metoda ta daje bezpłatnie substancję wiążącą amonjak oraz sól do wyrobu sody, gdyż sylwinit jest sprzedawany jedynie na zawartość tlenku potasu. Zawartość składników nawozowych produktu w tlenek potasu i azot, jest w tym wypadku daleko większa, około 40%, ale jakość substancji wiążącej pozostaje sporna.

Mocznik fabrykowany przez Niemców działaniem kwasu węglowego na amonjak i przez odwodnienie karbaminjanu amonowego:



zawiera 46% azotu. Jest to doskonale rozwiązanie problemu, ponieważ mocznik jest nieszkodliwy dla roślin lecz znowu cena kosztu fabrykacji zdaje się wygórowana.

Zamiana azotu amonjalkalnego na kwas azotowy daje dotychczas najlepsze wyniki.

Azotan wapnia jest to znakomity nawóz zawierający wapno, konieczne dla niektórych terenów. Jedyną jego wadą jest niewielka zawartość, bo od 13 do 15% azotu.

Azotan amonowy byłby produktem niezmiernie ciekawym o 35% azotu lecz jest hygroskopijny. Zawiera on w równej proporcji obie postacie azotu: azotową i amonjalkalną wiążące się wzajemnie. Odnośnie do ceny jednego kg azotu, kosztu przemiany w tej metodzie wynoszą najwyższej połowę kosztów przemiany azotu amonjalkalnego na azotan wapnia.

Jest bardzo prawdopodobne, iż przez zmieszanie tego produktu z innym ciałem — uda się użytkować ten bardzo ciekawy produkt, który nie zawiera już w sobie żadnego balastu.

Azotan potasu, który teoretycznie zawiera 14% azotu i 48% tlenu potasowego jest nawozem o wielkiej przyszłości, przynajmniej jeśli się go używa jako mieszaniny. Jest to nawóz podwójny, azotowy i potasowy. Dotychczas fabrykowano go zapomocą saletry chilijskiej i chlorku potasowego, ale metoda ta jest za bardzo kosztowna, ażeby móc ją dalej rozwinąć.

Zagadnienia dnia dzisiejszego, polegające na znalezieniu soli naturalnej potasu po taniej cenie a pozatem dającej się łatwo rozkładać zapomocą kwasu azotowego — jest zagadnieniem dużo mniej prostem niż się to wydaje! Ponieważ dotychczas nie wynaleziono metody ekonomicznego przerobu chlorku potasu, więc chemicy zastanawiają się głęboko nad zużywaniem leucitu, który jest krzemianem alumino-potasowym znajdującym się w obfitych ilościach w lawie włoskiej.

Oszczędna produkcja azotanu syntetycznego może być osiągnięta jeszcze inną drogą: metodą posługującą się łukiem elektrycznym, a która potrzebuje dziś 50 kwg. na jeden kg azotu związanego. Metoda ta z pewnością dałaby się ulepszyć a dzień, w którym wydajność pod względem energii będzie ulepszona — będzie dniem, w którym stanie się ona najtańszą dla produkcji kwasu azotowego.

Już dzisiaj można użyć tylko 40 kwg. na jeden kg azotu związanego posługując się powietrzem wzbogaconem w tlen do zawartości 50% azotu i 50% tlenu. Towarzystwo „L'Azote français“ robi obecnie niezmiernie ciekawe poszukiwania celem zmniejszenia długości czasu pobytu gazu pod działaniem łuku elektrycznego z 1/500 na 1/30.000 sekundy a przez to samo celem zmniejszenia dysocjacji tworzących się tlenków azotu. Udało się w laboratorium obniżyć zużycie energii do 22 kwg. przy 1/10.000 sekundy. Piec o 150 kwg. jest obecnie montowany.

Fosforan amonowy.

Przejdziemy obecnie do pierwszorzędnego zagadnienia dnia dzisiejszego — do fabrykacji fosforanu amonowego.

Teoretycznie istnieją trzy fosforany amonowe ¹⁾.

Prawdopodobnym jest że fosforany przemysłowe są zbliżone do fosforanu drugorzędowego, który zawiera 53% pięciotlenku fosforu i 21% azotu.

Jeżeli weźmiemy pod uwagę, że Francja skonsumowała w 1925 roku 107.000 ton azotu pod różnemi postaciami, 325.000 ton pięciotlenku fosforu pod postacią superfosfatu, to widzimy, że fosforan powyższego typu odpowiada mniej więcej średniemu składowi nawozów obecnie używanych.

100 kg tego fosforanu dwuamonowego równałoby się 350 kg superfosfatu i 100 kg siarczanu amonowego.

Użytek tego fosforanu amonowego zmniejszyłby $4\frac{1}{2}$ razy kosztą dodatkowe przewozy i opakowania bardzo uciążliwe, które obciążają ceny sprzedaży nawozów.

Z innej strony zrozumieć można, że różne mieszaniny fosforanu amonowego, azotanu amonowego, mocznika, azotanu potasowego a nawet fosforanu potasowego mogą tworzyć nawozy zawierające w sobie trzy pierwiastki użyźniające w dowolnych proporcjach a które, teoretycznie, nie zawierają w sobie balastu.

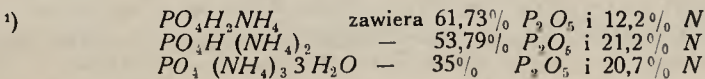
W rzeczywistości prawdopodobnym jest, że w ciągu najbliższych lat natkniemy się albo na przesady rolników, którzy z trudnością przyzwyczajają się do nawozów stosunkowo drogich — albo na trudności rozdzielania na roli nawozu bardzo silnego i stężonego, którego zawartość w składniki użyźniające należy nieco obniżyć.

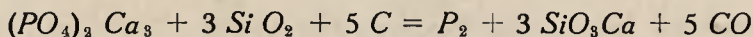
Ale jestem pewny, że trudności te zostaną przewyżczone.

W warunkach obecnych fabrykacja nawozów kombinowanych, przy pomocy mieszania produktów o których wyżej mowa, nie pozwala na osiągnięcie więcej jak 20 — 25% składników użyźniających. Dlategożby rolnik, jeżeli uważa to za korzystne, nie zgodził się na zakup nawozów 36%-ych jakim jest „Leunaphoska“ (N—13%, P_2O_5 — 10%, K_2O — 13%) lub też 50%-ych jak „Nitrophoska“ (N — 17%, P_2O_5 — 13%, K_2O 21%) ostatnio rzuconych przez Niemców na rynek, a później nawet 60%-ych.

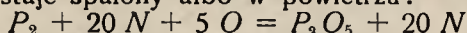
Chociaż fabrykacja fosforanu amonowego byłaby ekonomicznie możliwą, widzą Panowie, że miałem rację uważając niektóre nowe rozwiązania zagadnienia wiązania amonjaku za prowizoryczne. Ale rozumieją Panowie także, jakie niebezpieczeństwo grozi wielkiemu przemysłowi chemicznemu, jeżeli amonjak konsumowany w 1925 roku w postaci siarczanu (261.000 tonn) i kwas fosforowy konsumowany w postaci superfosfatów (2.173.000 tonn) byłby dostarczany rolnictwu w postaci fosforanu amonowego. W ten sposób prawie 1.000.000 tonn rocznie kwasu siarkowego (monohydrat), to znaczy $\frac{3}{4}$ całkowitej produkcji, byłoby bez użytku. Przemysł kwasu siarkowego przechodziłby znowu, tak jak za czasów upadku metody Leblanc'a, ciężkie dni.

Czy fabrykacja fosforanu amonowego jest możliwa bez pomocy kwasu siarkowego? Cykl operacji, na którym Niemcy się zatrzymali pozwala przypuszczać, że odpowiedź będzie twierdząca. Pierwszy etap polega na redukcji fosforanu naturalnego przez koks w obecności krzemionki według równania:

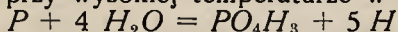




następnie fosfor zostaje spalony albo w powietrzu:



albo w parze wodnej przy wysokiej temperaturze w obecności katalizatora:



następnie kwas fosforowy neutralizuje się amonjakiem czyli przemienia na fosforan amonowo-potasowy ¹⁾).

Jeżeli się zastosuje działanie tlenku węglowego na parę wodną, to fabrykacja cząsteczki fosforu daje teoretycznie, jako produkt uboczny, 10 cząsteczek wodoru, to znaczy więcej niż potrzeba do fabrykacji amonjaku niezbędnego do zobojętnienia odnośnego kwasu fosforowego.

Naturalnie, że reakcje te nie są takie proste w zastosowaniu. Rekupe-racja produktów ubocznych nie jest jeszcze zupełna w praktyce i wymaga dla swej skuteczności stworzenia dodatkowych znacznych wytwórni syntetycznych, które zużytkowałyby te produkty.

Ale już dziś można, nawet jeżeli się pozostawi na boku rekuperację tlenku węgla i wodoru, twierdzić, że różnica ceny między kwasem fosforowym otrzymanym zapomocą redukcji a otrzymanym zapomocą kwasu siarkowego jest prawdopodobnie wyrównana przez oszczędzenie kosztów przetwarzania amonjaku na siarczan amonowy i przez obniżenie kosztów opakowania i transportu.

Proszę mi pozwolić, zanim przejdę do innego tematu, rzucić dwa nowe, przeważnie mało znane, poglądy. Fosfor — to prawdziwe źródło wodoru, stwarza — przynajmniej teoretycznie — możliwość fabrykacji amonjaku niezależną pod względem geograficznym od źródeł dotychczas znanych: koksowni lub wodospadów.

Fosfor fabrykowany w małej ilości w miejscowościach odpowiednio wybranych, może być przewieziony unosząc z sobą ogromne zapasy energii. Jeden wagon 30-to tonnowy fosforu zawiera surowiec potrzebny dla 540-stu tonn superfosfatu i dla 100-u tonn siarczanu amonowego.

Po drugie, nowy sposób fabrykacji kwasu fosforowego (o ile pozwoli sprzedawać kwas fosforowy po tej samej cenie co superfosfaty, co może nie jest utopją) będzie miał ogromny wpływ na konsumpcję azotu.

Jeżeli przyjmujemy za zasadę, że zwiększenie konsumpcji danego nawozu znajduje się w odwrotnym stosunku do jego ceny to zauważymy, choć może wydaje się to bardzo paradoksalne, że zagadnienie fosforanu amonowego jest prawdopodobnie bardziej zależne od fabrykacji związanego azotu aniżeli od fabrykacji kwasu fosforowego.

Nie zapominajmy, iż w Niemczech, gdzie w przeciwieństwie do tego co się dzieje we Francji, azot jest bardzo tani a kwas fosforowy względnie drogi konsumpcja kwasu fosforowego podczas ostatnich lat zmniejszyła się mniej więcej o 60% w stosunku do konsumpcji przedwojennej, podczas kiedy konsumpcja azotu stale zwiększa się a w 1925 r. dosięgła 335.000 tonn.

Masowe używanie taniego azotu spowodowało, że niemieckie rolnictwo zaniedbało, może niesłusznie, użytkowanie nawozów fosforowych.

Ten nowy cykl jest w Niemczech, a z małymi zmianami w Ameryce ²⁾ bliski urzeczywistnienia. Wszystko co Panom powiedziałem pokazuje, że zro-

¹⁾ Działaniem amonjaku na produkt reakcji kwasu siarkowego na chlorek potasowy.

²⁾ Fabryka należąca do „Federal Phosphorus Co“ w Anniston, (Alabama).

zumieiliśmy całą wagę tej sprawy i że myślimy także o poważnych zmianach, jakie trzeba będzie przeprowadzić w naszym przemyśle.

Dziś — zawczasie jest przesądzać jaka będzie przyszłość fosforanów amonowych lub potasowych.

Superfosfat zwykły jest nawozem bardzo tanim a zalety jego poznało rolnictwo przez długie doświadczenie. Jeżeli można przypuszczać, że nowe metody, przez same ich powstanie, powstrzymają rozwój fabrykacji superfosfatów — to, byłoby przesadą wierzyć w jego bliskie zniknięcie z rynku.
(Dok. nast.).

† WŁADYSŁAW LEPPERT.

WARUNKI ROZWOJU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE ¹⁾.

Zwykle rozwój przemysłu w jakimś kraju zależał głównie:

1. Od terytorjalnych warunków i przyrodzonych jego bogactw;
2. Od polityki jego rządu;
3. Od współdziałania społeczeństwa w rozwoju jego przemysłu.

Zwykle kraje posiadające umiarkowany klimat, obfite przyrodzone bogactwa, łatwe warunki komunikacyjne i wyrobione przez to stosunki handlowe, przodowały w rozwoju przemysłu.

Dla tych też powodów przemysł rozwinął się najpierw w Anglii, Francji, Belgji i Ameryce. Dla tych też przyczyn Anglja, która posiadała obfite pokłady węgla kamiennego i soli kuchennej i rud żelaznych a przytem z łatwością mogła dowozić wszelkie surowce z całego świata, już na początku przeszłego stulecia rozwinęła szeroki przemysł, w którym i fabrykacja rozmaitych chemikalji, takich jak kwasów, sody, chlorku wapna, sztucznych nawozów i produktów suchej destylacji węgla kamiennego, szeroko się rozwinęła i zajmowała do niedawnego czasu, dominujące stanowisko w całym świecie.

I teraz wszystkie kraje położone nad morzem i posiadające obfite przyrodzone bogactwa, stanowią najodpowiedniejsze miejsce dla rozwoju przemysłu. Szczególniej wielki przemysł, prawie że jedynie w tych warunkach może istnieć i rozwijać się.

Fabryki żelaza, bez obfitego sąsiedztwa rud żelaznych i materiałów opałowych, nie mogą działać. Fabryki sody, mogą tylko tam powstać, gdzie w bliskości znajduje się tanie źródło soli kuchennej a wszystkie cukrownie mogą tylko tam istnieć, gdzie znajdują się obszarne plantacje buraków cukrowych.

Wszystkie, szczególnie większe fabryki chemiczne, powinny też powstawać tylko w dogodnych warunkach komunikacyjnych, nad brzegami rzek,

¹⁾ Rzecz wypowiedziana na posiedzeniu Stowarzyszenia techników w Warszawie, dnia 13 lutego 1920 r. Jest to ostatnia praca ś. p. Wł. Lepperta, bowiem niebawem po wygłoszeniu tego odczytu uległ on pierwszemu atakowi apoplektycznemu i po długich cierpieniach zmarł w dniu 14 czerwca 1920 r.

Ze względu na pewnego rodzaju historyczne znaczenie tego odczytu w okresie powstania państwa, uważaliśmy za stosowne odczyt ten opublikować, otrzymawszy manuskrypt dzięki uprzejmości prof. Dra Jana Zawadzkiego.

kanałów albo stacyj kolejowych, w miejscowościach, gdzie łatwo zaopatrzyć się w tanie materiały surowe, lub opałowe, lub w punktach szczególnie dogodnych do zbytu produkcji.

Granice Polski nie są jeszcze całkowicie ustalone, w każdym razie to co obecnie już posiadamy, pozwala cieszyć się, że terytorjalne i przyrodzone warunki naszego kraju, są bardzo szczęśliwe dla rozwoju przemysłu a szczególnie też przemysłu chemicznego.

Jeżeli przybędzie nam do tego jeden i drugi Śląsk i znajdziemy się w unii, albo jakimś przyjaznym stosunku z Litwą, Białopolską i Wołyniem; to będziemy mieli wyborne warunki do rozwoju wielkiego wszechświatowego przemysłu.

Terytorjalnie jesteśmy w środku Europy, mamy klimat umiarkowany, dostęp do morza, znaczne rzeki, ziemię urodzajną, lud inteligentny i silnie rozradzający się. Mamy wielkie przyrodzone bogactwa dla rozwoju przemysłu. Obfite pokłady węgla kamiennego, soli kuchennej, nafty, cynku, wielu rud, skał i bogactw przyrodzonych nie zbadanych, nie wynalezionych lub nie przerobionych.

W szczegóły nie będę się tu wdawał, bo one będą przedmiotem rozpraw tych prelegentów, którzy będą tu mówić następnie o oddzielnych gałęziach przemysłu chemicznego. Sprawę tę zakończę tu tylko oświadczeniem, że do rozwoju przemysłu chemicznego, wedle wszelkiego prawdopodobieństwa, będziemy teraz mieli wyborne warunki, z których jeżeli my sami nie skorzystamy, to robią to inni ze szkodą naszą.

Współdział Państwa, w rozwoju przemysłu może być bardzo poważny. Wiemy to z własnego doświadczenia, z rządów X-cia Lubeckiego i działalności b. Banku Polskiego, którym dzisiaj jeszcze zawdzięczamy rozwój najważniejszych gałęzi naszego przemysłu.

Zresztą każdy to rozumie co za znaczenie dla przemysłu mogą mieć takie czynniki, jak organizacja kredytu państwowego, ustalenie waluty, ustawa celna, piecza o środki komunikacyjne, taryfy przewozowe, rozdział dostaw rządowych, ulgi, pomoce a niekiedy i współdział Państwa, w popieraniu nowych gałęzi przemysłu.

Przedewszystkiem zaś, aby cały organizm Państwowy, ożywiony był usilną pracą o dobro społeczeństwa i dbały o poszanowanie prawa i słusznego wymiaru sprawiedliwości.

Musimy też strzec i baczyć, aby Rząd interesował się sprawami ekonomicznymi i oceniał Państwowe i społeczne znaczenie rozwoju przemysłu.

Z doby też ostatniej działalności Ministerjum przemysłu i handlu, z przyjemnością witamy wytworzenie się Państwowej Rady chemicznej i zapowiedź utworzenia Państwowego Instytutu chemicznego. Sądzimy, że wydatki poniesione na ten cel sownie opłacą się społeczeństwu.

Działalność wreszcie samego społeczeństwa, jeżeli przemysł ma żyć i rozwijać, się musi być bardzo ożywiona. Nie możemy pozwolić, aby tylko cudzoziemcy zajmowali się u nas przemysłem, aby tylko oni korzystali z bogactw przyrodzonych naszej ziemi, musimy sami w pracy tej przyjąć czynny udział, musimy pamiętać, że przemysł pomimo wad, które zwykle za sobą ciągnie, jest jednym z najpotężniejszych czynników do podniesienia kultury każdego społeczeństwa, jest tem zajęciem, przy którym umysł i ręce znajdują rodzinną pracę.

Jest on tą potęgą nowożytną, która prawie do nieskończoności podnosi siłę człowieka, która budzi nowe życie uspione w łonie natury, która otwiera nowe horyzonty dla umysłu i pracy ludzkiej.

Jest wreszcie dla nas koniecznością Państwową, bo gdzie na 1 kilometr kwadr., jak w Królestwie i Galicji znajduje się więcej jak 100 mieszkańców i gdzie corocznie na wiosnę przeszło pół miliona ludzi wędruje za granicę aby szukać pracy i zarobków, tam przemysł wydatniej może dostarczyć zajęcia dla całego tego nadmiaru ludności. Zresztą każde nowożytne Państwo posiada obecnie tyle potrzeb kulturalnych i dobra ogólnego, że tylko przy dobrze zorganizowanej pracy i szeroko rozwiniętym przemyśle da się wytworzyć budżet Państwowy, potrzebny dla jego dobra i istnienia.

Nowożytne czynniki, popierające rozkwit przemysłu. Po tem pobieżnem omówieniu ogólnych warunków potrzebnych dla rozwoju przemysłu i zaznaczeniu, że przyrodzone korzystne położenie stanowi zawsze najważniejszą podstawę do jego rozkwitu, musimy tu dodać, że duch ludzki pracuje jednak ciągle, aby i pod tym względem uniezależnić się od czynników przyrodzonych.

Szwajcarya, która nie posiada morza, żadnych prawie surowców mineralnych, otoczona jest ze wszystkich stron granicami celnymi, silnie protekcyjnymi, dzięki kulturze swej ludności, pracy władz krajowych i żywemu pulsowi życia naukowego i technicznego, zdobyła na polu przemysłu chemicznego, wcale poważne znaczenie handlowe.

Wirtembergia, która położona jest na końcu Niemiec i nie posiada żadnych prawie surowych materiałów, już po r. 1848, dzięki usiłowaniom swego rządu umiała rozwinąć kwitnący drobny, mechaniczny, artystyczny i naukowy przemysł.

Niemcy wreszcie, które nie posiadają wielu surowców, umiały wytworzyć w ostatnich czasach, dzięki pracy, nauce i organizacji potężny przemysł chemiczny.

W Niemczech do r. 1870, wielki przemysł chemiczny nie istniał prawie zupełnie. Większość kwasów, sody i najrozmaitszych innych chemikalij sprowadzano z Anglii; pierwsza nawet fabryka superfosfatu, która wytworzyła się z inicjatywy Justusa Liebiga, powstała najprzód w Anglii w Deptford 1843 r.

Niezwykły też rozwój przemysłu chemicznego w Niemczech, łącznie z wielkim rozwojem ogólnego przemysłu w Ameryce, zwrócił uwagę całego świata przemysłowego. Do Ameryki prawie wszystkie rządy europejskie wysłały ekspedycje, dla zbadania tamtejszych stosunków przemysłowych i zastosowania ich do życia własnych krajów; sprawa zaś powstania potężnego przemysłu chemicznego w Niemczech, wywoła szczególnież ożywione rozprawy, podczas ostatniej wojny, w kołach chemików francuskich, angielskich i amerykańskich. Powszechnie też na podstawie tych badań zgodzono się, że w Ameryce, wielki rozwój przemysłu opiera się głównie na masowej, maszynowej fabrykacji wszystkich przedmiotów, na harmonijnem współdziałaniu handlu z przemysłem i na wybornej i nowej organizacji pracy, wprowadzonej najprzód przez Taylora, przy której najlepiej zużytkowuje się pracę, siłę i zdolności pracowników i maszyn.

Co się zaś tyczy Niemiec, to rozwój swego przemysłu chemicznego, oparły one, oprócz wyżej wspomnianych czynników, głównie na stosowaniu

najnowszych postępów nauk i systematycznym i planowem przeprowadzaniu badań naukowych w sprawach przemysłowych.

Organizacja więc pracy przemysłowej, współdziałanie sfer finansowych z przemysłowymi i zastosowanie nauki do celów praktycznych, stały się głównymi motorami, w rozwoju przemysłu w ostatnich 50 latach. Najważniejszym z nich jest bez wątpienia żywy współdziałanie nauki w rozwoju przemysłu a szczególnie też przemysłu chemicznego.

W sprawie tej przemawiał niedawno bardzo pięknie Dr. Józef Strassburger, na nadzwyczajnym Zjeździe techników Polskich w r. 1917; na pracę tę ogłoszoną w „Pamiętniku Zjazdu“ zwracam też uwagę Sz. słuchaczy.

W przemyśle chemicznym nauka dała nam w ostatnich czasach takie zdobycze i nieoczekiwane rezultaty, że nigdy tego nie możnaby osiągnąć drogą doświadczenia lub praktyki czysto fabrycznej.

Początkowo system ten powstał we Francji, gdzie podczas wojen, jakie prowadził jeszcze Napoleon I i blokady kontynentu przez Anglię, wielki ten wódz wezwał wtedy uczonych i wynalazców francuskich, aby zajęli się udoskonaleniem, szczególnie tych działów przemysłu, które niezbędne były dla potrzeb jego wielkiej armji.

W tej epoce genialny Leblanc podał sposób fabrykacji sody, Girard zbudował mechaniczny warsztat przedziałniczy, Chaptal i Gay-Lussac ulepszyli fabrykację kw. siarczanego. Później w Anglii Humphry Davy, obok swych czysto teoretycznych badań wynalazł lampę górniczą, chroniącą od wybuchów gazów w kopalniach węgla i zajmował się wiele chemją rolniczą, a Faraday między innymi wypowiadał i odczyty popularno-chemiczne. W Niemczech Justus Liebig uczeń Francuza Gay-Lussaca, w roku 1829 pierwszy założył, przy Uniw. Gisseńskim pracownię chemiczną dostępną dla wszystkich studentów i uczył ich analizy a potem wskazywał im drogi i metody do prowadzenia badań samodzielnych. Jego to reformatorskie prace na polu zastosowań chemji do rolnictwa, fizjologii i medycyny, odbiły się szerokim echem i w przemyśle chemicznym całego świata. On przykładem swoim zachęcał uczonych, do stosowania swej wiedzy do celów praktycznych, on stworzył pierwszą szkołę chemiczną w Niemczech, on wykształcił cały szereg pierwszorzędnych badaczy naukowych i przed zgonem swoim (1873 r.) widział bujne owoce swych usiłowań. Z jego to posiewu powstał ten wielki przemysł chemiczny niemiecki, który zwrócił teraz uwagę całego świata.

W roku 1868 Graebe i Liebermann otrzymali sztucznie po raz pierwszy, barwnik czysto roślinny, znany pod nazwą alizaryny. Jeden z najpiękniejszych, najtrwalszych i najważniejszych barwników roślinnych.

Później nauczyciel ich Adolf Baeyer, po długich i mozolnych studjach ciągnących się przeszło lat 20, w r. 1881 otrzymał także sztucznie indygo.

Ostatnia ta synteza nie była jednak tak prostą jak sztuczne otrzymanie alizaryny. Produkt otrzymany tą drogą był jeszcze 4—5 razy droższy od naturalnego. Znowu więc rozpoczęła się nowa praca nad wynalezieniem tańszego sposobu otrzymywania sztucznie tego ważnego barwnika. Badeńska Anilinowo-sodowa fabryka, która zainteresowała się tą sprawą zaprzęgała wtedy do niej cały szereg wyborowych sił naukowych i technicznych, dzięki też tym badaniom, ciągnącym się aż do roku 1897 i kosztem około 18

miljonów marek, udało się wreszcie w naftalinie, węglowodorze znajdującym się w smole gazowej, odnaleźć najtańszy surowiec do otrzymania tego ważnego barwnika.

Dzisiaj produkuje się ten barwnik nie tylko w stanie czystszy, ale i po cenie tańszej od naturalnego indyga. Dzisiaj też alizaryny naturalnej (krapu) już się prawie nie używa a stąd i plantacje marzanny, które kiedyś w samym departamencie Rodanu, zajmowały przestrzeń około 20.000 hektarów, znikły zupełnie i zamienione zostały na zwykłe pola rolnicze. Toż samo powtórzyło się i z indygiem, którego produkcja w Indiach i południowej Azji, wynosiła sumę przeszło 80 milionów marek rocznie. Zastosowanie alizaryny i indyga, otrzymanych drogą sztuczną, wywołało przytem wielką oszczędność czasu, pracy i miejsca w farbiarniach tkanin, albowiem kiedy dawniej farbowanie krapem zajmowało od 1 $\frac{1}{2}$ —3 godzin i trzeba było ciągle zwracać uwagę na możliwy przyrost ciepła w kąpeli farbiarskiej z powodu przymieszek jakie zawierał naturalny barwnik, to teraz przy użyciu alizaryny sztucznej, czystej, czynność tę wykonywa się przy temperaturze wrzenia wody i w przeciągu paru minut. Można więc teraz farbować sztukę za sztuką.

To więc co najpyszniejszego wytwarza w kwiecie natura, co stanowi najdelikatniejszą jego część, czem przyozdabiamy najpiękniejsze nasze szaty, umysł chemika, wydobył z czarnej smoły i w prostej retorcie, na zwyczajnym ogniu, przy działaniu zwykłych czynników, zbudował ten sam barwnik, który dotąd uważaliśmy wyłącznie za jeden z najdelikatniejszych i najkunsztowniejszych tworów natury. Duch ludzki potężnie, kiedy widzi takie fakty, nowa wiara, nowe siły doń napływają i nie dziwnym się, że aby dojść do prawdy i do zgody z sobą, burzy nieraz w szalonym biegu, to co było dotąd światłem jego działalności i życia podstawą.

Chemicy nie ograniczyli się przytem na otrzymywaniu barwników znajdujących się jedynie w przyrodzie, ale już od dawna rozwinęli bardzo szeroko produkcję barwników nie spotykanych zupełnie w naturze. Są to powszechnie znane barwniki anilinowe. Pierwszy, który zauważył jeszcze w r. 1856, wytwarzanie się takich barwników był Jakób Natanson, późniejszy profesor naszej Szkoły głównej; technicznie jednak pierwszy barwnik anilinowy otrzymany został w Anglii przez Perkiną, tam też, jak również we Francji, najprzód ta produkcja się rozwinęła. Odtąd dzięki całym tysiącom dobrze wyszkolonych pracowników, produkcja ta tak się rozwinęła i stworzyła takie całe szeregi przepysznych, niezwykle żywych barw, że dziś zdobycze te ducha ludzkiego weszły całkowicie w życie i stały się konieczną jego potrzebą.

Mamy tu z jednej strony barwy nadzwyczaj delikatne, niezwykle podzielne a z drugiej znowu tak silne, głębokie, lub mieniące się, jakich w przyrodzie nie można było zauważyć. Wogóle, na polu barwników organicznych postępy nasze są prawdziwie zadziwiające. Produkujemy teraz ciągle nowe barwniki, nie tylko piękniejsze, łatwiejsze do użycia, ale trwalsze lub tańsze od dotąd używanych. Ażeby też dać pojęcie o tym nowym ruchu przemysłowym, przytoczę tu rezultaty zebrane w tym względzie przez Dr. F. Kraisa¹⁾.

Otóż wedle starannie przeprowadzonej przez niego statystyki na podstawie prób wzorów i cenników, otrzymywanych przez niego od 10 największych niemieckich fabryk tego rodzaju, pokazało się, że w 5-cio leciu od

¹⁾ Z. angew. Chemie 26 I. 229. (1913).

r. 1908—1912, puściły one do handlu 1136, nowych zupełnie barwników organicznych. A mianowicie:

Fabryka dawniej F. Bayer & Co	348 barwników
„ Meister, Lucius & Brüning w Höchst	188 „
„ Badeńska Anilinowo-sodowa	111 „
„ Tow. Akc. dla fabr. Aniliny	103 „
„ L. Cassella & Co	95 „

t. j., jeżeli weźmiemy ogół fabryk niemieckich tego rodzaju, to powstaje tam prawie codziennie jakiś jeden nowy barwnik, który wchodzi do handlu, aby przynieść albo nowy odcień, albo zastąpić jakiś dawny barwnik innym nowym o wybitniejszych własnościach przemysłowych.

Ten postęp i te zmiany, które widzieliśmy wyżej, przeprowadzono w równie zadziwiający sposób, przy fabrykacji kwasu siarczanego, systemem kontaktowym. Stare komory ołowiane, z ogromnymi budynkami, które utrzymywały się przez przeszło 100 lat zastąpiono stosunkowo skromną aparaturą.

Jeszcze ciekawsze są nowe sposoby otrzymywania kwasu azotowego z powietrza, w którym to wynalazku, bardzo wybitny udział przyjął też prof. Ignacy Mościcki i buduje on obecnie podobną fabrykę w Borach pod Krakowem. Istnieje też w tym względzie już 5 wybitnych sposobów do zużytkowania w tym celu powietrza.

Niemcy podczas ostatniej wojny, odcięci od Ameryki i Chili, tylko temi sposobami mogli przygotować sobie potrzebne im materiały wybuchowe i strzelnicze. Piętnaście lat temu wojna taka musiałaby się skończyć w przeciągu jednego roku.

Przez zastosowanie elektryczności do fabrykacji produktów chemicznych, otrzymuje się dzisiaj aluminium, karbid, karborundum, rozmaite gatunki stali, stopów metalicznych i cały szereg nowych nieznanych dotąd ciał. Drogą uprzednich badań laboratoryjnych zdobyto szkło jenajskie, światło Auera, nowe preparaty fotograficzne, słodkie sztuczne, środki odżywcze, ciała wonne, preparaty dezynfekcyjne i tysiące nowych środków leczniczych i rozmaitych artykułów technicznych. Tążsamą drogą rozwiązana już została synteza kauczuku, oczekujemy tylko na fabryczny tani sposób otrzymywania, tego jednego z najważniejszych artykułów technicznych. Widzimy więc jak owocne były prace oparte na podstawie badań naukowych. Postępy te spowodowały też, że wytworzyły się specjalne pracownie chemiczne do celów przemysłowych.

W Niemczech, pracuje nad zastosowaniem wiedzy teoretycznej do celów praktycznych i przemysłowych nie tylko trzydzieści parę Uniwersytetów i kilkanaście Politechnik, ale kierownikami wszystkich fabryk chemicznych, są tam tylko specjaliści z wykształceniem akademickim i przy każdym większym zakładzie przemysłowo chemicznym znajduje się obecnie Laboratorium chemiczne, nie tylko do kontroli fabrykacji, ale oddzielna i zasobna pracownia do wprowadzania ulepszeń, obmyślenia nowych sposobów fabrykacji i wynajdywania nowych ciał i związków, posiadających wybitne, nie znane dotąd własności.

Postęp na tem polu doszedł do tego, że największa fabryka anilinowo-sodowa w Ludwigshafen nad Renem, w r. 1904 zatrudniała 195 chemików z wykształceniem akademickim i 101 inżynierów i techników, z których

przeszło połowa tych chemików, zajęta była pracami czysto laboratoryjnymi, zarówno dla kontroli i biegu fabrykacji, jak i dla wprowadzania nowości, ulepszeń i całego szeregu własnych wynalazków. Ponieważ niektóre z tych fabryk mają jeszcze i takich współpracowników, złożonych z najwybitniejszych uczonych, że płacą im stałe pensje, pod warunkiem jedynie pozyskania od nich pierwszeństwa do eksploatacji ich patentów i wynalazków; to widocznie metoda ta okazała się praktyczną i celową. Fabryki, prowadzące w ten sposób swe interesy przemysłowe, posiadają dziesiątki albo setki rozmaitych nowych patentów, które i same eksploatują i sprzedają w całym świecie. Wprowadziły do handlu własne, nowe, zupełnie nieznanne przedtem produkty, pracują nowymi ulepszeniami przez siebie metodami; wypłacają też najczęściej wysokie dywidendy a wyroby ich rozpowszechniły się po całym świecie.

My w tym kierunku zrobiliśmy dotąd bardzo mało. W Warszawie, posiadamy oddawna Laboratorium chemiczne przy Muzeum przemysłu i rolnictwa, które jednak z braku środków materialnych zajmuje się przeważnie analizami, a obok tego, Centralne Laboratorium cukrownicze, Stację doświadczalną zgromadzenia piwowarów i Instytut przemysłu fermentacyjnego i bakterjologii rolnej i w ostatnich czasach przybył Instytut torfowy, przy Ministerjum rolnictwa. Pracownie bardzo pożyteczne i ważne dla wszystkich działów przemysłu.

Od 3 lat, posiadamy też jeden jedyny Instytut prywatny do badań naukowych i technicznych, pod firmą „Metan“ we Lwowie, Towarzystwo z ograniczoną poręką. Założyli go profesorowie Politechniki Lwowskiej Ignacy Mościcki i Kazimierz Kling, przy współudziale grona młodych chemików, interesujących się głównie zużytkowaniem gazów ziemnych i rozwojem naszego przemysłu naftowego.

Ostatnie to Towarzystwo w stosunkowo krótkim czasie i to jeszcze podczas takich ciężkich stosunków wojennych, umiało się dobrze zorganizować i dużo zrobić. Posiada ono własną dobrze urządzonej pracownię chemiczno-technologiczną, wydaje własne pismo „Metan“, którego wyszły już 3 roczniki o treści bardzo żywej i interesującej, a obok tego opracowało już kilka bardzo ważnych i obiecujących patentów odnoszących się do spraw naftowych i azotowych.

Miejmy też nadzieję, że piękny ten przykład znajdzie wkrótce naśladowców i wyda obfite owoce dla polskiego przemysłu chemicznego. Zresztą powstanie pewnie niedługo w Warszawie „Instytut Państwowy chemiczny“ zajmujący się temi samymi zadaniami, w szerszym jeszcze zakresie. Przyszłość więc lepiej się zapowiada.

Obok tej pracy twórczej dla rozwoju przemysłu, bardzo też ważną rolę odgrywa w przemyśle chemicznym handlowa i techniczna propaganda zbytu i zastosowania wytworzonych produktów, oparta na zasadach naukowych.

Dociera ona nietylko do najdalszych stron świata i ułatwia sprowadzenie potrzebnych maszyn i produktów, ale w tych samych laboratorjach, albo w osobnych stacjach doświadczalnych, wypracowuje najlepsze metody użycia produkowanych farb i chemikalji, zajmuje się wynalezieniem nowych ich zastosowań w różnych działach przemysłu i nauka interesentów jak mają się z nimi obchodzić. Przygotowuje wreszcie instrukcje i wzory do reklam i celów handlowych. Wyroby

te sprzedają też nietylko odpowiednio wykształceni i rutynowani kupcy, ale mają oni do pomocy na każde wezwanie wyrobionych chemików i techników, którzy w razie potrzeby uczą sposobów użycia danego barwnika, albo związku i naprawiają błędy, jakie popelnione były przy stosowaniu ich do celów praktycznych. Ten żywy współdział wytwórcy w interesie konsumentów, opłaca się też zwykle sownie, bo gwarantuje odbiorcy właściwy produkt i przywiązuje go do jego dostawcy. Dostawca staje się doradcą technicznym konsumenta i współtowarzyszem jego pracy.

Wszystkie rządy Państw kulturalnych, zwróciły też baczną uwagę na te nowe metody pracy przemysłowej, a także żywo zajmują się teraz tą sprawą najwybitniejsi uczeni i przemysłowcy francuscy, angielscy i amerykańscy, ubolewają, że kraje ich dały się uprzędzić pod tym względem Niemcom. Że ta nauka, o której jeszcze przed rokiem 1870 A. Wurtz napisał z dumą w swej Historji chemji „La chimie c'est une science française“ teraz przeważnie rozwinęła się już w Niemczech. Pracują też oni usilnie, aby błąd ten usunąć i stanowisko twórcze swych przemysłów rozwinąć i zabezpieczyć.

Cały świat wchodzi teraz w konstelację oparcia rozwoju przemysłu na najnowszych postępkach wiedzy teoretycznej i zastosowania jej do życia praktycznego.

Jeżeli też my młode, organizujące się teraz państwo, chcemy w szeregu tym stanąć i działać; to rozumie się musimy najpieczołowicie, dbać o rozwój nauk i współdział ich w życiu praktycznym.

Ponieważ w przemyśle chemicznym, najważniejszą jest rzeczą, aby sfery kierownicze były dobrze wyszkolone, musimy szczególnie baczną zwrócić uwagę, przedewszystkiem na wyższe wykształcenie zawodowe. Musimy dbać i starać się aby katedry nauk chemicznych na Politechnikach i Uniwersytetach posiadały odpowiednie pracownie naukowe i kierowali niemi profesorzy, którzy sami umieją przeprowadzać poszukiwania naukowe i zdobyli już na tem polu poważne rezultaty. Dalej musimy zabiegać, aby młodzież chemiczna, wychodząca z tych uczelni była dobrze wyrobiona w swojej specjalności. Szerokie wykształcenie encyklopedyczne, traci coraz więcej swoje znaczenie dla przemysłu. Dzisiaj do każdej specjalnej czynności trzeba używać fachowców, dla tego też i chemik musi być przedewszystkiem chemikiem. Nie idzie tu o to, aby kształcił się on już od początku wyłącznie w jakiejś ciasnej specjalności, ale musi znać dokładnie metody badania zjawisk chemicznych, musi być dobrym analitykiem, musi mieć wprawę w zajęciach chemicznych. Musi wreszcie przeprowadzić jakąś pracę samodzielną. Tak przygotowany młodzieniec przydatny będzie w każdym zajęciu fabryczno-chemicznym.

Rzeczy mechaniczne musi rozstrzygać i przeprowadzać mechanik specjalista, chemik ma o sprawach tych posiadać tylko pojęcie ogólne.

Co się tyczy dozorców i robotników fabrycznych to organizujące się obecnie szkoły techniczne i szkoły rzemieślnicze uzupełniające, sądzimy, że i dla przemysłu chemicznego okażą się bardzo przydatnymi. W fabrykach naszych chemicznych, jeżeli mamy podążać za kulturą Zachodu i konkurować z przemysłem tamtejszym, musi powiać nowy duch, musi na pierwszy plan wystąpić zaniedbane dotąd laboratorjum chemiczne a kierownictwo tym oddziałem musi objąć chemik posiadający odpowiednie wykształcenie, wprawę i upodobanie do tego rodzaju pracy. Musi on mieć pracownię od-

powiednio do tego urządzoną, musi mieć niezbędne pomoce naukowe i literackie, musi mieć czas wolny na studia naukowe i pracę i wreszcie sam być dobrze wynagradzanym. Wtedy poważne rezultaty jego pracy, z pewnością niezadługo się znajdą. Powstaną nowe ulepszenia fabryczne, oszczędności na surowych materiałach i pracy; wreszcie zyski w postaci lepszej jakościowo i wyższej ilościowo wydajności produktów i t. d.

Nie wątpimy, że znajdą się wtedy niezadługo i nowe wynalazki, nowe patenty i nowe reformy, w całej fabrykacji.

Laboratorjum stanie się regulatorem życia technicznego fabryki, jego stacją doświadczalną, jego siłą twórczą i podstawową.

Będzie inwestycją fabryczną, która z pewnością się opłaci i bez której żadna większa fabryka chemiczna, nie będzie się mogła obyć. W ten tylko sposób do przemysłu naszego chemicznego, mogą przybyć te siły, środki i rezultaty, któremi rozporządza zagranica.

Przemysłowe zużytkowanie wynalazków naukowych i praca nad rozwojem przemysłu. Jeżeli praca w laboratorjum, lub zajęcie fabryczne, doprowadzą nas do jakiegoś ulepszenia lub wynalazku, to z natury rzeczy musimy starać się aby przeszły one jak najprędzej do życia i nabrały swej wartości. Pierwszem też naszym zajęciem musi być w takim razie zabezpieczenie sobie prawa własności t. j. opatentowanie danego wynalazku lub ulepszenia.

Dlatego prawo patentowe i prawo zabraniające nielojalnej konkurencji, posiadają obecnie dla przemysłu chemicznego bardzo ważne znaczenie.

Chemicy nasi, po szczegółowych rozprawach w tej sprawie, doszli też do przekonania, że najkorzystniejszą będzie dla nas ustawa patentowa, oparta nietylko na prostej rejestracji zameldowanych wynalazków, ale na uprzedniej ich ocenie, przez odpowiednio wykwalifikowanych rzeczoznawców. Obok tego przywilej powinien być wydawany nie na sam przedmiot patentu, lub nowe jakieś ciało chemiczne, ale jedynie na sposób jego fabrykacji lub przygotowania. W ten sposób uniknie się wielu nadużyć, zatargów i procesów a z drugiej strony otwarta będzie zawsze droga wyszukania innego może lepszego, lub tańszego sposobu dojścia do tegoż samego celu. Każdy nowy ważny patent, przy tym sposobie zatwierdzania, wywołuje zawsze nowe usiłowania i badania, które w rezultacie sprowadzają tylko postęp i rozwój ogólnego przemysłu.

Co się tyczy nielojalnej konkurencji, objawiającej się pod postacią zdobywania obcych sekretów fabrycznych, przekupywania pracowników lub ślepego naśladownictwa obcych wzorów, nazw, etykiet, to jest to sprawa również ważna dla przemysłu chemicznego, która w nowym naszym ustawodawstwie fabrycznem, powinna być uwzględniona i rozstrzygnięta.

W dawniejszych czasach, albo i obecnie jeszcze w społeczeństwach mało uprzemysłowionych wynalazca musi sam starać się i zabiegać o wprowadzenie swych spostrzeń w życie i zużytkowanie ich w przemyśle. Nie posiadając najczęściej potrzebnych do tego środków, znajomości życia handlowego i jego potrzeb a także z usposobienia swego nie nadając się często do tego rodzaju operacyj, wynalazca sam rzadko kiedy zdobywał tą drogą odpowiednie wynagrodzenie, a nawet nie zużytkowywał zupełnie swego odkrycia. Wynalazcy umierali też często w nędzy, owoce ich pracy zdobywali dopiero następcy.

Tak stało się ze słynnym wynalazcą fabrykacji sody Leblanc'iem — takż

smutny los dotknął u nas Girarda i toż samo można jeszcze powiedzieć o kilku innych zdolnościach i talentach wynalazczych.

Dobry patent chemiczny jest tylko dobrem chemicznym załatwieniem danej sprawy, wprowadzenie go zaś do życia wymaga nowych ludzi i nowej pracy.

Zrozumiał to nowożytny przemysł chemiczny i podzielił zajęcia dążące do najlepszego zużytkowania każdego patentu.

Obiecujący patent opracowany przez chemika, powierza on najprzód opinii rzeczoznawców co do jego wartości przemysłowej i określenia najkorzystniejszych warunków jego eksploatacji. Dalej do zastanowienia się nad niezbędnymi surowcami, warunkami komunikacyjnymi, celnymi, drogami zbytu i widokami powodzenia. A skoro się to stanie i są wszelkie nadzieje powodzenia, przystępuje dopiero do urządzenia próbnej instalacji i wypracowania szczegółowego planu fabrykacji, przy pracy odpowiednio uzdolnionych mechaników, elektrotechników lub innych specjalistów.

Tą drogą dochodzi się już zwykle do pewnych prawie rezultatów pod względem technicznym i wydatki te, jeszcze bez wielkiego ryzyka może ponieść każde większe przedsiębiorstwo, albo grono osób zainteresowanych tą sprawą.

Teraz trzeba pomyśleć o eksploatacji danego wynalazku, a także o finansowych podstawach, na których ma się oprzeć dane przedsiębiorstwo.

Najprzód więc trzeba rozstrzygnąć, czy patent ten należy kupić (albo sprzedać), czy eksploatować przez założenie własnego przedsiębiorstwa, czy przez utworzenie odpowiedniego Towarzystwa udziałowego, albo akcyjnego. Dalej, czy nie najlepiej spieniężyć go przez ryczałtową sprzedaż, albo przez udzielenie licencji na pewne okręgi przemysłowe, lub przez udział procentowy w zyskach przedsiębiorstw, korzystających z tego wynalazku.

Ostatnie te sposoby, wypróbowane były najprzód w Anglii, przy eksploatowaniu, takich wielkich wynalazków, jak fabrykacji stali systemem Bessemera i w Belgji, przy zaprowadzaniu fabrykacji sody amoniakalnej, systemem Solvaya. Potem zdobyto w tym względzie wiele doświadczenia przy rozmaitych towarzystwach angielskich i amerykańskich z ograniczoną poręką (Limited), albo opartych na drobnych akcjach (1 funtowych). W ten sposób przemysł i wynalazczość znalazły potężne poparcie sfer finansowych i utorowały się nowe drogi do dalszego rozwoju wielkiego i drobnego przemysłu. W Niemczech od lat 30 bardzo też energicznie skorzystano z tych przykładów, a przemysł i wynalazczość chemiczna tego kraju, bardzo na tem zyskały. Stanowisko wynalazców zmieniło się też niezwykle. Praca naukowa stosowana do przemysłu zaczęła się wielu sowicie opłacać. Dzisiejsi prawdziwi wynalazcy nie chodzą już w dziurawych butach, ale wielu z nich stało się współnikami wielkich przedsiębiorstw, albo ludźmi bardzo bogatymi. Takimi z pomiędzy chemików zostali Perkin, Mond, Nobel, Auer v. Welsbad, G. Schott, Henryk Caro, Fahlberg, Duisberg i profesorowie Hofmann, Scheiblen, Mitscherlich, Tiemann, Bayer, Kolbe, Emil Fischer, Harries i wielu, wielu innych.

(Dok. nast.).

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy“, Warszawa.

Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
pod zarządkiem Kazimierza Figwera.