

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 6.

LWÓW, CZERWIEC 1928.

ROCZNIK XII.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

T. KIRKOR.

WYNIKI SYSTEMATYCZNEGO BADANIA WODY Z WISŁY.

Rzeki w Polsce, za małymi wyjątkami, są bardzo mało zbadane, badania zaś, które nawet i były dokonane, mają najczęściej charakter przypadkowy, oderwany. Woda w rzekach nie posiada stale własności jednakowych; przeciwnie, ulegają one dość znacznym wahaniom, zależnie od całego szeregu najrozmaitszych warunków: od większej lub mniejszej ilości opadów atmosferycznych, od ilości i jakości rozmaitych dopływów, od różnorodnych procesów samooczyszczania się i wielu innych.

Przeznaczenie wody rzecznej jest bardzo rozmaite: służy ona jako naturalne środowisko do życia ryb, korzystają z niej do zasilania wodociągów miejskich lub wprost do picia i gospodarstwa domowego, do celów fabryczno-przemysłowych i t. d. Zależnie od przeznaczenia, woda rzeczna winna odpowiadać pewnym wymaganiom pod względem fizycznym, chemicznym i biologicznym, inaczej mówiąc, winna być w pewnej mierze czystą. Jednocześnie rzeki często są jakbv naturalnym odbiorcą różnego rodzaju ścieków, odpadków, brudów i w ten sposób ulegają systematycznemu zanieczyszczeniu.

Wszystkie prawie państwa wydają ustawy i zarządzenia celem ochrony wód publicznych od zanieczyszczenia. Ochrona taka leży w interesie zarówno zdrowia publicznego i hodowli ryb jak i dalszego rozwoju przemysłu, gdyż wiele zakładów fabrycznych nie może się obejść bez wody w dużej ilości, odpowiednio czystej i taniej. Z biegiem czasu kwestja ochrony wód publicznych od zanieczyszczenia stanie się jeszcze bardziej aktualną, ponieważ liczba mieszkańców w miastach ciągle się zwiększa, przemysł fabryczny stale się rozwija, a z tem równolegle zwiększa się ilość różnego rodzaju ścieków i odpadków.

Woda w rzece, która uległa zanieczyszczeniu, nie pozostaje w takim stanie na stałe, lecz wcześniej czy później jakgdyby odnawia się i powracają normalne jej własności, które posiadała ona przed zanieczyszczeniem. Proces ten nazywamy samooczyszczeniem się¹⁾. W różnych rzekach samooczyszczanie odbywa się różnie szybko: w jednych rzekach już w odległości kilku lub kilkunastu kilometrów od miejsca zanieczyszczenia woda znów jest czystą, w drugich — fakt samooczyszczenia daje się stwierdzić dopiero w odległości kilkudziesięciu kilometrów. Niekiedy dają się przytem zauważyć niepożądane uboczne zjawiska.

Określenie „czysta“ lub „dobra“ woda, są to pojęcia względne i zależne od tego, czy daną wodę oceniamy z punktu widzenia wymagań higieny, hodowli ryb, tego lub innego przemysłu, lub fizyko-chemji. Np., woda nazywana czystą w życiu codziennem bardzo często wcale nie odpowiada wymaganiom higieny, stawianym dobrej wodzie do picia i użytku domowego; woda zaś, którą nazywamy czystą z punktu widzenia fizyko-chemji, jest szkodliwą dla zdrowia właśnie dlatego, że jest prawdziwie czystą.

Ponieważ w Polsce odczuwa się zupełny brak systematycznych badań składu wody w rzekach i ponieważ takie badania miałyby niemałe znaczenie zarówno praktyczne jak i naukowe, już przed kilkoma laty powziąłem zamiar zapoczątkować tego rodzaju badania. Po zbadaniu w 1921—22 r. stosunków wodnych w Zagłębiu Dąbrowskiem (rzek: Białej Przemszy, Czarnej Przemszy i Brynicy²⁾), zatrzymaliśmy się w 1923 i 24 r. na badaniu rzeki Wisły. Próby wody pobierano na stacji filtrów Wodociągu Warszawskiego. Stacja pomp, położona przy ul. Czerniakowskiej, czerpie wodę z sadzawek nad brzegiem Wisły powyżej miasta w okolicach Czerniakowa i dostarcza na stację filtrów. Ten sposób pobierania prób znacznie ułatwił nam pracę, a zmiany, jakie ewentualnie mogły zajść we własnościach wody przy przejściu jej przez rurociąg, a priori można powiedzieć, że są minimalne.

Badanie trwało od marca 1923 r. do lipca 1924 r. Ogółem zbadano 42 próby wody pod względem chemicznym i 27 prób wody pod względem bakterjologicznym. Wyniki badania zebrane są w trzech tablicach.

¹⁾ T. Kirkor. O samooczyszczaniu się rzek (Referat wygłoszony na X Kongresie wodociągowo-sanitarnym w Warszawie 1911 r.).

²⁾ Rys hydrologiczny Zagłębia Dąbrowskiego. Przemysł chem. 7. 185. (1923).

Nr. 1. Wyniki badania wody z Wisły, pobranej od 2—III. do 15—XI. 1923 r.

	2-III	15-III	3-IV	14-IV	2-V	15-V	2-VI	15-VI	2-VII	15-VII	2-VIII	15-VIII	2-IX	15-IX	2-X	15-X	15-XI
Poziom wody nad 0 ⁰⁰																	
Wisły w metr.	3,66	3,35	2,87	2,26	2,50	2,50	2,13	2,59	2,35	1,98	1,77	1,74	1,77	1,83	1,62	2,74	2,26
Ciepłota wody C°	0,3	2,7	4,5	9,0	11,6	17,0	21,3	14,4	18,5	25,0	16,7	17,8	14,3	14,0	9,8	8,3	5,1
" powietrza	2,0	2,6	4,0	15,0	12,0	21,0	19,4	12,0	17,4	33,0	17,8	16,0	19,4	24,4	17,6	9,6	9,0
Przeczczystość	25°	6 ⁰ melna	8,5°	12°	17°	15°	18°										
Barwa																	
Odczyn																	
1 litr zawiera mgr:																	
Zawiesiny	32,0	45,0	132,0	73,0	46,0	29,0	43,0	76,0	27,5	23,4	29,0	36,0	49,0	28,0	24,0	73,0	48,0
Pozostałości suchej (110° C)	252,0	186,0	162,0	234,0	186,0	186,8	202,0	192,0	201,0	206,0	220,0	—	244,0	216,0	240,0	178,0	249,0
Pozostałości po wyzrzeniu	196,0	146,0	125,0	169,0	142,0	148,0	144,0	132,0	156,0	164,0	171,0	—	—	—	—	—	—
Amoniak (NH ₃)	0,10	0,10	niema	0,05	0,10	0,10	0,05	0,10	0,10	0,10	0,10	0,15	0,10	niema	0,10	—	—
Kw. azotowego (NO ₂)	19,9	9,0	8,4	16,5	10,0	8,4	—	12,1	6,5	7,0	11,9	11,0	23,2	22,0	21,0	14,0	24,0
" azotowego (NO ₃)	13,5	9,5	7,5	12,2	8,3	9,6	14,2	9,5	13,5	13,5	17,5	17,5	19,0	16,1	19,7	8,0	15,0
Chloru (Cl)	13,59	23,17	19,16	12,01	16,43	23,70	17,38	24,65	23,07	21,17	22,44	13,27	18,17	17,06	17,38	23,70	23,00
Utlenialność (KMnO ₄)	0,24	0,26	0,24	0,26	0,26	0,28	0,23	—	—	—	—	—	0,15	0,10	—	—	—
Żelaza (Fe)	11,1	6,5	6,4	10,4	7,0	10,4	8,7	7,7	9,5	9,9	10,2	9,1	9,8	8,5	10,5	7,1	10,8
Twardość og. niem.	—	—	—	9,5	6,3	—	—	7,0	8,8	9,5	9,8	8,7	9,0	8,4	9,9	6,9	10,2
" przemijająca	—	—	—	0,9	0,7	—	—	0,7	0,7	0,4	0,4	0,4	0,8	0,1	0,6	0,2	0,6
" stała																	
Badanie bakterjologiczne:																	
Ilość w 1 cm ³	860		2300	1250	18,60	1100	2600	1800	1800	cała płytka pokryta	830	1200	1740	2200	1440	1640	
" w gatunk.	3	2	3	2	2	2	5	4	2	2	2	7	2	5,0	2	2	
Miano Coli	5,0	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	10,0	1,0	5,0	1,0	5,0	0,5	1,0	1,0	

Nr. 2. Wyniki badania wody z Wisły, pobranej od 1—XII 23 r. do 1—V 24 r.

	1-XII 1918	15-XII 1918	2-I 1920	15-I 1921	1-II 1922	15-II 1923	1-III 1924	15-III 1925	24-III 1926	28-III 1927	2-IV 1928	8-IV 1929	15-IV 1930	1-V 1931	U w a g i
Poziom wody nad 0 ⁰⁰ Wisły w metr. Przenośność	2,68	2,56	2,44	2,99	2,99	2,99	2,56	3,66	3,05	7,07	4,57	3,75	3,20	2,90	<p>1. Wykaz postępowania wody fizykalny nam przedane przez Dyrektora Ścisli Filii. Fotometry wody notowane na Czerniakowskiej, a sprwadzone do zera przy moście Karłowicza.</p> <p>2. Wzyskie próby wody były bez zapachu i nie zawierały siarowodoru.</p> <p>3. Pastywy bakteriofotogenezne w okresie 2-III 23 r. do 1-V 24 r. wykonywane były na agarze, w czerwcu zaś i lipcu 24 r. na żelatynie.</p> <p>4. W próbie wody z dnia 2-III 23 r. określono (mgr w 1 litr): Tenku wapnia (CaO) — 99,0 mg na 1 litr. " magnezu (MgO) — 13,9 mg na 1 litr. " żelaza (FeO) — 16,8 mg na 1 litr. " potasu (K₂O) — 2,3 mg na 1 litr. " kremenu (SiO₂) — 9,6 mg na 1 litr.</p> <p>5. W 3 próbach było dokonane określenie zużycia tlenu w ciągu 3 dob (22 godz.) przy t. 20° C. Wynikami: 1,70, 2,10 i 2,48 mgr tlenu na 1 litr.</p>
Barwa	żółta	żółta	biała	biała	biała	biała	biała	biała	biała	biała	biała	biała	biała	biała	
Odczyn	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
w 1 litrze mgr: Zawiesi	35,0	23,0	8,0	9,0	15,0	14,0	25,0	20,0	35,0	536,0	129,0	74,0	78,0	109,0	
Pozostałości such. (110°)	213,0	202,0	273,0	283,0	232,0	225,0	264,0	185,0	246,0	136,0	148,0	192,0	211,0	259,0	
Amoniaku (NH ₃) . Kw. azotowego (NO ₂)	niema ślad	0,10	0,10	0,08	ślad	0,10	0,05	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	ślad	
Kw. azotowego (NO ₂)	ślad	3,0	n	3,0	i	e	ś	a	d	a	niema	ś	a	niema	
Kw. azotowego (NO ₃)	3,0	2,0	4,0	3,0	4,0	ś	l	a	d	niema	niema	ś	a	d	
Kw. siarkowego (SO ₄)	21,0	20,0	23,0	24,0	23,0	25,0	15,0	15,0	12,0	3,0	5,0	8,0	12,0	15,0	
Chloru (Cl)	8,0	9,0	14,0	15,0	12,0	13,0	14,0	10,0	10,0	4,0	3,6	6,0	7,0	10,0	
Uleciałość (KMnO ₄)	23,10	22,60	19,70	11,80	16,80	16,40	16,80	21,30	27,30	28,60	46,20	29,60	31,00	26,10	
Twardość og. (niem.°)	7,4	8,4	11,5	11,3	8,1	7,7	7,1	6,0	7,6	5,3	5,3	5,6	6,0	9,0	
" przemijająca	6,7	8,4	10,8	11,1	8,0	—	—	5,0	5,0	5,0	5,3	5,5	—	7,8	
" stała	0,7	—	0,7	0,2	0,1	—	—	1,0	—	0,3	—	0,1	—	1,2	
Badanie bakteriologiczne: Ilość w 1 cm ³	2300	1800													
" w gatunk.	3	2													
Miano Coli	0,5	0,5													

Nr. 3. Wyniki badania wody z Wisły, pobranej w czerwcu i lipcu 1924 r.

	6 - VI	10 - VI	13 - VI	17 - VI	20 - VI	24 - VI	27 - VI	1 - VII	4 - VII	18 - VII	23 - VII
	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
Poziom wody nad 0 ⁰⁰ Wisły w metr.	2,04	1,86	2,38	2,13	2,44	3,20	nie notowane	2,07	1,83	1,52	1,52
Przeźroczystość	4 ^o	7,5	4,5	5,5	4,0	4,0	5,5	5,5	8,0	17,0	19,0
Barwa		z	a	ó	ł	t	a	w		a	
Odczyn		s	a	b	a	k	a	i	z	n	y
1 litr zawiera mgr:											
Zawiesiny	134,4	88,4	106,0	64,0	187,2	154,0	146,0	101,2	82,0	15,6	28,4
Pozostałości such. (110 ^o C)	218,0	221,6	226,0	224,0	202,8	180,0	188,0	206,8	218,4	247,0	249,2
Kw. siarkowego (SO ₄)	14,0	12,0	12,0	14,0	10,0	12,0	12,0	12,0	—	—	—
Chloru (Cl)	10,7	10,5	8,8	8,1	8,1	7,0	7,5	9,5	10,0	15,5	17,0
Utleniałość (KMnO ₄)	23,40	23,40	20,54	24,65	22,75	24,65	26,86	25,59	25,28	21,80	15,48
Twardość og (niem. ^o)	—	8,0	7,3	7,7	7,3	6,7	—	—	—	—	—
„ przemijająca	8,4	8,0	7,3	7,3	6,7	6,4	7,0	7,8	8,4	8,7	8,9
Badanie bakteriologiczne:											
Ilość w 1 cm ³	—	—	—	1230	2100	940	1460	2360	2900	3400	4200
Miano Coli	—	—	—	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0

Z zestawień powyższych wynika, że poziom wody w Wiśle wahał się od 1,52 m do 7,07 m powyżej zera, przyczem w 10 notowaniach był poniżej 2 m, w 9 wypadkach powyżej 3 m, w 22 — wahał się od 2 do 3 m. Notowania najwyższego poziomu przypadają przeważnie na miesiąc marzec i kwiecień, najniższego zaś — na niektóre miesiące lata i wczesnej jesieni (lipiec, sierpień, wrzesień i pierwsze dni października).

Wynik badania wykazuje, że woda w Wiśle zarówno pod względem chemicznym jak i bakterjologicznym ulega bardzo znacznym wahaniom. Ilość zawiesiny wahała się od 8,0 mg do 536,0 mg w litrze, ilość suchej pozostałości od 136,0 do 283,0 mg, kw. azotowego od 0,0 do 4,0 mg, kw. siarkowego od 3,0 do 25,0 mg, chloru od 3,6 do 19,7 mg, utlenialność od 11,8 do 46,2 mg, twardość og. od 5,3 do 11,5°, przemijająca od 5° do 11,1°. Ilość bakterij w 1 cm³ od 830 do ilości, która nie dawała się obliczyć (cała płytka pokryta); Miano Coli od 0,5 (mniejszych ilości wody nie badano) do 10 cm³.

Przeciętny skład wody wiślanej jest następujący (w mg. na 1 litr):

Zawiesiny	72,2
Pozostałości suchej (110°)	214,7
Amoniak	0,10
Kw. azotowego	ślad
„ azotowego	0,7
„ siarkowego	14,3
Chloru	11,2
Utlenialność (KMnO ₄)	21,9
„ tlenu	5,54
Zużycie tlenu (3 doby t. 20°C)	2,20
Żelaza	0,24
Twardość ogólna niem. ^o	8,2
„ „ franc. ^o	14,7
„ przemijająca (niem. ^o)	7,9
Ilość kolonij w 1 cm ³ około	2000
Miano Coli	0,5

Własności fizyczne: mętna, o barwie żółtawej. Zawiesina składa się przeważnie z drobnego piasku i glinki.

Poza tem w próbie wody z dnia 2 marca 1923 r. znaleziono: Tlenku wapnia (CaO) — 89,0 mg, tlenku magnezu (MgO) — 13,9 mg, tlenku sodu (Na₂O) — 16,8 mg, tlenku potasu (K₂O) — 2,3 mg, krzemionki (SiO₂) — 9,6 mg w litrze.

Dla porównania przytaczam poniżej wyniki badania niektórych większych rzek Europy zachodniej i wschodniej (w mg na 1 l).

	¹⁾	²⁾	³⁾	⁴⁾	⁵⁾	⁶⁾	⁷⁾
	Odra	Łaba	Dunaj	Newa	Dniepr	Wisła	Wisła
Suchej pozostałości .	135,0	133,0	175,0	55,0	180,0	237,2	214,7
Amoniak (NH_3) . .	0,06	0,26	—,—	—,—	—,—	ślady	0,10
Kw. azotowego (NO_3)	1,2	2,4	1,75	—,—	—,—	2,4	0,7
Kw. siarkowego (SO_4)	14,2	15,0	12,5	2,4	2,4	27,1	14,3
Chloru (Cl)	7,0	8,4	2,3	2,6	6,0	21,3	11,2
Utlenialność ($KMnO_4$)	15,4	21,5	5,51	23,0	39,6	—,—	21,9
Tlenku wapnia (CaO)	29,0	36,8	63,3	6,0	54,0	94,5	68,0
„ magnezu (MgO)	8,0	—,—	—,—	2,1	8,2	12,8	10,0
Twardość og. niem. ²⁾	4,0	—,—	—,—	0,9	6,5	11,2	8,2

Z zestawienia powyższego można zauważyć jak znacznie różni się ilościowo skład chemiczny wody w różnych rzekach. Wynik zaś badania wody wiślanej, dokonanego pięćdziesiąt z górą lat temu przez D. Mendelejewa, znacznie się różni ilościowo od przeciętnego składu wody, obliczonego z wyniku badania 42 prób, pobranych przy najrozmaitszych warunkach.

Zatrzymamy się teraz nieco na stosunku między poziomem wody w rzece, a składem jej, oraz na wahaniach niektórych składników w różnych porach roku.

Najwyższy poziom wody był 28. III. — 2. IV. 24 r. W tymże czasie woda zawierała największą ilość zawiesiny (536 mg), a najmniejszą ilość suchej pozostałości (136 mg), chloru (3,6 mg), kwasu siarkowego oraz związków wapnia i magnezu (twardość 5,3⁰). W tymże okresie woda wykazała największe zanieczyszczenie pod względem związków organicznych (utlenialność 46,2 mg), które pozostawało przez pewien czas.

Podobny stosunek daje się również odnotować w drugiej połowie czerwca 1924 r. podczas dużych opadów, gdy poziom wody podniósł się z 2,13 m do 3,20 m, oraz w połowie października 1923 r. W czerwcu ilość zawiesiny była 187,2—146,0 mg, utlenialność podniosła się do 28,86 mg $KMnO_4$, a jednocześnie znacznie zmniejszyła się ilość suchej pozostałości, chloru i twardość. Nastąpiło znaczne rozcieńczenie znajdujących się w roztworze składników mineralnych i znaczne zwiększenie się ilości ciał organicznych łatwo utleniających się. Zawiesina składa się przeważnie z piasku i glinki. Różnica utlenialności wody sączonej i niesączonej wynosiła wszystkiego 3—4 mg $KMnO_4$.

Opady atmosferyczne, zmywając w większych osiedlach z ulic, szcze-

¹⁾ i ⁴⁾ Gemiljan. Badanie wody. Warszawa 1906 r.

²⁾ i ³⁾ T. Kirkor. O wahanich składu wody w rzekach. Wyniki badania rzeki Rosi (dopływu Dniepru). Kijów 1907 r.

⁵⁾ S. Koklik. Wody wglębne m. Kijowa (analiza T. Kirkora). Kijów 1909 r.

⁶⁾ Próba pobrana w październiku 1876 r. w związku z opracowywanym w tym czasie projektem wodociągów m. Warszawy i zbadana przez Mendelejewa.

⁷⁾ Wynik przeciętny badań obecnych. Wapń i magnez obliczony z twardości.

gólnie brukowanych, różne odpadki i brudy, mogą się znacznie przyczyniać do zanieczyszczenia rzek, co jest oddawna znane. W naszym wypadku zanieczyszczenie wykrywa się w stosunkowo małym stopniu dlatego, że próby wody były pobierane celowo powyżej Warszawy, a większe osiedla w tej części biegu Wisły są położone dość daleko od miejsca czerpania wody.

Najniższy poziom wody odnotowano w drugiej połowie lipca 1924 r. Woda zawierała wówczas stosunkowo małą ilość związków łatwo utleniających się i stosunkowo dość wysoką ilość suchej pozostałości i wogóle związków mineralnych. Podobny stosunek można również zauważyć w sierpniu, wrześniu, a szczególnie w pierwszych dniach października 1923 r.

Pod względem bakterjologicznym w lipcu 1924 r. woda była dość znacznie zanieczyszczoną (3400—4200 kolonij), a zanieczyszczenie to od końca czerwca do końca lipca jakgdyby stale wzrastało. To zjawisko, jeżeli nie jest wypadkiem, można wytłumaczyć tem, że zanieczyszczenie wody związkami organicznymi, jakie miało miejsce w końcu czerwca, oraz ciepłota spowodowały lepsze warunki do rozwoju drobnoustrojów.

Obecność w wodzie zwiększonej ilości drobnoustrojów można jednocześnie rozpatrywać jako cechę dodatnią z punktu widzenia procesu samooczyszczania się; wiadomo bowiem, że samooczyszczanie się rzeki jest w bardzo dużym stopniu związane z życiem i rozwojem flory i fauny oraz mikroflory i mikrofauny.

W pierwszej połowie stycznia 1924 r. woda zawierała najmniej, za cały okres badania, zawiesiny (wszystkiego 8,0 mg), a najwięcej związków mineralnych: dwuwęglanów wapnia i magnezu (suchej pozostałości 273—283 mg twardość 11,5°); w tym czasie otrzymaliśmy również najmniejszą utleniałość, jaką mieliśmy dla wody surowej wiślanej (11,8 $KMnO_4$). Taką zmianę we własnościach wody w rzekach zimową porą, kiedy rzeka pokryta lodem, a ziemia — całunem śnieżnym, skłonni bylibyśmy uważać za zjawisko zupełnie normalne.

Gdyby zależnie od wyników badania, rzeki dzielić na: 1) bardzo czyste, 2) czyste, 3) dostatecznie czyste, 4) średnio zanieczyszczone i 5) bardzo zanieczyszczone, to Wisłę powyżej Warszawy w okolicach Czerniakowa skłonni bylibyśmy nazwać, ogólnie biorąc, dostatecznie czystą.

Dla charakterystyki rzeki cennem uzupełnieniem do badania chemicznego służy badanie biologiczne mikroflory i mikrofauny. Badanie takie po porozumieniu się z nami jednocześnie rozpoczął ś. p. prof. St. Wisłouch. Przedwczesna jednak śmierć nie dała mu możliwości doprowadzenia pracy do końca.

W pobieraniu i badaniu prób wody przyjmowali udział ś. p. inż. chem. J. Wachszteński, pani W. Halberówna (bakterjolog) i p. J. Weraкса (chemik), za co składam im tutaj serdeczne podziękowanie.

Zestawienie wyników.

Badanie trwało od marca 1923 r. do lipca 1924 r. Próby wody pobierano z Wisły powyżej Warszawy. Ogółem zbadano 42 próby pod względem chemicznym i 27 prób pod względem bakterjologicznym.

Skład wody wiślanej waha się w szerokich granicach. Przeciętny skład jest następujący (w *mg* na liter):

Zawiesiny	72,2
Pozostałości suchej (110° C)	214,7
Amoniak	0,10
Kw. azotowego (NO_2)	śląd
„ „ (NO_3)	0,7
„ siarkowego (SO_4)	14,3
Chloru (<i>Cl</i>)	11,2
Utlenialność ($KMnO_4$)	21,9
„ tlenu	5,54
Zużycie tlenu (72 godz. przy 20° C)	2,2
Żelaza (<i>Fe</i>)	0,24
Twardość og. franc. st.	14,7
„ stała „ „	0,6
Tlenku wapnia (CaO)	68,0
„ magnezu (MgO)	10,0

Badanie bakterjologiczne:

Ilość kolonij w 1 <i>cm</i> ³ około	2000
Miano b. <i>Coli comm.</i>	0,5

Na mocy wyników badania, ogólnie biorąc, wodę wiślaną powyżej Warszawy można nazwać dostatecznie czystą.

Pracownia hydrologiczna przy Państwowym Zakładzie badania żywności i przedmiotów użytku w Warszawie.

Résumé.

Résultat de l'analyse systématique de l'eau de la Vistule.

Les analyses successives de l'eau ont duré depuis le mois de mars 1923 jusqu'au mois de juillet 1924. Les échantillons de l'eau provenaient d'un endroit situé en amont de Varsovie. On en a fait 42 analyses au point de vue chimique et 27 — au point de vue bactériologique. La composition de l'eau de la Vistule varie sensiblement. En moyenne (en *mg* pour un litre d'eau):

Matières en suspension	72,2
Résidu sec à 110° C	214,7
Ammoniaque (NH_3)	0,10
Nitrites (NO_2)	traces
Nitrates (NO_3)	0,7
Sulfates (SO_4)	14,3
Chlorures (<i>Cl</i>)	11,2
Oxygène consommé par le permanganate en liqueur acide (O_2)	5,54

Consommation de l'oxygène (72 heures à 20° C)	2,20
Fer (Fe)	0,24
Dureté totale (les degrés franc.)	14,7
„ persistante	0,6
Chaux totale (CaO)	68,0
Magnésie (MgO)	10,0
Analyse bactériologique:	
Bactéries par cent. cube	2000
Le titre pour b. coli comm.	0,5

On peut donc conclure, d'après le resultat des analyses successives, citées plus haut, que l'eau de la Vistule, en amont de Varsovie est suffisamment pure.

Varsovie. Laboratoire hydrologique de l'Etat.

A. KACZOROWSKI.

URZĄDZENIE DO POMIARU SZYBKOŚCI PRZEPŁYWU GAZÓW W CHEMICZNYM INSTYTUCIE BADAWCZYM W WARSZAWIE.

(Dział Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego).
(Komunikat 8).

Kwestja ustalenia metod pomiarów ilości gazu ziemnego w Polsce stała się bardziej aktualną po przejściu przez Państwa gazociągów, które już istniały i wybudowaniu nowych w Zagłębiach gazowych.

Gazociągiem można było przesyłać gaz do dalej położonych miast i ośrodków przemysłowych, a ponieważ opłata miała być pobrana od m^3 gazu, wobec tego wynikła potrzeba mierzenia gazu, oraz zastosowania najodpowiedniejszych do tego celu aparatów mierniczych.

W roku 1917 „Krajowy Urząd Odbudowy Galicji“ polecił inż. Wł. Szaynokowi sporządzenie katastru gazu ziemnego.

Trudność przy tej pracy stanowił brak ustalonych metod mierzenia gazu ziemnego, ponieważ sprzedawano i kupowano wówczas gaz nie na miarę, lecz za ryczałtowe wynagrodzenie. W Ameryce już dawno zarzucono system ryczałtowy i wprowadzono zasadę, że sprzedaż i kupno gazu ziemnego powinno być uskuteczniane wyłącznie na podstawie mierzenia ilości gazu.

Celem umożliwienia wykonania ściślejszych pomiarów „Zakład Badania Gazów Ziemnych w Galicji“ pod kierownictwem inż. Wł. Szaynoka podjął się urządzenia stacji pomiarowej do wzorcowania zegarów gazowych oraz innych mierników gazu ziemnego. Projekt został zatwierdzony przez „Krajowy Urząd Odbudowy“. Roboty przy urządzeniu stacji zostały częściowo wykonane, lecz wykończenie ich musiano przerwać wobec likwidacji „Krajowego Urzędu Odbudowy“ i braku środków na zrealizowanie przyznanego kredytu.

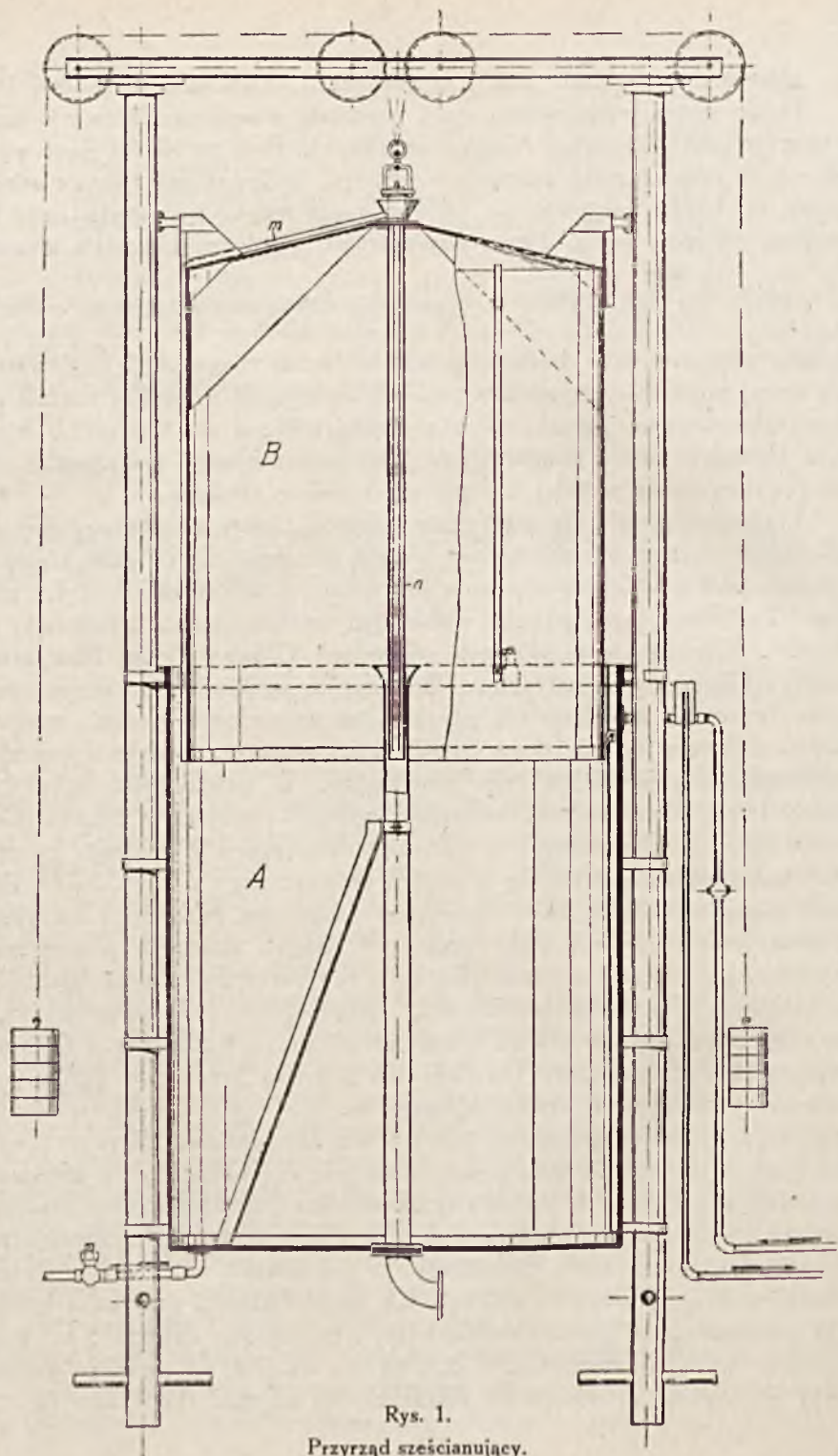
Następnie urządzenie stacji przekazano Lwowskiemu Urzędowi Miar.

Prócz wyżej wymienionej stacji powstały stacje pomiarowe w zagłębiach gazowych (Męcinka, Niegłowice i inne). Pomiary ilości gazu wykonuje się na tych stacjach przeważnie dyszami, które w praktyce na miejscu okazały się bardzo odpowiednie. Ażeby dysza mogła być użyta musi być przedtem wywzorcowana. Przez wzorcowanie wyznaczony zostaje stosunek

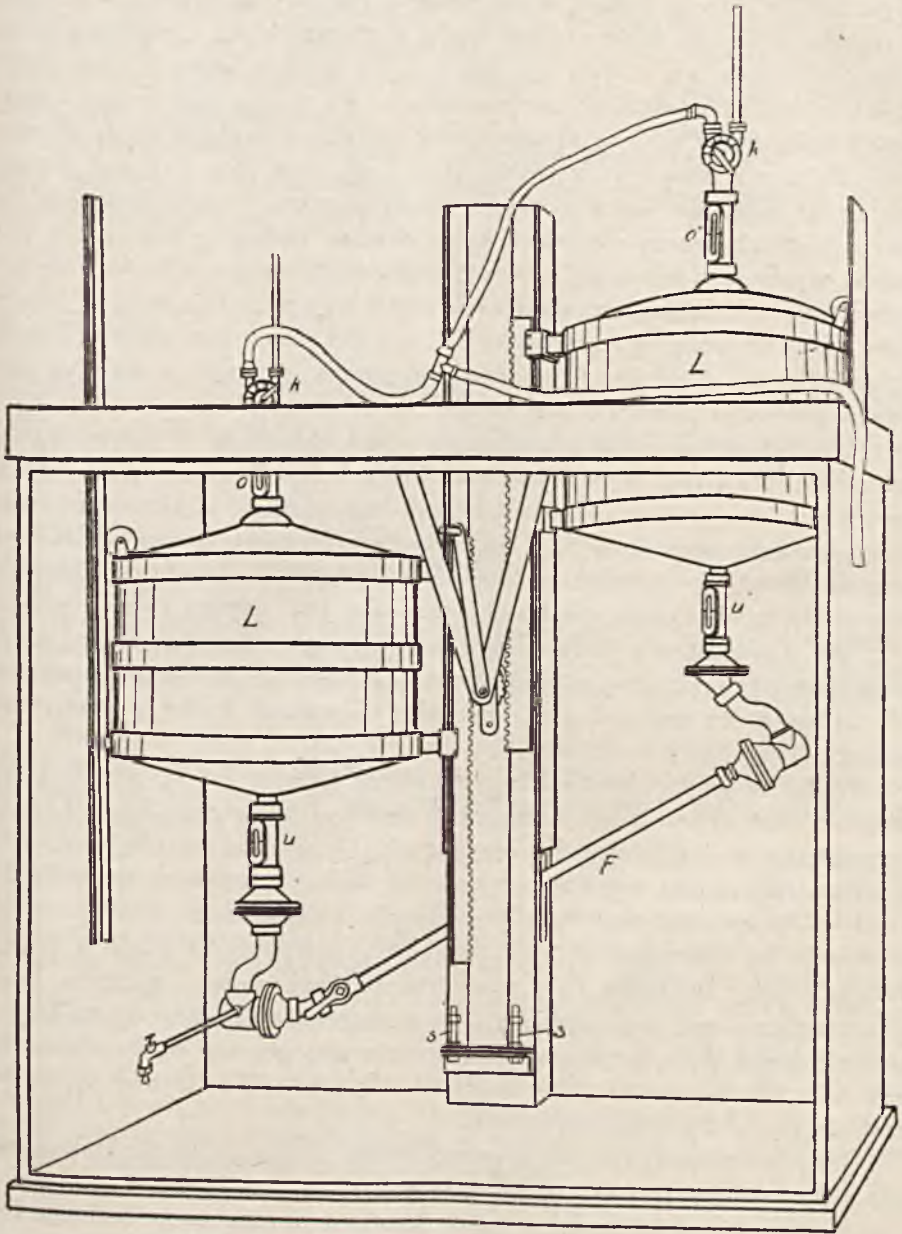
$\frac{\Delta p}{p_s}$, gdzie Δp jest to różnica ciśnień wywołana przez dyszę a p_s — średnie

ciśnienie odpowiadające średniej prędkości w rurociągu. Dzięki powstaniu tych stacyj pomiarowych, sprawa pomiaru na miejscu produkcji została częściowo unormowana, jednakowoż nie ujednostajniona we wszystkich kopalniach. Ustalenie metod pomiarowych ilości gazu ziemnego jest rzeczą bardzo ważną a dotychczas w całej Europie nie zupełnie ustaloną.

Koniecznym stało się utworzenie zakładu, który przeprowadziłby badania nad przyrządami, nadającymi się do mierzenia ilości gazu ziemnego w przewodach o wysokim ciśnieniu (do 4 atm) i dla wielkich ilości przepływu. Zadaniem tego zakładu winno być ustalenie metod i jednostki pomiarowej. Kierując się powyższymi względami Główny Urząd Miar zawarł umowę z Chemicznym Instytutem Badawczym w Warszawie, celem urządzenia pracowni, w której mogłyby być przeprowadzone badania nad przyrządami służącymi do mierzenia dużych ilości gazu, oraz ustalenia warunków i wymagań dla legalizacji tych przyrządów. W październiku roku 1927 Główny Urząd Miar nadesłał wszystkie aparaty i przyrządy z Lwowskiego Urzędu Miar do Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie. Po przyjęciu aparatury, składającej się z motoru elektrycznego o sile 30 KM, dmuchawy Jägera dla ilości 20 m³ powietrza na minutę, gazomierza stacyjnego dla przepływu 1 m³/min. (bez przelewu, Kinga), zbiornika powietrznego z dyszami, gazomierza systemu „Rotary“, rur Venturiego, rurek Brabbé'go, rur gazowych o różnych przekrojach, manometrów, anemometrów i t. d. i sporządzeniu planu pracowni, przystąpiono przy współpracy z Głównym Urzędem Miar do instalacji urządzeń dla pomiaru przepływu gazów, oraz do budowy przyrządu sześciannego na 5 m³ pojemności, wychodząc z założenia, że najdokładniejszą jest metoda objętościowa. Wywzorcowanie dysz kontrolnych będzie więc oparte o metodę objętościową. Po wykonaniu urządzenia okazało się, że dmuchawa dawała nieregularny strumień powietrza, co powodowało znaczne wahania ciecży w manometrach. Dla zapobieżenia temu zbudowano zbiornik powietrzny, o pojemności ok. 1 m³ z dwiema siatkami wewnątrz, przez co uniknęło się niedokładności przy odczytywaniu stanu manometrów. Przyrząd sześcianny o pojemności dzwona 5 m³ został wykonany w warsztatach Ch. I. B. daje on ok. 100 m³ pow. na godzinę, a przy odpowiednim obciążeniu można będzie uzyskać do 200 m³/h.



Rys. 1.
Przyrząd sześciannujący.



Rys. 2.
Przyrząd kolbowy.

Przyrząd sześciannujący posiada urządzenie do wyrównywania straty ciężaru dzwona w wodzie za pomocą lewara, który usuwa różnicę ciśnień pochodzącą ze zmiany ciężaru ścian dzwona podczas zanurzenia w wodzie, jak również utrzymuje stały poziom wody w zbiorniku A . Urządzenie kompensacyjne składa się z dwu rur (m) i (n), z których jedna (n) jest umieszczona w środku dzwona B , przymocowana do górnej jego części i zamknięta u dołu, druga zaś (m) skrzywiona w kształcie odwróconego U otwarta u obu końców i zanurzona z jednej strony do dna rury (n), a z drugiej sięga na zewnątrz do końca krawędzi ściany dzwona. Po napełnieniu rur (n) i (m) wodą i opuszczeniu dzwona, waga dzwona będzie się zmniejszała, lecz zostanie wyrównana przez ciężar wody, która wejdzie przez syfon do rury (n). Wobec tego podczas zanurzenia dzwona ciężar jego pozostaje stały. Z drugiej strony objętość wody wprowadzonej do rury (n) równa jest objętości wody wyciągniętej ze zbiornika A podczas zanurzenia dzwona, a więc poziom wody w zbiorniku pozostaje bez zmiany.

Przyrząd sześciannujący został zbadany na szczelność i wywzorcowany z uwzględnieniem tych warunków, przy których będzie używany, a więc za pomocą pomiaru powietrza wpływającego z dzwona. Ilość powietrza mierzono przyrządem kolbowym firmy S. Elster w Berlinie, sprawdzonym w Głównym Urzędzie Miar. Przyrząd kolbowy posiada znaczną wyższość nad pojedynczymi kolbami do legalizowania, ponieważ praca nim jest szybsza i dokładniejsza.

Rys. 2 przedstawia model przyrządu kolbowego z dwiema kolbami L i L_1 umieszczonymi u końców równoramiennej dźwigni F każda o pojemności 100 litrów, które podnosi się i opuszcza zapomocą korby i prowadnicy zębatej.

Kolby te przez odpowiednie nastawienie kurków k i k_1 można łączyć kolejno z powietrzem znajdującym się w przyrządzie sześciannującym, bądź też z powietrzem zewnętrznym. Po opuszczeniu kolby L aż do śruby s , która ogranicza ruch kolby, napełnia się tę kolbę wodą. Gdy poziom wody dojdzie do $O-U'$, wytwarza się w kolbie ciśnienie 40 mm. słupa wody przez połączenie kolby z przyrządem sześciannującym, w którym to ciśnienie panuje. Następnie łączy się kolbę L_1 z zewnętrznym powietrzem i opuszcza ją do najniższego położenia przy śrubie s_1 . Po ukończeniu wpływu wody z kolby L_1 łączy się kolbę L_1 z przyrządem sześciannującym, poziom wody winien być przy $O'-U$. W ten sposób zbadano odstępny 100-u litrowe przyrządu sześciannującego i sporządzono skalę.

Obecnie przystąpiono do wywzorcowania dysz, na zbiorniczku powietrznym z dyszami, przyrządem sześciannującym.

Zbiorniczek dysz będzie służył jako miarowozór przy badaniu dysz mierniczych, krez dławiących i gazomierzy systemu „Rotary“. Przy pomocy pomiarów dysz na zbiorniczku wyznaczony zostanie współczynnik K dla każdej

dyszy i dla kombinacji dysz. Przekroje dysz zostaną wymierzone z dokładnością do 1 mikrona.

Wkońcu zaś na podstawie zebranych z literatury spostrzeżeń poczynionych przy próbach praktycznych, oraz na podstawie pomiarów na miejscu w pracowni, nastąpi zestawienie wszystkich zjawisk zależnych od wielu zmiennych, a zachodzących przy pomiarach ilości przepływu, przyrządami nadającymi się do tego celu.

Przeprowadzeniu pomiarów odbywać się będzie przy użyciu powietrza, jako medjum, a w razie potrzeby nastąpi porównanie zachowania się tych przyrządów przy gazie ziemnym.

W. DIAMAND.

PIERWSZE PRÓBY SAMODZIELNEGO PLANOWEGO ROZWIĄZANIA CAŁOŚCI POLSKIEJ SPRAWY NAFTOWEJ.

(Dokończenie).

Z wszystkiego powyżej powiedzianego wypływa wniosek, że w dziedzinie ropy grozi nam cały szereg niebezpieczeństw związanych ze spadkiem absolutnej produkcji.

Niebezpieczeństwa te płyną przede wszystkim z tego, że obecnie eksploatowane tereny naftowe utraciły swoją wydajność i muszą być uważane nie tylko za wyczerpujące się, ale są w znacznym stopniu i częściach już wyczerpane.

Stan przeciętnej wydajności eksploatowanych obecnie przez nas pól naftowych jest tak niski, że stawka może się stać niezadługo niewartą gry, że kapitał włożony w te tereny nie wróci się z dużym zyskiem, ale nie wróci się nawet bez zysku.

Nowych innych, wybitnie lepszych terenów jeszcze nie dowierciliśmy się. I tu powstaje kwestja podstaw finansowych dla tych pionierskich wierceń. Z tego, co powyżej wykazałem wynika, że poza zupełnymi wyjątkami niema widoków, by z eksploatacji obecnych pól naftowych w krótkim czasie zebrali się własny kapitał naftowy dostatecznie wielki, by podjąć się ryzyka poszukiwań pionierskich. Być może nawet, że wogóle powstanie takich kapitałów z eksploatacji obecnych zapasów ropy nie będzie możliwe, chyba kosztem bardzo znacznego podniesienia cen ropy. O tem, że kapitały zagraniczne nie kwapią się do prac pionierskich w nafcie Polskiej była już mowa. Te kilka pionierskich prac, jakie ostatnie lata widziały, tylko w połowie lub nieco więcej jest do zawdzięczenia bogatym kapitałom obcym, resztę, t. j. prawie połowę dokonały resztki polskiego kapitału naftowego.

Innemi słowy sprawa ropy w Polsce prawie, że dojrzała do martwego punktu, z którego sama się wydobyć nie będzie prawdopodobnie w stanie. Stoimy przed następującymi alternatywami:

1. Albo zdołamy w czasie kilku lat najbliższych znaleźć we własnym zakresie środki dla sfinansowania poszukiwań nowych zapasów ropy;

II. Albo będziemy czekali, aż się konjunktury światowe odmienią i kapitały zagraniczne same napłyną dla spełnienia tych niezbędnych prac pionierskich.

Dalej, jeżeli prace pionierskie dadzą spodziewane rezultaty, będziemy nadal mogli odgrywać rolę eksportera, jeżeli natomiast w sposób nieprawdopodobny prace te pozostałyby bez poważniejszych wyników dodatnich, to trzeba będzie zmienić całą politykę naftową.

Kwestja naftowa nie wyczerpuje się na zagadnieniu ropy. Wręcz przeciwnie, aktualność kwestji naftowej praktycznie daje się nam odczuwać raczej od strony zagadnienia drugiego, rafineryjnego. Zagadnienie rafineryjne bardzo komplikuje całą sprawę naftową. Mamy z tego powodu nawet do czynienia z paradoksalnymi stosunkami. O ile bowiem zagadnienie ropy polega na niedoprodukcji, o tyle bolączką rafineryjną jest nadprodukcja, a nawet dalej, do pewnego stopnia niedoprodukcja ropy przyczynia się do tego, że przymysł rafineryjny walczy ze zjawiskiem nadprodukcji produktów rafineryjnych.

Związek powodujący powstanie takich paradoksów jest zresztą bardzo prosty. Za mała produkcja ropy nie pozwala obniżyć jej ceny, ani nie daje rafinerom możności bez zlikwidowania szeregu zakładów, wykorzystać całej ich zdolności przetwórczej. Oba czynniki posiadają oczywisty wpływ zwykłowy na ceny produktów rafineryjnych i przez to zwięzają się możliwości zbytu. Z podyktowanych przez to rafinerjom warunków produkcyjnych powstaje więc stan nadprodukcji większej, od nadprodukcji i bez tego istniejącej.

Najważniejszym czynnikiem działającym na niekorzyść polskich rafinerii jest wąskość krajowego rynku zbytu. Rafinerje zmuszone były sprzedać zagranicą swej produkcji w roku 1925 — 55·7%, w roku 1926 — 61·0%, w roku 1927 — 44·0%, podczas gdy Stany Zjednoczone eksportują tylko ca. 10% swej produkcji rafineryjnej, Rumunja 37%, Rosja 24%. Oczywiście im mniejszy procent produkcji idzie na eksport, tem łatwiej konkurować na rynkach zagranicznych zalanych przez nadprodukcję ogólną światową naftową, gdyż tem mniej odczuwa się kosztą walki konkurencyjnej lub nawet straty eksportu.

Poza wielkim udziałem eksportu w ogólnej produkcji i poza niekorzystnym kształtowaniem się konjunktur cen na rynkach zagranicznych, rafinerje polskie mają do zwalczenia dalsze przeszkody w zbyciu zagranicą na naturalnych swych rynkach zbytu, t. j. w Niemczech, Austrii, Czechosłowacji i Węgrzech w postaci uprzywilejowania konkurencji ze strony własnych rafinerii tych krajów przez wysoką ochronę celną dla produktów rafineryjnych przy ułatwionym wwozie ropy naftowej. Polski wywóz rafineryjny wobec tego w wielu wypadkach połączony jest ze stratą. Straty te dadzą się pokryć tylko przez to, że na wewnętrznym polskim rynku pobiera się wyższe ceny. Na to jednak, by można było pobierać wyższe ceny na rynku polskim, nie powinna podaż produktów być większą od popytu, warunek trudny do spełnienia, gdy wszyscy pragną wszystko sprzedać z zyskiem, a nikt nie chce nie sprzedawać ze stratą. To też tego ważnego warunku umożliwiającego zbyć zagranicą i utrzymanie produkcji rafineryjnej na poziomie zużycia całej i tak nie wielkiej produkcji ropy, nie udawało się nam nigdy samorzutnie urzeczywistnić, wszyscy starali się bowiem sprzedawać na rynku krajowym jak najwięcej i wytwarzała się przez to tak silna wzajemna konkurencja, że odbijanie sobie strat z eksportu na zysku rynku krajowego stawało się zupełnie niemożliwe, a czasem nawet sprzedaż na rynku krajowym przestawała dawać zyski.

W warunkach tych musiała zrodzić się myśl kartelu rafineryjnego, któ-

ryby w rozsądny sposób regulował podaż conajmniej na rynku wewnętrznym. Równocześnie jednak trzeba było uzgodnić w takim kartelu tysiączne spreczne interesy, ambicje i animozje. Kartel taki musiał na wszystkich nakładać pewne ograniczenia i trzeba było im dać taką formę, by nie były odczuwane jako ofiara, lecz jako zysk. Na tym tle w każdym kartelu zawsze się rodzą i rodzić będą nieskończone ilości pretensyj i żalów i tylko o to chodzi, by one nie przerosły siły utrzymującej kartel przy życiu. Wszystkie te rzeczy, trudności, spory, scysje i t. d. ze szczególną siłą stały się udziałem wszystkich dotychczasowych polskich karteli naftowych, gdyż polski przemysł naftowy nie posiadał ani tradycji organizacyjnych, ani nie zapomniał tak łatwo dotychczasowych bezwzględnych metod walki wzajemnej, sprzeczności interesów już nie tylko poszczególnych przedsiębiorstw jednego kraju, ale sprzeczności interesów całego konglomeratu międzynarodowych grup finansowych, które w polskim przemyśle naftowym partycypują.

Te siły odśrodkowe doprowadzały w każdym polskim kartelu naftowym do rozluźnienia dyscypliny kartelowej, a wielka pokusa cichych ubocznych zysków sprzyjała wszelkim sposobom przekraczania przyjętych zobowiązań, obchodzenia uzgodnionych warunków i t. d. Jak wielką była ta pokusa, zilustruje tablica VIII., w której za przykład wzięto warunki z czasu ostatniego kartelu, noszącego nazwę „Zjednoczenie Gospodarcze Rafinerji Olejów Mineralnych Sp. z o. o.“, mianowicie ceny z dnia 28. IX. 1926. (Tablicę tę oparto na przeliczonych danych zacytowanego już poprzednio memorjału Związku Polskich Producentów i Rafinerów Olejów Mineralnych w Warszawie. Oczywiście tablica ta odgrywa rolę migawkowego zdjęcia w ciągłym ruchu konjunktur i cen i dlatego, poza znaczeniem ilustratywnem dla naszego celu, nie wystarczy dla wyciągania jakichkolwiek dalszych wniosków. Po prze-

TABLICA VIII.

Gatunek produktu	Wydaźność w % ropy standartowej	Cena w dclarach za 100 kg wylczona z utargu		Sprzedano % ogólnej ilości	
		w kraju	na wywóz	w kraju	na wywóz
Benzyna c. g. do 730	1·20%	14—	5·14	40%	60%
c. g. 730/50	3·30%	8·33	4·50	25%	75%
c. g. 750/60	2·50%	7·32	3·80	20%	80%
c. g. 760/70	1·00%	6·40	3·34	10%	90%
c. g. 770/95	2·00%				
Nafta rafinowana	30—%	2·95	2·40	50%	50%
Olej gazowy	16—%	2·67	2·76	25%	75%
Oleje smarowe rafinowane do					
9/20 ⁰	10—%	3·22	1·60	36%	64%
3—5/50 ⁰	5—%	4·55	2·15	36%	64%
5—7/50 ⁰	5—%	5·67	3·50	36%	64%
Parafina 50/52 ⁰	6—%	18·67	11·25	25%	75%
Asfalt	6—%	1·11	2·62	25%	75%
Straty na przeróbce	12—%				

liczeniu na 88 kg sumy produktów wypada wpływ ogółem 2·97 dolarów, podczas gdy zużyta w tym celu ropa kosztowała 2·10 dolarów).

Skutkiem wyłamywania się poszczególnych uczestników z pod postanowień kartelowych, ponosiły rafinerje wykonujące te postanowienia poważne straty i dlatego trzy dotychczasowe polskie kartele naftowe ostatecznie się rozpadały lub po wygaśnięciu umów nie były odnawiane. Dużą rolę w powstawaniu i obaleniu dotychczasowych karteli naftowych z natury rzeczy miała Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych w Drohobyczu, gdyż żaden kartel nie mógł się zawiązać i istnieć bez udziału lub conajmniej bez jej przychylnego stanowiska, jako że jedna ta rafinerja reprezentuje $\frac{1}{6}$ całej obecnej produkcji rafineryjnej i zdolność przetwórczą dwukrotnie jeszcze większą.

Mimo niepowodzenia dotychczasowych doświadczeń kartelowych nie przestawała istnieć konieczność unormowania podaży na rynku krajowym, by można było uczestniczyć w eksporcie. Coprawda ostatnie trzy lata dały nam cenne nowe doświadczenie, mianowicie to, że przy odpowiednim handlowym zorganizowaniu zbytu produktów naftowych w Polsce rynek krajowy okazuje się zdolnym wchłonąć znacznie większe ilości produktów naftowych

TABLICA IX.

Rok i kwartał	Zbyt w tonnach		
	w kraju	zagranicą	
1925	I.	70.827	92.552
	II.	45.485	78.425
	III.	75.039	72.988
	IV.	84.704	90.023
1926	I.	70.497	91.176
	II.	50.441	122.589
	III.	72.556	131.107
	IV.	99.911	114.870
1927	I.	81.704	82.699
	II.	64.771	65.288
	III.	90.843	62.660
	IV.		

z góry corocznie ustalonego kontyngentu na użytek kraju; podatek wysoki pobiera się od dostaw na rynek krajowy przekraczających ten kontyngent. W ten sposób zmusza się cukrownie do wywozu zagranicę nadkontyngentowych ilości cukru. Propozycja zastosowania tego samego systemu do produkcji rafineryjnej przeszła jednak prawie bez echa.

Poza omówioną na wstępie kwestją ropy i kwestją rafineryjną streszczającą się w trudnościach wywozowych i zbyt małym wykorzystaniu zdolności wytwórczej rafinerji, istnieje jeszcze również bardzo ważna kwestja pogodzenia sprzecznych interesów przemysłu rafineryjnego i kopalnictwa naftowego.

Jak poprzednio starałem się wykazać, dla kopalń jest w chwili obecnej

aniżeli przypuszczano. Zapewne i poprawa gospodarcza kraju odegrała tu pewną rolę. Jednak zwiększenie zbytu krajowego nie usuwa wywozu i zmniejszenie wywozu z powodu zwiększonej własnej konsumpcji bynajmniej nie jest zjawiskiem dodatnim. To też sprawa uregulowania podaży na rynku krajowym wymaga bezwzględnie swego załatwienia, gdyż bez tego rafinerje nasze wzajemnie się zniszczą. Uregulowanie to może być dobrowolne lub przymusowe. Wysuwana np. była koncepcja podobnego zorganizowania sprawy jak to czyni ustawa cukrownicza. Myśl ta nasuwała się przez analogję dlatego, że i w tym i w tamtym przemyśle opłacany jest podatek konsumcyjny. Jak wiadomo w cukrze ustanowiono podatek ten w dwóch wysokościach, jeden normalny, drugi bardzo wysoki. Podatek normalny pobierany jest od pewnego

cena ropy czynnikiem większego jak kiedykolwiek dotąd znaczenia i jeszcze może na znaczeniu zyskać. Abstrahując od zupełnie naturalnego dążenia do największych zysków, kwestja ceny ropy przestaje być już kwestją takich lub innych zysków, ale staje się dziś czynnikiem, który będzie decydował o prowadzeniu wierceń wogóle.

Z drugiej strony rafinerje w swoich możliwościach kalkulacyjnych w pierwszym rzędzie uzależnione są od rozwoju cen na zagranicznych rynkach zbytu, które od lat kształtują się pod znakiem większej lub mniejszej nadprodukcji amerykańskiej. Możliwość odgrywania się na rynku krajowym ograniczone są do czasu istnienia wspólnej organizacji regulującej podaż i z powodu udziału w organizacjach Polminu, który jako własność państwowa nie jest w stanie lekceważyć interesów konsumentów polskich, przeciwstawnych zwykłym tendencjom przemysłu rafineryjnego.

Pozostaje trzeci kierunek możliwego działania obniżania cen ropy. Trzeba tu jednak odróżniać cztery zasadnicze odrębne typy rafinerji:

- I. Rafinerje będące własnością towarzystw, które równocześnie są właścicielami produkcji ropy przekraczającej zapotrzebowanie własne rafinerji, są zainteresowane raczej w wysokich cenach ropy jak w niskich.
- II. Rafinerje towarzystw, których produkcja ropna pokrywa się z własnym zapotrzebowaniem, mogą się godzić na obniżenie cen ropy do granicy kosztów własnych, które oczywiście będą różne w zależności od głębokości i wydajności posiadanych kopalń.
- III. Rafinerje towarzystw, których produkcja ropna nie wystarczy na pokrycie własnych potrzeb, będą się starały zakupić brakującą im ropę po cenach najniższych, a ceny produktów naftowych kalkulować będą jako wypadkową cen ropy własnej i miejscowej. W końcu
- IV. Rafinerje bez własnej produkcji ropy będą stale posiadały tendencję obniżania ceny potrzebego im surowca, co wobec szalonego rozprzaskowania producentów ropnych i wobec braku jakiegokolwiek ich współdziałania solidarnego nie należy do rzeczy trudnych.

Trzeba zaznaczyć, że ca 80% produkcji ropnej znajduje się w rękę towarzystw posiadających własne rafinerje. Tylko pewna część z tego przychodzi na wolny rynek ropny i podlega grze spekulacyjnej podaży i popytu. Pozostałe 20% produkcji ropnej nie objęte przez towarzystwa rafineryjne posiada szczególne znaczenie, gdyż tu się kryją i resztki i początki polskich kapitałów naftowych kopalnianych, poza kilkoma nielicznymi wyjątkami towarzystw rafineryjnych, w których kapitały polskie posiadają udział i wpływ. W tych 20% produkcji ropnej część, t. j. ropa bruttowa nie posiada gospodarczo aktywnego znaczenia, część, to są wyczerpujące się dawne szyby eksploатовane przez drobnych przedsiębiorców, reszta to są jednak kopalnie kapitału specyficznie górniczego. Tym 20% produkcji odpowiada mniej więcej zapotrzebowanie Polminu łącznie z ropą bruttową, na którą ma prawo pierwokupu. Polmin więc na wolnym rynku ropnym poniekąd dyktuje ceny. Polmin może płacić stosunkowo dobre ceny za ropę, gdyż jego położenie i niskie koszty rafineryjne nowoczesnych jego urządzeń fabrycznych zawsze pozwalają mu jeszcze utrzymać się na poziomie konkurencyjnym.

Jedną z trudności dotychczasowych karteli było to, że rafinerje skazane na kupno ropy nabywały ją na różnych warunkach i cenach, podczas gdy pod względem cen na gotową produkty naftowe musiały konkurować z rafinerjami posiadającymi własną ropę i trzymać się postanowień kartelowych.

Przewaga lub rola Polminu na rynku ropnym nie mogła im być wygodną i miłszyby im były ceny niższe, a w każdym razie od nich zależne. Ponieważ jednak nie dochodziło do porozumienia w sprawie zcentralizowania skupu ropy naftowej, więc rafinerje nie posiadające własnej ropy szczególnie źle się czuły w ograniczających ich swobodę sprzedaży na rynku krajowym kartelach.

Istnieje więc zagadnienie wolnego rynku ropnego i rafinerji bez własnej ropy, lub z niedostateczną jej ilością. Z natury rzeczy, rafinerje posiadają przewagę, o ile Polmin przestanie być regulatorem. Wykorzystanie tej przewagi na korzyść rafinerji połączoneby było ze szkodą kopalń i doprowadzić może z czasem do zaniku niezależnego od rafinerji kopalnictwa naftowego. Ponieważ kopalnictwo to z natury rzeczy jest bardziej rzutkie od wielkich przedsiębiorstw mieszanych i ponieważ tylko ta część kopalnictwa ropnego bezpośrednio podlega wpływom posunięć rządowych, czy Polminu, więc zachowanie odrębnego kopalnictwa posiada dość poważne znaczenie.

Rozwiązanie sprawy naftowej wymaga więc:

- I. znalezienia nowych bogatych i wydajnych terenów naftowych;
- II. zachowania istniejącego własnego kapitału naftowego i o ile możności, umożliwienia jego zwiększenia;
- III. unormowania zbytu na rynku krajowym w sensie dostosowania podaży do popytu i wykluczenia nadmiernej podaży;
- IV. ewentualnego unormowania sprawy stopnia wykorzystania pracujących rafinerji, czyli zamknięcia rafinerji zbędnych;
- V. zachowania pewnej równowagi sił między wolnym rynkiem ropnym i rafinerjami kupującymi ropę.

Jak już poprzednio wspominałem, myśl ujęcia podaży na rynek wewnętrzny w jakieś organizacyjne ramy nigdy nie przestawała być aktualną. To też, gdy w jesieni 1926 roku było już wiadome, że wygasający w grudniu 1926 kartel, noszący nazwę Zjednoczenia Gospodarczego, niema szans odnowienia, bo nie spełnił pokładanych w nim nadziei w sposób, któryby zadowolnił wszystkie rafinerje. we Wiedniu podaną została pierwsza myśl ustanowienia organizacji bardziej od kartelu sprężystej, syndykatu. Trwało rok, w którym rynek wewnętrzny znowu oddany był na blichter wolnej konkurencji, nim myśl ta przybrała konkretne formy nadające się do przyjęcia przez główne towarzystwa rafineryjne.

Doświadczenie dawnych karteli pouczyło, że umowy normujące kontyngenty maksymalne dla sprzedaży w kraju produktów rafineryjnych poszczególnych fabryk i normujące najniższe ceny sprzedażne, nie odniosły pożądanego skutku i że zawsze dawały się znaleźć i były stosowane sposoby ich obchodzenia dla przysporzenia sobie zysków, co oczywiście niweczyło sens całej akcji organizacyjnej. Równocześnie jednak istniały dodatnie doświadczenia zcentralizowania sprzedaży krajowej parafiny i kartel parafinowy przetrwał kartel naftowy.

Postanowiono więc nową organizację oprzeć na zcentralizowaniu handlu hurtowego na rynku krajowym wszystkimi masowymi standartowymi produktami naftowymi. Zaliczono tu gazolinę, benzynę, naftę, olej gazowy, parafinę i nawet oleje lekkie, które dawnymi umowami kartelowymi nie były objęte. Pozatem postanowiono dla ujednostajnienia warunków produkcyjnych rafinerji zcentralizować zakupy ropy. Każda rafinerja ma otrzymać pewien minimalny kontyngent przetwórczy, który będzie pierwszym kryterjum przy podziale za-

kupionej ropy. Nadwyżki ropy ponad minimalny ten kontyngent będą rozdzielane według ustalonego klucza. Podobnie mają być wyznaczone określone osobnym kluczem kontyngenty dla każdej rafinerji w dostawach dla rynku krajowego, przyczem wytknięto sobie za cel zwiększenie przy pomocy lepszej organizacji sprzedaży zbytu na rynku krajowym np. dla nafty o 50%. Umowa, posiadająca dość złożoną budowę i multum szczegółowych postanowień miała obowiązywać do kwietnia 1929 roku.

Do syndykatu postanowiły przystąpić następujące towarzystwa:

- | | | |
|---------------------------------------|---|---|
| 1) O przewadze kapitału francuskiego: | { | Polskie Związkowe Rafinerje Olejów Skalnych, |
| 2) " " " " " " | { | Towarzystwo Naftowe Limanowa Sp. z o. o. |
| 3) " " " " " " | | austriackiego: Ska Akc. Nafta (Fotogen), |
| 4) " " " " " " | { | Galicyjskie Karpackie Naftowe T. A. |
| 5) " " " " " " | { | Galicyjskie Tow. Naftowe „Galicyja“ T. A. |
| 6) " " " " " " | { | Standart Nobel w Polsce S. A. |
| 7) " " " " " " | { | Vacuum Oil Comp, S. A. |
| 8) " " " " " " | | austro-szwajcarskiego: Ska Akc. Fanto, |
| 9) " " " " " " | | polsko-austro-holendersk.: Jasło, Zakłady Przemysłu Naftowego
Gartenberg i Schreier w Jasle. |

Umowa syndykatoowa dawała spełnienie potrzeb przemysłu rafineryjnego, stanowiła znaczny postęp pod względem organizacyjnym w stosunku do umów dawnych karteli, stwarzała pewnego rodzaju dyktaturę cen produktów rafineryjnych na rynku polskim i dyktaturę cen ropy, ale wszystko pod jednym warunkiem zgody Polminu lub udziału Polminu w syndykacie, gdyż jak wspomniano żadne regulowanie cen ropy z wolnego rynku, żadne regulowanie cen sprzedażnych rynku wewnętrznego nieda się wbrew Polminowi przeprowadzić.

Konieczną się stała decyzja Ministra Przemysłu i Handlu w przedmiocie polityki, jaką Polmin ma uprawiać.

Nowa forma syndykatu pozabawiałaby Polmin zarówno swobody sprzedaży na rynku krajowym, jak i swobody zakupu ropy. Rola równoważnika i kontrolera produkcji naftowej, dotychczas spełniana przez Polmin miałyby się więc skończyć. Jako ekwiwalent zyskiwały tylko rafinerje swobodę dyktowania cen na rynku krajowym, poruszony więc był tylko fragment całego zagadnienia naftowego. Jaka z tego płynęłaby korzyść dla kraju poza ułatwieniem eksportu? Czy nastąpiłaby jakakolwiek zmiana na lepsze w zasadniczej sytuacji naftowej? Jaki sens miałyby utrzymanie przy życiu i rentowności nadliczbowych rafinerji? Co w końcu za sens miałyby taka organizacja nawet gdyby zyski z niej płynące poszły po części na wiertnictwo, jeżeli jej czas trwania miał być krótszy od czasu potrzebnego na wiercenie nawet niezbyt głębokiego otworu? Zyskałyby coprawda rafinerje, ale sprawa naftowa nie posunęłaby się jako taka ani o krok naprzód.

Z drugiej strony jednak pewnikiem było, że bez zorganizowania podaży na rynku krajowym rafinerje znajdą się w sytuacji bez wyjścia, wywóz spadnie, trudności odbiją się na cenach ropy, produkcja ropy będzie w jeszcze gorszym położeniu.

Sama przez się nasuwała się więc inicjatywa uzupełnienia umowy syndykatowej w ten sposób, by przez czas, na który rafinerjom ułatwia się prace i zyski, zrobić coś niecoś dla ruszenia z miejsca samej sprawy naftowej, t. j. u jej podstaw, u ropy.

1. listopada 1927 rafinerje powzięły uchwałę stworzenia syndykatu. 26.

listopada Minister Przemysłu i Handlu postawił swoje warunki, od spełnienia których uzależnił swą zgodę na przystąpienie Polminu do syndykatu. 10. grudnia 1927 warunki te zostały przyjęte. Rozszerzały one cele syndykatu w sposób wspomniany. Dla umożliwienia jakiegokolwiek pracy poważniejszej zażądał Minister przedłużenia terminu umowy syndykatowej na lat 5, t. j. do roku 1933. W czasie tym można już wierzyć i uzyskać jakieś wyniki. Dla ruszenia sprawy naftowej postanowił Minister nie czekać, aż konjunktury światowe się zmienią i kapitały obce napłyną do nas dla dokonania prac pionierskich, lecz zażądał, by towarzystwa, które z powołania syndykatu ciągnąć będą korzyści materialne, stworzyły wspólnie kapitał początkowy 15—20,000.000 zł. na dokonanie wierceń pionierskich. Stworzono specjalną spółkę „Pionier“, która będzie wykonawcą tych prac. Dla zabezpieczenia konsumentów polskich przed wyzyskiem ze strony syndykatu wobec pozbawienia Polminu swobody ruchu Minister zastrzegł sobie prawo weta w przedmiocie cen nafty i benzyny. Działalność syndykatu będzie kontrolowana przez specjalnego komisarza rządowego, którym mianowany został p. dyr. Trzeciak z Polminu. Poza temi zasadniczymi żądaniami był szereg innych, których z braku miejsca nie omówię.

Żądania Ministra Przemysłu i Handlu i ich spełnienie nadadzą syndykatoowi już pewien charakter ogólny. Utrzymanie przy życiu rafinerij nadliczbowych nabiera sensu utrzymania inwestycji na wypadek, gdyby produkcję ropy udało się znowu ożywić.

Dyktatura cen produktów naftowych na rynku krajowym osłabiona została prawem weta Rządu, zyski rafinerji w części skierowane zostają na wiertnictwo pionierskie, którego już o własnych siłach kapitał wiertniczy niezdolny jest ożywić. Zarówno strona rafineryjna jak ropna znajdują pewne rozwiązanie. Brakuje rozwiązania sprawy równowagi między wolnym rynkiem ropnym i kupującymi rafinerjami, pomimo że Polmin jako regulator dotychczasowy schodzi z pola. Warunki pisane umowy syndykatowej nie zabezpieczają tej równowagi, być może, i życzyć należy, by praktyka tę lukę w sposób korzystny wypełniła. Warunki pisane ustanawiają dla regulowania cen ropy Komitet Ropny, w skład którego wchodzi z równą liczbą głosów przedstawiciele rafinerji posiadających własną produkcję ropną, większą od minimalnego kontyngentu przeróbki ustalonego w umowie syndykatowej, oraz z przedstawiciele rafinerji o mniejszej własnej produkcji ropy, aniżeli wynosi ich minimalny kontyngent. Jedni będą zainteresowani w wysokiej cenie ropy jak długo ropę będą sprzedawali. Drudzy będą zainteresowani stale w niskiej cenie ropy. Superarbitrem ma być przedstawiciel rafinerji, której własna produkcja ropy pokrywa się właśnie z przyznanym rafinerji kontyngentem minimalnym. Oczywiście, że gdy rafinerja zechce przekroczyć swój minimalny kontyngent produkcji, to już stanie się nabywcą ropy i znika jej bezstronność.

Zaniedbanie w umowie syndykatowej tej sprawy jest wielką szkodą, gdyż kwota przeznaczona na wiercenia pionierskie nie jest zbyt wielką, pozwoli odwiercić zaledwie kilka lub kilkanaście otworów głębokich a o takie przecież w pierwszym rządzie się rozchodzi. To też nie należałoby niezależnego kapitału górniczego naftowego pozbawiać opieki. Ale być może, jak powiedziałem, że żywa praktyka okaże się lepszą od wniosków wynikających z zimnego pisanego słowa.

Prace organizacyjne, jakie syndykat ma dokonać są olbrzymie i wymagają czasu. W grudniu ustalono termin, z którego przytoczę kilka dat. Do 31. I. b. r. miały być i były opracowane wnioski w sprawie formy organi-

zacyjnej syndykatu, w sprawie formy umów zawartych, w sprawie finansowania i planu wierzeń badawczych. Do 15. IV. b. r. miały powzięte w tym względzie uchwały wejść na drogę realizacji. Do 1. III. b. r. miał być opracowany projekt organizacji centralnego biura sprzedaży. Biuro ma być zorganizowane najpóźniej do 15. VIII. b. r. i t. d.

Poza organizacją centralnego biura sprzedaży na Polskę na wyżej wspomniane masowe, standartowe produkty rafineryjne, organizuje się centralne biuro sprzedaży parafiny na zagranicę, zamierzone jest uregulowanie szkodliwej wzajemnej konkurencji przy eksporcie produktów naftowych, zorganizowanie wspólnej sprzedaży na rynki, z którymi stosunki uległy zerwaniu lub nowe stosunki mają być nawiązane. Poza centralizacją zakupu ropy postanowiono stworzyć rezerwę ropną sięgającą 60.000 tonn i jeżeliby istniały jeszcze pewne wolne nadwyżki ropy na rynku, zakupić dalsze ilości sięgające do 20% minimalnych kontyngentów przyznanych rafinerjom. Postanowienie to nieco łagodzi obawy co do tendencji wpływów syndykatu na kształtowanie się cen ropy wolnego rynku.

Syndykat Naftowy w obecnej formie, pomimo, że jak każda organizacja ma swoje niedociągnięcia, może więc stać się pierwszym samodzielnym polskim aktywnym posunięciem na drodze do rozwiązania sprawy naftowej. Praktyka i szczęście wykażą, jak się on wywiąże z zadania?

J. S. TURSKI.

MEMORJAŁ W SPRAWIE AKCYZY OD BENZOLI DLA MOTORÓW SPALINOWYCH.

Ciekłe paliwo stanowi jedno z wielkich zagadnień doby współczesnej. Dziesiątki milionów motorów spalinowych w samochodach, samolotach, motorach przemysłowych i rolniczych, stale wzrastające liczbowo, stanowią groźbę wyczerpania w najbliższej przyszłości jedynych naturalnych źródeł paliwa, ropy naftowej. Pesymiści obliczają, że przy zachowaniu obecnego tempa wzrostu motorów spalinowych, znanych źródeł światowych ropy naftowej może wystarczyć na dwadzieścia, trzydzieści lat. Dziś każdy laik wie, że źródła ropy naftowej są przedmiotem najwyższego zainteresowania polityki światowej, stanowiąc niekiedy oś tejże polityki w stosunku do państw ropę posiadających. Gdyby nie znaleziono innych źródeł paliwa ciekłego, to przy ustawicznym wroście ceny benzyny, doszlibyśmy w krótkim stosunkowo czasie do kresu możliwości stosowania motorów spalinowych. Ilość ciekłego paliwa, którem może rozporządzać w każdym czasie państwo i naród, stanowi o ich sile i stanowisku mocarstwem. Od chwili zrozumienia tej zasady rozpoczyna się szereg wysiłków celem pomnożenia posiadanych zasobów ciekłego paliwa, bądź to przez metody spłyniania węgla kamiennego (Bergius, Fischer i tp.), lub przez multiplikowanie posiadanych lub zakupowanych zapasów destylatów ropy naftowej, za pomocą tak zwanych mieszanek, w tych wypadkach kiedy państwa nie mogą liczyć na pozyskanie nowych terenów ropy naftowej. Niemcy pozbawione kolonji i odsunięte od wolniejszego dostępu do źródeł azjatyckich i europejskich (Polska, Rumunja i Mezopotamja), usiłują stworzyć samowystarczalność dla swych

motorów, opierając się bądź to na metodach spłynniania węgla, bądź to na mieszkach z alkoholu i benzolu. W przemyśle spłynniania węgla mają już Niemcy objekty zatrudniające ok. 6000 robotników. Polska w braku kapitałów szukających możliwości inwestowania i wobec posiadania własnych źródeł ropy naftowej, kwestję spłynniania węgla musiała usunąć do czasu na drugi plan. Jednakże przewidujący w latach ubiegłych rozumieli, że przy wzroście ilości motorów spalinowych w Polsce w krótkim czasie powstanie głód paliwa ciekłego. Prace polskie musiały iść po linii najmniejszego oporu, najłatwiejszej i najodpowiedniejszej dla obecnego gospodarczego organizmu Polski, to jest mieszanek z destylatów ropy, spirytusu i benzolu, z których dwu ostatnich Polska posiada nadprodukcję, którą z pewnym trudem udaje się wywozić zagranicę, przy stopniowo kurczących się rynkach eksportu i wzrastającej stale nadprodukcji tych ostatnich. Jako skutki tych usiłowań pojawił się szereg różnych mieszanek (Iwanowski, Taylor, Jezierski i t. p.), opierających się na spirytusie, benzolu i destylatach ropy. Inicjatywa ta cieszyła się żywym poparciem Państwowego Monopolu Spirytusowego i benzolowni wraz z fabrykami eteru, które w tych mieszkach widziały poważny ratunek w rozwoju gorzelnictwa polskiego, benzolowni i fabryk eteru, przy znanych faktach nadprodukcji spirytusu i benzoli. Benzole wyprodukowane na Ślązku z trudem znajdują zbyt zagranicą wobec stale wzrastającej nadprodukcji, tembardziej, że Rząd, ze względów obrony Państwa, popiera powiększenie tej nadprodukcji przez pobudzanie do otrzymania benzoli wewnątrz kraju, w gazowniach większych miast polskich. Chodzi tu nie tyle o same benzole, ile o ważny dla obrony Państwa składnik tych benzoli, toluol, potrzebny do wyrobu środków obrony, jak prochy i niektóre środki gazowe bojowe. (trotyl, chlorki i bromki benzytowe i ksylilowe i tp.). Stąd oczywista, że ta polityka Rządu przyczynia się do powiększenia nadprodukcji benzoli, których tylko nieznaczny ułamek wzgl. procent w czasach pokojowych pokrywa wszelkie obecne i w przyszłości możliwe zapotrzebowania wielkiego przemysłu organicznego przetwórczego (barwniki, środki wybuchowe, gazy, środki do walki ze szkodnikami, leki i produkty przejściowe dla przemysłu włókienniczego). Polska produkuje benzoli ca. 18,500 tonn rocznie, z czego wymienione przemysły mogą zużywać dla konsumpcji wewnętrznej ok. 1000 tonn.

Przewidywania inicjatorów opracowywania mieszanek spalinowych, jako paliwa ciekłego, zdaje się okazały się na czasie, gdyż wzrastające ilości motorów spalinowych w Polsce wysuwają zagadnienie mieszanek na plan pierwszy, jako zagadnienie najaktualniejsze doby obecnej i łatwe do zrealizowania i w którym producenci benzolu zobaczyli horoskopy pomyślne dla kłopotliwej koniunktury stale zwięzającego się eksportu benzolu. Nadzieje te zostają całkowicie zachwiane przez rządowy projekt nałożenia opłat akcyzowych na benzole stosowane do tych właśnie mieszanek. Zapewne miarodajne czynniki rządowe wychodzą z założenia, że skoro benzyna opłaca akcyzę, to należy pewną zasadę przeprowadzać i rozszerzać konsekwentnie, aby przez substytucję częściową benzyny przez benzol, skarb nie poniósł pewnych strat w dochodach przewidywanych od paliwa ciekłego, jako od jednej z pozycji dochodowych w budżecie. Zasady matematycznie proste niekiedy stają się bardzo trudnymi w życiu, przez swą skomplikowaną technikę. Według projektu rządowego opłacie akcyzowej podlegałyby benzole dla celów opałowych, a od tych opłat byłby zwolnionym szereg

frakcyj benzolowych stosowanych w wielkim przemyśle chemicznym przetwórczym. Aby benzol mógł być stosowanym do mieszanek w większych rozmiarach, musi być pozostawionym w tej cenie, w której był przyjętym do tychże mieszanek przez inicjatorów. W obecnym zestawieniu, mieszanki te pod względem ceny zaledwie są zdolne do konkurencji z benzyną i zastosowanie ich miałyby przy podrożeniu benzolu pewne widoki praktycznego urzeczywistnienia po uprzednim podniesieniu ceny na benzynę, co byłoby zapewne zgodne z interesami przemysłu naftowego, dla którego mieszanki stanowią w pewnej mierze konkurencję i mogą odgrywać rolę regulatora cen. W rękach wyłącznie rządowych pozostaje drugi składnik spirytusowy, znajdujący się w rozporządzeniu Państwowego Monopolu Spirytusowego, który jasno zdaje sobie sprawę, że przy zbyt wysokiej cenie alkoholu i mieszanek, te ostatnie pozostaną w sferze teorii, a przy podniesieniu ceny benzolu, stworzy się naturalną zaporę stosowania większych ilości benzoli na korzyść alkoholu, bez większego podnoszenia ceny jednostki mieszanki. Zapewne przy pomocy aparatu do kontroli spirytusu Rząd przewiduje możliwość utrzymania kontroli nad opłatami akcyzowymi od benzoli stosowanych na odpowiednią ilość spirytusu. Stąd przy narodzinach swoich mieszanki spirytusowe spotykają się z rozbieżnymi interesami producentów trzech głównych składników. Jeden z tych producentów powitałby chętnie podwyżkę ceny benzoli, nie mogąc wpłynąć na cenę alkoholu, zależną w zupełności od czynników rządowych, wzgl. Państwowego Monopolu Spirytusowego, gdyż przez pewne podrożenie mieszanek uzyskałby przemysł benzynowy pewną swobodę ruchu w cenach benzyny. Stojąc na stanowisku przedsiębiorcy, Państwowy Monopol Spirytusowy może dopatrywać się tylko lepszych widoków dla gorzelnictwa, przez podrożenie benzyny i benzolu, oddając do dyspozycji trzeci składnik spirytus po cenach tańszych i w ilościach znacznie większych. W interesie zatem Monopolu Spirytusowego leżałoby w imię zasady każdy sobie, postawienie tamy dla większego spożycia benzyny i mieszanek o znacznej zawartości benzoli (stosowanych w Niemczech), tembardziej, że akcja stosowania wogóle mieszanek, a szczególnie mieszanek spirytusowych, była swego czasu wybitnie popierana przez cały przemysł gorzelniczy, który na tej drodze dąży do przywrócenia rozmiarów produkcji przedwojennej. Jako wynik tych usiłowań powstają mieszanki o maksymalnej zawartości ok. 50 % alkoholu i 15 do 20 % benzoli i pozostałość na destylaty ropowe i drobne ilości eteru. W tym zestawieniu, jest jasnym, że w mieszanekach spirytusowych, benzole odgrywają stosunkowo niewielką rolę w stosunku do ceny mieszanki i przez podwyższenie ich ceny stawia się dostatecznie silną zaporę przeciw rozwojowi mieszanek o typie większej zawartości benzolu. uzależniając je w większym stopniu od ruchomych cen pozostałych dwóch składników. Jednocześnie każde podrożenie mieszanek nie może wzbudzać protestu ze strony przemysłu naftowego, który obawia się tylko ich taniości. Alkohol wzgl. spirytus ma jednakże zawsze w mieszanekach pewien brak, który nie pozwala zbyt przekraczać wymienionych granic, zmniejszając przy przekraczaniu tychże w większym stopniu smarliwość stosowanego ciekłego opału i wymagając większego stosowania smarów. Mieszanki o małej zawartości benzyny wymagają znacznie większych ilości smarów i ta cecha zawsze będzie stanowiła pewien hamulec w szerszym stosowaniu mieszanek w krajach posiadających własną benzynę. Mieszanki benzynowe nie cieszą się wyrobioną marką, czego dowodem jest usiłowanie

niemieckie w dążeniu do produkowania smarliwych gatunków ciekłego paliwa przy spłynianiu węgla. Stąd, jeżeli egzystują jakiegokolwiek obawy w przemyśle naftowym przed mieszankami spirytusowemi, to są one mało uzasadnione, gdyż destylaty ropowe zostaną zawsze w tych mieszankach składnikiem tylko rozrzedzonym do możliwych granic. Iwanowski i Taylor przyjmują w mieszankach swoich od 12 do 15% benzoli, rzadko przekraczając te normy i jak można zrozumieć z ich artykułu (Polskie Spirytusowe Mieszanki Napędowe, Techn. Gorzelnicza, 1927) mieszaniny bezalkoholowe nie tworzą mieszanin eutektycznych, odpowiednich dla motorów samochodowych i przy małych zawartościach alkoholu wykazują skłonność do rozdzielania się i związanego z tem zjawiskiem zarzucania świec, szczególnie przy stosowaniu ciężkich benzoli. Stąd widoczne, że zbytne rozwielenie się w mieszankach samochodowych benzoli w naszych warunkach spotka się z poważnymi trudnościami technicznymi, co nie przeszkadzałoby zapewne znalezienia tym mieszankom pewnego większego zastosowania do motorów przemysłowych i rolniczych. Ostatecznie można zdefiniować, że benzole mają zapewnione w mieszankach samochodowych skromne stanowisko środków homogenizujących i częściowo karburyzujących zawarty w mieszankach alkohol i eter. Z różnych rodzajów benzoli do mieszanek mogą znaleźć zastosowanie tylko benzole lekkie, stanowiące nadmiar lżejszych frakcyj benzolowych, których nadprodukcji nie może zużyć przemysł chemiczny przetwórczy i bardzo ciężkie destylaty, jak nafty solwentowe, których zbyt jest nader trudnym, gdyż, jak wskazuje sama nazwa, są stosowane w charakterze rozpuszczalników. Destylaty środkowe, znane pod nazwą toluoli i niektórych ksylioli, stanowią ceniony w technice przetwórczej chemicznej materiał surowy, stosowany do cenionych środków wybuchowych, gazów drażniących, barwników, namiastek, leków i tp.

Główne ilości benzoli zostają otrzymywane przez przemysł (lub prawie niestosowane wymrażanie) gazów otrzymywanych przy koksowaniu węgla, jako jedna z gałęzi wielkiego przemysłu koksowniczego. Gazy te przez swą zawartość benzoli nabywają pewnej znanej ogólnie cechy zdolności spalania się płomieniem świecącym, co dla koksowni i jej ruchu jest zupełnie obojętnem. W tym celu koksownie, przez stosowanie pewnych gatunków rozpuszczalników wysokoprężnych, olejów ciężkich, metodą Bruncka, oczyszczają wzgl. przepłukują gazy, otrzymując gaz bezbenzolowy, a same zaabsorbowane benzole z tych rozpuszczalników zostają oddestylowane i następnie rozdestylowane na szereg frakcyj, z których frakcje środkowe stanowią toluol, benzole dla czerwonych i t. p. Nadgraniczne położenie bogactw naturalnych Polski, węgla i nafty, zmusza Rząd w rozumiałej trosce o bezpieczeństwo Państwa, do rozwijania produkcji strategicznie zagrożonych w miejscach bezpieczniejszych, to jest wewnątrz kraju i stąd pomimo nadprodukcji benzoli na Ślązku Górnym przy tamtejszych koksowniach. Rząd popiera w większych gazowniach (Warszawa, Łódź, Lwów, Poznań, Kraków i tp.) wmywanie benzolu z gazu świetlnego. Czy to wmywanie benzolu, względnie benzolownie gazowniom się poważniej opłacają i czy mają realne pokojowe widoki rozwoju, to trudno je o to podejrywać. Autorowi niniejszego wydaje się, że benzolownie te są raczej wynikiem chęci pomżenia Państwu i że w tych benzolowniach jest więcej patryjotyzmu i wysiłków, niż korzyści i obłożenie tych benzolowni opłatami akcyzowymi, postawi je wbrew chęci dyrekcji, przed zbyt wyraźną wymową ksiązek buchalteryj-

nych. Należy nadmienić, że stworzenie tego niewielkiego przemysłu benzolowego wewnątrz kraju nie wymagało żadnych ofiar ze strony Rządu, o których Rząd będzie zmuszony myśleć przy tworzeniu fabryk spłynniania węgla w tych samych warunkach, tembardziej, że Zagłębie Naftowe, za wyjątkiem małego okręgu Krosna, leży w sytuacji niewiele co różniącej się od położenia strategicznego G. Śląska, w pobliżu granicy z której najłatwiej i najprędzej narażeni jesteśmy na ewentualny atak, w którym pomoc obca jest prawie wykluczona, jakto przekonał się w ostatnim zatargu. Na straży granic G. Śląska mamy sojuszników i wydaje mi się, że Czechy nie mogłyby pozostać w imię samoobrony obojętnym widzem w razie ataku na Śląsk, gdyż byłoby to z ich strony karygodną krótkowzrocznością. Autor jest laikiem w rzeczach strategii, i brak mu podstaw do jakiegokolwiek polemiki w tej sprawie, ale wydaje mu się, że napaść na Małopolskę Wschodnią jest daleko mniej skrupowana, niż atak na Śląsk, przy ewentualnej dywersji Czechów, stwarzających obojętnie atakującego. Wydaje mi się, że zajęcie Śląska, jest faktem znacznie groźniejszym dla Czechów, niż dla Polski, gdyż Czechy zostałyby odrazu przepołowione, a Polska utraciłaby tylko część terenu razem z węglem i koksem. Wojskowi w przyzwyczajeniu polegania tylko na własnych siłach, są zmuszeni do przechodzenia nad tego rodzaju zestawieniami do porządku dziennego, ale zawsze są wypadki gdzie poleganie wyłącznie na własnych siłach jest nieuniknionem, jak to ma zapewne miejsce w wypadku ataku na Małopolskę Wschodnią i gdzie poleganie na własnych siłach jest conajmniej ryzykownem, jak to ma miejsce w ataku na G. Śląsk. Zatem reasumując, nasza benzyna może się wcześniej znaleźć w warunkach potrzeby silnej obrony, niż benzol do mieszanek. Trzeci z kolei największy składnik mieszanki spirytusowej mamy po całym kraju i ta produkcja strategicznie zagrożoną nie jest, a zamiera stopniowo skutkiem braku zapotrzebowania na swą nadprodukcję i cały szereg gorzelń jest bezczynnych lub pracuje z połową swej zdolności wytwórczej. Państwo nie szuka na tej drodze zarobków akcyzowych, ale możliwości stworzenia wewnętrznego rynku zbytu, gdyż na rynki zewnętrzne w tej dziedzinie z trudem możemy liczyć, jak to nas przekonały ostatnie eksperymenty. Projekt podatku od benzoli dla motorów, natomiast łatwo może postawić przemysł benzolowy w analogicznym położeniu, którem siłą rozpędu bez akcyzy zbliża się wielkimi krokami do sytuacji podobnej do przemysłu gorzelniczego. Zdaje się, że zysk Państwa będzie leżał przedewszystkiem w pomnożeniu ilości ciekłego paliwa, przez co stworzy się konjunktura znacznie pomysłniejsza dla całego szeregu gałęzi przemysłowych, które nie mogą korzystać z niedostatecznej elektryfikacji kraju, jak np. przemysł rolniczy i maszyny rolnicze. Benzoli wewnątrz kraju mamy ca. 545 tonn co w przeliczeniu na mieszanki spirytusowe powinno dać ca. 3200 tonn paliwa ciekłego, na wypadek odcięcia lub zniszczenia G. Śląska, co stanowi nader znikomą stosunkowo ilość i zresztą nie jest dla mnie jasnym, na jaki węgiel dla gazowni liczą władze wojskowe w wyżej pomienionym wypadku, gdyż sytuacja Zagłębia Dąbrowskiego i Karwińskiego nie należy uważać za lepszą od śląskiej. Produktów destylacji ropy naftowej, benzyny i smarów, posiadamy na wypadek zagrożenia Wschodniej Małopolski niewielkie ilości w okręgu Krosna. Jasnym jest zatem, że mieszanki powinny posiadać możliwie większe ilości alkoholu i tylko konieczne ilości benzoli i produktów destylacji ropy. Z wprowadzeniem mieszanek, musiałyby być według Iwanowskiego i Taylora w większości samochodów

dokonane przeróbki, za wyjątkiem Fordów, które to przeróbki, jakkolwiek podobno drobne, w całej masie czynnych motorów będą zapewne praktycznie wymagały pewnego znaczniejszego czasu.

Przemysł benzolowy powitał inicjatywę mieszanek w Polsce nie jako przewidywane ujęcie dla całkowitej swej nadprodukcji, a raczej jako jedną z możliwości ulokowania części tej nadprodukcji na rynku wewnętrznym i mieszaneki bynajmniej kryzysu tej nadprodukcji nie zażegnują, lecz tylko ją mogą częściowo zmniejszyć. Import polskiego a właściwie ściślej górnośląskiego benzolu spotyka w Niemczech coraz większe trudności, które będą się potęgowały w miarę rozwoju produkcji spłynniania węgla. Benzol zadomowił się w Niemczech przed wojną w zastosowaniu do motorów spalinyowych w imię hasła pracy o ile możliwości na własnym paliwie. Produkcja obecna benzolu oparta jest raczej na przyzwyczajeniu do poławiania niż na właściwych korzyściach z tego wynikających i na wzrastającym stale zapotrzebowaniu na koks dla metalurgii. Aby to zobrazować w cyfrach, przytoczę następujące dane statystyczne dla G. Śląska:

Wyprodukowano benzolu w koksowniach górnośląskich

	r. 1925	r. 1926	r. 1927
benzolu surowego	12,563 tonn	14,667 tonn	18,125 tonn
benzoli czyszczonych	9,038 tonn	10,255 tonn	9,476 tonn
toluolu	364 tonny	138 tonn	277 tonn

Prócz tego w gazowniach wyprodukowano benzoli w roku 1925 ca 445 tonn która to cyfra w latach następnych wzrosła zapewne o ca. 100 tonn t. j. do 550 tonn. Natomiast wywóz i wzrost konsumcji wewnętrznej całkowicie nie odpowiada wzrostowi produkcji. tak np.

Z G. Śląska wywieziono w latach	1925	1926	1927
benzolu surowego	4632 tonny	5363 tonny	5658 tonn
benzoli czyszczonych	5491 „	6337 „	6403 „
toluolu	108 „	108 „	107 „
Razem	10123 tonny	11808 tonny	12168 tonn

Z przedstawionych cyfr produkcji i eksportu w wigilję rozwoju przemysłu spłynniania węgla, widocznem jest, że eksport nie zwiększał się przy stale zwiększającej się produkcji benzoli, i że w przyszłości przemysł ten w braku odpowiedniego poparcia, będzie musiał ograniczyć swą produkcję do możliwości zbytu, co w stosunku do eksportu zapowiada się jako stałe zmniejszanie się rynku i następnie oczekiwać należy w niedalekiej przyszłości silnej ekspansji zwolnionego benzolu niemieckiego i angielskiego w kierunku ostatecznego uwolnienia się od konkurencji górnośląskiej. Maksymalne zapotrzebowanie benzoli dla barwników i środków wybuchowych należy przy największym optymizmie obliczać dla rynku wewnętrznego na ca 1000 tonn. Obecne zapotrzebowanie rynku wewnętrznego w tej dziedzinie zapewne nie przekracza 450—500 tonn, łącznie z toluolem.

Z kolei rzeczy przechodzę do zawitego dość zagadnienia ceny benzoli i ewentualnego podwyższenia ceny tegoż benzolu przy opłatach akcyzowych. W porównaniu z innymi opłatami wzgl. paliwami, których ceny wzrosły dla benzyny (0,741—0,750) za 100 kilo w roku 1914 fr. szw. 24'60, a w roku

bieżącym cena tego produktu wynosi fr. szw. 40·34, tj. wzrosła o ok. 66% w stosunku do ceny przedwojennej.

W tych samych warunkach wzrost ceny węgla jest stosunkowo nieznaczny, gdyż waha się w granicach ok. 11% w stosunku do przedwojennej. Natomiast ceny koksu wykazują znaczną zniżkę w porównaniu do cen przedwojennych, gdyż cena koksu w roku 1914 wahała się w granicach 28·65 fr. szw. za tonnę, a w roku 1928 waha się w granicach 23·14 fr. szw. za tonnę. Zatem podstawowy w metalurgii surowiec koks stanął po wojnie pomimo pewnego podrożenia własnego surowca węgla kamiennego o 11%, sam stanął o ca 19% do 7%. Na to stanienie ceny koksu pozwolił wzrost ceny paliwa ciekłego, jakim jest rodzaj benzoli dla motorów, gdyż cena wszelkich benzoli wzrosła prawie w tym samym stosunku co i benzyna, jak to widać z następujących cyfr:

		rok 1914	rok 1928
benzol motorowy	za 100 kilo	32·50 fr. szw.	47·50 fr. szw.
benzol 90 ⁰	„ 100 „	42·75 „ „	60·00 „ „
benzol dla niebieskich	„ 100 „	46·95 „ „	65·00 „ „
toluol czysty	„ 100 „	42·75 „ „	60·00 „ „

Jednakże i w tym wypadku nie udało się benzolom osiągnąć wzrostu ceny, jaki osiągnęła benzyna, gdyż osiągnięty wzrost ceny nie przekracza 48% w stosunku do ceny przedwojennej, osiągając zwykle ca 45%. Zatem wyjaśnia się, że od ceny benzoli w ścisłym stosunku pozostaje zależną cena koksu. Jeżeli cena benzoli ulegnie wyższości, to wyższość ta mogłaby nastąpić tylko kosztem wyższości ceny koksu, co jest niemożliwym ze względu na założenie gospodarcze i ze względu na silnie regulującą znaną w tej dziedzinie konkurencję. Należy również nadmienić, że produkcja benzoli i przed wojną nie należała do zbyt rentownych i znanym jest fakt, że przed wojną nie była w stanie rozwinąć się skutkiem angielskiej konkurencji w Rosji, gdzie przedwojenna produkcja w Zagłębiu Donieckim (Jenakiewo) wynosiła ca 50 tonn rocznie i dopiero podczas wojny w roku 1917 doszła skutkiem zabiegu rządu carskiego i nacisku rządów ententy do cyfry ok. 12.500 tonn rocznie.

Również opowiadał autorowi niniejszego jeden z dyrektorów, że w Zagłębiu Karwińskim, w Morawskiej Ostrawie w roku 1907 było cały szereg benzolowni nieczynnych skutkiem małego zapotrzebowania na benzol, które dopiero zostały uruchomione w latach następnych pod wpływem większego zapotrzebowania benzoli do motorów, na skutek hasła rzuconego i podtrzymanego przez Niemcy, aby pracować o ile możliwości na własnym paliwie ciekłym. Dziś znanym jest fakt, jak przemysł benzylowy rozwinął się podczas wojny i rozumiemy, że jeżeli przed wojną wprowadzanie benzoli, jako opału ciekłego spotykało się z pewnym chłodem, wobec wysokiej ceny w porównaniu z innym paliwem ciekłym (benzyna 24·60 fr. szw. benzol 32·50 fr. szw.), to dzisiaj to zagadnienie wymaga całej pieczy ze strony czynników rządzących w kraju. Stąd również staje się zrozumiałe, że benzolownie gazowni krajowych są sztucznym tworem ekonomicznym, które jakakolwiek nieprzeznaczona polityka fiskalna łatwo może zniszczyć pomimo woli dyrekcji tych gazowni. Wprowadzenie akcyzy od benzoli przedewszystkiem uderzy w byt tych najsłabszych benzolowni, które trudno przypuszczać, aby mogły konkurować z koksowniami śląskimi na rynku wewnętrznym. Byłoby również złudzeniem

liczyć na to, że egzystuje jakaś konieczność techniczna odbenzolowywania gazów, gdyż gazownie całość benzolu bez żadnych strat mogą pozostawić w gazie, jak to praktykują małe gazownie. Obecnie na jednej ze Śląskich wytwórni leży zapas 3000 tonn benzoli i rozumiałem jest również, że niektóre koksownie, albo staną przed alternatywą zmniejszenia produkcji koksu, albo poruszania motorów i opalania pieców gazami nieprzemysłowymi, gdyż jasnym jest, że benzole po cenach wyższych od obecnej do mieszanek zastosowania nie znajdują, a dalsza niższa ceny benzoli mogłaby się odbyć tylko kosztem koksu, jak przed wojną, co jest również wykluczonem, gdyż podważyłoby podstawy przemysłu hutniczego i wogóle metalurgicznego. Cała produkcja współczesna benzoli utrzymuje się w nadziejach pokładanych w zastosowaniu tychże do motorów spalinowych, a skoro te złudzenia i nadzieje odpadną, to siłą faktów w ten lub inny sposób, zależnie od kalkulacji w kalorjach, przystąpią koksownie do likwidowania tej produkcji, a co zatem idzie do zmniejszenia koksownictwa i surowców pierwszej potrzeby w obronie Państwa.

R e s u m é :

Przemysł benzolowy przeżywa ostry kryzys z wyraźną tendencją do dalszego zaost్రzenia się i dla zapobieżenia zanikowi tegoż przemysłu w Polsce Rząd będzie musiał w swoim czasie szukać środków zapobiegawczych, a zatem wszelka akcyza od benzoli dla motorów spalinowych przyspiesza kryzys w tym przemyśle, zarówno na Śląsku, jak i w gazowniach, co groziłoby zanikiem lokalnych źródeł toluolu koniecznego do produkcji trotylu i gazów bojowych (ksyloł).

Wobec trudności zbytu całość benzolu może być spalona bez wydobywania go z gazów i zainteresowanie koksowaniem ulegnie osłabieniu.

Przez powiększenie ilości ciekłego paliwa, Rząd zyskuje głębsze podstawy do ekonomicznego rozwoju Państwa, które pozwoli mu z łatwością skompensować nikły dochód otrzymany przejściowo za akcyzy od benzoli do motorów, gdyż nawet w razie zaprowadzenia akcyzy, korzyści osiągnięte z tego źródła mogą niewystarczyć do pokrycia kosztów zwiększenia kontroli nad rozdziałem benzoli, które wobec różnorodnego ich stosowania nasuwają szereg trudności czysto technicznych.

Benzole są do pewnego stopnia czynnikiem regulującym ceny destylatów ropy naftowej wewnątrz kraju.

Ropa naftowa jest również niedogodnie położoną strategicznie, jak węgiel i z nim związane benzole. Należy dążyć do powiększenia konsumcji mieszanek spirytusowych, ograniczając w tych mieszanekach stosowanie benzoli i ropy w granicach logicznego zużycia smarów, do czego należałoby powoli przystosowywać motory samochodowe. Motory rolnicze mogą również liczyć na paliwo kombinowane z mieszanek o wysokiej zawartości benzoli.

Akcyza od benzoli do motorów zaczęła jednocześnie tyle zagadnień gospodarczych, związanych i zależnych od rozwoju koksownictwa, czego niema przy akcyzach od benzyny i alkoholu, jako obiektów znacznie mniej ząębających się z całokształtem życia gospodarczego.

KSIĄŻKI NADEŚLANE DO REDAKCJI.

Osman Achmatowicz. *O nowym szeregu α -pochodnych bornylenu*. Dysertacja. Wilno 1928, druk. Znicz, str. 54; 8°.

Polski Komitet Normalizacyjny przy Ministerstwie Przemysłu i Handlu. *Odezwą do przemysłowców polskich*. Wyd. II. Warszawa 1927, str. 14; 8°.

Dr. Wolfgang Himmelbaur u. Dr. Bernhard Hollinger. *Drogen - Weltkarte. Drugs-map of the world. Carta universal de la producción de drogas*. Wiedeń 1927. G. Freytag & Berndt A. G. 6 map kolorowanych z oznaczeniem zasięgów ważniejszych roślin leczniczych i okolic pochodzenia mniej ważnych a to: Europa, Azja, Afryka, Ameryka Północna, Ameryka Południowa i Australia z Polinezją. Dodatkowo mapa kolonialnych posiadłości i dróg komunikacyjnych, oraz 48 str. 8°. objaśnień w trzech językach. Cena 2. marek.

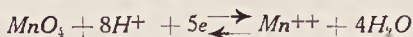
ZE SPRAWOZDAŃ POLSKIEJ AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI.

Na posiedzeniu Wydziału matematyczno - przyrodniczego P. A. U. w dniu 6. 2. 1928 Czl. W. Świętosławski przedstawia pracę p B. Kamińskiego p. t.: *O pewnej potencjometrycznej metodzie analizy miareczkowej*.

Zanurzywszy jedną elektrodę bezpośrednio do roztworu soli, a drugą w rurce, przez którą przepływa elektrolit, otrzymujemy obwód elektryczny, który można zastosować do celów analizy chemicznej. Jeśli mianowicie miareczkujemy elektrolit, możemy się spodziewać, że w końcu reakcji potencjał obwodu powinien przybrać wartość największą

Autor rozważa zjawiska elektrochemiczne i zjawiska dyfuzji, występujące w opisanem urządzeniu i dochodzi do wniosku, że może ono dawać wyniki dodatnie, jeśli szybkość reagujących substancji jest znaczna i jeśli, mieszając elektrolit energicznie, doprowadzamy go w każdej chwili aż do odległości od elektrody równej kilku promieniom działania molekularnego.

Autor stwierdza doświadczalnie możliwość praktycznego zastosowania tej metody. Szczególnie dobrze w tym celu nadaje się reakcja:



Koncentrację nadmanganianu w biurecie można zmniejszyć do $\frac{1}{10} n$ (oksydacyjnie); pomimo to otrzymuje się wyniki zgodne do 1 kropli z klasyczną metodą potencjometryczną.

Reakcje zobojętniania kwasów wobec chinhydronu nadają się również do stwierdzenia ścisłości metody zwłaszcza wówczas, gdy używamy równocześnie odpowiednich wskaźników. Reakcje redukcji żelaza trójwartościowego przy pomocy trójchlorku tytanu w atmosferze CO_2 i redukcji nadmanganianu chlorkiem cynowym lub siarczanem żelazowym mogą być również użyte do opisanego postępowania.

Jeśli reakcje odbywają się powoli, ogrzanie elektrolitu (tarcie wewnętrzne cieczy maleje bowiem szybko gdy temperatura się podnosi), oraz zwężenie rurki przepływowej jest potrzebne, by zapobiec zbyt szybkiemu przepływowi.

We wszystkich przypadkach autor używał drutu platynowego jako elektrod; posługiwał się przytem instrumentami mierniczymi małej bezwładności np. strunowemi galwanometrami. Największość napięcia dostrzegać można najdogodniej przy pomocy telefonu, przerywając obwód elektryczny z częstością, pozwalającą na podsluchiwanie. Przerywając obwód elektryczny wpływamy korzystnie na możność uchwycenia największości, ponieważ zjawiska polaryzacji wówczas słabną. Ulepszamy jeszcze metodę posługując się wzmacniającą lampą katodową; zastosowawszy dwie lampy katodowe (schemat niskiej częstości), można dobrze odbierać przy pomocy głośnika np. w sali wykładowej ($0.1 n KMnO_4$ kroplami do zakwaszonego kwasem

siarkowym roztworu $FeSO_4$); tym sposobem można doświadczalnie udowodnić, że w chwili końca reakcji wydarzają się w roztworze faktycznie nagłe zmiany energetyczne; zmiany te, które teoretycznie można przewidzieć, są właściwą podstawą wszystkich metod analizy miareczkowej.

Posługując się tem urządzeniem nie potrzeba używać kluczów elektrolitycznych, ani też wykonywać rachunków po praktycznym wykonaniu analizy.

Na posiedzeniu zwyczajnym z dnia 1. 3. 1928 r. Wydziału matematyczno-przyrodniczego P. A. U. Czł. St. Pieńkowski przedstawił pracę p. B. Schmidtówny p. t. *Nowa serja rezonansowa par selenu*.

Badania nad fluorescencją par selenu, zapoczątkowane przez pp. Ehrenfeuchta i Rosena, doprowadziły do wykrycia szeregu seryj rezonansowych, wysyłanych przez te pary przy naświetlaniu ich wiązkami jednobarwnymi. Przewidując możliwość analogicznego zjawiska przy pobudzeniu światłem innej części, autorka naświetlała nasyconą parę selenu promieniowaniem o długości fali 4481 \AA (iskra magnezowa), przyczem udało się jej wykryć wzbudzoną przez to naświetlanie luminescencję.

Autorka stwierdziła, iż w parach nasyconych selenu luminescencja ta występuje w granicach temperatur $300-500^\circ C$ (maximum natężenia w $400^\circ C$), przyczem jej widmo tworzy serję prążków, posiadającą wszystkie cechy promieniowania rezonansowego.

Opierając się na Lenza teorii budowy widm pasmowych, autorka podporządkowała wszystkim prążkom odpowiadające im stany energetyczne cząsteczki; stanowi początkowemu (pobudzonemu), wpólnemu dla całej serji, odpowiada liczba kwantowa drgania $n'=1$, stanom zaś końcowym (normalnym) $n=2, 3, \dots, 22$, przyczem prążkowi wzbudzającemu przypisać należy $n=14$. Widać stąd, iż liczba prążków t. zw. anti-stokes'owskich dosięga niezwykle wysokiej wartości 12.

Przy takim podporządkowaniu prążków liczbom kwantowym, obliczone stałe wzoru Lenza są w zupełnej zgodności ze stałemi, podanemi przez Rosena. Wykryta przez autorkę serja stanowi zatem część składową tego samego układu pasmowego, który został częściowo zbadany przez Ehrenfeuchta i Rosena.

Na temże posiedzeniu Czł. St. Pieńkowski przedstawił pracę p. W. Bernhardta p. t.: *O luminescencji opóźnionej, dostrzeganej w powietrzu*.

Autor badał występowanie luminescencji opóźnionej, wzbudzonej przez wyładowania elektryczne w powietrzu. Zapomocą odpowiednich fotografii fosforoskopowych wykazuje on, iż wytwarzanie cząsteczek, dających świecenie opóźnione, zachodzi w zorzy dodatniej. Analizując ten fakt, dochodzi do wniosku, iż decydującym czynnikiem jest tutaj spadek potencjału na drodze swobodnej, że wobec tego świecenie opóźnione powinny być wzbudzone i przy ciśnieniach daleko wyższych oraz przy znacznie niższych niż to jest powszechnie przyjęte, byle przy każdym ciśnieniu było zastosowane odpowiednie napięcie. Liczne doświadczenia potwierdzają ten punkt widzenia; autor otrzymał świecenia opóźnione w obszarze ciśnień od kilku setnych mm do 170 mm Hg .

Badając widmo tak otrzymanych luminescencji, autor stwierdza, iż w zależności od warunków wzbudzenia, a przede wszystkim od ciśnienia, widmo to podlega zmianom, poz stając zawsze ciągle.

Jeśli nawet wyładowanie odpowiednio wzbudzi masę powietrza, to świecenie jej może być wytwarzane tylko w pewnym obszarze temperatury, mianowicie pomiędzy -130° a $+200^\circ C$, co odpowiada prawdopodobnie skropleniu i dysocjacji składowych czynników masy wzbudzonego przez wyładowanie powietrza.

Na temże posiedzeniu Czł. W. Świętosławski przedstawił pracę, wykonaną wspólnie z p. H. Starczewską p. t.: *O wpływie pewnych poprawek przy obliczaniu ciepła spalania związków organicznych*.

Autorowie badają, jak znaczny jest wpływ pominięcia poprawki pi^0 na tak zwane izotermiczne ciepło spalania i jakie stąd wynikają błędy, gdy pewien autor cechuje swój układ kalorymetryczny i wykonywa spalanie badanego związku w temperaturze t^0 , nie zaś w temperaturze 20°C , do której możnaby odnieść wartość 6324 kaloryj¹⁵, odpowiadającą izotermicznemu ciepłu spalania 1 gr. wzorca termochemicznego ($v = \text{const.}$).

Autorowie podają tablicę poprawek pis oraz współczynników $\frac{dU}{dt}$ (zmiany ciepła spalania wraz ze zmianą temperatury) i dochodzą do wniosku, że w badaniach, wykonanych w granicach od 15 do 21°C , nieuwzględnienie wspomnianych poprawek nie prowadzi do błędów, przekraczających błąd pomiaru. Jeżeli jednak owe granice temperatury są przekroczone, wprowadzanie poprawek staje się nieodzowne.

Na temże posiedzeniu Czł. W. Świętosławski przedstawił pracę własną p. t.: *O metodyce badań ebuljoskopowych i tonometrycznych.*

W związku z licznymi zastosowaniami, które mogą mieć przyrządy ebuljoskopowe, o konstrukcji pomysłu autora, okazała się potrzeba opracowania specjalnej metodyki pomiarów ebuljoskopowych i tonometrycznych. Autor podaje wskazówki, dotyczące się wykonywania pomiarów, mianowicie:

- 1) kalibrowania i cechowania skali termometrycznej;
- 2) porównania ze sobą dwóch termometrów;
- 3) wyznaczania ciśnienia atmosferycznego zapomocą barometru ebuljoskopowego;
- 4) właściwych pomiarów ebuljoskopowych i tonometrycznych;
- 5) pomiarów prężności par mieszanin ciekłych;
- 6) mierzenia najmniejszości i największości ciśnienia nasycenia pary mieszanin ciekłych;
- 7) wyznaczanie temperatur wrzenia indywidualnych cieczy;
- 8) wyznaczania stałej równowagi w fazie gazowej (Kg) i w fazie ciekłej (Ke) reakcyj, które mogą się odbywać jednocześnie w obu wspomnianych fazach;
- 9) wyznaczania stałej prędkości reakcyj chemicznych;
- 10) wykonywania pomiarów ebuljoskopowych i tonometrycznych pod ciśnieniem kilku lub kilkunastu atmosfer;
- 11) wyznaczania współczynników wzrostu rozpuszczalności ciał stałych nietlonych wraz z podnoszeniem się temperatury.

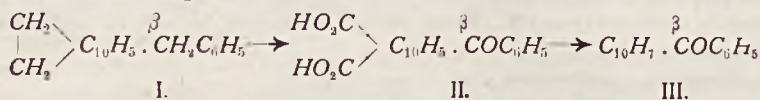
Na tem samym posiedzeniu Czł. J. Morozewicz przedstawiał pracę własną p. t.: *O składzie chemicznym nefelinu skałotwórczego.*

Autor, powołując się na swe pierwsze studjum w tym przedmiocie (Rozprawy m. prz. Akad. Um., 1908), streszcza pokrótce prace, które ukazały się pomiędzy r. 1907 a 1927 na temat własności chemicznych nefelinu. Następnie przytacza szczegółowo wyniki swych nowych badań nad 5 nefelinami, wyodrębnionemi mechanicznie z mariopolitu i ditroitu. W wyniku tych badań autor dochodzi do wniosku, że wyznaczony przezeń poprzednio empiryczny wzór nefelinu, $K_2Al_2Si_2O_{10} \cdot nNa_2Al_2Si_2O_8$; może być obecnie wyrażony w postaci bardziej sprecyzowanej gdyż znaczenie współczynnika n może być przyjęte za równe 4. Wobec tego wzór empiryczny nefelinów skałotwórczych przybiera postać związku podwójnego: $K_2Al_2Si_2S_{10} \cdot 4Na_2Al_2Si_2O_8$. Autor podkreśla przytem z naciskiem, że nefelinu niepodobna uważać za mieszaninę izomorficzną ortokrzemianów sodu i potasu, gdyż magmy o bardzo różnym stosunku tych pierwiastków, chwycającym się pomiędzy $K_2O : Na_2O = 1 : 24$ a $1 : 2$, wydzielają ze siebie praktycznie rzeczy biorąc, jeden i ten sam nefelin o składzie empirycznym, wyżej przytoczonym. W końcu autor wyjaśnia powody, dla których poprawne nawet analizy chemiczne wykazują pewną, nieznaczną zresztą, chwiejność stosunku pierwiastków alkalicznych w nefelinie skałotwórczym.

Na temże posiedzeniu Czł. K. Dziewoński przedstawił pracę wspólną z p. K. Leonhardem p. t.: *O węglowodorach, pochodnych benzylowych acenaftenu i acenaftyleny.*

W sprawozdaniach poprzednich z badań nad działaniem chlorkiem benzylu na acenaften (Spraw. z czyn. i pos. P. A. U. 1903 i 1925, str. 31) opisano jako główny produkt tej reakcji α -benzyl-acenaften czyli α -fenylo-acenaftylo-metan (pt. 110°). Badania dalsze pozwoliły autorom zauważyć jeszcze inne, nieznanne węglowodory, tworzące się ubocznie w toku wspomnianego procesu, w szczególności związek o wzorze emp. $C_{19}H_{16}$ (igielki bezbarwne o pt. 46°) i substancje płynne, oleje barwy jasnożółtej o fluorescencji zielonej (t, wrz. 285°—320° pod ciśn. 20 mm). Oddzielono je od α -benzylacenaftenu przez destylację z parą przegrzaną, poczem pozostałość produktu reakcji poddano destylacji frakcjonowanej pod zmniejszonym ciśnieniem (temp. 260—290°, ciśn. 20 mm).

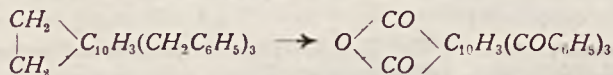
Węglowodór o pt. 46°, o wzorze drob. $C_{19}H_{16}$ wyosobniono z facji niżej wrącej (260—265°, ciśn. 20 mm) i oczyszczono przez krystalizację. Jest to połączenie izometryczne (I) z α -benzylacenaftennem. Z jego przemiany przy utlenianiu w kwas β -benzoilonaftolowy (II) i rozbudowy następnie tego kwasu przez destylację z wodorotlenkiem wapnia do β -benzoilonaftalinu (III) wynika, że grupa benzylowa zajmuje w budowie drobinowej węglowodoru połączenie β układu naftalinowego.



β -Benzylacenaften czyli β -fenylo-acenaftylo-metan (pt. 46°) odróżnia się od izometrycznego z nim związku (pt. 110°) zdolnością łączenia się z kwasem pikrynowym, z którym tworzy charakterystyczny pikrynian (igielki czerwone o pt. 100—101°) o składzie, odpowiadającym wzorowi drobinowemu $C_{19}H_{16} \cdot 2C_6H_3(OH)(NO_2)_3$.

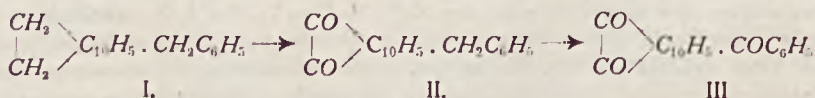
Produkty oleiste, tworzące pozostałość po oddzieleniu β -benzyl-acenaftenu, przedstawiają mieszaninę połączeń pochodnych wielobenzylowych acenaftenu. Poddając je kilkakrotnej destylacji pod zmniejszonym ciśn., zdołali autorowie wyosobnić z nich płynną substancję (olej barwy jasnożółtej, o silnej zielonej fluorescencji) o temp. wrz. 285—290° (p. c. 20 mm).

Wzór drob. związku, $C_{33}H_{28}$, wskazuje, że jest to trójbenzylowa pochodna acenaftenu (I). Utleniając go otrzymuje się ciało krystaliczne o pt. 218—220° (białe igielki) o składzie, odpowiadającym wzorowi bezwodnika kwasu trójbenzoilonaftalowego (II).



Przemiana ta wskazuje, że węglowodór zawiera wszystkie trzy grupy benzylowe w układzie naftalinowym acenaftenu.

W toku pracy zbadano jeszcze bliżej główny produkt reakcji działania chlorkiem benzylu na acenaften, α -benzylacenaften, w szczególności jego zachowanie się przy utlenianiu w różnych warunkach. Jako produkt szybko i energicznie przebiegającego utlenienia węglowodoru zapomocą dwuchromianu sodowego w roztworze kwasu octowego w temp. 130° otrzymuje się nieznaną dotąd α -benzylacenaftenochinon (I \rightarrow II, igielki żółte o p. t. 170°), związek tworzący charakterystyczną pochodną fenylohydrazonową (igły żółtopomarańczowe o p. t. 168°). Połączenie to, utleniane dalej, przechodzi najpierw w α -benzoilacenaftenochinon (III), a w końcu w kwas α -benzoilonaftolowy.

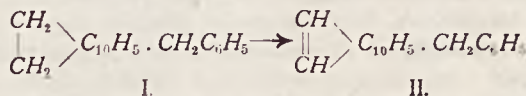


Przeprowadzając reakcję utlenienia α -benzylacenaftenu powolnie i w niskiej temperaturze (40—50) uzyskuje się dwa inne, złożone, dwucząsteczkowe produkty utlenienia węglowodoru, cykliczne ketony o charakterze nienasyconym, substancje barwne: α - α' -dwubenzyl-

biacendion (słupki pomar. o pt. 318—320°) oraz α - α' -dwubenzoilobiacendion (igły czerwone o p. t. 303—305°),

Badania bliższe nad kwasem α -benzylonaftalowym i α -benzoiłonaftalowym dały możliwość uzyskania syntez kilku ciekawych pochodnych obu związków, np. estrów ich, fenylohydrzonów oraz produktu kondensacji z resorcyną (α -benzoiłonaftalofluoresceiny).

α -Benzylzoacenaften polega, podobnie jak acenaften, tylko nieco trudniej, dehydrogenizacji. Pod wpływem wysokiej temperatury i w obecności metali żelaza lub niklu, jako czynników katalitycznych, związek ten traci wodór przechodząc w α -benzylzoacenaften, węglowodór żółty o wzorze drob. $C_{10}H_{14}$ (I \rightarrow II).



DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

3. TECHNOLOGJA PALIWA I GAZOWNICTWO.

Krytyczne badania nad oznaczaniem tlenku węgla. — P. SCHLÄPFER i E. HOFMANN. — *Fachschriften-Verlag & Buchdruckerei A. G. Zürich* 1928, str. 34. i *Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmännern.* 1927. z 10 i 12.

Przy badaniach gazów dla celów higienicznych wymagane jest dokładne oznaczenie CO do 0,01 ‰. Większość metod znanych zawodzi w podobnych wypadkach. Przy technicznych analizach gazów chodzi znów o metodę prostą, szybką i dostatecznie dokładną. Dlatego rozróżnia się metody dla małych i większych ilości CO. W omawianej pracy zestawiono obie grupy metod, a po ich krytycznym wypróbowaniu opracowano własną metodę oznaczeń za pomocą zawiesiny pięciotlenku jodu. Autorzy nie zajmowali się wypróbowaniem bardzo ciekawej i dokładnej metody hemoglobinowej z tego powodu, że wymaga ona dobrych spektrofotometrów, porzeczali jedynie na jej opisie i podaniu literatury. Obiecują osobno zająć się metodą „hopcalitową“, ograniczają się również do opisu oporowego probierza Siemens. Metodę posługującą się chlorkiem miedziawym słusznie wyłączyli ze studjów, gdyż porzuca się ją z powodu jej skomplikowania i możliwości błędów.

Krytycznie zbadano metody: z pięciotlenkiem jodu, chlorkiem palladu i azotanem srebra dla małych ilości, oraz Damiensa i Schläpfera i Hofmanna dla większych ilości CO. Metodę z pięciotlenkiem jodu udało się autorom tak ulepszyć, że dokładnie oznaczają 0,005 ‰ CO. Przez zastosowanie rurki z żelazem krzemowym i chloroformem wykształcono najdokładniejszą przybliżoną metodę kolorymetryczną. Metodę posługującą się chlorkiem palladu i azotanem srebra nie uważają autorzy za dokładne. Przy większych ilościach CO, ponad 0,2 ‰, za najlepszą uważają oni przez siebie wypracowaną metodę stosującą delikatną zawiesinę pięciotlenku jodu w 10 ‰ oleum. Tlen, wodór i metan nie działają na ten odczynnik, natomiast ciężkie węglowodory muszą być przed oznaczeniem usunięte. W pracy załączono 16 rycin i 12 tabel.

J. D.

O ekstrakcji węgla kam. pod ciśnieniem za pomocą tetraliny. — E. BERL i H. SCHILDWÄCHTER. — *Brennstoff-Chem.* 9, 105-113 (1928).

Autorzy stwierdzili doświadczalnie znaczne działanie ekstrakcyjne tetraliny pod ciśnieniem na węgle kam. Przy węglu gazopłomiennym wydajność ekstraktu wyno-

siła 20%, przy węglu tłustym 17%. Wykazano, że ekstrakt i smoła pierwotna powstały przeważnie z tych samych składników węglowych, gdyż po ekstrakcji pranie węgla daje tylko znikome ilości smoły. Początkowa przeróbka ekstraktu z węgla gazopłomiennego polegała na wytrawianiu płynnym dwutlenkiem siarki, potem eterem. W ekstrakcie znaleziono 1,43% ciał kwaśnych (stałych fenoli), 0,034% ciał zasadowych, 7,84% ciał asfaltowych i żywicznych, 27,1% olejów neutralnych. Liczbą jodową stwierdzono, że płynny dwutlenek siarki wymywa przede wszystkim połączenia nienasycone. Asfalt, nierozpuszczalny w eterze naftowym, posiada prawdopodobnie charakter cyklowy. Daje się on nitrować, utleniać do kwasów, i wykazuje reakcję Nastuikowa. Oleje neutralne składały się w $\frac{1}{4}$ ze związków nasyconych, w $\frac{3}{4}$ z węglowodorów nienasyconych, Z frakcji nasyconych węglowodorów, przez czyszczenie i krystalizację wydzielono parafiny $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{30}H_{62}$. Ich formy krystaliczne ustalono mikrofotograficznie. W frakcjach węglowodorów nienasyconych, na podstawie analiz i oznaczeń wielkości cząsteczkowej, stwierdzono obecność szeregów C_nH_{2n-4} do C_nH_{2n-18} ($C_{12}H_{20}$ do $C_{26}H_{34}$). W treści 2 schematy przeróbki ekstraktu, 7 mikrofotografij kryształów i szereg tabel.

J. D.

Badania petrograficzne węgla na podstawie różnicy ciężaru właściwego poszczególnych składników, które wyodrębnia się przez centryfugowanie w ciężkich cieczach. — W. GROSS. — *Fortschritte Mineral. Krist. Petr.* 12, 36 (1927).

Mikroskopowe badania szlifów jakoteż próby rozdrabniania węgla górnośląskiego wykazały, że poszczególne składniki węgla, węgiel błyszczący, matowy i włóknisty (Glanzkohle, Mattkohle und Faserkohle), w tych pokładach, które zbadano, można wydzielić, stosując rozdrobienie poniżej 70 μ . Znaną jest rzeczą, że te składniki różnią się między sobą ciężarem właściwym: zatem przy pomocy metod mechanicznej analizy minerałów można osiągnąć mniej lub więcej ilościowe ich rozdzielenie.

Przy stosowaniu zwyczajnych metod, przy których rozdzielenie otrzymuje się wskutek działania siły ciężkości, rozkład pyłu węglowego, o rozdrobieniu poniżej 70 μ jest niemożliwy. Autor zastąpił siłę ciężkości przez siłę odśrodkową, stosując centryfugę, której siła działająca jest 2000 razy większa. Jako ciężką ciecz stosuje autor mieszaninę czterochloru węgla i ksylolu.

Starannie pobrane próby górnośląskich pokładów Heinitz, Reden i Pochhammer (pokłady siodłowe), jakoteż próby pokładów rejonu ostrawskiego poddano rozdzieleniu na podstawie różnicy ciężarów właściwych w granicach c. wł. 1.25—1.60 w odstępach co 0,05.

Jeżeli sporządzi się wykres, nanosząc ciężary właściwe na osi odciętych, zaś ilości substancji na osi rzędnych, to otrzymuje się, sądząc z dotychczasowych wyników, dla każdego pokładu charakterystyczną krzywą.

Autor spodziewa się, że sporządzenie takich krzywych, obok zwyczajnych metod petrografii węgla, będzie cennym środkiem przy porównywaniu poszczególnych pokładów.

Przez centryfugowanie w ciężkiej cieczy udało się autorowi wyodrębnić z pyłu węglowego poszczególne składniki węgla, węgiel błyszczący, matowy i włóknisty, jakościowo i ilościowo, w stanie czystym z dokładnością do 1%. Przyczem autor stwierdził, że zawartość węgla błyszczącego w pokładzie Heinitz wynosi 30%, w pokładzie Pochhammer 52%.

Wykonane narazie optyczne porównanie składników węgla z siodłowego pokładu kopalni górnośląskich ze składnikami pokładów ostrawskich świadczy o tem, że węgle błyszczące obydwu grup wykazują zasadnicze różnice. Zauważyć również trzeba, że z pokładów siodłowych otrzymano jedną frakcję w ciężarze właściwym, mniejszym niż 1,25.

Dalsze badania idą w tym kierunku, by przez użycie specjalnej centryfugi, działającej w sposób ciągły, uzyskać większe ilości czystych składników węgla, ażeby je móżd później dokładnie zbadać metodami chemicznymi. *B. R.*

Mineralne składniki węgla kamiennego. — R. LESSINE. — *Oberschl.-Berg-Hüttenmänn. Ver.* 67, 215. (1928).

W pierwszym rzędzie zaznaczyć należy różnicę między pojęciami „substancja mineralna” i „popiół”. Substancja mineralna ulega, przy spalaniu węgla, gruntownym przemianom chemicznym; tak n. p. gliny i łupki tracą wodę konstytucyjną, węglany dwutlenek węgla, piryty pobierają tlen i t. p.; tak zmieniona substancja mineralna to popiół.

Ilość i skład popiołu poszczególnych składników węgla są tak charakterystyczne, że na tej podstawie można je również dobrze odróżniać, jak przez badanie mikrofotograficzne.

Poszczególne składniki węgla zawierają popiołu: wityry 1%, klaryt 1—2%, duryt 6—7%, fuzyt 15%.

Mineralne składniki klarytu i wityry (węgla błyszczącego) pochodzą od mineralnych części roślin, z których węgiel powstał. Stąd mała ilość popiołu i duża jego rozpuszczalność w wodzie (65—70%).

Popiół durytu (węgla matowego) to przeważnie substancje gliniaste, pochodzące ze szlamu, jaki się dostał między części roślinne w procesie geologicznym. Ten popiół jest w kwasach przeważnie nierozpuszczalny. Popiół fuzytu („mineralnego węgla drzewnego“) powstał przez infiltrację twardej wody do materiału komórkowego. Stąd duża rozpuszczalność tego popiołu ($CaCO_3$, $FeCO_3$) w kwasach i dzięki temu jego pochodzeniu takie duże znajdujemy różnice w ilości (4—30%) i składzie popiołu fuzytu.

Prócz tych wewnętrznych składników mineralnych węgla istnieją w węglu handlowym części nieograniczone, pochodzące ze złoża; one to dają główną część popiołu węgla wydobytego, zwłaszcza miału węglowego. Złoże zawiera zwyczajnie łupki, glinę lub piaskowiec.

Łamliwość i ścieralność węgla zależy w dużym stopniu od ilości i jakości jego mineralnych składników.

Autor opisuje mechanizm mięknięcia i topnienia popiołu, i podkreśla ważność „kwestji popiołowej” dla techniki cieplnej. W koksownictwie odgrywają mineralne części dużą rolę, one bowiem wpływają ujemnie na wytrzymałość mechaniczną koksu, a nadto obniżają jego wartość kaloryczną.

Zaznaczyć jeszcze trzeba, że poszczególne składniki mineralne węgla wywierają wpływ katalityczny na proces koksowania (sole żelaza i t. p.). *B. R.*

Oznaczanie wilgoci w węglu brunatnym metodą karbidową. — H. PIATSCHKEK. — *Braunkohle* 27, 49. (1928).

Autor rozpatruje najpierw zalety i wady ogólnie przyjętych metod oznaczania wilgoci. Suszenie węgla brunatnego w suszarce przy 105° daje wyniki błędne, a nadto pochłania wiele czasu.

Oznaczanie wilgoci metodą ksylolową, lub też przez suszenie węgla brunatnego w strumieniu CO_2 przy $105^{\circ}C$ jest, jeżeli chodzi o ich dokładność, bez zarzutu; wykonanie wymaga jednak dość długiego czasu (pierwsza 40 min., druga 3 godziny).

Autor uważa, że dla kontroli ruchu przy fabrykacji brykietów z węgla brunatnego najodpowiedniejszą jest metoda karbidowa, wymagająca tylko krótkiego czasu ($5\frac{1}{2}$ — 9 min.). Dla wykonania oznaczenia wilgoci odważa się 3 gr. sproszkowanego (sito 900 cm^2) węgla brunatnego, miesza z drobno sproszkowanym karbide i odczytuje objętość acetyleny, powstałą z reakcji karbidu i wody.

Z ilości acetyleny oblicza się zawartość wilgoci w badanej próbce. Oznaczenie wykonuje się w specjalnie do tego celu sporządzonym przyrządzie Jacobi'ego, składającym się z połączonych dwu biuret gazowych, flaszki poziomowej i naczynka do przeprowadzania reakcji.

B. R.

4. TECHNOLOGJA BITUMINU NAFTOWEGO.

O neutralizowaniu olejów bogatych w kwasy naftowe i o nowym sposobie tzw. suchej rafinacji. — E. T. LEEMAUS. — *Petroleum* 24, 548 — 549 (1928).

Niektóre oleje rumuńskie mają dużą skłonność do tworzenia emulsyj. Kwas porafinacyjny osadza się źle, co wpływa nader niekorzystnie na barwę oleju po rafinacji. Zdolność emulgowania się przeszkadza w myciu i ługowaniu, jeśli zaś użyje się wapna do zneutralizowania po kwaszeniu, to jednak barwy i zapachu nie można usunąć nawet większą ilością proszków odbarwiających. Autor sprowadza to zjawisko do zawartości kwasów naftenowych w surowym oleju i stara się usunąć przez uprzednie neutralizowanie surowca, z którego przez destylację ma się otrzymać olej.

Ponieważ węglany alkaliów nie wiążą całkowicie a również i soda żrąca wiąże tylko około 60% kwasów naftenowych, z powodu silnej hydrolizy, należy dodawać sproszkowanego wapna gazowego do podgrzewacza i mieszać powietrzem. Wystarcza ilość wapna, wyliczona z liczby kwasowej surowca; destylat posiada wówczas liczbę kwasową 0,03 — 0,15, gdy materiał surowy wykazuje liczbę kwasową 7 do 8.

Jeśli destylację prowadzi się do asfaltu, wówczas sole wapniowe kwasów naftenowych pozostają w asfalcie nierozłożone, dlatego korzystnym jest dać się odstać surowcowi przed destylacją i szlam odciągnąć. Sole te, rozpuszczalne przeważnie w CS_2 , powodują wysoką zawartość popiołu (5,9%) w asfalcie, co jednakże nie obniża jego penetracji i ciągliwości; asfalt taki nie nadaje się do produkcji emulsyj asfaltowych, zato jako asfalt drogowy jest nawet lepszy, gdyż woda tak łatwo go nie zmywa.

Destylat olejowy, uzyskany ze zneutralizowanego materiału jest jaśniejszy, po rafinowaniu zawiera znacznie mniej popiołu (0,095 zamiast 0,38%) i nie emulguje się z wodą.

Jednakże trudności w rafinowaniu istnieją w dalszym ciągu; osadzanie kwasu jest i teraz złe, ciemna barwa i niemiły zapach nie znika nawet przy silnym sproszkowaniu. Pochodzi to od zawieszonych drobnych cząstek kwasu i dużej ilości rozpuszczonych sulfokwasów, których usunąć się nie udaje stosowanymi zwykle sposobami.

Autor radzi sobie dodatkiem szkła wodnego dla stracenia reszty kwasu. Rozcieńcza się 1 litr szkła wodnego $40^{\circ}Be$ wodą do 10 litrów i dodaje 30 litrów roztworu do 6000 litrów oleju, miesza powietrzem i dodaje jeszcze 10 litrów roztworu. Kwas opada szybko; drobne kuleczki kwasu otaczają się szkłem wodnym

a nawet rozpuszczone w oleju kwasy sulfonowe ulegają częściowo neutralizacji i zatrzymaniu przez wydzielającą się krzemionkę. Olej odstaje się jeszcze w klarownicy (dobrze jest zagrzać go do 40—50°), poczem zagrzewa się do 100° i neutralizuje 1—2% wapna w proszku i po odstaniu filtruje.

Olej tak uzyskany, ma własności zadowalające. Równie stygność poprawia się z +2° na —6°, co przypisuje autor zdolności adsorbcyjnej żelu kwasu krzemowego.

L. H.

Sposób oceniania zdolności detonacyjnej węglowodorów. — N. A. BUTKOW. — *Erdöl u. Teer* 1928. 162-3).

Wychodząc z założenia, że zdolność detonacyjna stoi w ścisłym związku z łatwością utleniania się węglowodorów, autor proponuje oznaczać tę ostatnią w sposób następujący:

Do bomby o pojemności 500 cm³ wprowadza się 1,0 gr. badanego węglowodoru, napelnia tlenem pod ciśnieniem 3 atm i ogrzewa w łaźni olejowej do 230°. W pewnych odstępach czasu i nakoniec po ostygnięciu pobiera się próbki gazu z bomby i oznacza CO₂. W swoich pomiarach autor stwierdził, że wytwarza się obok CO₂ także CO, lecz w znikomych ilościach. Najłatwiej utlenia się n-heptan, trudniej tzw. Avia t. j. benzyna lotnicza rosyjska, najtrudniej toluol, przyczem ten ostatni przy 4-godzinnem ogrzewaniu nie wytworzył wcale CO₂, lecz tylko CO (1,1%). Dodatek 2% β-naftolu nie osłabia zdolności utleniania się n-heptanu, natomiast 2% β-naftylaminy obniża ją z 2,6% CO₂ (po godzinnym ogrzewaniu) na 1% CO₂ dodatek zaś 2% aniliny na 0,4% CO₂.

Dodatek 30% toluolu do benzyny Avia zbija zdolność utleniania z 1,2% CO₂ do 0,5% CO₂ po 3-godzinnym ogrzewaniu.

Stwierdzone w praktyce własności antidetonacyjne aniliny i β-naftylaminy zgadzają się więc z wynikami oznaczeń.

L. H.

8. CERAMIKA, SZKŁO, CEMENT, MATERJAŁY BUDOWLANE.

Trzy podstawowe zasady ceramiki. — H. H. STEPHENSON. — *Trans. Ceram. Soc. (England)* 27, 21-22. 1928.

Autor zwraca uwagę na spostrzeżenie Freundlicha, że koloidalne Al(OH)₃ i Fe(OH)₃ można przeprowadzić w stan ciekły przez wstrząsanie, i że tak otrzymana ciecz zamienia się z powrotem na gel, gdy wstrząsanie ustaje. Freundlich nazwał to zjawisko tyksotropią. Tyksotrop jest to koloid, który zmienia własności pod wpływem czynników mechanicznych.

Wszyscy ceramicy wiedzą dobrze, że glina jest właśnie takim koloidem — tyksotropem. Własności gliny zmieniają się nieraz bardzo znacznie w zależności od procesu jej mechanicznej przeróbki.

Podstawowymi zasadami ceramiki są:

- 1) Glina jest tyksotropem; jej własności ulegają zmianie pod wpływem przeróbki mechanicznej.
- 2) Własności mas ceramicznych podczas i po wypaleniu są funkcją procesu przemiany krystalograficznej krzemionki (pierwszy zwrócił na to uwagę Le Chatelier).
- 3) Chemia szkliw jest chemią reakcyj przebiegających do końca; chemia mas ceramicznych jest chemią reakcyj zahamowanych. (prace J. W. Mellora).

J. K.

Biała emalja i siwe włosy. — R. D. COOKE. — *J. Am. Ceramic Soc.* 11, 126 — 130. 1928.

Przyczyna „białości“ i nieprzezroczystości emalji pozostawała dotąd niewyjaśnioną; celem pracy autora było znaleźć objaśnienie tego zjawiska.

Blizsza obserwacja wykazuje, że najbardziej „białymi“ są: śnieg, płatki lilji, chmurki oświetlone przez słońce i czysta piana; nieco mniej „białe“ są: mleko, emulsja tłuszczu i wody, biała emalja. Wszystkie wymienione przykłady mają jedną wspólną cechę — są to układy rozdrobnione. Substancje tworzące te układy są przezroczyste, lecz ich współczynniki załamania światła są bardzo różne. Śnieg jest mieszaniną kryształów lodu i powietrza; płatek lilji zawdzięcza swą białosć obecności pęcherzyków powietrza w przezroczystej substancji płatka — siwienie włosów jest wywołane tą samą przyczyną, a nie utratą barwnika; chmury są bardzo drobnymi kroplami wody zawieszonymi w powietrzu; piana jest „odwrotnością“ chmury — cząsteczki powietrza są rozpuszczone w cieczy; mleko jest zawiesiną kazeiny (c. stałe) w cieczy; emulsja tłuszczu i wody, — układ rozdrobniony z dwóch cieczy; biała emalja jest układem rozdrobnionym dwóch ciał stałych. Promienie świetlne, padając na takie układy, ulegają ciągłemu załamywaniu, tem większemu im większa jest różnica współczynników załamania składników. Jeżeli składniki tworzą mieszaninę cząsteczek bardzo małych i dobrze zmieszanych, to światło przenika tylko na nieznaczną odległość od powierzchni i wraca jako światło odbite i jednocześnie rozproszone.

Stąd „białość“ jest stosunkiem ilości energii odbitej od powierzchni do ilości, jaka na tę powierzchnię pada (stosunek odbicia). Dla idealnie białej substancji stosunek ten powinien być jednakowy dla wszystkich części widma. Odcienie „białości“ — barwy białe żółta, białe-czerwona, białe-niebieska — pochodzą stąd, że jeden ze składników układu pochłania pewne promienie n. p. jeżeli pochłonięte zostaną promienie żółte, biała barwa będzie miała odcień niebieskawy.

Rozważania powyższe stosują się całkowicie do białych emalji. Badania wykazały, że zarówno w przypadku emalji zawierających związki cyny, jak i fluorki, zawsze występuje masa szklista o średnim współczynniku załamania, w której znajduje się bardzo subtelna zawiesina cząstek o małym, albo o dużym współczynniku załamania.

Ostatnia część pracy podaje zależność pomiędzy współczynnikiem odbicia, a grubością emalji — współczynnik ten rośnie początkowo bardzo szybko w miarę wzrostu grubości emalji; później duży nawet przyrost grubości warstwy wywołuje bardzo małe zmiany współczynnika odbicia.

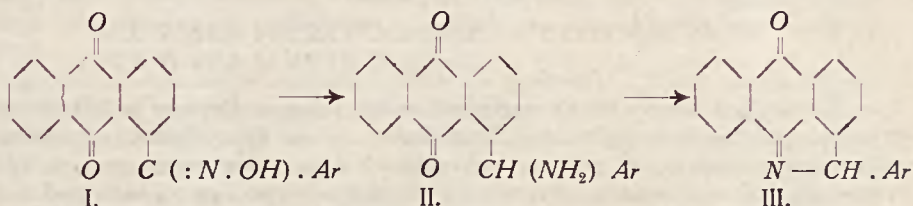
J. K.

9. TECHNOLOGJA BARWNIKÓW I WIELKIEGO PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO.

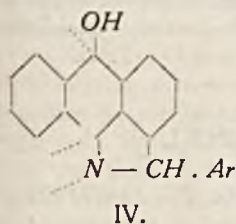
O peri-pyrrolino-antranolo-azyłach, nowym rodzaju wolnych azotowych rodników organicznych. — R. SCHOLL, H. SEMP i E. STIX. — *Ber.* 60, 1236, (1927).

Jeżeli na żółty roztwór alkoholowy arylo- α -antrachininilo-ketoksymu (I) podzieliśmy pyłkiem cynkowym i amonjakiem alkoholowym w zwykłej temperaturze, to powstaje roztwór niebieski bardzo słabego kwasu, który wypada jako osad fioletowo-niebieski przy przepuszczaniu CO_2 przez roztwór. Jako produkt wyjściowy stosowano m-ksylilo- α -antrachininilo-ketoksym. Otrzymane połączenie odbarwia się nadmanganianem i tlenkiem azotu (reakcja Wielanda). Ostatnia reakcja jest charaktery-

styczna dla rodników z azotem dwuwartościowym. Połączenie posiada własności typowe, nadzwyczajnie zresztą trwałe rodnika. W formie krystalicznej jest bardzo trwałe, nawet na powietrzu, w roztworach zabarwionych wykazuje cudowną fluorescencję i jest trwałe także pod tlenem w ciemności. Roztwory te szybko odbarwiają się na świetle, w silnym świetle słonecznym po kilku minutach. Przy redukcji ketoksym $C_{23}H_{17}O_2N(I)$ przechodzi w m-ksylilo- α -antrachinonilo-karbamin $C_{23}H_{19}O_2N(II)$ i przez utratę wody w ksylilo-pyrrolenino-antron $C_{23}H_{17}ON(III)$



Z tego antronu za dodaniem 1 atomu wodoru powstaje rodnik $C_{23}H_{18}ON'$, jest on arylo-pyrrolino-antranilo-azylem (IV) z dwuwartościowym azotem aminowym i posiada własności fenolowe, jak mezo-amino-antranol.



Przez rozpuszczenie w stężonym kwasie siarkowym i osadzenie wodą otrzymujemy go w formie bezpostaciowej, rozpuszcza się w amonjaku wodnym w kolorze ciemno-niebieskim. Roztwór ten nie posiada fluorescencji. Rrodnik rozpuszcza się w węglowodorach tłuszczowych i aromatycznych, eterze, czterochlorometanie, dwumetyloanilinie, chinolinie, pirydynie, nitrobenzenie, roztwory są koloru karminowego do fioletowego z fluorescencją mniej lub więcej silną, pomarańczową i czerwoną, częściowo świecąca. Przy ogrzewaniu roztworów fluorescencja się wzmacza, przyczem odcień roztworu jaśnieje. Rozpuszczalniki z grupą aminową, z alkoholowym lub

fenolowym hydroksylem i karboksylem (anilina, alkohol, fenol, kwas octowy lodowy) dają roztwory niebiesko-fioletowe i niebieskie bez fluorescencji. W świetle ultrafioletowym lampy kwarcowo-rtęciowej wykazują roztwory w alkoholu i kwasie octowym lodowym pomarańczową i czerwoną fluorescencję. Niebieskie roztwory w kwasie octowym lodowym i fenolu nie jaśnieją przy ogrzewaniu. Fluoryzujące roztwory czerwone odbarwiają się szybko w świetle, w bezpośrednich promieniach słonecznych w ciągu kilku minut. Odbarwienie roztworów niebieskich następuje cokolwiek wolniej. We wszystkich wypadkach reakcja ta następuje szybciej w powietrzu, niż pod azotem. W ciemności zabarwienia są pod azotem bardzo trwałe, także pod tlenem odbarwienie następuje dopiero po kilku dniach.

Oksymowanie m-ksylilo- α -antrachinonilo-ketonu¹⁾ zostało wykonane w alkoholowo-alkalicznym, sodowo-alkalicznym i octowym roztworze, także zredukowano alkalicznym podsiarczynem (hydrosulfitem) do połączenia hydrochinonowego i oksymowano alkalicznie. Następnie otrzymano chinon zapomocą tlenu powietrza. We wszystkich wypadkach tworzy się ten sam ketoksym, w największej ilości przy oksymowaniu alkalicznem, także i tutaj wskutek tworzenia się trudnego do oddzielenia produktu ubocznego tylko w wydajności czystego produktu 25% teorii. Najlepiej pracuje się w roztworze sodowo-alkalicznym. Gotujemy 4 g ketonu w 600 cm^3 alkoholu z 1.5 g hydroksylaminy i 2 g sody kalcynowanej 6 godzin z chłodnicą zwrotną,

¹⁾ Ber. 56, 1634, (1923).

oddestylujemy alkohol, zadajemy wodą, zakwaszamy HCl , sączymy, przemywamy rozcieńczonym HCl , wyciągamy oksym przy przepuszczaniu powietrza gorącym rozcieńczonym ługiem sodowym i osadzamy z przesączu alkalicznego kwasem solnym. Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z benzenu produkt jest czysty, t. t. 212—213°. Wydajność 30%₀ teorii.

4.461 mg subst.: 12,746 mg CO_2 , 1,803 mg H_2O — 5,073 mg subst.: 0,1862 $cm^3 N$
(21°, 745 mm)

$C_{23}H_{17}O_3N$ (355.57). Oblicz. C 77.72 H 4.82 N 3.94
Znalez. C 77.95 H 4.54 N 4.28

Oksym jest bardzo trwały względem kwasu solnego. Dopiero po kilkodniowym gotowaniu oddaje hydroksylaminę. Benzoilować się nie daje. Redukcja rodnika do antranolu nie udaje się za pomocą hydrosulfitu i ługu sodowego na gorąco. W roztworze alkoholowym rodnik redukowany pyłkiem cynkowym i amonjakiem pod azotem na wrzącej kąpieli wodnej traci niebieskie zabarwienie, odbarwia się w krótkim czasie i powstaje ksylilo-pyrrolino-antranol. Przy dostępie powietrza roztwór staje się niezwłocznie znów niebieski, nawet, gdy gotowano 8 godzin z pyłkiem cynkowym i amonjakiem i przy oziębieniu wydziela się rodnik w igłach ciemno-fioletowych. Zjawiska te przypominają własności niebieskich dwu-hydrokadzi indantrenowych¹⁾ i flawantrenowych²⁾, których dalsza redukcja do żółtych tetra-hydrokadzi udaje się tylko z cynkiem i amonjakiem pod azotem.

T. S.

12. GARBARSTWO, SKÓRA, KLEJ, GARBNIKI.

Technika ekstraktów garbnikowych. — J. BESSE. — *Cuir techn.* 17, 148, (1927).

Garbniki roślinne tworzą grupę ciał chemicznych podobnych do siebie, rozpostartych w różnych częściach roślin jak korze, drewnie, liściach, owocach, korzeniach i t. p. Jakkolwiek są to połączenia o budowie drobinowej bardzo różnorodnej mają one dwie wspólne własności: 1) łączą się z solami metali, zwłaszcza żelaza, tworząc osady intensywnie zabarwione, 2) tworzą osady, ciała nierozpuszczalne w roztczynami żelatyny. To ostatnie zjawisko podobne jest do działania wywieranego przez nie na włókna skóry w stanie świeżym. Rozróżnia się dwa typy garbników z punktu widzenia chemicznego, zależnie od sposobu, w jaki ulegają rozkładowi przy prażeniu w wyższej temp. lub destylacji suchej w obecności czynników alkalicznych. Jedne z nich tworzą mianowicie przy rozkładzie w tych warunkach pyrogallol jako produkt końcowy, inne katechinę względnie floroglucynę. Stosownie do tego rozróżnia się 1) garbniki katechinowe, występujące np. w drewnie dębu, kwebracza, mangrowe, ulmo, korze mimozy, hemloku, sosny 2) garbniki pyrogallowe, składniki np. myrobalamu, valoneć, algarobille, drewnie kasztanu, orzeszkach galesowych i t. p. W roztczynach tych garbników spotyka się ciała trudno rozpuszczalne w postaci szeptyzowanej, wydzielające się z nich w pewnych warunkach np. z garbników katechinowych t. zw. flobafeny, z garbników pyrogallowych kwas ellagowy. Niektórzy badacze jak Perkin, Fischer usiłowali zbadać istotę pewnych typowych garbników i wydzielili w stanie czystym ciała takie jak kwas cherubinowy (z myrobalamu) kwas kwercytynowy (z kory dębu) i kwas kwercynowy (z drzewa dębu).

¹⁾ Ber. 36, 3416 (1903). — Ber. 40, 390 (1907).

²⁾ Ber. 41, 2305 (1908).

Przez ekstrakcję materiałów garbnikowych otrzymuje się, jak wiadomo, rozczyzny, zawierające obok garbników właściwych różne ciała inne, t. zw. substancje niegarbnikowe. Są to po największej części barwniki, ciała cukrowe, gумы drzewne, ciała pektynowe, sole kwasów organicznych i mineralnych. Z przymieszek tych największe znaczenie mają połączenia o charakterze cukrów, podlegające łatwo fermentacji kwasnej, przyczem tworzące się przy tych procesach kwasy takie jak octowy, mleczny i t. p. odgrywają ważną rolę przy procesach garbowania. W nowszych czasach przypisuje się coraz powszechniej bardzo duże znaczenie tym substancjom niegarbnikowym jako składnikom ekstraktów ze względu na ich oddziaływanie korzystne na skórę.

Garbniki stosuje się w rozmaity sposób do garbowania. Jedne można używać zarówno w postaci ekstraktów jak i materiałów surowych, np. części roślin, w których występują, wyciągając je wodą w obecności skóry. Tego rodzaju substancjami są garbniki, występujące w liściach, owocach np. valonée, myrobalamu, gambieru i t. p. Inne garbniki, stanowiące składniki drewna, kory, użytkuje się najczęściej w postaci ekstraktów np. garbniki drzew kasztanu, dębu, kwebracza, kory mimozy, hemloku.

Z szczegółowego opisu różnych garbników roślinnych, który podany jest w odnośnym artykule (jak valonée, myrobalam, gambier, divi-divi i t. p.) należy przytoczyć w krótkim streszczeniu charakterystykę kilku następujących typów ekstraktów.

Garbnik kasztanu. W drzewie kasztanu występuje garbnik typu pyrogallolowego. Wyciąg drewna np. we Francji zawiera 25—30% garbnika. Rozczyzny uzyskane na gorąco są mętne, po oziębieniu wydziela się z nich (po odstaniu) obfity osad kwasu elagowego. Skład i jakość ekstraktu zależy od sposobu w jaki uzyskano go, czy przez ekstrakcję w kadziach otwartych, na powietrzu, czy pod ciśnieniem w autoklawach. Ekstrahując drewno kasztanu pod ciśnieniem otrzymuje się wyciągi o większej zawartości składników niegarbnikowych i większej wydajności ogólnej, ale gorszej jakości w porównaniu z wartością garbnikową ekstraktów, uzyskanych pod zwycajnem ciśnieniem.

Np. ekstrahując ten sam materiał
pod ciśn. 1 atm 7 atm w czasie 1 godz.

otrzymuje się ekstrakt o zawartości

% garbników	11,2	7,6
„ niegarbników . . .	3,4	17,1
„ glikozy	0,4	5,7

Ekstrakt drzewa kasztanowego ma duże zalety, ale jego szybkość przenikania jest nieco za powolna, jeśli stosować go bez kombinacji z innymi ekstraktami. Dlatego zaleca się stosować go raczej dopiero w dalszych stadiach garbowania, nie od razu do pierwszej brzezki, działa bowiem nadto ściągająco na skórę, a więc powierzchwniowo. Zastosowanie go staje się wskazane dopiero wówczas, gdy skórę przegaruje się garbnikiem o słabszej sile przyczepnej.

Garbnik dębu. Jakkolwiek drewno dębu zawiera dość małą stosunkowo ilość garbnika bo tylko zaledwie 6% (kora do 10%) to uzyskuje się zeń ekstrakt o cennych własnościach garbujących. Garbnik dębu jest bardzo wrażliwy na działanie wyższej temperatury i dlatego zaleźnie od warunków ekstrakcji znajdują się w handlu ekstrakty o różnej jakości i składzie. Zawierają one zwykle 24—25% garbnika o charakterze pyrogallolowym, około 15% składników niegarbnikowych, 3—6% ciał cukrowych i 1,5%—2% ciał mineralnych.

Ekstrakt dębu podlega przy staniu, zwłaszcza w stanie rozcieńczonym łatwo

fermentacji, przyczem zmniejsza się równocześnie ilość składników garbnikowych i niegarbnikowych rozpuszczalnych a zwiększa ilość składników nierozpuszczalnych. Tworzy on skórę mocną i grubą, ale ze względu na małą szybkość przenikania skóry lepiej stosować go w kombinacji z innymi ekstraktami.

Kwebraczo. Ekstrakt drzewa kwebraczowego należy do najbardziej cenionych w garbarstwie. Otrzymuje się go z drzew rosnących w Ameryce Poł. (ważniejsze gatunki: Blanco, Colorado, Chaqueno, Col. Satiagueno, i t. p.). Najbogatszym w garbnik jest gatunek Colorado Chaqueno (do 21% garbnika). Ekstrakty najbardziej cenione pochodzą z prowincji Goberacion i Santa-Fé w Argentynie. Zawierają one około 67—70% garbnika typu katechinowego, z którego udało się dotąd wydzielić ciała takie jak kwas elagowy, oraz barwnik żółty fizetynę. T. zw. sulfatacja ekstraktów polega na działaniu na nie solami kwasu siarkowego t. j. siarczynem, dwusiarczynem lub hydrosiarczynem sodowym, przyczem ciała trudno rozpuszczalne, jak flobafeny, zawarte w ekstraktach pierwotnych stają się łatwo rozpuszczalnemi nawet w zimnej wodzie i w innych roztworach garbnikowych. Obecność wspomnianych soli zapobiega też przemianie ciał garbnikowych rozpuszczalnych w nierozpuszczalne przy staniu dłuższem roztworów. Metoda sulfitowania wynaleziona przez chemików włoskich Lepetit i Tagliani dla ekstraktów kwebracza nie dała się jednak zastosować do ekstraktów innych ciał garbnikowych. Użyta np. do ekstraktów takich jak dębu, sumaku, kasztanu wywołuje rozkład lub strącanie się ciał garbnikowych.

Ekstrakty kwebraczowe odgrywają ogromną rolę w garbarstwie. Odznaczają się wielką zdolnością dyfuzji, przenikania i garbują 3 razy prędzej niż ekstrakty takie jak dębowy, kasztanowy i t. d., nadają skórze piękną barwę, mają jedną tylko wadę, że nie dają skóry pełnej i dlatego działanie ich musi się uzupełniać innymi materiałami garbnikowymi, które nadają skórze ciężkość.

Autor artykułu charakteryzuje z kolei obszerniej ekstrakty mimozy i hemloku.

Metody stosowania ekstraktów.

Materiały garbnikowe stosuje się zwykle kombinacyjnie, w mieszaninach. Kombinowanie ekstraktów przeprowadza się różnie, zależnie od tego czy garbuje się powolnie przez zawieszanie skór w ekstraktach t. j. kadziowo, czy też w sposób przyspieszony w beczkach. W jednym jednak i drugim przypadku należy mieć na oku tę samą zasadę a mianowicie stosować najpierw ekstrakty o dużej zdolności przenikania tkanki skóry, wytwarzające lico delikatne, o działaniu spęczniającem, a następnie dopiero ekstrakty bardziej ściągające, które szybko i łatwo strącają się na dermie (substancji skóry właściwej), mające właściwość obfitego wypełniania przestrzeni śródwłóknistej tkanki skóry i podnoszących „wydajność“. Do działania kombinacyjnego używa się najczęściej mieszaniny ekstraktów kwebracza, dębu, mimozy i kasztanu. Np. pospolicie stosowanymi są mieszaniny ekstraktów: kwebracza, kasztanu, dębu lub kwebracza, kasztanu i mimozy, i to w różnych proporcjach wagowych poszczególnych garbników stosownie do pożądanej szybkości i wydajności garbowania. Tak więc dla garbowania kadziowego (przez zawieszenie), brzezki zawarte w pierwszych kadziach będą miały koncentrację odnośnie do kwebracza silniejszą od koncentracji odnośnie do dębu i kasztanu. Jeśli w systemie dołowym (kadziowym) zechce się zachować w różnych kadziach tę samą koncentrację brzezki, wzmagając równocześnie jednak zgęszczenie brzezek w miarę postępu garbowania to odpowiedniejszą mieszaninę uzyska się kombinując 6 cz. ekstraktu kwebracza, 3 cz. kasztanu i 2 cz. dębu lub mimozy. Ekstrakt bowiem kwebracza uzupełni swymi właściwościami zbyt wielką zdolność ściągającą dwu innych ekstraktów przez co uzyska się brzezke o działaniu silnie przenikającym a zarazem zapełniającem

i intensywnie garbującą. Jeśli operacje kadziowe na skórze zawieszanej uzupełni się garbowaniem beczkowym to okaże się pożądanem zwiększenie zdolności ściągającej, wypełniającej ekstraktów. Skoro bowiem skóra przebędzie już pierwszy okres garbowania, włókna jej będą do pewnego stopnia utrwalone i przepojone garbnikiem. Wówczas można będzie zmniejszyć znacznie koncentrację brzezki odnośnie do zawartości ekstraktu kwebraczowego a zwiększyć ją odnośnie do kasztanu, mimozy lub dębu. Co się tyczy techniki garbowania ekstrakcyjnego to kwestję tę oświetli przytoczenie kilku typowych przykładów postępowania.

System Eitnera, zalecony dla fabrykacji skóry podeszwowej, składa się z serii 3 aparatów, zawierających brzezki z mieszaninami ekstraktów o różnym składzie i zgęszczeniu. Pierwsze dwa wypełnia się mieszaniną kwebracza bisulfitowego (1 cz.) wyciągu kasztanu (2 cz.) i mimozy (1 cz.) trzeci zaś mieszaniną ekstraktu dębu (2 cz.) i kwebracza zwyczajnego (1 cz.). Skóry przebywają 24—33 godz. w dwóch pierwszych beczkach a 12—18 godz. w trzeciej. Według Eitnera koncentracja brzezki w pierwszej beczce nie powinna być zbyt silna, ale jednak dostateczna, by po 6 godzinach uzyskać już dobre garbowanie. Zaleca się również podnosić stosunkowo siłę brzezki podczas trwania garbowania i to w odstępach czasu o ile możliwości bardzo regularnych.

Leather Trades' Rev. zaleca inny sposób stosowania mieszanin ekstraktów.

Skóry zawieszają się najpierw w kadziach, zasilanych brzezką użytą poprzednio przy garbowaniu w beczkach obrotowych, potem przeprowadza się je przez 3 beczki w których umieszcza się brzezki złożoną z 2 cz. ekstraktu kwebracza, 3 cz. dębu i 1 cz. myrobalamu lub kasztanu. Bieg operacji jest następujący. Skóry, wychodzące z kadzi zawieszają się do pierwszej beczki w której kąpiel ma koncentrację $2^0Bé$ i tam podlegają one obracaniu przez 3 godz., po upływie których przepompowuje się $1/3$ obj. brzezki do kadzi (wstępnej przy garbowaniu) i zastępuje ten ubytek odpowiednią ilością brzezki użytej pochodzącej z beczki drugiej, poczem obraca się po tem zasileniu jeszcze przez trzy godz. i pozostawia po wyjściu z beczki przez całą noc w spokoju. Następnego dnia skóry przenosi się do beczki drugiej zawierającej brzezki o zg. $3^0Bé$ i obraca się przez 3 godz. potem przepompowuje się $1/3$ obj. brzezki do beczki pierwszej a odpływ uzupełnia się tą samą ilością brzezki pochodzącej z beczki trzeciej. Obraca się znowu przez 3 godz. pozostawia przez noc w spokoju i przenosi do beczki trzeciej z brzezką o kon. $4^0Bé$, tam obraca się przez 3 godz. odpompowuje $1/3$ obj. płynu do beczki drugiej, uzupełnia ubytek tą samą objętością brzezki świeżej o zg. $5^0Bé$ i postępuje dalej tak samo jak przy garbowaniu w beczkach poprzednich.

Jak widać z tych przykładów ekstrakty można stosować w mieszaninach w różny sposób zależnie od warunków, któremi się operuje i celu jaki się ma wytknięty. Z drugiej strony należy zaznaczyć, że nie wszystkie ekstrakty utrwala się na skórze z jednakowym wynikiem pod względem jakościowym i ilościowym. Można nawet sklasyfikować materiały garbnikowe według wyników ich działania na skórę w tych samych warunkach, t. j. ilości garbnika wchłoniętego, obliczając na 100 cz. skóry suchej. Tak np. 1) Ilość całkowita garbnika wchłoniętego wynosi dla ekstraktu kwebracza $52,2^0\%$ i zmniejsza się stopniowo dla innych ekstraktów w porządku nast.: dąb, valonée, hemlok, kasztan, myrobalam (dla tego ostatniego wynosi $41,5^0\%$ garbnika utrwalonego w skórze suchej). 2) Ilość garbnika związanego trwale przez skórę wynosi dla kwebracza $49—50^0\%$ i zmniejsza się stopniowo w porządku: hemlok, dąb, kasztan, mimoza, myrobalam (dla tego ostatniego wynosi $38,7^0\%$). 3) Jeśli wreszcie wyrazi się zwiększenie wagi 100 cz. skóry surowej o tej samej wilgotności przez garbowanie różnymi ekstraktami to wynosi ono od 103 (dla

dębu) do 76 (dla myrobalamu) w których to granicach pomieszczą się w porządku zmniejszającym się stopniowo ekstrakty: kasztana, kwebracza, hemloku (klarowanego) i mimozy.

Oto są uwagi o ekstraktach garbnikowych, które powinny być uwzględniane zwłaszcza gdy chodzi o fabrykację skóry podeszwowej. *K. D.*

14. PRZEMYSŁ FERMENTACYJNY.

Nowe metody techniczne otrzymywania bezwodnego alkoholu¹⁾.

Zastosowanie bezwodnego spirytusu w mieszankach z benzyną do napędu motorów spalinowych, a tem samem zwiększone zapotrzebowanie jego w tym stanie, zmusiło producentów do szukania możliwie ekonomicznych metod odwadniania spirytusu.

Rezultatem tych prób są dwie nowe metody, a raczej modyfikacje metod starych, a to odwadnianie spirytusu przez destylację z benzolem przy zastosowaniu ciśnienia i odwadnianie wapnem palonem również pod ciśnieniem.

Metoda pierwsza opatentowana przez Keusslera (P. niem. 445240 z 8. XII. 1924.) oparta jest na starej metodzie Yunga z r. 1901. Polegała ona na tej zasadzie, że przez dodatek odpowiedniej organicznej cieczy, w tym wypadku benzolu, w wodzie praktycznie nierozpuszczalnej otrzymuje się potrójną mieszaninę o punkcie wrzenia niższym niż czystego alkoholu. To też podczas destylacji przechodzi naprzód mieszanina składająca się z benzolu i silnie nawodnionego spirytusu, reszta zaś spirytusu w stanie bezwodnym pozostaje w kotle.

Postępowanie według starej metody Yunga jest następujące:

Rektyfikuje się 55 cz. obj. spirytusu o 94% wag. i 45 cz. obj. benzolu. Jako pierwszy destylat w temperaturze 64,85°C przechodzi mieszanina o składzie: 7,5% wody, 18,5% spirytusu i 74% benzolu (% wagowe). Z chwilą zupełnego przedestylowania wody temperatura się podnosi i przechodzi frakcja druga w temperaturze 68,25°C o składzie 32,4% wag. spirytusu i 67,6% wag. benzolu, aż do zupełnego odpędzenia benzolu. Pozostałość w kotle jest czystym bezwodnym spirytusem.

Nowa metoda wprowadza zastosowanie ciśnienia w pierwszej fazie destylacji, przez co obniża potrzebny dodatek benzolu przez zmianę stosunku ilościowego składników podczas destylacji.

Do spirytusu 94% wag. dodaje się 25% obj. benzolu i destyluje pod ciśnieniem 10 atm. W temperaturze 144°C przechodzi pierwsza frakcja o składzie: 18% wody, 21,3% spirytusu i 60,7% benzolu (% wagowe), aż do zupełnego oddestylowania wody. W dalszej części destylacji ciśnienia się nie stosuje i frakcja druga jest identyczna jak przy metodzie starej.

Benzol z pierwszej frakcji zostaje w rozdzielaczach od wody i spirytusu oddzielony i wraca z powrotem do odwadniania nowych porcyj spirytusu. Rozcieńczony spirytus z pierwszej frakcji musi być przez rektyfikację stężony.

Z porównania tych metod wynika, że przy zastowaniu ciśnienia na 100 l napełnienia otrzymuje się 60,4 l, zaś przy metodzie starej 35,2 l. Pozatem użycie ciśnienia wpływa dodatnio na równomierną destylację i pozwala na zużycie pary w dwóch stadjach.

¹⁾ Na podstawie artykułów redakcyjnych *Zeitschrift für Spiritusindustrie: Die technische Herstellung von wasserfreiem Alkohol durch Druckdestillation*. 51. 215. (1927).

Herstellung von absoluten Alkohol nach dem Kalkdruckverfahren. 51. 216. (1927).

Die technische Herstellung von wasserfreiem Alkohol durch Druckdestillation. 51. 270. (1927).

Opisana powyżej metoda została już praktycznie zastosowaną w fabryce niemieckiego monopolu spirytusowego w Adlershof pod Berlinem. Produkuje ona 24—25000 l spirytusu bezwodnego dziennie i jest od roku w ciągłym ruchu.

Techniczne urządzenie składa się z 2 kolumn do ciągłej destylacji, z których pierwsza pracuje pod ciśnieniem 10 atm., druga przy ciśnieniu atmosferycznym. Przed kolumnami umieszczone jest naczynie do mieszania składników przed destylacją. W ostatnim z cytowanych artykułów znajduje się rysunek przedstawiający techniczne urządzenie takiej fabryki.

Wprowadzenie tej metody do ruchu fabrycznego zmusiło do opracowania szybkiej i dokładnej metody oznaczenia ilościowego stopniowości alkoholu i zawartości benzoli mieszanin destylujących w kolumnach. Opracowana przez D. Detersa metoda polega na następującej zasadzie: Do mieszaniny alkoholu, wody, i benzolu dodaje się odmierzoną ilość nafty. Temperatura rozdziału tych cieczy zależna jest ściśle od zawartości benzolu i stopniowości alkoholu. Jeżeli benzol zostanie przez wymywanie wodą oznaczony, to z temperatury rozdziału cieczy przy pewnym ścisłym dodatku nafty może być określona stopniowość alkoholu. Oznaczenie to można wykonać z dokładnością $\pm 0,05\%$ alkoholu.

Drugim postępowaniem w technice otrzymywania alkoholu bezwodnego jest zastosowanie ciśnienia przy starej metodzie odwadniania spirytusu wapnem palonym. W postępowaniu tem opatentowanym przez Firmę Merck użyte jest ogrzewanie spirytusu z określoną ilością wapna palonego w autoklawach przez godzinę pod ciśnieniem 5 atm. (temp. 130°C). Po tym czasie oddestylowuje się zupełnie bezwodny spirytus. Zastosowane przy tej metodzie urządzenie techniczne pozwala na znaczne zmniejszenie strat spirytusu w wapnie w porównaniu z metodą starą. Użyta bowiem została destylacja próżniowa przy odpędzaniu resztek spirytusu z wapna. Skutkiem tego straty spirytusu, które przy metodzie starej wynosiły 5—8%, zostały obniżone do 2%.

Dalszemi zaletami tej metody w porównaniu z metodą starą jest otrzymywanie zupełnie bezwodnego alkoholu i znaczne skrócenie całkowitego okresu czasu odwadniania spirytusu, a to z 48 godzin na 10.

J. T.

PATENTY POLSKIE

z dziedziny technologii chemicznej 1927 r.

Produkty nieorganiczne.

Kl. 12.

- | | |
|--|------|
| Rozczyny. Sposób wytwarzania wodnych — ów soli amonowych. Państw. Fabr. Azotowych w Chorzowie. 1927 r. P. P. 6735. | k 7 |
| Metaloidy. Sposób otrzymywania — ów przez redukcję ich związków. H. Wittek. 1927 r. P. P. 7084. | k 8 |
| Zw. cyjanowe. Sposób i urządzenie do wytwarzania — ych albo do prowadzenia podobn. pod względem fizycznym procesów chemicznych. H. Mehner. 1927 r. P. P. 6786. | k 9 |
| Zw. ołowiu. Sposób otrzymywania — z rud, wyrobów hutniczych, odpadków przemysłu chemicznego i tym podobn. surowców. Consortium für Nassmetallurgie 1927 r. P. P. 6707. | h 7 |
| Chromiany magnezowe. Sposób otrzymywania — ów — ych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1926 r. P. P. 6642. | m 8 |
| Oczyszczanie. Przyrząd do — ia zamieszczonych rozdworów wodorotlenku sodowego i podobn. płynów, oparty na zasadzie osmotycznej. L. Cerini. 1927 r. P. P. 6963. | l 13 |

- Stężanie.** Sposób i urządzenie do — ia ciągłego z roztworów wodnych kwasu chlorowodorowego. S-té A-me des Distilleries des Deux-Sèvres. 1927 r. P. P. 7283. i 5
- Strącanie boru.** Sposób — a — . N. V. Philips'Gloeilampenfabr. 1927 r. P. P. 7282. i 40

Przyrzędzanie nawozów.

Kl. 16.

- Nawozy.** Sposób wytwarzania — ów mieszanych fosforowo-azotowych. Państwowa Fabryka Związków Azotowych w Chorzowie. 1926 r. P. P. 6496. b 6

Towary z gliny, kamienie, wapno, cement, gips, asfalt, prasy brykietowe.

Kl. 80

- Wypalanie cementu.** Sposób — o wysokiej zawartości tlenku glinu. Carl Pontoppidan i Hans Peter Bonde. 1926 r. P. P. 6426. b 3
- Beton.** Sposób wyrobu — u, wytrzymałego na obciążenie stałe i nadającego się do budowy przewodów wysokiego i niskiego ciśnienia, oraz sposób zastosowania tego betonu do brukowania ulic. Prodor Fabrique de Produits Organiques S. A. i Marcel Lévy. 1926 r. P. P. 6425. b 1
- Składnik wiążący.** Sposób stosowania — ego bezwodnego do wyrobu betonu. Prodorite S. A. 1926 r. P. P. 6438. b 1
- Wyroby z żużli.** Sposób wyrobu kamieni sztucznych, kamionki oraz materiałów podobn. z żużli węgla. Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung i Wilhelm Hessel. 1926 r. P. P. 6457. b 22
- Cement.** Sposób wyrobu — u. Thomas Rigby. 1926 r. P. P. 6646. b 3
- Mieszanka asfaltowa.** Sposób otrzymania — ej do budowy jezdni, chodników, fundamentów i podobn. urządzeń. Janina Iwanowska. 1926 r. P. P. 6663. b 25
- Cement.** Sposób wyrobu — u glinowego. Urbain Bellony Voisin. 1927 r. P. P. 7096. b 3
- Masy ogniotrwałe.** Sposób przygotowania — s — ych. Deutsche Gasglühlicht - Auer G. m. b. H. 1927 r. P. P. 7099. b 8
- Beton.** Sposób wyrobu — u porowatego. Karl Pauli Billner. 1927 r. P. P. 7101. b 18

SPROSTOWANIA.

W artykule p. t.: „O możliwym zastosowaniu węgla aktywowanego przy nawożeniu roślin uprawnych“ zauważono następujące pomyłki:

str. 191 w. 16 z dołu zamiast	17,03	winno być	17,68.
„ „ „ 14 „ „	3,59	„ „	3,49.
„ „ „ 10 „ „	superfosfatu	„ „	superfosfatem
„ 195 „ 8 „ „	0,1169	„ „	0,0169
„ 196 „ 4 i 5 zgóry	brak liczb kolejnych 4 wzgl. 5.		

W artykule sprawozdawczym p. t.: „Podstawowe pojęcia o zjawiskach adsorpcji“ w roczniku 11-tym (za rok 1927) na str. 756 wzór (1) winien mieć postać:

$$a_t = \alpha \cdot P \frac{1}{n} \cdot \left(1 - e^{-k \cdot t} \right) \frac{1}{n}.$$

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