

# 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 12.

LWÓW, GRUDZIEŃ 1928.

ROCZNIK XII.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

ANTONI SZAYNA.

## DZIAŁANIE CHLORKU GLINU NA WĘGLOWODORY SZEREGU OLEFINOWEGO.

Reactions between the anhydrous aluminium chlorid and the olefinic hydrocarbons.

(Nadeszło 12 września 1928).

### Wstęp.

Studja działania chlorku glinowego bezwodnego na węglowodory wyczerpały dział aromatyczny (Friedel-Crafft's; Gustavson). Inaczej ma się rzecz z szeregami niearomatycznymi. Tutaj podstawowe zjawisko wydzielania butanu norm. z drobin większych dla szeregu parafinowego i homologów cykloheksanu stwierdził Grignard i Stratford<sup>1)</sup>. Zieliński i Smirnow<sup>2)</sup> na przykładzie heptanaftenu z ropy bakińskiej tłumaczy mechanizm reakcji powstawaniem skomplikowanej mieszaniny węglowodorów (od izobutanu w górę) gazowych i płynnych, także ciężkich, powstałych z kondensacji reszt nienasyconych i ich uwodornienia.

Potwierdza też istnienie, powyżej 100° i bez interwencji  $HCl$ , tendencji tworzenia kompleksu  $AlCl_3 \cdot C_4H_8$  działającego jako ferment<sup>3)</sup> na rozkład drobin węglowodoru.

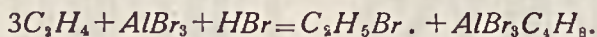
Z węglowodorów olefinowych poddawano działaniu chlorku glinu etylen i amylen.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. 35, 931 (1924), patrz też Mildred V. Cox, Bull. soc. chim. 38, 1549 (1925).

<sup>2)</sup> Brennstoff-Chem., 9, 249 (1925).

<sup>3)</sup> Co już zauważył pierwszy Gustavson J. prakt. Chem. 68. 209 (1903) i 72, 57 (1905).

Etylen <sup>1)</sup> reaguje z bromkiem glinu tylko w obecności  $HBr$ , a to w  $0^{\circ}$ :



W  $100^{\circ}$  tworzy się też trochę węglowodorów parafinowych, przyczem parafiny gazowe mają skład propanu.

Bez  $HCl$  etylen nie reaguje z chlorem glinu ani na zimno ani w temperaturze wrzenia dwusiarczku węgla wziętego jako rozpuszczalnik.

Amylen <sup>2)</sup>, na zimno daje produkty nasycone, głównie parafiny, obok których znajdują się w miarę wzrostu punktu wrzenia coraz większe ilości naftenów.

W gazach wedle Englera ma się znajdować metan obok drobnych ilości wodoru. Olej otrzymany przez rozkład kompleksu zawiera węglowodory pierścieniowe nienasycone (na co wskazuje reakcja formolitowa) o wzorach  $C_nH_{2n-8}$ , względnie  $C_nH_{2n-6}$ .

### Część teoretyczna.

Uzupełniłem dane dotyczące zachowania się olefinów wobec chlorku glinu na przykładach etylenu, propylenu, izobutylenu, oktenu normalnego i diamylenu.

*Charakterystyka produktów.* Za wyjątkiem etylenu, który w moich warunkach eksperymentalnych reagował bardzo trudno i to gdy gaz był cokolwiek wilgotny, inne węglowodory reagowały względnie szybko i dawały produkty węglowodorowe gazowe i płynne i kompleks metalo-organiczny, w skład którego wchodził  $Al_2Cl_6$  i węglowodór. Wodoru ani węglowodorów nienasyconych nie znaleziono w gazach reakcyjnych. Gaz składał się zawsze z butanu a tylko w wypadku propylenu i prawdopodobnie diamylenu (próba w temperaturze  $150^{\circ}$ ) znajdował się też w drobnych ilościach propan.

Węglowodory płynne składały się we frakcjach niższych głównie z parafinów, natomiast wyżej wrzące frakcje z naftenów <sup>3)</sup>. Znajdowały się też w małych ilościach i węglowodory nienasycone. Węglowodory płynne w destylacji nie dają ciągłej gamy frakcyj, ale wykazują zdecydowane maksyma przypuszczalnie wskutek istnienia polimeryzacji i uprzywilejowanych punktów pęknięcia drobin.

Połączenie addycyjne barwy ciemno-brunatnej, konsystencji maści, rozłożone wodą dawało olej pomarańczowy lub brunatny, ściągający tlen i szybko schnący na powietrzu. Olej ten dawał formolit stały, co wskazuje na zawartość pierścieni nienasyconych. Zawartość wodoru w oleju wynosi  $11.1$  do  $12.1\%$ , co dawałoby skład  $(C_2H_3)_x$  do  $(C_8H_{13})_x$ . Licząc na kompleks,

<sup>1)</sup> Gustavson J. prakt. Chem. 34, 161 (1886); Aschan Ann. 324, 23 (1902).

<sup>2)</sup> Aschan loc. cit.; Engler-Routala Ber. 42, 4613 (1909) i 43, 388 (1910).

<sup>3)</sup> Wnioski z własności jak ciężar gat., punkt anilinowy, stygność, absorpcja  $H_2SO_4$  i l. bromowa.

olej stanowił w nim 29·6 do 30·1% a  $Al$  13·8 do 14·0%, co dość dobrze odpowiada wzorowi empirycznemu Gustavsona  $AlCl_3C_4H_x$ .

*Mechanizm reakcji.* Pierwszym etapem działania chlorku glinu na olefinę jest polimeryzacja a w ślad za nią selektywny atak na wiązania węglowe drobiny. Powstają przytem węglowodory łańcuchowe bogate w wodór (parafiny) z różną ilością węgla, nie niższą jednak aniżeli  $C_4$ <sup>1)</sup> i połączenia kompleksowe dużo uboższe w wodór jak olefiny wyjściowe.

Reszty nienasycone powstałe z pękniętej drobiny przy równoczesnym tworzeniu parafinu wedle Grignard'a i Stratforda polimeryzują się. Milred V. Cox<sup>2)</sup> w przypadku nonanu przyjmuje tworzenie się z reszty nienasyconej cyklopentanu. Cyklizacją reszt nienasyconych można więc tłumaczyć tworzenie się naftenów, z którymi dalsze reszty mogą dawać wyższe nafteny przez przyłączenie bocznego łańcucha reakcją Friedel-Crafts'a.

Czy wiązanie węgiel-wodór pozostaje trwałem pod wpływem chlorku glinu, rozstrzygnąć trzeba, przynajmniej w dziedzinie węglowodorów aromatycznych, przecząco. Naftalin daje dwuhydnaftalin<sup>3)</sup> a wielopierścieniowe węglowodory cyklizują się jeszcze bardziej z wydzieleniem wodoru<sup>4)</sup>.

Engler i Routala oraz Zieliński i Smirnow<sup>6)</sup> wnoszą, że w wypadkach węglowodorów alifatycznych wodór został zabrany przez parafiny na koszt połączenia addycyjnego.

### Część doświadczalna.

*Materiały wyjściowe.* Węglowodory wyjściowe, t. j. etylen, propylen, izobutylen, *n*-okten i diamylen, z wyjątkiem pierwszego otrzymanego przez przepuszczenie alkoholu etylowego w 400° nad  $Al_2O_3$ , otrzymano przez działanie kwasu siarkowego stosownej koncentracji na odpowiednie alkohole a mianowicie:

a) *Propylen* przez odwodnienie alkoholu propylowego normalnego kwasem siarkowym 75%-owym. Wyższe homologe i zanieczyszczenia wyziębiono przez schłodzenie w mieszaninie lodu z solą.

#### Analiza:

5·6cm <sup>3</sup> propylenu + 44·3cm <sup>3</sup> tlenu			Kontrakcja	
			Znależ.	Oblicz.
po eksplozji	kontrakcja $H_2O$	13·9 cm <sup>3</sup>	2·48	2·50
po absorpcji w $KOH$	„ $CO_2$	17·1 „	3·05	3·00
	kontrakcja sumaryczna	31·0 „ =	5·53	5·50

1) W temperaturach wyższych niż 100° znajduje się też propan, co twierdził również Gault i Sigwalt. Ann. comb. liq. 577, (1927). Propylen daje częściowo propan już w 100°.

2) Bull. soc. chim. 38, 1549 (1925).

3) Fischer Ber. 49, 252 (1916)

4) Scholl i Seer Ber. 55, 109 (1922).

5) Loc. cit.



- b) *Izobutylen* z alkoholu butylowego 3-rzędnego działaniem kwasu siarkowego 50%-owego. Gaz schłodzono w lodzie z solą i oddestylowano, aby uwolnić od polimerów. Dwubromek otrzymano wrząc od 146° do 152° i miał  $D_{20}=1.7612$ .
- c) *Okten normalny* otrzymano z metylo - heksylo - karbinolu (p. wrzenia 173.5—176°)<sup>1)</sup>.

Okten miał p. wrzenia 121.5°—124° i  $D_{20}=0.7221$ .

- d) *Diamylen* przez odwodnienie alkoholu amyłowego z fuzlu (p. wrz. 123°—128°) kwasem 60%-owym, przyczem diamylen otrzymuje się jako polimer obok amyłenu.

Własności: P. wrz. 151—159°,  $D_{20}=0.7715$ , P. anilin. 41.5°.

*Metody doświadczalne.* Węglowodory gazowe przepuszczałem przez *U*-rurkę z  $CaCl_2$ , a następnie przez właściwą *U*-rurkę z  $Al_2Cl_6$  zanurzoną w kąpeli wodnej lub parafinowej. Płynne produkty reakcji zbierały się w chłodzonym wodą odbieralniku, a gazowe przechodziły do gazometru.

Węglowodory płynne ogrzewałem razem z  $Al_2Cl_6$  w kolbce zanurzonej po szyjkę w łaźni. Dalsza aparatura podobnie jak w wypadku materiału gazowego była wypełniona  $CO_2$ .

Temperaturę stosowałem 100°, a w niektórych wypadkach przeprowadzałem drugie doświadczenie w 150°.

Gazy trzymałem w gazometrach szklanych nad solanką lekko alkaliczną. Gazy reakcyjne badałem na zawartość tlenu (powietrza), węglowodorów nienasyconych i wodoru, poczem skraplałem i oznaczałem temperaturę wrzenia.

Eksplozję gazów przeprowadzałem w piecyku eksplozyjnej Hempła. W analizie gazów używałem solanki z paru kroplami  $HCl$ .

Liczbę bromową płynów oznaczałem przez miareczkowanie 1/5 n roztworem bromu w czterochlorku węgla<sup>2)</sup>. Absorbcję kwasem siarkowym 99%-owym (2 obj. kwasu na 1 obj. węglowodoru) wykonywałem z braku materiału z ilością 2  $cm^3$  węglowodoru przy skali 1/50  $cm^3$ . W połączeniu addycyjnym z chlorkiem glinu oznaczałem glin jako  $Al_2O_3$ , a olej organiczny przez rozkład wodą kompleksu i ekstrakcję benzolem. Analizę elementarną przeprowadzałem metodą automatyczną Suchardy-Bobrańskiego<sup>3)</sup>. Do analizy brałem 20—30  $mg$  oleju. Rezultaty sprowadzałem dla celów porównawczych do 100% dla sumy węgla i wodoru.

<sup>1)</sup> Hugel-Szayna Ann. comb. liq. 788 (1926).

<sup>2)</sup> H. Staudinger. Anleitung zur Organ. Quant. Analyse, 1923, 36.

<sup>3)</sup> Metoda centygramowa opracowana w tut. laboratorium ukaże się niebawem w Rocznikach Chemji.

## Rezultaty liczbowe.

1. Tablica ogólna.

L. p. doświadczenia	Materiał wyjściowy	Ilość materiału w		Ilość $Al_2Cl_6$ w %	Czas trwania w minutach	Temperatura	Otrzymano % wagowych			
		litrach gazu	gramach				gazu	węglowodorów płynnych	olejów z kompleksu	strat operacyjnych
1	Propylen	10·870	20·3	95	130	100°	29·8	46·8	18·2	5·2
2	Izobutylen	5·225	13·06	125	65	100°	13·5	43·6	40·6	2·3
3	„	8·500	18·21	81	480	100°	30·5	63·2 <sup>1)</sup>		6·3
4	Okten n.	—	54·2	47	115	100°	4·26	76·1	18·1	1·5
5	„	—	38·45	42	70	150°	6·5	74·4	17·9	1·2
6	Diamylen	—	20·7	76	—	100°	15·5	82·1 <sup>1)</sup>		2·4
7	„	—	52·9	45	110	150°	17·1	57·8	22·6	2·5

Poszczególne doświadczenia różnią się między sobą stosunkami ilościowymi produktów, co może być wynikiem różnicy w budowie materiału wyjściowego i czasie trwania reakcji.

*Rezultaty dla gazów.* Gazy nie zawierały żadnych innych składników poza butanem, a w pewnych wypadkach i propanem. W szczególności nie zawierały wodoru, metanu i węglowodorów nienasyconych. Te ostatnie były obecne jedynie w razie zbyt krótkiego trwania reakcji jako niezmienny materiał wyjściowy.

Gazy skraplałem całkowicie w stałym  $CO_2$  z acetonem. Skroplone wrzały w szerokich granicach temperatur (termometr zanurzony w płynie). Trzymane na słońcu parę dni nad wodą bromową reagowały bardzo słabo.

<sup>1)</sup> Węglowodory płynne nie dały się dobrze oddzielić od kompleksu, więc podano sumę obu.

2. Tablica destylacji gazów.

L. p. doświadczenia	1 Pro- pylen	3 Butylen	4 Okten	5 Okten	6 Diamy- len	7 Diamy- len
Skroplono gazu $cm^3$	1000	1300	700	850	1150	2800
Początek wrzenia	b. nisko	-11°	-20°	-28°	-12°	-21°
Destyluje $cm^3$ do -20°	100 <sup>1)</sup>	—	—	—	—	50
—15°	—	—	30	—	—	350
—10°	450	—	60	100	27	420
—8°	—	180	—	—	—	—
—6°	—	—	—	200	50	—
—5°	—	380	80	280	—	480
—3°	680	500	—	370	230	600
—1°	—	580	120	—	380	800
± 0°	—	700	130	520	450	900
+ 2°	—	—	—	—	600	1120
+ 3°	—	850	—	560	—	1230
+ 4°	—	—	450	—	700	—
+ 5°	830	930	—	580	—	1500
+10°	—	—	—	600	780	1880
+13°	—	—	—	—	—	2050
+15°	—	1030	550	620	820	—
Pozostałość płynna $cm^3$	parę kropel	~ 1 $cm^3$	~ 1/2 $cm^3$	~ 1/2 $cm^3$	~ 1 $cm^3$	~ 3 $cm^3$

<sup>1)</sup> Z gazu tego wzięto frakcję wrzącą do -20° do osobnego badania na zawartość propanu; patrz następną tablicę.



3. Tablica analizy elementarnej gazów.

L. p. doświadczenia	Wzięto		Suma gazu do analizy	Po eksplozji		Po absorbpcji KOH		Obliczenie kontrakcji		
	gazu cm <sup>3</sup>	tlenu cm <sup>3</sup>		stan cm <sup>3</sup>	kontrakcja H <sub>2</sub> O cm <sup>3</sup>	stan cm <sup>3</sup>	kontrakcja CO <sub>2</sub> cm <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Suma
1 gaz wrzący do -20° <sup>1)</sup>	12·2	86·5	98·7	58·7	40·0	15·8	42·9	3·28	3·51	6·79
1 gaz wrzący od -20° do +5°	4·3	45·3	49·6	34·5	15·1	17·3	17·2	3·51	4·00	7·51
2	5·1	42·7	47·8	29·6	18·2	9·1	20·5	3·57	4·02	7·59
3	5·65	44·3	49·9	30·1	19·8	7·6	22·5	3·50	3·99	7·49
4	5·3	44·4	49·7	30·9	18·8	9·7	21·2	3·55	4·00	7·55
5	5·7	44·2	49·9	29·7	20·2	7·4	22·3	3·54	3·91	7·45
6	5·85	44·2	50·0	28·8	21·2	5·8	23·0	3·62	3·94	7·56
7	5·1	44·6	49·7	32·1	17·6	12·2	19·9	3·45	3·90	7·35

Rezultaty dla węglowodorów płynnych. Węglowodory płynne poddano destylacji w kolbce z nasadką deflegmacyjną wysokości 15 cm, którą powyżej 200° ochraniano od zbyt gwałtownych strat ciepła płaszczem azbestowym.

<sup>1)</sup> Gaz ten wzięty osobno do analizy wykazuje około 50% propanu obok 50% butanu. W odniesieniu do całości gazu jest to 5%, a do materiału wyjściowego około 1% propanu.

4. Tablica destylacji węglowodorów płynnych.

L. p. doświadczenia	1	2	3	4	5	6	7
Użyto do dest. g	6·3	5·6	6·0	39·4	27·4	7·25	28·8
Pocz. dest.	—30°	—35°	—30°	—35°	—45°	—30°	—30°
Destyluje cm <sup>3</sup> do 40°	0·1	—	—	—	—	—	0·4
— 45°	—	—	0·25	—	—	—	0·8
— 50°	0·3	0·15	—	0·5	—	—	—
— 55°	0·4	0·2	0·35	0·7	0·15	0·65	2·5
— 60°	—	—	—	0·8	0·45	—	—
— 65°	0·6	—	0·5	1·4	0·7	1·0	4·2
— 70°	—	—	—	1·5	0·8	—	5·2
— 75°	0·75	0·4	0·75	—	0·9	1·3	5·9
— 80°	—	—	—	—	—	—	6·4
— 85°	—	0·5	1·05	—	—	1·5	7·2
— 90°	—	—	—	—	—	—	7·8
— 95°	—	—	1·2	1·55	—	1·9	8·2
—100°	—	—	—	1·6	0·95	—	8·5
—105°	—	0·7	1·4	1·65	1·0	2·05	8·7
—110°	—	—	—	1·7	1·05	—	8·9
—115°	—	—	1·7	2·0	1·1	2·2	9·0
—120°	—	—	—	2·3	1·6	—	9·1
—125°	1·1	0·9	2·3	2·65	2·1	2·3	9·4
—130°	—	—	—	3·2	2·4	—	9·9
—135°	—	—	2·5	3·6	2·7	2·35	10·5
—140°	—	—	—	4·3	3·0	—	11·1
—145°	—	—	2·7	5·0	3·2	2·45	11·9
—150°	—	1·2	—	5·4	3·95	—	13·4
—155°	—	—	—	5·7	4·1	—	14·5
—160°	1·5	1·35	2·95	5·8	4·2	3·15	15·9
od 160—170°	—	—	0·2	0·3	0·15	0·3	3·0
—180°	—	—	0·4	0·5	—	0·5	4·0
—190°	—	—	0·5	0·7	—	0·7	4·8
—200°	0·2	0·7	0·7	0·9	—	0·9	5·6
—210°	—	—	0·8	1·2	0·2	1·1	6·2
—220°	—	—	0·9	1·5	0·4	1·3	7·0
—230°	0·5	1·7	1·0	1·7	0·6	1·5	7·8
—240°	—	—	1·2	2·1	0·7	1·7	8·6
—250°	1·3	2·2	1·4	2·4	1·0	1·95	9·6
—260°	—	—	1·7	2·8	1·7	2·4	10·6
—270°	—	2·7	1·95	3·8	2·6	2·8	11·6
—280°	2·0	—	2·2	5·7	4·0	2·95	12·6
—290°	—	—	2·45	6·7	5·8	3·2	13·5
—300°	4·2	3·8	2·7	8·7	7·2	3·45	14·5
Pozostał. >300°— g	1·26	1·23	0·83	27·4	18·5	1·40	4·9
Strat destyl. — g	0·72	0·41	0·95	1·22	0·35	0·90	1·0

Uderzające są tu maksyma wskazujące na obecność drobin o 6, 10 i 15 czy 16, a w niektórych wypadkach też 7 i 8 węglach.



## 5. Tablica pomocnicza wydatku frakcyj płynnych.

L. p. doświadczenia	% wagowy frakcyj węglowodorów płynnych			
	pocz. do 160°	160°—300°	Pozostałość powyżej 300°	Straty destylacyjne
1	16·5	52	20·0	11·5
2	16·9	53·6	22·2	7·3
3	34·5	35·5	14·0	16·0
4	10·2	17·2	69·5	3·1
5	10·6	20·6	67·5	1·3
6	31·0	37·2	19·3	12·5
7	39·6	39·8	17·0	3·6

## 6. Tablica własności frakcyj płynnych.

L. p.	Materiałem wyjściowym był	Frakcja pocz. do 160°				Frakcja 160°—300°				Pozostałość wyżej 300°		
		D <sub>20</sub>	Absorbencja H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	L. brom.	Punkt anilinowy	D <sub>20</sub>	Absorbencja H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	L. brom.	Punkt anilinowy	D <sub>20</sub>	L. brom.	Punkt anilinowy
1	Propylen	0·6947	—	2	—	0·7842	—	34	77·4°	—	—	—
2	Izobutylen	0·7024	11	15·3	—	0·7894	—	39	85·7°	—	—	—
3	„	0·7011	11	16·5	71·7°	0·7897	—	27	84·2°	—	—	—
4	Okten n.	0·6922	9	22	63·0°	0·7778	3	9	88·5°	0·8299	12	117 <sup>1</sup> / <sub>a</sub> °
5	„	0·6954	9	24	63·0°	0·7837	4	17	89·4°	0·8293	15	115 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> °
6	Diamylen	0·7018	10	8	59·3°	0·7813	—	14	80·1°	—	—	—
7	„	0·6941	5	14	55·7°	0·7913	—	19	76·7°	—	—	—

Frakcje do 300° są bezbarwne o zapachu zbliżonym do benzyny względnie nafty rafinowanej.

Pozostałość wyżej 300° bardzo lekko żółta, silnie wiskozowa, nie stygnie w  $-20^{\circ}$ . Nie daje ona formolitu, składa się więc głównie z naftenów. Pozostałość ta z nową porcją  $Al_2Cl_6$  reaguje znów analogicznie do węglowodorów alifatycznych. Jej skład elementarny jest:

L. p. doświadczenia	4	5	5	7
% C	86·1	85·4	85·5	86·5
% H	13·9	14·6	14·5	13·5

### 7. Tablica własności kompleksu.

L. p. doświadczenia	W kompleksie jest		W oleju z kompleksu jest		$D_{20}$ oleju z kompleksu
	% oleju	% Al	% C	% H	
1	—	—	88·0	12·0	—
1	—	—	87·9	12·1	—
2	29·8	13·94	88·0	12·0	—
4	30·1	13·80	88·4	11·6	0·9224
5	29·6	14·03	88·6	11·4	0·9339
7	—	—	88·9	11·1	0·9410
7	—	—	88·6	11·4	—

*Etylen.* W sprawie zachowania się etylenu wobec chlorku glinu podają przebieg jednego z doświadczeń wskazującego, że reakcja ma miejsce, jakkolwiek bardzo wolno:

Etylen bardzo lekko wilgotny<sup>1)</sup> w ilości 4·5 l przepuszczany bardzo wolno (około 8 godz.) przez  $Al_2Cl_6$  w  $100^{\circ}$  dał 3·5 l gazu reakcyjnego (przeważnie etylen niezmieniony). Waga U-rurki z  $Al_2Cl_6$  wzrosła o 1 g wskutek wytworzenia się wiśniowo-brunatnego połączenia addycyjnego (kom-

<sup>1)</sup> Wskutek użycia rurki ze starym wilgotnym  $CaCl_2$ .

pleksu). Gaz reakcyjny, schłodzony w stałym  $CO_2$ , dał mniej niż  $1\text{ cm}^3$  płynu wrzącego od  $-40$  do  $+10^\circ$  i kroplę pozostałości płynnej.

Działanie chlorku glinu nie da się całkowicie porównać z rozkładem termicznym węglowodorów, przecież jednak jak tam istnieje tendencja wytworzenia jako produktu końcowego z jednej strony węgla, z drugiej metanu i wodoru, tak tutaj analogiczną tendencją jest wytworzenie uboższego w wodór kompleksu, a z drugiej strony gazu (butanu). Dotyczy to naturalnie temperatur, w których prócz specyficznego działania chlorku glinu nie zachodzi jeszcze rozkład pirogenetyczny<sup>1)</sup>.

Różnica leży także w tem, że w wypadku chlorku glinu mamy do czynienia z atakiem selektywnym, dzięki czemu w gazach mamy tylko butan, a w płynach przeważają jedne wielkości molekularne nad drugimi, a przy rozkładzie termicznym (krakingu) atakowane są wszystkie wiązania z wytworzeniem jednolitej gasy węglowodorów najrozmaitszego rodzaju oraz wodoru i wolnego węgla.

Czuję się w miłym obowiązku złożyć serdeczne podziękowanie JWP. Prof. D. Suchardzie za umożliwienie wykonania tej pracy przez uprzejme udzielenie mi Swego laboratorium.

Laboratorium Chemji Organicznej Politechniki Lwowskiej.

#### S u m m a r y.

Olefinic hydrocarbons i. e. ethylene, propylene, isobutylene, *n*.octene and diamylene were subjected to reaction with  $Al_2Cl_6$  at  $100^\circ$  and  $150^\circ$ .

Ethylene reacts in such conditions with difficulty and gives few heavy products. Other olefines give as products the gas, liquid hydrocarbons and a metalo-organic compound.

The gas is composed exclusively of butane, only in the case of propylene and perhaps also diamylene at  $150^\circ$  it contains also a little propane.

Liquid hydrocarbons in lower fractions are composed of paraffins, in heavier fractions of naphthenic hydrocarbons. There are also present small quantities of unsaturated. In distillation they show well developed maxima which indicate the existence of polymerisation and privileged points in the attack on the molecule.

The metalo-organic compound is a deep brown, very viscous oil and is decomposed by water with formation of heat. Its empirical formula is  $(AlCl_2C_4H_x)_n$ . Organic oil extracted from this compound corresponds to the formula  $(C_8H_{12})_x$  or  $(C_8H_{18})_x$ . Its properties indicate the existence of cyclic non-saturated hydrocarbons.

Institute of Organ. Chemistry at Polytechnical School in Lwów (Poland).

M. BORNSTEIN.

## WYKRESY GANTT'A W PRZEMYSŁE CHEMICZNYM.

(Nadesłane 22. września 1928).

Znaczenie wykresów Gantt'a dla kontroli przemysłu specjalnie wystąpiło w Ameryce w okresie przyłączenia się Stanów Zjednoczonych do

<sup>1)</sup> Zieliński i Smirnow zauważyli w swej pracy, że około  $300^\circ$  pojawiają się wodór i wolny węgiel na skutek rozkładu kompleksu.



wojny światowej. Okazało się, że do zwycięstwa nie wystarczy posiadanie wielu dolarów, lecz raczej dostateczny zapas dział i amunicji. Już wkrótce wśród ludzi skądinąd jaknajlepszej woli, którzy, z bogaciwszy się dzięki udanym operacjom finansowym, czy giełdowym, byli przekonani, że oddając swe usługi państwu, przyczynią się skutecznie do jego zwycięstwa, nastąpić musiała zmiana zapatrywań oraz rozczarowanie. Potęga dolarów i współpraca giełdjarzy okazała się arcy niedostateczną. Widać, że historia się powtarza; ten pogląd bowiem o potędze złota już w swoim czasie zgubił Hiszpanję; lecz dzielni yankesi zbyt różnili się od gnuśnych hiszpanów, aby już w krótkim czasie nie zmienić gruntownie swych poglądów na istotę dolara i przeciwstawić tej potędze potęgę wydajności pracy, która jedynie potrafi ugruntować przemysł. Niema potęgi politycznej bez dobrze zorganizowanego przemysłu, zwyciężają bowiem zawsze dzielni ludzie i bogactwo środków technicznych. Prawdy te wyjaśnił w sposób niepodlegający żadnej wątpliwości słynny inżynier amerykański Gantt.

Generał Crozier, pragnąc w r. 1917 zreorganizować zakłady amunicyjne których wydajność była niedostateczna, wezwał inż. Gantt'a, aby wprowadził racjonalną kontrolę przemysłu wojennego i stwierdził, w jakim stosunku do ilości zapotrzebowań znajduje się produkcja w licznych działach zakładów amunicyjnych. Dzięki swym wykresom potrafił Gantt wprowadzić codzienną racjonalną kontrolę zakładów.

Czemże są wykresy Gantt'a?

Niczem innym, jak szeregiem poziomych kresek, których długość wyraża procentowo stosunek pewnych rzeczywistych wielkości do wielkości wzorcowej. Dotychczasowy system wykresów (Descartes'a) daje jedynie obraz wahań pewnych czynników tej czy innej natury bez porównywania z jakimś wzorcem, podczas gdy podstawą wykresów Gantt'a jest wzorec.

Jeżeli np. mamy zbadać podług Gantt'a, czy produkcja danej fabryki za pewien okres czasu (dzień, tydzień, miesiąc i t. p.) odpowiada zdolności przetwórczej za tenże okres, musimy, oczywiście, posiadać tę zdolność przetwórczą i w określonych okresach czasu porównać uzyskaną produkcję ze zdolnością przetwórczą, która w danym wypadku będzie wzorcem. Takie porównanie zmusza kierownika czy właściciela interesu do zastanowienia się, jakie powody wpływają na zbyt małą produkcję. Powodami temi mogą być 1) kiepska konjunktura, 2) zła organizacja sprzedaży i propagandy, 3) nieracjonalne wyzyskanie aparatury.

W pierwszym wypadku będzie przemysłowiec zmuszony do głębokiego zastanowienia się, czy przy małym obrocie opłaca się wogóle fabrykacja i czy nie należałoby przejść na fabrykację innych produktów, ewentualnie część fabryki wykorzystać dla fabrykacji jakichś dodatkowych artykułów.

Zła organizacja sprzedaży zniweczyć potrafi wszelkie wysiłki kierownika technicznego i zmarnować przedsiębiorstwo. Znam wypadki, gdy zastąpienie

dzielnego przedstawiciela handlowego przez nieodpowiedniego wogóle przekreśliło sprzedaż w pewnej dzielnicy Polski, a iluż to wogóle posiadamy w kraju wydziałów handlowych, prowadzących kartoteki klientów i śledzących za racjonalną sprzedażą? Ujemną stroną wydziałów handlowych jest fakt, że pracują w nich tylko handlowcy nieobeznani z cechami danego artykułu i niezdolni przeto do fachowej propagandy. Nieracjonalnie znów wyzyskana aparatura wpływa w sposób znaczny na zwiększenie kosztów ogólnych. O ile bowiem koszty robocizny i surowca maleją wraz ze spadkiem obrotu, koszty ogólne bardzo wolno się zmniejszają i nawet w wypadkach spadku produkcji do zera (strajki, remont i t. p.) są jeszcze bardzo znaczne. Po części tem się tłumaczy smutne dla nas zjawisko, że Niemcy, przerabiając nasz surowiec, potrafią z nami konkurować. Dla wyjaśnienia tej sprawy wystarczy jeden przykład z praktyki. Posiadamy w naszym kraju 16 fabryk drożdży o ogólnej zdolności przetwórczej 21,550.000 *kg* rocznie. Produkcja jednakże tych fabryk wyraża się liczbą 6,760.000 *kg*, t. j. 31,4%. Jeżeli uwzględnimy, że każda z tych fabryk posiada znaczne koszty administracyjne, znaczną amortyzację urządzeń i oprocentowanie włożonego kapitału, stanie się zrozumiałem, że w tych warunkach drożdże muszą być bardzo drogie i niedostępne dla szerszych mas, zaś argumentacja naszych fabrykantów drożdży, że należałoby jeszcze większem cłem obłożyć drożdże zagraniczne z Czechosłowacji, nie wytrzymuje krytyki, gdyż gdybyśmy nawet zupełnie wstrzymali dowóz drożdży czeskich, zwiększylibyśmy sprzedaż drożdży o 1 $\frac{1}{2}$ %. O ileby 5 z tych drożdżowni pracowało przy pełnej produkcji, 11 zaś zostało przekształconych na inne zakłady przemysłowe, lub też gdyby każda z 16 drożdżowni poza swym kontyngentem wykorzystwała swe budynki i aparaturę dla innej fabrykacji, fabryki byłyby rentowniejsze, zaś drożdże nasze nie bałyby się rywalizacji ze strony czeskich drożdży. Tylko zwiększenie produkcji potrafi wpłynąć na zmniejszenie kosztów ogólnych, i co za tem idzie, zwiększenie rentowności.

Ze względu na ważną rolę, jaką odgrywa wzorzec w wykresach Gantt'a, musimy się nim nieco bliżej zająć, od wyboru bowiem wzorca zależy racjonalna fabrykacja. O ile bowiem zbyt dalekimi będziemy od wzorca, to będziemy zmuszeni szukać przyczyn tych anomalij. Dla wyjaśnienia tej kwestji weźmiemy kilka przykładów z tak ważnej dla nas dziedziny, jaką jest rolnictwo, gdyż 1-o) produkty rolne są przedmiotem naszego eksportu, którego zwiększenie wpłynąć potrafi dodatnio na nasz bilans handlowy, 2-o) zwiększenie wydajności gospodarstwa rolnego obniżyć potrafi koszty utrzymania, a więc zabezpieczy naszym robotnikom łatwiejszą egzystencję, 3-o) nasz przemysł chemiczny organiczny przerabia surowce rolne (cukrownictwo, gorzelnictwo, piwowarstwo, krochmalnictwo i t. p.), jest przeto zainteresowany tak w ilości, jak i w jakości tego surowca. Otóż jednym z najważniejszych artykułów eksportowych są jaja. Polska posiada 30 miljo-



nów nośnych kur przy średniej wydajności 70 jaj rocznie, podczas gdy kury dobre znoszą około 200 jaj rocznie. Gdybyśmy jako wzorzec dla naszej kontroli jaj przyjęli już nie 200, lecz tylko 105 jaj, to jest o 50% więcej, to moglibyśmy eksportować o 4.000 wagonów rocznie więcej. To samo dzieje się z innymi produktami rolnymi: w jednej i tej samej okolicy przy glebach jednakich wydajność ziemiopłodów z morga waha się w granicach znacznych, uzależnionych od odpowiedniej kultury. Każdy inspektor plantacji buraczanych mógłby wiele w tej sprawie powiedzieć. Przy organizacji przetó gospodarstwa rolnego należy jako wzorzec przyjąć dane z tych krajów, które są wzorowo organizowane i systematycznie drogą czy to stosowania nawozów sztucznych, czy racjonalnego płodozmianu podnosić wydajność. Jest to dla nas specjalnie ważne, jesteśmy bowiem krajem przeważnie rolniczym, a mimo to najmniejszy nieurodzaj już wstrząsa naszym organizmem państwowym.

O ile chodzi nam o przemysł rolny, to nie tylko jest ważną ilość ziemiopłodów z morga, lecz i jakość; znaczny np. plon buraków nie świadczy jeszcze o cukrowności; w tym wypadku znów musimy jako wzorzec przyjąć cukrowność najlepszych nasion buraczanych.

Odnosnie do wzorców przy określaniu wydajności pracy musimy się oprzeć na wydajności najlepszych fabryk zagranicznych. Zwiedzając liczne fabryki na zachodzie, rozpocząłem swe studia (po zaznajomieniu się z warsztatem fabrycznym) od poznawania wydajności pracy: w kilogramach surowca na 1 roboczdzień. Muszę tu zwrócić uwagę, że znaczna ilość kilogramów na 1 roboczdzień nie świadczy jeszcze o należytej organizacji, możemy bowiem otrzymać ujemny rezultat, o ile surowiec będzie lichey; da się to zastosować do wielu surowców, jak np. buraki, kartofle, kości, odpadki garbarskie i t. p. Jednakże gdy chodzi o wydajność pracy robotnika, to jedynym probierzem będzie ilość kg na 1 roboczdzień. Robotnik nie może być odpowiedzialny za jakość surowca, gdyż od tego jest kierownictwo. Słuszny jest pogląd Carnegie'go, że bardziej sobie ceni organizacyjne zdolności swych dyrektorów, niż wartość budynków fabrycznych. Oprócz wzorowania się na normach zagranicznych, z którymi porównywać należy naszą wytwórczość, skuteczną pomoc nam może okazać chronometraż i studia ruchów; nie chcąc się jednak powtarzać, odsyłam ciekawych czytelników do moich prac, publikowanych na łamach Przemysłu Chemicznego, w Przeglądzie Organizacji i w „Mon bureau“, w których sprawę tę rozpatrywałem bliżej.

Niesłuchanie ważnem jest ustalenie wzorca dla określania zdolności przetwórczej; badania te pozwolą przedewszystkiem określić, czy poszczególne stacje sobie odpowiadają, następnie po ustaleniu wzorców już będziemy mogli porównać, czy produkcja odpowiada zdolności przetwórczej, inaczej mówiąc, to, co jest, z tem, co być powinno. Mała produkcja wywoływana być może 1) wadliwą organizacją i nieskoordynowaniem poszczególnych stacyj



fabrykacyjnych, 2) brakiem kontroli urządzeń mechanicznych, 3) niewłaściwą organizacją finansową i handlową, 4) małą pojemnością rynku. To ostatnie zjawisko występuje bardzo często i wymaga znacznej sanacji. Poza przyczynami natury politycznej w grę tu wchodzi i pewne zjawisko natury psychicznej: otóż, o ile z wielkim trudem torują sobie drogę nowe dziedziny przemysłu, to wystarczy, gdy zjawi się jakieś nowe przedsiębiorstwo, aby powstał cały szereg fabryk konkurencyjnych, nie liczących się bynajmniej z tem, czy ta ilość uwarunkowana jest potrzebą rzeczywistą. Z tego też powodu przydałby się w naszym Ministerstwie Przemysłu i Handlu wydział, poświęcony badaniom nad konjunkturami rynku, któryby informował naszych przemysłowców w tej sprawie. Dla każdej dziedziny przemysłu należałoby opracować wykresy Gantt'a; uniknęłoby się wielu rozczarowań, niepowodzeń i zmarnowanej pracy.

Zanim przystąpimy do właściwych wykresów, musimy się jeszcze zastanowić, czy wzorzec raz ustalony na podstawie skrupulatnych wyliczeń i pomiarów przedstawia sobą coś stałego. Otóż jedyną wielkością stałą może być aparatura danej fabryki, o ile, oczywiście, nic w niej nie zmieniamy. Wszystkie inne wzorce muszą od czasu do czasu być sprawdzane i zmieniane. Na zasadzie naprzykład danych statystycznych ustalamy zużycie wełny w kraju i — co za tem idzie — przetwórczość; z wzrostem jednakże zamożności i kultury zużycie może wzrosnąć, co wpłynie na zwiększenie się pojemności rynku, a więc pozwoli na zwiększenie produkcji.

Bardzo użytecznemi i celowemi byłyby badania konsumpcji w różnych krajach; okazuje się np., że w stosunku do nas zużycie wełny w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej jest znacznie większe, dowodzi to, że ze wzrostem ogólnej zamożności produkcja się u nas zwiększyć potrafi.

Jak wpływa kultura na wielkość wzorca, widzimy z porównania zwiększenia się wydajności cukru z buraków. W Niemczech np. ze 100 kg buraków otrzymano:

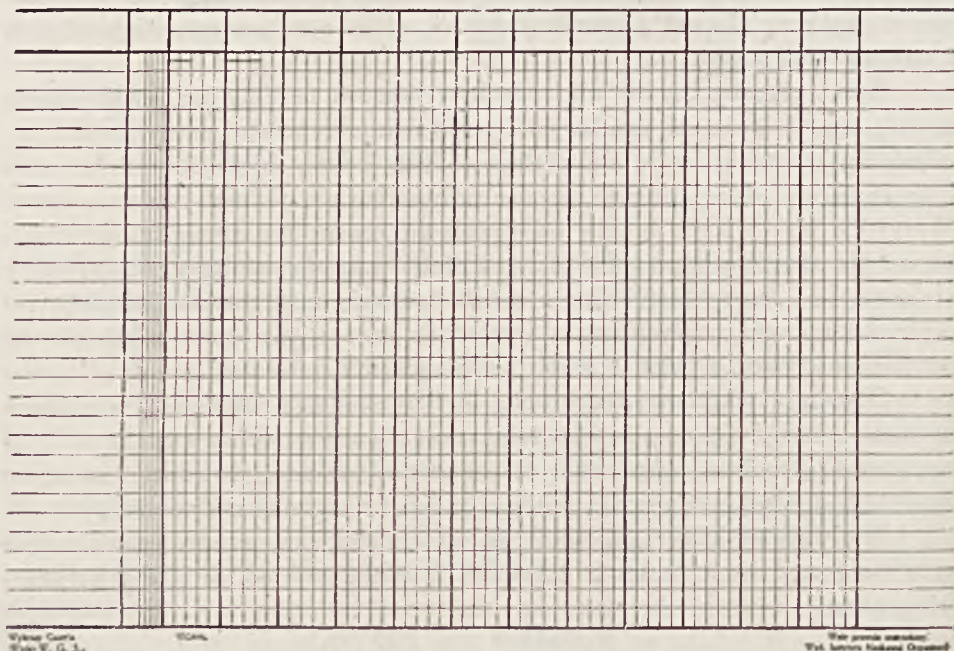
w r. 1839	—	5,75 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ,
1870	—	8,62 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ,
1890	—	12,10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ,
1905	—	14,70 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ,
1912	—	15,20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> .

Wszystko to dostatecznie dowodzi, jak ważnym być trzeba, chcąc ustalić wzorzec, do którego dążyć musimy, aby przeprowadzić skuteczną sanację naszego przemysłu.

W wykresach Gantt'a wielkość wzorca może być dowolna, chodzi bowiem o to, aby porównać pewne zjawisko ze zjawiskiem wzorcowem. Dla ułatwienia tej pracy Instytut Naukowej Organizacji wydał 4 typy arkuszy dla wykresów Gantt'a, a mianowicie dla wykresów miesięcznych, dekadowych, dniówkowych i robotniczych, jak również instrukcję i nomogram dla

ułatwienia zamiany danych liczbowych w stosunku do wzorca w milimetrach. Dla orientacji podajemy wzór siatki do wykresów miesięcznych. Odległość między liniami pionowymi jest wzorcem. Odległość ta podzielona jest na 5 części i każda część odpowiada 20<sup>o</sup>/<sub>o</sub>. Jeżeli dla przykładu wzorcem będzie zdolność przetwórcza fabryki, to poszczególne odległości między pionowymi liniami przedstawią nam zdolność przetwórczą i gdy np. w danym miesiącu (styczeń) produkcja była równa 40<sup>o</sup>/<sub>o</sub> zdolności przetwórczej, to wykreślamy odcinek przez 2 części po 20<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, w lutym 60<sup>o</sup>/<sub>o</sub> (przez 3 części po 20<sup>o</sup>/<sub>o</sub>) i t. d.

Na wykresie 2-gim przedstawiony jest zakup surowca w Wilnie dla jednej z fabryk chemicznych. Wzorcem jest zakup miesięczny w r. 1913.



Rys. 1.

Cienkie kreski odznaczają procentowy stosunek zakupu w danym miesiącu w stosunku do miesięcznego zakupu w r. 1913.

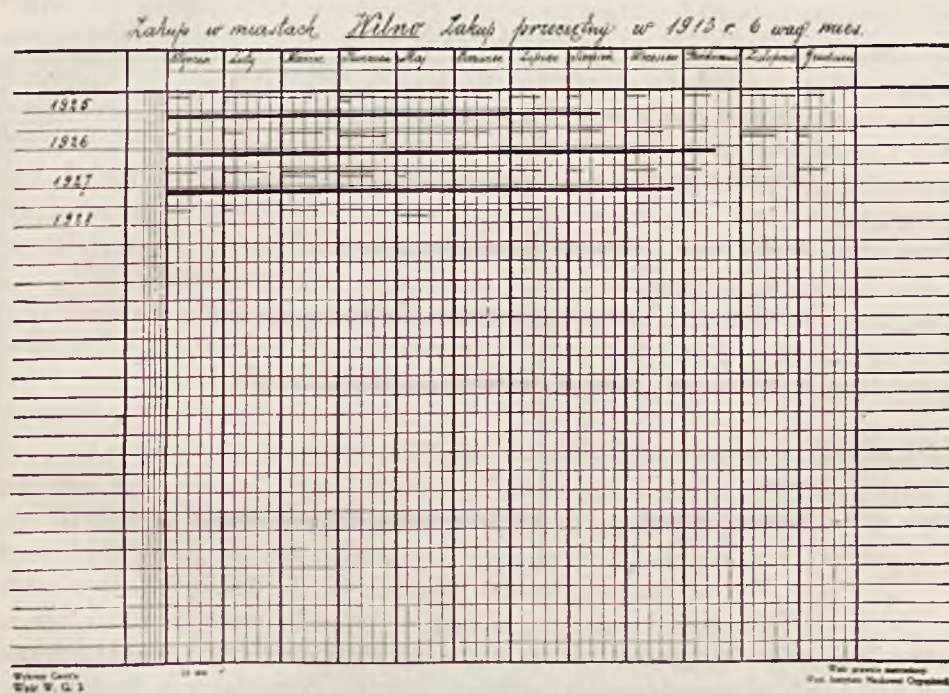
Jak widzimy, w styczniu 1925 r. zakup odpowiadał 38<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, w lutym przekroczył wzorzec (druga kreska), odpowiadał bowiem 160<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, w marcu 50<sup>o</sup>/<sub>o</sub> i t. d.

Gruba kreska oznacza zakup roczny, który, jak widzimy, nie odpowiada przedwojnemu, gdyż w r. 1925 równał się 7,6 miesiąca przedwojennego, w r. 1926 — 9,5, w r. 1927 — 8,8. Wykresy te nie tylko pokazują stosunek do wzorca, lecz pozwalają na porównanie poszczególnych miesięcy i lat



między sobą. Łącząc końce linii pomiędzy sobą, otrzymujemy jednocześnie wykresy Descartes'a.

Stosowanie wykresów Gantt'a do określenia wydajności pracy na poszczególnych stacjach pozwala na sanację całego warsztatu fabrycznego. Uskutecznia się to w sposób przedstawiony na rys. 3. Za pomocą chronometru i dokładnych danych dla różnych poszczególnych aparatów i maszyn danego działu określamy wydajność wzorcową. Oczywiście tak samo, jak wydajność nie powinna być zbyt mała, nie powinna też przekraczać zdolności przetwórczej, aby nie nastąpiło przeciążenie, i co za tem idzie, psucie się przyrządów. Mając taki wzorzec, codziennie kontrolujemy daną stację i wszel-



Rys. 2.

kie anomalje zapisujemy w skrócie dla zaoszczędzenia czasu, np. jeżeli dana stacja nie była czynna z powodu braku ludzi, piszemy „L” i braku surowca — „S”, remanentu — „R”, braku energii — „E” i t. d.

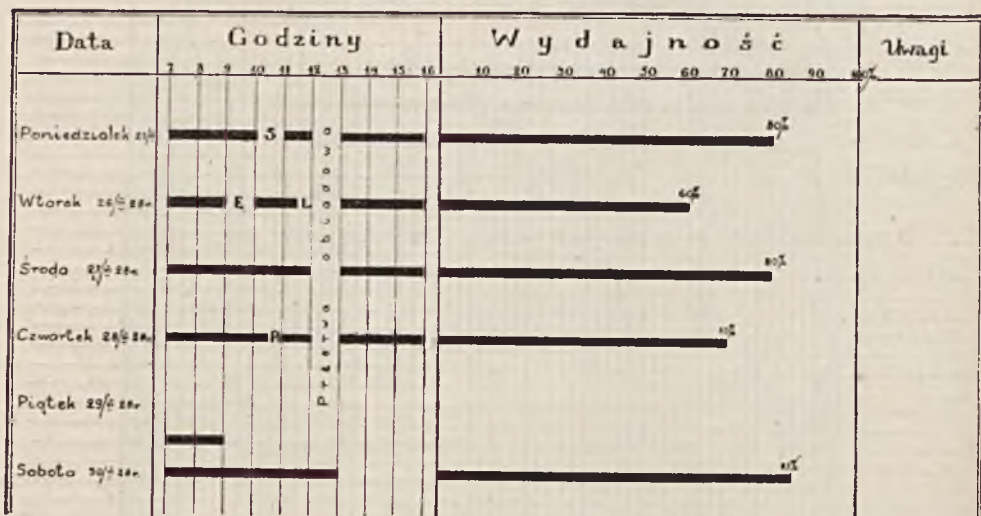
Na załączonym rysunku przedstawiony jest sposób wykonywania tej kontroli. Na wykresie przedstawiane są godziny pracy oraz wydajności. Widzimy więc, że w poniedziałek między godz. 10 a 11 była przerwa z powodu braku surowca, we wtorek między godz. 9 a 10-ą — z powodu zatrzymania się silnika oraz 11½ do 12 — z powodu braku ludzi, w środę pracowano bez przerwy, lecz z powodu znacznieszego zapotrzebowania



surowca<sup>1)</sup> musiano pracować w godzinach nadliczbowych, w czwartek była przerwa od 10 $\frac{1}{2}$  do 11 z powodu remontu, w piątek była przerwa z powodu święta, w sobotę pracowano bez przerwy, lecz wskutek angielskiej soboty musiano dodatkowo pracować 2 godziny. Wydajności były następujące: w poniedziałek 80%, we wtorek — 60%, w środę 80% i t. d. W sposób analogiczny kontrolować należy wszelkie stacje fabrykacyjne, co pozwoli nam na opanowanie całego warsztatu i opracowanie harmonogramu.

Jak widzimy z tego krótkiego zarysu, wykresy Gantt'a pozwalają nam na racjonalną kontrolę wszystkich czynników przemysłowych. Muszę jednakże zwrócić uwagę naszych młodych chemików, pracujących w ruchu

### STACJA №1



Rys. 3.

fabrycznym na to, że opracowanie np. wydajności poszczególnych stacji fabrykacyjnych i ich scharmonizowanie wymaga bardzo skrupulatnych badań tak urządzeń technicznych, procesów chemicznych, gospodarki parowej, — jest przeto idealną szkołą, która pozwoli nam uwolnić się od grubego empiryzmu majsterskiego i zastąpić go naukową gospodarką. Zwracam się przeto z gorącym apelem do młodych kolegów, aby zainteresowali się temi sprawami i na łamach Przemysłu Chemicznego podzielili się z nami swemi obserwacjami, które przyczynią się do rozwoju naszego rodzimego przemysłu.

<sup>1)</sup> W danym wypadku chodziło o surowiec, który ta stacja przygotowała dla następnej.

J. CYRUS - SOBOLEWSKI.

## ELEKTRYCZNE PIECE ŁUKOWO-OPOROWE O MOCY PONAD 10 000 KW.

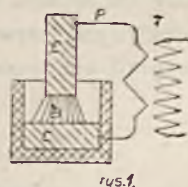
(Nadeszło 2 października 1928).

Budowa pieców elektrycznych dla produkcji żelazokrzemu i karbidu wykazuje tendencję do powiększenia mocy jednostki, analogiczną do podobnej tendencji w budowie maszyn, urządzeń fabrycznych etc. Przyczyną tej dążności jest naogół ekonomiczniejsza praca większych jednostek zarówno pod względem kosztów ruchu, jak i kosztów ogólnych. W szczególnym zaś wypadku, stanowiącym temat niniejszego artykułu, chodziło o powiększenie zdolności produkcyjnej zakładu przemysłowego, bez powiększenia ilości pieców i przy możliwie małych przeróbkach w budynkach, armaturze i t. d. Zasadnicza zmiana dotyczy transformatorów piecowych i wykorzystano tu kupno nowych, mocniejszych transformatorów dla przeprowadzenia postulatów, wynikających z przedstawionej poniżej teorii.

Dla zrozumienia istoty zagadnienia koniecznym jest uprzytomnienie sobie, jakie warunki panują w obwodzie elektrycznym, składającym się z transformatora  $T$ , przewodów  $P$ , elektrod  $E$ , i t. zw. bagna  $B$ , czyli przestrzeni, w której następuje topienie materiału przerabianego elektrotermicznie (rysunek 1).

W piecach łukowo-oporowych charakterystycznym jest stosunek napięcia do natężenia prądu, spowodowany dobrem stosunkowo przewodnictwem elektrycznym stopionego materiału. Jeżeli np. przy fabrykacji karbidu napięcie na transformatorze wynosi  $110\text{ V}$ , zaś natężenie prądu  $55.000\text{ A}$ , to całkowity opór obwodu wyniesie  $0,002\text{ ohmów}$ . Wtedy wystarcza aby opór indukcyjny obwodu wynosił  $0,0012\text{ ohmów}$ , a współczynnik mocy wypadnie  $0,8$ . Piec taki jest więc odbiornikiem wybitnie indukcyjnym.

Dla uproszczenia dalszych rozważań zrobimy założenie, że samoindukcja rozłożona jest na tyle równomiernie wzdłuż całej drogi prądu, że na bagno  $B$ , jako stanowiące drobny odcinek tej drogi, wypada samoindukcji bardzo niewiele, natomiast w niem koncentruje się przeważna część oporu ohmowego, do czego dążymy przez danie odpowiedniego przekroju przewodom. Uważać będziemy bagno za opór czysto ohmowy, przewody zaś łącznie z elektrodami za opór mieszany. Moc użyteczna tego obwodu, czyli moc elektryczna zamieniona w bagno w ciepło, jest iloczynem  $I \cdot e_b$ , ponieważ  $\cos \varphi$  wynosi  $1$ , gdzie  $I$  oznacza natężenie prądu, zaś  $e_b$  napięcie między dolnym końcem elektrody a dnem pieca, czyli napięcie na bagnie.



rys. 1.

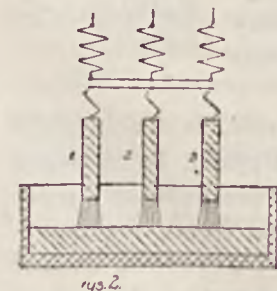


Otóż moc takiego pieca jednofazowego ograniczona jest przez to, że tak  $I$ , jak i  $e_b$  są ograniczone. Prąd  $I$  musimy bowiem uważać za iloczyn  $i \cdot F$  ( $i$  jest to gęstość prądu w elektrodzie,  $F$  przekrój elektrody), a tak  $i$ , jak  $F$  mają granice dane przez stan fabrykacji elektrod. Wprawdzie przekrój  $F$  można powiększać prawie dowolnie przez odpowiednie pakietowanie kilku węgli, lecz po pierwsze ze wzrostem przekroju elektrody maleje jego wyzyskanie z powodu działania pola magnetycznego, po drugie od wymiarów elektrody zależą wymiary całego pieca a te często są zamknięte w pewnych granicach. Zresztą wnioski wysnute z dalszej treści tego artykułu mogą być stosowane niezależnie od powiększenia  $F$ . Jeżeli przyjmiemy  $i = 6 \text{ A/cm}^2$ ,  $F = 10800 \text{ cm}^2$ , to  $I = 64800 \text{ A}$ .

Odnośnie do napięcia  $e_b$  należy zauważyć, że  $e_b = h \cdot r'' \cdot i$ , gdzie  $h$  oznacza drogę prądu w stopionym materiale, czyli wysokość bagna, zaś  $r''$  opór właściwy, stopionego materiału. Ze względu na ekonomję ruchu pieca kształt bagna musi odpowiadać pewnym proporcjom i dlatego  $h$ , a z niem  $e_b$  musi być utrzymane w pewnych granicach. Gdy przyjmiemy je jako równe  $80 \text{ V}$ , moc jednego bagna wyniesie  $5200 \text{ kw}$ . Moc oddana przez transformator będzie większa o straty w przewodach i elektrodach, zaś napięcie na transformatorze będzie większe o spadek napięcia ohmowy i indukcyjny od transformatora do bagna.

Niezależnie od dalszych wywodów można wtrącić uwagę, że odbiornik o stałej samoindukcji a zmiennym oporze ohmowym pobiera przy danem napięciu maksimum mocy, gdy jego opór ohmowy równy jest oporowi indukcyjnemu. Odpowiada to  $\cos \varphi = 0,707$ . W praktyce, przy dużych jednostkach, staramy się o zmniejszenie samoindukcji i nie schodzimy tak nisko z  $\cos \varphi$  aby zmniejszyć koszt transformatorów. Jeżeli nadto piece przyłączone są do elektrowni niewyposażonej w maszyny o tak niskim  $\cos \varphi$ , to jeszcze i ten wzgląd nie pozwala na obciążanie pieca do ostateczności.

W niniejszym artykule chodzi o piec trójprądowy, czyli posiadający 3 obwoły prądu. Dno pieca jednak nie ma połączenia z transformatorem, lecz stanowi punkt zerowy odbiornika połączonego w gwiazdę. Elektrody ustawione są w jednym rzędzie, a ich odstęp tak dobrany, aby zredukować do minimum upływ prądu z jednej elektrody bezpośrednio do drugiej. Transformatory, mimo połączenia w gwiazdę, mają punkt zerowy niepołączony z punktem zerowym pieca. Takie wykonanie pieca



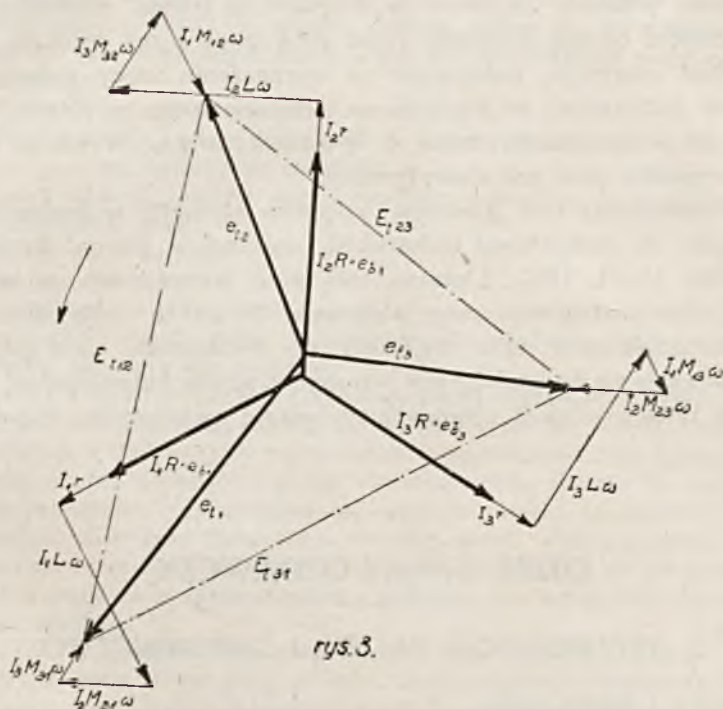
nie jest regułą, lecz jest najczęstsze dla swych zalet ruchowych (rysunek 2).

Moc pieca trójprądowego będzie największa, gdy wszystkie bagna osiągną maksimum mocy. Przy tym typie pieca jednak jest to możliwe tylko



przy użyciu nierównych napięć na poszczególnych obwodach, co właśnie pragniemy wykazać poniżej.

Każdy z trzech obwodów posiada pewien opór ohmowy, pewną samoindukcję, a nadto doznaje oddziaływania dwóch pozostałych obwodów. Zakładamy równość oporów ohmowych i samoindukcji, jednak odnośnie do indukcji wzajemnej jasne jest, że działanie skrajnych obwodów na środkowy jest silniejsze, niż jednego skrajnego obwodu na drugi. Ta okoliczność jest źródłem zagadnienia, które wkracza w dziedzinę dość skomplikowanej teorii, przedstawionej wyczerpująco w dziele: J. Wotschke. Die Leistung des



Drehstromofens, Berlin. Springer 1925. Przytoczymy tu rozumowanie uproszczone, prowadzące do tych samych konkluzji, które zdecydowały o typie nowonabytych transformatorów.

Na rysunku 3 oznaczamy obwody numerami 1, 2, 3.

Opór ohmowy bagna . .  $R_1 = R_2 = R_3 = R$

„ „ przewodów . .  $r_1 = r_2 = r_3 = r$

Spółcz. samoind. przew. .  $L_1 = L_2 = L_3 = L$

„ indukcji wzajemnej  $M_{12} = M_{23}$  oraz mniejszy od niego  $M_{13}$ .

Pod założeniem, że napięcia na bagnetach  $e_b$  są równe i pokrywają się w fazie z prądami  $I$ , przyczem prądy  $I$  są też równe i rozstawione co  $120^\circ$  aby suma ich była równa zeru, otrzymujemy wykreślnie napięcia między-

fazowe na transformatorze  $E_{t12}$ ,  $E_{t23}$ ,  $E_{t31}$ , przez proste sumowanie wektorów  $e_b$ ,  $I_r$ ,  $I.L.\omega$ ,  $I.M.\omega$ . (Rys. 3).

Stąd otrzymujemy napięcia fazowe na transformatorze  $e_t$ , gdy zrobimy założenie, że muszą one być rozstawione również co  $120^\circ$ .

Jak widać, punkty zerowe pieca i transformatorów nie pokrywają się, co pochodzi z braku przewodu zerowego, nadto napięcia  $e_t$  różnią się od siebie, co wskazuje na konieczność indywidualnego dostosowania napięcia w każdym obwodzie, aby otrzymać maksimum mocy.

Moce oddawane przez transformatory na poszczególne obwody różnią się od siebie, pomimo, że moce na bagnach są równe. Pochodzi to stąd, że jeden obwód oddaje drugiemu część swej mocy przez indukcję.

Zadanie odwrotne, polegające na wyznaczeniu mocy poszczególnych bagien pod założeniem, że napięcia na transformatorze są równe, przeprowadzone jest w cytowanym dziele J. Wotschke'go. Wykazuje ono, jak w takim wypadku piec jest niewyzyskany.

Przeciwdziałanie tym ujemnym wpływom asymetrii w budowie pieców doprowadziło do pomysłowej konstrukcji, opisaney w Journal du four électrique z dnia 15./11. 1927. Opisany tam piec jednofazowy, w wykonaniu potrójnem, lub podwójnem przy połączeniu Scott'a jako piec trójprądowy, nie będzie miał tych trudności do zwalczenia. Lecz gdy chodzi o przystosowanie się do istniejących warunków, użycie indywidualnej regulacji napięcia w poszczególnych obwodach wydało się najprostszem rozwiązaniem.

Chorzów.

## DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

### 3. TECHNOLOGJA PALIWA I GAZOWNICTWO.

J. DOLIŃSKI i J. CZAPLIKA.

#### POSTĘPY PRAC W DZIEDZINIE TECHNOLOGJI PALIW I GAZOWNICTWA.

##### II.

*Destylacja w niskiej temperaturze.* W okresie sprawozdawczym zainteresowanie tym problemem osiągnęło niebywały wzrost. Nie licząc już rozpraw nietechnicznych, opublikowano szereg poważnych artykułów, poświęconych zarówno opisowi poszczególnych procesów, jak i całości zagadnienia.

Thau<sup>1)</sup> w obszerniejszej rozprawie na ten temat opisuje angielski zakład Merza i Mc Lellan'a, gdzie medjum grzejące wewnątrznie stanowi para wodna, ale nie podaje cyfr z ruchu. Opisuje również sposób „Midland Coal Products Ltd.“, przy którym ładunek węglowy ogrzewa się gazami palnemi, i ciekawe próby

<sup>1)</sup> Glückauf, 62, 668, 679 (1926).

Haul'a, który praży węgiel w specjalnej nadbudowie generatora. Trzecim rodzajem ogrzewania wewnętrznego jest użycie gazów nieczynnych ( $CO_2$  i  $N_2$ ), jak w metodzie Limberg'a i Lurgi'ego. W sposobie Seidenschnura ciepłem spalania części produkowanego gazu suszy się i praży węgiel, a przez mieszanie z gazem zimnym ma się możliwość dokładnej regulacji temperatury. Podobnie w urządzeniach Pintscha węgiel ogrzewa się spalinami części gazu pierwotnego.

Istnieją też systemy, w których stosuje się tylko węgiel mielony. Piec Cramp-tona (1872) i nowoczesny Lewesa ogrzewane są zewnątrz i nie są ekonomiczne. Mc Ewen i Runge ogrzewają swój piec wewnątrz gazami przepływowymi. Opis i rysunki tego urządzenia podaje Thau<sup>1)</sup>. Jest to ogrzewanie dwustopniowe w dwóch wysokich retortach, stojących pionowo nad sobą, przez które spada miał węglowy. Czas prażenia bardzo krótki (6 minut). Półkoks nadaje się do opalania pylnego i jest lepszy od pyłu węglowego. Smoła i gaz wysokokaloryczne mogą mieć wielostronne zastosowanie.

Fieldner<sup>2)</sup> opisuje następujące procesy:

- a) Mc Laurin'a, gdzie przez spalanie części półkoks u uzyskuje się gaz, którego gorącym koksuje się ładunek;
- b) Hood-Odell, na tej samej zasadzie, stosowany do węgla brunatnych o 35—40% wody;
- c) Mc Even-Runge;
- d) Seidenschnura;
- e) Lurgi'ego (o tych trzech procesach wspominaliśmy już poprzednio);
- f) Laing-Nielsen, gdzie stosuje się jako medjum grzejące gorący gaz wodny, silnikowy lub węglowy;
- g) Parra i Illingwortha z dwustopniowym ogrzewaniem węgla.

Wszystkie te systemy ograniczają się do stosowania węgla niekoksujących lub słabo koksujących i dają gazy o małej wartości cieplnej, nie dają również olejów lekkich, które trudno wydobyć z gazów rozcieńczonych. Procesy te mogą zyskać znaczenie w przyszłości, gdy zwiększy się zapotrzebowanie na destylaty węglowe pokrewne nafcie. Gaz słaby kalorycznie mogłyby spalać wielkie centrale. Droższe procesy z ogrzewaniem zewnętrznym mogą znaleźć zastosowanie do przeróbki tanich niekoksujących węgla na wysokowartościowy półkoks, silny kalorycznie gaz pierwotny i lekkie oleje smolowe.

F. Müller<sup>3)</sup> opisuje pochyły piec rotacyjny Kohlenscheidungs-Gesellschaft. Otrzymywany w tym piecu półkoks, dzięki obrotowi i dopuszczaniu bardzo przegrzanej pary, jest jednolity, w przeciwieństwie do półkoks tworzącego się w spokju. Ważne jest gaszenie półkoks. Okazało się, że najodpowiedniejsze jest gaszenie suche, gazami krążącymi o zawartości 98% gazów niepalnych (prawie samego azotu). Brykietowanie miału półkoksowego odbywa się przy dodatku 7% smoły pierwotnej.

Loebinger<sup>4)</sup> zajął się sprawą wyzyskania węgla brunatnego, zwłaszcza prażeniem go systemem ciągłym Kohlenveredelung — G. m. b. H. między dwoma cylindrami, z których środkowy jest obrotowy. Czas prażenia wynosi 18 minut. Zaletą systemu jest zdolność do dużej przeróbki. Na wywody Loebingera zapatruje się krytycznie Dolch<sup>5)</sup>, który udowadnia, że system Lurgi'ego jest ekonomiczniejszy.

<sup>1)</sup> Tamże, 896.

<sup>2)</sup> Fuel, 5, 265, 294 (1926).

<sup>3)</sup> V. D. I., 70, 1605 (1926).

<sup>4)</sup> Braunkohle, 24, 993 (1926).

<sup>5)</sup> Braunkohle, 25, 606, 627 (1826).



A. Sander<sup>1)</sup> daje wyniki ruchu zakładu pracującego w kopalni Leopold w Edderitz koło Cöthen o zdolności przeróbki 400 tonn dziennie. Piece te według systemu Kohlenveredelung — G. m. b. H. skonstruował Geissen. Z tonny węgla brunatnego o 2'8 miliona kaloryj uzyskuje się 250 kg półkoku o 1,532.000 Kal., 100 kg smoły pierwotnej o 1,000.000 Kal., 60 m<sup>3</sup> gazu pierwotnego o 240.000 Kal. i 2'8 kg benzyny pierwotnej o 28.000 Kal. Cyfry i obliczenia wykazują dużą rentowność systemu.

A. Haul<sup>2)</sup> stwierdza, że prażenie węgla w piecach obrotowych (Drehtrommel-schwelerei) nie jest gospodarczo praktyczne. Na Górnym Śląsku okazały się dobrymi następujące urządzenia o ogrzewaniu wewnętrznym: Jedno stosuje węgiel spiekający się, który ogrzewa gorącymi gazami generatorowemi o temperaturze 650°. Wydajność smoły wynosi 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, a gaz ma zastosowanie przemysłowe. Drugie składa się z szamotowego pieca podobnego do generatora o samoczynnym dosypywaniu węgla w miarę odbierania półkoku u dołu. Ogrzewa się go częścią gazów wytworzonych, a temperatura wynosi około 760°. Wydajność gruboziarnistego półkoku dochodzi do 70<sup>0</sup>/<sub>0</sub> użytego węgla, a smoły 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Haul zestawia też koszt urządzenia bębnowo obrotowych w porównaniu do urządzeń górnośląskich.

Badaniem koksowania w niskiej temperaturze węgla z zagłębia Saary zajął się J. Sainte-Claire Deville<sup>3)</sup>. Próby te przeprowadzono zarówno na skalę półtechniczną, jak i fabryczną ze szlamem węgla płomiennego w piecach systemu Salerni. Możliwość wyzyskania takich bezwartościowych materiałów, jak szlam i ubogie łupki, jest bardzo interesująca. Proces ten staje się rentowny, chociaż przy takich materiałach wyjściowych odpada możliwość uzyskania półkoku, gdyż ze smoły pierwotnej, zwłaszcza przez procesy uwodorniania i krakowania oraz redukowania otrzymuje się szereg cennych produktów.

E. Fleischmann<sup>4)</sup> podaje wyniki prażenia łupków bitumicznych w obrotowym piecu systemu Thyssena w Holzheim koło Göppingen, gdzie obok wydajności gazu i olejów najważniejszym zadaniem było uzyskanie wypalonej reszty z łupków do fabrykacji cementu i kamieni. Temperatura prażenia była wyższa, niż normalnie stosowana.

R. V. Wheeler<sup>5)</sup>, pisząc o technicznych i ekonomicznych postulatach procesów destylacji w niskiej temperaturze, zalicza urządzenie Pehrsona do wzorowych. Urządzenie to, zainstalowane w Karlstad (Szwecja), przerabia korzystnie węgiel, lignit, torf i drzewo. Ogrzewanie posiada wewnętrzne.

O przeróbce węgla brunatnego w niskiej temperaturze we Francji pisze A. Faber<sup>6)</sup>. Société des Carbonnages de Millau założyło większy zakład systemu Pictersa z ogrzewaniem zewnętrznym. W kopalni Lалуque wprowadzono system Tozera. W Meilhac zbudowano piece Salerni'ego.

W literaturze znajdujemy prócz tego opisy wielu innych mniej znanych procesów, jak np.: retorta Thwaites'a stosowana w Australji<sup>7)</sup>, retorta Tozera dla lignitu we Francji<sup>8)</sup>, piec Streppela dla lignitu i gorszych gatunków węgla w Niemczech<sup>9)</sup>, piec Delkeskamp również w Niemczech<sup>10)</sup> i t. d.

<sup>1)</sup> Brennstoff-Chem. 7, 189 (1926).

<sup>2)</sup> Z. Oberschl. Berg.-Hüttenm.-Vereins, 65, 153 (1926).

<sup>3)</sup> Chimie & industrie 15, 163 (1926).

<sup>4)</sup> Brennstoff-Chem., 7, 229 (1926).

<sup>5)</sup> Fuel Econ. 1, 433 (1926).

<sup>6)</sup> Braunkohle, 25, 957 (1927).

<sup>7)</sup> R. E. Thwaites i J. Packer, J. Soc. Chem. Ind. 44, 519, (1925).

<sup>8)</sup> E. Marcotte, Génie civ., 13 marzec 1926.

<sup>9)</sup> A. Thau, Braunkohle, 25, 545 (1926).

<sup>10)</sup> O. J. Parker, Proc. S. Wales Inst. Eng. 42, 403 (1926).

Z destylacją w niskiej temperaturze wiąże się ważny dziś dla przemysłu problem wstępnego odgazowywania paliwa do opalania kotłów. Opisem systemów prażenia materiałów opałowych w zespoleniu z kotłownią zajął się D. Brownlie<sup>1)</sup>. Podaje on szereg szczegółów odnoszących się do systemu Pintscha, Wiesnera (Carbonite Co., Canton, Ohio U. S. A.) i Mc Ewena i Rungego.

Ciekawe są urządzenia Pintscha<sup>2)</sup>, mianowicie lej doprowadzający materiał opałowy na ruszta kotłów wykształcony jest jako piec do prażenia zapomocą gorących spalin. Można stosować węgiel o dużej zawartości popiołu (40<sup>0</sup>), ale węgiel musi być gruby (15—150 mm), co jest złą stroną systemu.

Dużo w tym kierunku zrobiono w Ameryce. Henryk Ford finansował badania nad procesem wstępnego odgazowywania zapomocą kąpieli z ołowiu, które pochłonęły parę milionów dolarów. V. Z. Caracristi<sup>3)</sup>, opisując ten system, stwierdza, że nie nadaje się on do stosowania przemysłowego.

Całokształt zagadnienia destylacji w niskiej temperaturze podają w formie książki Mc Culloch i Simpkin (London, H. F. & C. Witherby). Piszą oni na temat znaczenia koksowania w niskiej temperaturze dla gospodarki paliwami, przedstawiają historyczny rozwój tej kwestji i zestawiają metody angielskie, amerykańskie, francuskie i niemieckie, ilustrując je rysunkami i szeregiem tablic cyfrowych.

Obszerny przegląd kierunku i obecnego stanu rozwoju destylacji w niskiej temperaturze wraz z bibliografią przedmiotu daje również C. Berthelot<sup>4)</sup>.

O. J. Parker<sup>5)</sup>, roztrząsając ekonomiczną stronę destylacji w niskiej temperaturze niekoksujących i gorszych gatunkowo węgli, miału oraz szlamu, uważa materiał ten za zupełnie odpowiedni, o ile się go wprawdzie z pakciem.

Naogół należy zauważyć, że rozwój w okresie sprawozdawczym szedł raczej w kierunku ulepszania istniejących procesów i chociaż szereg ich rozbudowano już na skalę przemysłową, żaden z tych zakładów nie jest w ruchu tak długo, aby można było wydać bezstronną opinię o jego rentowności. Dlatego też obok optymistycznych zapewnień, że destylacja w niskiej temperaturze jako nowa gałąź przemysłu jest tylko kwestją czasu<sup>6)</sup>, można znaleźć także głosy pesymistów, np. S. W. Parra<sup>7)</sup> i M. Dolcha<sup>8)</sup>.

Dolch stwierdza, że destylacja węgla w niskiej temperaturze znajduje się w stanie silnej stagnacji. W pierwszym stadium podstawową myślą tego rodzaju procesów było uzyskiwanie smoły pierwotnej z tanich surowców. Próbowano stosować do tego celu węgle brunatne, lecz bez większego powodzenia. Przytem udoskonalono jednak systemy pieców: od rotacyjnych przeszło się do systemów z ogrzewaniem wewnętrznym (Lurgi, Seidenschner, Limberg), ale mimo to na większą skalę destylacja się nie rozwinęła. Jako główny cel prażenia węgla należy obecnie uznać otrzymanie dobrego półkoks, któryby ceną swą pokrył koszt surowca. Przy przeróbce węgla kamiennych stosuje się przede wszystkim miał węgli koksujących, co ma widoki powodzenia. Zależnie od użytego surowca zmienia się smoła pierwotna. Z lignitów uzyskuje się smołę o dużej zawartości kwaśnych olejów, co uniemożliwia jej przeróbkę metodami przemysłu naftowego. Utrzymanie niskiej

<sup>1)</sup> Chem. Met. Eng., 33, 360 (1926).

<sup>2)</sup> A. Thau, Glückauf, 62, 668, 679 (1926).

<sup>3)</sup> J. Franklin Inst., 202, 323 (1926).

<sup>4)</sup> Bull. enseign. ind. prof. Hainaut, maj i czerwiec 1926.

<sup>5)</sup> O. J. Parker l. c.

<sup>6)</sup> A. H. Lynn, Iron Coal Trades Rev. 112, 332 (1926).

<sup>7)</sup> J. Ind. Eng. Chem., 18, 1015 (1926).

<sup>8)</sup> Erdöl und Teer, 24, 10 (1926).



temperatury prażenia nie jest w tym wypadku tak ważne, jak polepszenie smoły przez zwiększenie frakcji nisko wrącej i zmniejszenie ilości olejów kwaśnych. Chcąc zaś zarówno półkoks jak i smołę polepszyć, zbliżymy się do typu destylacji w temperaturze wysokiej.

Nabiera się przekonania, że sprawa nie została jeszcze należycie opanowana przez naukę i że konieczne jest ściśle jej współdziałanie z przemysłem w celu pomyslnego rozwiązania zagadnienia. Np. zdadność węgla do przeróbki w niskiej temperaturze określa się dotychczas na podstawie wydajności smoły pierwotnej. Słusznie zwraca uwagę László<sup>1)</sup>, że metoda ta jest wadliwa, gdyż rentowność przeróbki zależy od wszystkich produktów, a zwłaszcza od półkoku. Autor daje dokładne wskazówki i przepisy, jak należy badać zdadność węgla do koksowania w niskiej temperaturze i poleca używać pieca próbnego F. Fischera.

Jak z powyższego widać, jedną z największych bolączek tego systemu uszlachetniania paliwa stałego jest kwestja otrzymywania wartościowego półkoku, któryby znalazł szerokie zastosowanie. Narazie, wobec małej wytrzymałości produkowanego półkoku, zaczęto używać go do palenisk pyłowych, osiągając na tej drodze podobno zupełnie zadowalające wyniki<sup>2)</sup>. O spalaniu półkoku na mechanicznych rusztach i w postaci pyłu komunikuje również D. Brownlie<sup>3)</sup>. Zastanawia się on także nad sposobami produkowania wytrzymałego półkoku<sup>4)</sup> i dzieli je na procesy: 1. stosujące brykietowanie a) z lepiszczem np. Midland Coal Products Ltd. i Sun Fuel, b) pod wysokim ciśnieniem np. Pure Coal Briquette i Delkeskamp, w odróżnieniu od procesów 2. stosujących ciśnienie w chwili, gdy węgiel znajduje się w stanie plastycznym np. Summera, Fischera, Döbbelsteina, Raffloera i Meguin.

F. Müller<sup>5)</sup> podaje wyniki z ruchu koksowni Mathias Stinnes, gdzie dawniej dodawano pewnych węgla niekoksujących, obecnie zaś półkoku jako środka schudzającego. Półkoks, zdaniem Müllera, nadaje się również znakomicie do generatorów, a najważniejsze jest jego zastosowanie jako opału domowego. Pomyślne wyniki dało stosowanie go do wyrobu gazu wodnego, zwłaszcza, że gaz taki jest pozbawiony smoły, a zatem nadaje się specjalnie do celów syntetycznych. Również ma półkoks zalety w metalurgji.

Drugim ważnym produktem destylacji w niskiej temperaturze jest smoła pierwotna, której badaniu chemicznemu poświęca się wiele uwagi. E. Parrish i F. M. Rowe<sup>6)</sup> badają smołę pierwotną uzyskiwaną z pokładu Pooley Hall w łanożelaznej retortcie przy 600°. Między innymi znaleźli 33·84% fenoli, olejów neutralnych 54·72%. A. Klein<sup>7)</sup> w obszerniej pracy nad lekkimi olejami ze smoły pierwotnej znalazł nasycone i nienasycone alifatyczne związki z małą domieszką związków aromatycznych.

S. P. Burke i S. Caplan<sup>8)</sup> stwierdzili, że czerwone zabarwienie, którego nabiera wodny wyciąg smoły pierwotnej, jest wywołane o-dwuhydroksypochodnymi naftalenu i jego homologów. Można je wyekstrahować wodnym roztworem boraksu.

T. Biddulph Smith<sup>9)</sup>, badając pierwotne oleje, t. j. istotne destylaty

<sup>1)</sup> Chem. Ztg., 50, 173, (1926).

<sup>2)</sup> Iron Coal Trades Rev., 112, 975 (1926); J. D. Troup, Compendium, lipiec 1926.

<sup>3)</sup> O'Connell's Coal Iron News, 25 luty 1926.

<sup>4)</sup> Proc. S. Wales Inst. Eng., 42, 273 (1926).

<sup>5)</sup> V. D. I., 70, 1605 (1926).

<sup>6)</sup> J. Soc. Chem. Ind., 45, 99 T. (1926).

<sup>7)</sup> Brennstoff-Chem., 7, 3 (1926).

<sup>8)</sup> Gas J., 175, 541 (1926).

<sup>9)</sup> Gas World, 84, Coking Sec., 56, (1926).



w niskiej temperaturze, z różnych węgli stwierdził, że są one zawsze jednakowe. Pogląd ten popiera również H. Nielsen<sup>1)</sup>.

H. Broche<sup>2)</sup> zestawia wyniki różnych badaczy przy badaniu oleju lekkiego smoły pierwotnej i stwierdza, że normalny olej charakteryzuje się bardzo małą zawartością benzolu i homologów. Przegląd całości zagadnienia składu chemicznego smoły pierwotnej wedle różnych badaczy daje E. Parrish<sup>3)</sup>.

Oberschlesische Kokswerke und Chemische Fabrik A. G. oraz A. Supan opatentowali (Pat. niem. 422.035) sposób uzyskiwania ze smoły pierwotnej obojętnych olejów i fenoli w dobrych wydajnościach przez redukcję w wysokiej temperaturze przy pomocy pary i koksu lub żelaza.

A. Spilker<sup>4)</sup> udowadnia, że przesądzanie, jakoby oleje bogate w fenole nie nadawały się do popędu motorów Diesela, nie jest słuszne. Nie należy obawiać się atakowania metalu przez fenole. O ile w praktyce zauważono ujemny wpływ olejów, to przyczyną tego jest zawartość siarki. Łatwo wrząca część smół pierwotnych, t. zw. benzyna pierwotna, nadaje się doskonale do samochodów, o ile usuniemy związki nienasycone. Mycie kwasem siarkowym nie jest racjonalne ze względu na duże straty, natomiast odpowiednie jest przyłączanie wodoru, przez co powstaje idealny materiał do popędu motorów.

Trzecim wreszcie produktem destylacji w niskiej temperaturze jest gaz, używany przeważnie do celów opałowych. A. Thau<sup>5)</sup> omawia obszernie sprawę uzyskiwania z tego gazu pierwotnego przy prażeniu węgla brunatnego olejów lekkich (benzyny), które nadają się doskonale do popędu aut. Proces ten jest rentowny.

Uwodornianie węgla kamiennego. Zainteresowanie procesami uwodorniania paliw stałych nie wyszło prawie poza granice Niemiec. Jedynie na Uniwersytecie w Birmingham D. G. Skinner i J. I. Graham<sup>6)</sup>, kontynuując swe badania w tym kierunku, zbadali działanie wodoru pod wysokim ciśnieniem na Fifeshire-Boghead-Cannelcoal, w porównaniu do typowego Cannelcoal i Durain, obu ostatnich z South-Staffordshire.

W celu zbadania mechanizmu berginizacji węgla kamiennego zajęli się Spilker i Zerbe<sup>7)</sup> uwodornianiem typowych węglowodorów aromatycznych. Antracen i acenaften dały się prawie w całości przemienić na uwodornione płynne produkty. Dla każdego związku istnieje pewna graniczna temperatura, przy której wiązania rozluźniają się i przyłączają bezpośrednio wodór. Przytem część związku rozpada się, a produkty rozpadu również pobierają wodór.

Szereg patentów angielskich<sup>8)</sup> na uwodornianie paliw w celu uzyskania węglowodorów płynnych posiada I. G. Farbenindustrie A. G. Węglowodory te mają zastosowanie jako popęd motorów lub do sporządzania smarów. Uwodornianiu podlega nie tylko węgiel kamienny, ale także węgiel brunatny, torf, drzewo, produkty ich ekstrakcji i destylacji, pozostałości i produkty przemiany, np. smoły, oleje smołowe, woski, żywice, bitumina, ropy, asfalty, łupki bitumiczne, produkty krakowania i t. d., które przy 500° i ciśnieniu 100—200 atm. uwodornia się bezpośrednio, w postaci pasty lub w formie gazowej, wodorem lub gazami zawierającymi wodór wolny i związany, gazem wodnym, amonjakiem, siarkowodorem, metanem i t. d.

<sup>1)</sup> Gas J., 174, 591, 650, 732 (1926).

<sup>2)</sup> Brennstoff-Chem., 7, 37 (1926).

<sup>3)</sup> Fuel, 5, 436 (1926).

<sup>4)</sup> Brennstoff-Chem., 7, 170 (1926).

<sup>5)</sup> Braunkohle, 25, 741, 764, 782 (1926).

<sup>6)</sup> Fuel, 6, 74 (1927).

<sup>7)</sup> Z. angew. Chem., 39, 1138 (1926).

<sup>8)</sup> Pat. ang. 247.582, 247.587, 250.948, 247.583, 249.501, 247.584, 249.493.

Wodór może być wytwarzany wprost w naczyniu reakcyjnym z pary wodnej i  $CO$ , węglowodorów lub węgla kamiennego. Uwodornianie może następować w obecności związków azotowych, jak: amoniak, siarczek amonowy, związki azotu z krzemem i tytanem. Jako dodatki służą ciała obojętne lub katalityczne, mianowicie: glina, kwarc, asbest, pumeks, kwas krzemowy, metaloidy, metale, związki metali, tlenki, karbidy, siarczki i węgiel aktywny<sup>1)</sup>.

M. Heyn i M. Dunkel<sup>2)</sup> zajęli się oceną przeróbki na olej dolnośląskiego węgla w zakładach berginizacyjnych w Rheinau, a wyniki okazały się pomyślne, zarówno pod względem technicznym jak i chemicznym, pomimo że węgiel ten mało nadawał się do przeróbki tego rodzaju. Licząc na czysty węgiel, uzyskano 44·5% oleju. Wydatek benzyny surowej wynosił 9·79% węgla. Badając produkty wrzące do 220°, stwierdził Heyn<sup>3)</sup> obecność związków hydroaromatycznych, co rzuca nowe światło na proces berginizacji.

Paliwa ciekłe, otrzymane drogą berginizacji, różnią się wybitnie od produktów destylacji w niskiej temperaturze. Charakterystyczna dla nich jest obecność, obok węglowodorów alifatycznych i cyklicznych, związków aromatycznych, a przede wszystkim benzenu, toluenu i ksylenu<sup>4)</sup>.

Metody pośredniej przeróbki węgla kamiennego. Przeróbka gazu wodnego na paliwa ciekłe (syntol, metanol) wzrasta zwłaszcza w Niemczech. W Ameryce proces ten ma małe widoki powodzenia<sup>5)</sup>. Poza to gaz wodny budzi zainteresowanie jako źródło wodoru, którego zapotrzebowanie do berginizacji, syntezy amoniaku i t. d. wzrasta wybitnie z roku na rok<sup>6)</sup>.

F. Fischer i H. Tropsch<sup>7)</sup> zajmują się dalej problemem syntezy ropy naftowej z produktów gazowania węgla kamiennego pod zwykłym ciśnieniem i przy zastosowaniu katalizatorów. Synteza węglowodorów benzynowych udaje się z różnych mieszanin  $CO$  i  $H_2$ , możemy zatem stosować nie tylko gaz wodny, ale i inne gazy przemysłowe, względnie ich mieszaniny. Najdogodniejsza jest temperatura 270°, a z katalizatorów mieszanina żelaza i miedzi. Uzyskuje się benzynę, naftę i parafinę i teoretycznie przy przetworzeniu całości  $CO$  można uzyskać z 1 m<sup>3</sup> gazu wodnego 190 g węglowodorów. Proces można kształtować w różny sposób. Np. koks przerabiać na gaz wodny, ten częściowo przerabiać na produkty naftowe i wysokowartościowy gaz świetlny (ok. 8000 Kal.) lub też, opierając się na destylacji w niskiej temperaturze, przerabiać miał węglowy na smołę pierwotną i półkoks, z tego zaś otrzymywać gaz wodny i przetwarzać go w sposób opisany.

Z badań teoretycznych w tej dziedzinie wymienić należy pracę Hoovera i jego współpracowników<sup>8)</sup> o katalitycznym wytwarzaniu nienasyconych węglowodorów z tlenku węgla i wodoru. Jako materiał wyjściowy służył gaz wodny uwolniony od tlenu, a produktem reakcji był etylen i jego homologi. Naogół używano katalizatorów dwumetalowych, aktywowanych małymi ilościami  $Al$ ,  $K$  lub  $Na$ . Najlepiej działa w kierunku wytwarzania nienasyconych węglowodorów palad, nieco

<sup>1)</sup> Chem. Zentr. 97, II, 2254 (1926).

<sup>2)</sup> Brennstoff-Chem., 7, 20, 81, 245 (1926).

<sup>3)</sup> Petroleum, 23, 281 (1927).

<sup>4)</sup> L. Rheinfelder, Mit. Schles. Kohlenforschungs-Inst., 2, 34 (1925); W. R. Ormandy i E. C. Craven, J. Inst. Pet. Tech., 12, 77 (1926).

<sup>5)</sup> R. T. Elworthy, Gas J., 175, 477 (1926).

<sup>6)</sup> W. Fränkl, Pat. niem. 431.758; R. M. Evans i W. L. Newton, J. Ind. Eng. Chem. 18, 513 (1926).

<sup>7)</sup> Brennstoff-Chem., 7, 97 (1926).

<sup>8)</sup> Hoover, Dorcas, Langley, Nickelson, J. Am. Chem. Soc., 49, 796 (1927).



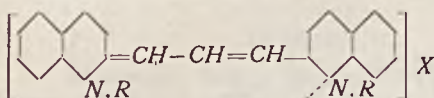
mniej intensywnie — *Ni*, *Co*, *Pt* i *Cu*. Wydajność związków nienasyconych jest bardzo mała (1—3%), a żywot katalizatorów bardzo krótki.

A. C. Fieldner i R. L. Brown<sup>1)</sup> zestawiają wydajności, które uzyskuje się znanymi dotychczas metodami przeróbki węgla kamiennego na paliwa ciekłe, mianowicie: destylacją w gazowniach i koksowniach, destylacją w niskiej temperaturze, uwodornianiem, oraz przez wyrób syntolu i metanolu z uprzednim zupełnym zgazowaniem. Najlepsze wyniki daje ten ostatni proces. Podobny pogląd wyraża P. Dvorkovitz<sup>2)</sup>.

## 9. TECHNOLOGIA BARWNIKÓW I WIELKIEGO PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO.

**O nowych barwnikach heterocyklowych. — K. FUCHS i E. GRANAUG. — Ber. 61, 57 (1928).**

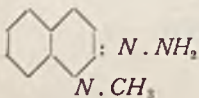
Znaczny postęp w dziedzinie barwników, zwiększających czułość kliszy fotograficznej, tak zwanych sensabilizatorów, stanowią barwniki otrzymane działaniem aldehydu mrówkowego na sole chinoliny i chinaldyny, o budowie:



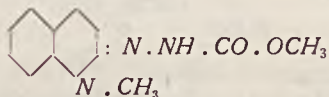
Barwnik ten znajduje się w handlu pod nazwą Pinacyanolu Höchst (pat. niem. 172118).

Jeżeli w tym barwniku polimetinowym zamienimy grupę winylenową —  $\text{CH} = \text{CH} -$  grupą azową, —  $\text{N} = \text{N} -$ , to otrzymamy barwnik, działający na kliszę wprost przeciwnie, tak zwany, desensybilizator. Barwnik taki został otrzymany przez kondensację hydrazonowo-aldehydową.

Otrzymywanie *N*-metylo-2-chinolono-hydrazonu.

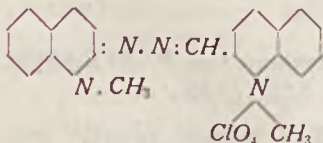


połączenie to zostało otrzymane przez zmydlenie odpowiedniego estru metylowego kwasu węglowego:



otrzymanego z 2-jodo-chinolono-jodometylanu i estru metylowego kwasu węglowego hydrazyny. *N*-metylo-2-chinolono-chydrazon przedstawia żółto-pomarańczowe kryształy p. t. 126—127°.

Otrzymywanie barwnika. 2,4 g estru zalewamy 10 cm<sup>3</sup> dymiącego *HCl*, gotujemy 8 godzin z chłodnicą zwrotną, przyczem ester ulega zmydleniu. Tworzy się przy wydzieleniu *CO*<sub>2</sub> chlorowodorek *N*-metylo-2-chinolono-hydrazonu. Tak otrzymany roztwór ogrzewa się, w ciągu 1/2 godziny do wrzenia z odpowiednią ilością produktu kondensacji nadchloranu metylo-chinaldyny i nitrozodumetylo-aniliny. Barwnik wydziela się w kryształach czerwonych, rozpuszczalnych w acetonie i pirydynie, trudno w wodzie, alkoholu i chloroformie. Barwnik posiada budowę:



Barwnik ten zmniejsza znacznie czułość kliszy fotograficznej w kąpeli, poprzedzającej wywołanie, albo w kąpeli wywołującej.

T. S.

<sup>1)</sup> „Complete Utilisation of Coal and Motor Fuel”, lipiec 1926.

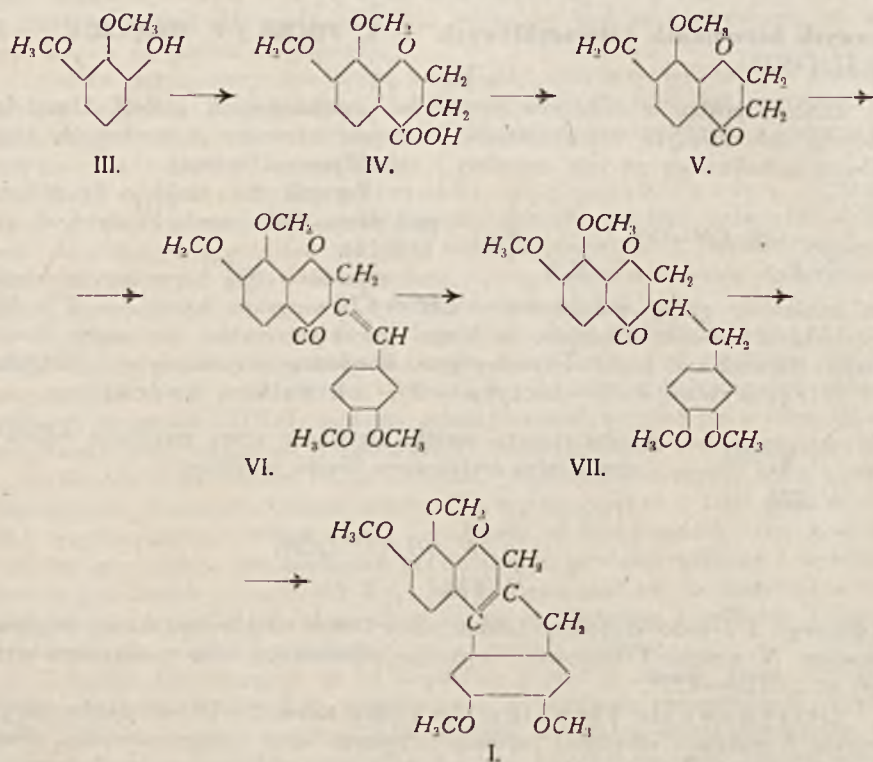
<sup>2)</sup> Petroleum Times, 19 czerwiec 1926.



**Synteza czterometyloanhydrohematoksyliny. — P. PFEIFFER, E. HAACK i J. WILLEMS. — Ber. 61, 294 (1928).**

Produkt ten można otrzymać, wychodząc z eteru dwumetylowego pirogallolu (III) przez kondensację z kwasem  $\beta$ -chloropropionowym, przyczem otrzymany produkt (IV) z  $P_2O_5$  daje nam 7.8-dwumetoksychromon (V), który przez kondensację z eterem metylowym waniliny daje 3-[3'.4'-dwumetoksybenzalo]-7.8-dwumetoksychromon (VI). Ten keton przez redukcję wodorem w obecności Pt daje 3-[3'.4'-dwumetoksybenzalo]-7.8-dwumetoksychromon (VII), który działaniem  $P_2O_5$  daje czterometylo-anhydro-hematoksylinę (I).

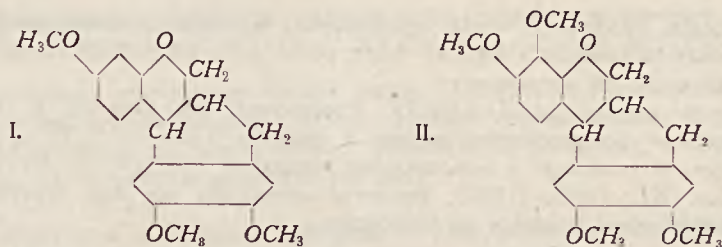
Mamy zatem następujący przebieg reakcyj:



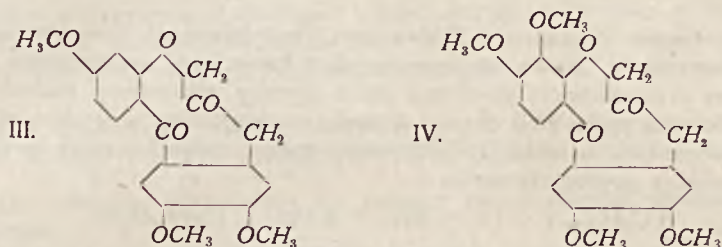
Ten produkt syntetyczny jest zupełnie identyczny z produktem, otrzymanym w swoim czasie z czterometylohematoksyliny. Obydwa produkty mają ten sam skład chem., punkt top. i dają jednakowe reakcje barwne: z *Br* fiol. czerwone zabarwienie, z  $H_2SO_4$  czerwone, z  $HNO_3$  krwisto-czerwone. T. S.

**Synteza trójmetylobrazylonu i czterometylohematoksylonu. — P. PFEIFFER, O. ANGERN, E. HAACK i J. WILLEMS. — Ber. 61, 839 (1928).**

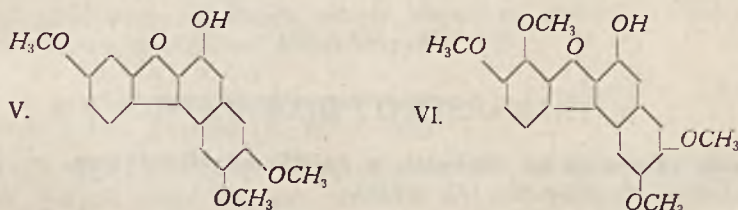
Redukując wodorem w obecności platyny poprzednio opisane związki: trójmetyloanhydrobrazylinę i czterometylo-anhydro-hematoksylinę otrzymujemy trójmetylodesoksybrazylinę (I) i czterometylo-desoksy-hematoksylinę (II):



Produkty te przez utlenienie kwasem chromowym w roztworze kwasu octowego lodowego dają znane ketony: trójmetylobrazylon (III) i czterometylohematoksyln (IV).



Identyczne ketony otrzymał Perkin z odpowiednich barwników naturalnych. Przez odjęcie wody otrzymujemy z tych ketonów pochodne benzonaftofuranowe, a mianowicie trójmetyloanhydrobrazylon (V) i czterometylo-anhydrohematoksyln (VI):



także już otrzymane przez Perkina. Pochodne acetylowane okazały się także identycznymi z produktami, otrzymanymi przez Perkina. Na zasadzie tych prac oraz poprzednich została wyjaśniona na drodze syntetycznej budowa brazyliny i hematoksyliny, co uskutecznił poprzednio Perkin ze swojemi współpracownikami na drodze analitycznej.

Otrzymywanie produktu I: 3 g trójmetyloanhydrobrazyliny, 80  $\text{cm}^3$  kwasu octowego lodowego i 0.5 g czerni platynowej wstrząsa się z wodorem, aż do pełnej absorbcji 1 drobinę wodoru na 1 drobinę substancji, następnie jasnobrunatny roztwór rozcieńcza się wodą, zobojętnia się sodą. Produkt redukcji wydziela się jako proszek jasno brunatny. Po trzykrotnem przekryształowaniu z alkoholu białe płatki p. t. 107—109°. Z parą bromu barwi się na różowo.

Otrzymywanie produktu III. Rozpuścić 3 g produktu I w 40  $\text{cm}^3$  gorącego kwasu octowego lodowego, oziębić lodem dodać 5 g kwasu chromowego, rozpuszczonego w 15  $\text{cm}^3$  wody, dodać jeszcze 15  $\text{cm}^3$  wody. Po 2-ch dniach wydzielają się żółte kryształy, p. t. 179—180°. Po przekryst. z alkoh., p. t. 167°. P. t. produktu otrzymanego z brazyliny naturalnej 169°.

Otrzymywanie produktu II. Wstrząsać w „gruszce“ 15 g czterometyloanhydrohematoksyliny z 200  $\text{cm}^3$  kwasu octowego lodowego i 2 g czerni platynowej z wodorem. Po użyciu 1.2 litra wodoru (20°, 760 mm) absorbcja ustaje. Odsączyć

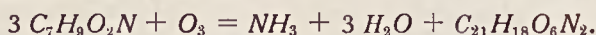
od *Pt* na gorąco, rozcieńczyć wodą, hydropropukt wydziela się ilościowo. Po dwukrotnym przekryształowaniu z ligroiny białe płatki p. t. 147—151°. Z parą bromu barwią się kryształy na purpurowo.

Otrzymywanie produktu IV. Postępować, jak przy III. P. t. jasno-żółtych kryształów po przekryształowaniu z alkoholu 178—181°. P. t. produktu odpowiedniego, otrzymanego z hematoksyliny naturalnej 176° (W. H. Perkin jun. J. Chem. Soc. **81**, 1060, (1902), Ponieważ mieszanina nie daje depresji p. t., można uważać obydwu produkty za identyczne.

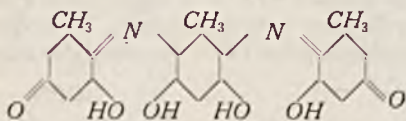
T. S.

**O barwnikach orceinowych.** — F. HEINRICH i W. HEROLD. — *Ber.* **61**, 767, (1928).

Amino-orcyna (2-amino-3.5-dwuoksy-1-metylobenzen) daje przy utlenieniu mieszaninę barwników, blisko spokrewnionych z barwnikami orceinowymi i lakmuscowymi. Przy przepuszczaniu powietrza przez ogrzany alkoholowy roztwór aminocyny wypada barwnik, jako ciemny proszek, rozpuszczalny w wodzie alkalicznej w kolorze niebieskim do niebieskofioletowego; kwasy osadzają barwnik na czerwono. Reakcja przebiega podług równania:



Barwnik ten posiada charakter złożonego indofenolu:



T. S.

## 10. FARBIARSTWO I DRUKARSTWO.

**Fluorescencja zabarwień na włóknach w świetle ultrafioletowym.** — L. KUMMERER. — *Mell. Textilber.* **9**, 445 (1928).

Piękną fluorescencją, odznaczają się w świetle *U* na wełnie i jedwabiu:

Rodamina 6 *GDN*, 3 *GO*

„ 3 *Bex*.

Eozyna *H 8 G*

Floksyna *GN*, *BBN*

Różowa bengalska *GTO*: Erytrozyna I

Fiolet kwaśny 4 *RN*

Alizaryna geranina bezpośr. *B*

Auramina *O*

Tioflawina *S*

Żółcień rodulinowa *N*

Na bawełnie i jedwabiu sztucznym:

Tioflawina *S*

„ *T*

Żółcień hydronowa *GG* w cieście

Różowa dwuaminowa *BD*, *GD*

Żółcień indantrenowa *GK* w cieście

Naftol *AS* Zasada trwała żółta *GC*

kolor fluorescencji

pomarańczowy świecący

czerwony „

żółcisto żółty matowy

czerwony ciemno świecący

czerwony ciemny ciemno świecący

czerwony

„ niebieskawy

żółto-zielony świecący

jasno żółty „

pomarańczowy „

jasno żółty świecący

zielono-żółty „

jasno żółty matowy

czerwony niebieskawy

czerw.-pomarańcz. matowy

czarny aksamitny.

T. S.



**Sposób otrzymywania wewnątrz pustych nitok jedwabiu sztucznego.** — **W. J. TENNANT**, — *Pat. ang.* 267187 (11.11.25). i *Mell. Textilber.* 9, 260 (1928).

W tym celu przedzie się roztwór estrów błonnika do pomieszczenia, którego temperatura jest wyższa niż punkt wrzenia użytego rozpuszczalnika. Wskutek tego rozpuszczalnik ulatnia się bardzo szybko, włókno silnie pęcznieje i w środku tworzy się próżnia, którą napęlnia powietrze lub gaz. T. S.

**Jedwab sztuczny z mrówczanu błonnika.** — **Fabr. prod. chem. A. TER HORST** — *Pat. ang.* 260650 (30.6.25). i *Mell. Textilber.* 9, 260 (1928).

Mrówczan błonnika można otrzymać przez działanie na błonnik uwodniony stęż. kwasem mrówkowym w obecności odpowiedniego odczynnika w temperaturze poniżej 5°. Jako katalizatorów można użyć chlorków fosforu. Sposób otrzymania jedwabiu i barwienia, jak przy jedwabiu octanowym. T. S.

**Barwienie i drukowanie estrów błonnika.** — **I. G. Farbenindustrie A. G.** — *Pat. niem.* 436818 (7.3.25), i 420017. — *Mell. Textilber.* 9, 264 (1928).

Piękne odcienie otrzymujemy za pomocą rozpuszczalnych aminosulfokwasów antrachinonów. T. S.

**Próby biologiczne w jedwabnictwie.** — **W. WAGNER.** — *Seide* 1928, 55—58 i *Mell. Textilber.* 9, 421 (1928).

Prąd elektryczny indukcyjny sprzyja rozwojowi gąsienicy, także działa na motyle naświetlanie promieniami ultrafioletowymi. T. S.

**Bakterje i grzybki na jedwabiu sztucznym.** — **J. SCOTT.** — *Silk Journal* 1928, IV 49 i *Mell. Textilber.* 9, 421 (1928).

Jedwab sztuczny stanowi dobrą pożywkę dla bakterji i grzybków w stanie wilgotnym. Jedwab suchy działaniu takowych nie podlega. Jedwab octanowy poddaje się temu niebezpieczeństwu znacznie łatwiej, niż jedwabie wiskozowy, Charbonneta i miedziowy. Grzybki i bakterje mogą jedwab zniszczyć zupełnie. T. S.

**Obciążanie jedwabiu sztucznego.** — **E. CADGÉNE.** — *Pat. ang.* 259899 (11.1.26). i *Mell. Textilber.* 9, 439, (1928).

W tym celu poddaje się jedwab octanowy działaniu kwasów octowego lub mrówkowego, przyczem takowy pęcznieje i wchłania chlorek cynowy. W końcu następuje utrwalenie roztworami fosforanu sodu i szkła wodnego. Tak obciążony jedwab wykazuje zwiększone powinowactwo do barwników. T. S.

**Sposób nadania jedwabiu sztuczemu wyglądu matowego,** — **B. BORZYKOWSKI.** — *Pat. franc.* 616.309 (18.5.26) i *Mell. Textilber.* 9, 439 (1928).

Efekt ten osiągamy przez pozostawienie siarki w jedwabiu wiskozowym w formie koloidalnego osadu na takowym. T. S.

**Sposób zwiększenia mocy włókien sztucznych.** — **L. LILIENFELD.** — *Pat. franc.* 617352 (9.6.26). i *Mell. Textilber.* 9, 439 (1928).

Działamy 1% -wym roztworem  $\text{NaOH}$ , poczem parujemy. T. S.

**Badania barwników organicznych na drodze spektroskopowej. — I. FORMÁNEK.** Referat wygłoszony na XII-m zjeździe chemików kolorystów w Karlsbadzie. — *Mell. Textilber.* 9, 140 (1928).

Barwniki organiczne dają w odpowiednich roztworach charakterystyczne widmo pochłonięcia, które można sprowadzić do następujących typów: jeden pasek, dwa paski równe, dwa nierówne, trzy nierówne, pełne pochłonięcia w czerwonej lub fioletowej części widma. Charakter widma zależy od składu chemicznego barwnika. Jako rozpuszczalników używa się wody, alkoholu, kwasu octowego, kwasu siarkowego, ksylolu, jako odczynników kwasu solnego, ługu potasowego i amonjaku. Metoda powyższa daje bardzo dobre wyniki zwłaszcza przy badaniach barwników z grupy trójfenylometanu i antrachinonu, Np. barwniki trójfenylometanowe, posiadające 2 grupy aminowe, jak np. zieleń malachitowa, dają jeden pasek, posiadające 3 grupy aminowe, jak np. fuksyna 2 paski nierówne. Alizaryna w roztworze alkalicznym daje 3 paski nierówne, przyczem średni jest najsilniejszy. T. S.

**Utlenienie barwników organicznych i błonnika pod wpływem światła. — W. SZARIOIN i A. PAKSZWER.** — *Z. angew. Chem.* 41, 1008 (1927); *Mell. Textilber.* 9, 336 (1928).

W atmosferze czystego suchego azotu światło zupełnie nie działa ani na wyfarbowania, ani na błonnik. W atmosferze wodoru następuje odbarwienie, kolor powraca pod wpływem wilgotnego powietrza. W atmosferze tlenu i tlenków azotu następuje rozkład barwnika i błonnika, tworzy się błonnik utleniony i  $CO_2$ .

T. S.

## 12. GARBARSTWO (SKÓRA, KLEJ, GARBNIKI).

**Sprawozdanie z przebiegu obrad na Kongresie Soc. Int. des Chim. des Inst. de Cuir. — Cuir techn.** 548. (1927).

Meunier w Komisji dla spraw oczyszczania wód ściekowych w garbarniach omawia wyniki, osiągnięte przy poświadczeniach, przeprowadzonych przez Urząd Higjenu m. Chicago w tamtejszych garbarniach. Wody odciekowe garbarniane odpuszczano oddzielnie, oczyszczając je przez przesiewanie, dekantowanie, traktowanie biologiczne (zap. tzw. błota aktywowanego) i t. d. Przekonano się, że jakkolwiek metody takie pozwalają doprowadzić ścieki do zupełnej nieszkodliwości pod względem higienicznym, są one zbyt skomplikowane dla codziennego użytku i kosztowne. Obecnie porzucamy się na przetrzymywaniu wód aż do osadzenia się (sedymentacja), poczem wpuszcza się je do kanałów miejskich, gdzie podlegają rozcieńczeniu i zwykłemu oczyszczeniu, łącznie z innymi ściekami kanałami miejskimi. Schiaperelli stwierdza, że we Włoszech również garbarnie porzucają na czyszczeniu ścieków przez sedymentację i dekantację. Wody odpływowe odpuszcza się razem. Inni mówcy podnoszą, że w różnych fabrykach Francji i Anglii dobre wyniki osiąga się tanimi środkami jak  $SO_2$  lub chlor.

Przebieg obrad w Komisji dla spraw nowych wynalazków i nowości technicznych w dziedzinie garbarstwa: Omawiano nowe sposoby garbowania, patentowane w ostatnich czasach, np. zap.  $Na_2SO_4$  i  $MgSO_4$  siarczanu, glinu i t. p. Dłuższą dyskusję wywołało sprawozdanie o fabrykacji sztucznej skóry tzw. Uskid, wyrabianej z asbestu i kauczuku. Członkowie Komisji podnosili, że materiał ten jest istotnie bardzo niebezpiecznym konkurentem skóry podszwowej. Koszta po-



deszw na parę obuwia z Uskidu wynoszą zaledwie 10% więcej niż ze skóry, ale za to odpadki i obrzynki przy wyrobie obuwia mogą być całkowicie wykorzystane przez użycie ich do ponownego wyrobu podeszw. Podeszwy z Uskidu mają trwać dwa razy tak długo jak zwykłe. Skóra taka sztuczna podobno pod względem higieny nie ma żadnych złych własności. W St. Zjedn. istnieje fabryka, wyrabiająca dziennie do 1000 par obuwia Uskidowego. Niemniej zapotrzebowanie olbrzymie kauczuku w automobilizmie zdaniem referenta nie wróży dużej przyszłości innym zastosowaniom tego rzadkiego i drogiego materiału na większą skalę. *K. D.*

**Garbniki syntetyczne. — L. MEUNIER i CH. CASTELLU. — *Cuir Techn.* 18, 3 (1928).**

Mianem garbników syntetycznych określa się połączenia organiczne, otrzymane drogą syntezy, mające zdolność łączenia się z substancjami proteinowymi żelatyny lub skóry i tworzące z nią niegnijące ciała, odporne na działanie wody. Pierwszy typ garbników otrzymał Schiff w r. 1871 przez kondensację kwasu galusowego, pyrogallolu, a nawet kwasów pyrogalolosulfonowego i fenolosulfonowego w obecności tlenochloru fosforu. W r. 1872 A. Baeyer wynalazł reakcję kondensacji fenoli z formaldehydem, która dała później podstawę do odkrycia przez Bakelanda fabrykacji sztucznych żywic, otrzymania syntetycznych garbników. W r. 1905 Nierenstein i Stiasny odkrywają własności garbujące produktów kondensacji fenoli formaldehydem w rozczynach alkoholowych. Meunier i Seywetz wykazują następnie, że produkty utlenienia fenoli, zwłaszcza chinony, odznaczają się własnościami garbującymi. W r. 1910 Fischer i Zincke, badając produkty kondensacji kwasu fenolosulfonowego, stwierdzają, że substancje te, o ile są dostatecznie złożone (począwszy od produktów 3-cząstkowej kondensacji) odznaczają się zdolnościami garbowania.

W r. 1911 Stiasny, wprowadzając grupy sulfonowe w układy cząstkowe połączeń pochodnych kombinacji fenoli z formaldehydem, uzyskuje produkty rozpuszczalne w wodzie o własnościach garbujących i odstępuje patenty na ten wynalazek. Bad. An. u. S. Fabr., która produkuje następnie garbnik tego rodzaju (produkt kondensacji kwasu kresolo-sulfonowego z formaldehydem) pod nazwą Neradol D. W r. 1906 E. Fischer i Freudenburg w pracach swych nad garbnikiem taniny wykazują, że jest to związek kwasu galusowego i glikozy i otrzymują produkty tego rodzaju syntetycznie. Odkrycie to nie miało jednak wartości praktycznej. Na podstawie wynalazku Stiasny'ego powstała cała obszerna literatura patentowa. Badania te zdążyły do uzyskania garbników sztucznych przez kondensację produktów sulfonowania węglowodorów i fenoli z niemi samymi lub z aldehydami.

Autorzy zajęli się systematycznymi badaniami sposobu przygotowania takich garbników sulfonowych i określaniem ich zdolności garbowania. Przeprowadziwszy doświadczenia nad najodpowiedniejszymi warunkami sulfonowania fenolu i kondensowania kwasu fenolosulfonowego z formaldehydem charakteryzują na podstawie odpowiednich metod analizy poszczególne produkty reakcji i badają dokładnie własności garbujące otrzymanych preparatów. Stwierdzają, że najlepsze wyniki otrzymuje się, działając 1 cz. formaldehydu na 2 cz. kwasu fenolosulfonowego. Produkt, otrzymany działaniem kwasu siarkowego w ilości, odpowiadającej 14—15 g  $H_2SO_4$  na 100 cz. fenolu, garbuje zrazu skórę bardzo szybko, potem jednak szybkość garbowania maleje. Największą ilość garbnika tego, którą można wprowadzić do skór, wynosi 1—5 g na 100 g skóry. *K. D.*



**Zasadowość kąpeli chromowych. — O. DUJARDIN. — Cuir techn. 18, 13, (1928).**

Jednym z zarzutów, któreby można uczynić garbarstwu chromowemu, jest to, że sposób ten, oparty na procesach czysto chemicznej natury, nastęrcza pewne trudności w zastosowaniu niewykształconym chemicznie praktykom, majstrom garbarskim, podczas gdy garbarstwo roślinne jest w zastosowaniu tak proste, że da się regulować i kontrolować prawie przy pomocy areometru Beaumég'o. Najważniejszym czynnikiem w kontroli garbowania chromowego jest kwestja określenia i normowania zasadowości brzeczek chromowych. Wiadomo, że garbowanie chromowe skóry jakąkolwiek solą chromową zachodzi tem szybciej, im silniejszą jest jej zasadowość. Wszyscy jednak pracujący w garbarstwie chromowem wiedzą też dobrze, że garbowanie to, jeśli przebiega zbyt szybko, wywołuje uszkodzenia skóry, wytwarzanie się lica szorstkiego, ściągniętego, zmarszczonego. Przemiana skóry w garbarstwie musi dokonywać się stopniowo, aby nie uszkodzić tego tak delikatnego materiału, zwłaszcza jej części zwanej licem. Podobnie jak przy garbowaniu roślinnem zaczyna się od traktowania skóry najpierw brzeczkami słabemi, mało ściągającemi, tak w garbarstwie chromowem, zasadowość początkowej kąpeli zrazu bardzo słabą wzmagą się stopniowo, aż do uzyskania odpowiedniego, pożądanego przetworzenia skóry.

Ze względu na ważność czynnika tego, jakim jest tzw. zasadowość, starano się oddawna o znalezienie łatwego, prostego, dla praktyków dostępnego sposobu wyrażania jej stopnia. Istniejące różne metody mają, każda sama przez się pewne zalety. Weźmy np. najprostszą sól chromową siarczanu chromu  $Cr_2(SO_4)_3$ , główny składnik alunu chromowego  $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$ . Otóż zasadą lub wodzianem w chemji nazywamy połączenie metalu z tlenem i wodorem o wzorze ogólnym  $M(OH)$ . Dla metalu chromu, jako trójwartościowego, zasadą czyli wodzianem będzie to połączenie, które zawiera najwięcej stosunkowo grup  $OH$ , t. j. związek o wzorze  $Cr(OH)_3$ , czyli  $Cr_2(OH)_6$ . Ten wzór określa maksimum zasadowości, do jakiej mogą dojść sole chromowe, graniczny stan najwyższej zasadowości; natomiast minimum jej będzie u siarczaniu chromu  $Cr_2(SO_4)_3$  soli, którą można uważać jako produkt podstawienia wszystkich grup  $OH$  w  $Cr_2(OH)_6$  grupami  $SO_4$ . Otóż między temi dwoma stadjami granicznymi zasadowości istnieje cały szereg pośrednich typów soli, zawierających równocześnie grupy zasadowe ( $OH$ ) i kwaśne ( $SO_4$ ) np.  $Cr_2(SO_4)_2(OH)_2$ ,  $Cr_2(SO_4)(OH)_4$ , lub  $Cr_2(SO_4)_{1.5}(OH)_3$ . Jest więc logiczną zasadą wyrażania zasadowości badanej soli w stosunku do najwyższego stanu zasadowości, t. j. do ogólnej ilości grup  $OH$  w połączeniu  $Cr_2(OH)_6$ , gdzie każda grupa  $OH$  reprezentuje 1/6 część ogólnej zasadowości, tkwiącej w połączeniu (skoro 6 grup  $OH$  określa jego całą zasadowość, t. j. 6/6). Minimum natomiast zasadowości, reprezentowane przez obojętny siarczan chromu  $Cr_2(SO_4)_3$ , będzie więc odpowiadać wartości 0/6. Sól np. o zasadowości 2/6 wyrazi się wzorem  $Cr_2(SO_4)_2(OH)_2$ , o zasadowości zaś 2·5/6 wzorem  $Cr_2(SO_4)_{1.75}(OH)_{1.5}$ . Ten sposób wyrażania zasadowości soli  $Cr$ , używany w Niemczech, ma tę niedogodność, że prowadzi do licznych cyfr ułamkowych, co utrudnia szybkie orientowanie się. Zapobiega się temu, mnożąc wartości, wyrażające zasadowość, uzyskaną według metody wyżej podanej, przez 2, t. zn., wyrażając ją w jednostkach 1/12, czyli w odniesieniu do ilości grup  $OH$ , związanych z 4 atomami  $Cr$ . Ten system wyrażania zasadowości nazwano Freiberg'skim. Jest on również stosowany w Niemczech. Inną metodą określenia zasadowości jest Procter'owska. Polega ona na wyrażaniu składu soli chromowych w jednostkach wagowych (gramach) w postaci ilości grup  $SO_4$ , połączonych w nich z 52 cz. wag.  $Cr$  (t. j. ilością, odpowiadającą cięż. atom  $Cr$ ). W tym wypadku w określeniu charakteru soli

nie wyraża się właściwie jej zasadowość, lecz raczej naodwrot kwasowość (stosunek grup  $SO_4$  do  $Cr$ ). Sposób Proctera stosuje się w Anglii i w Belgii. By znaleźć np. wzór soli o określonym składzie dzieli się według Proctera wynik analizy przez 96 (ciężar drob.  $SO_4$ ) i otrzym. się jej „zasadowość“, t. j. ilość grup  $SO_4$ , połączoną z 52 cz. w.  $Cr$ , t. j. 1 atomem  $Cr$ . Opierając się na hipotezie trójwartościowości atomu  $Cr$  łatwo obliczy się ilość grup  $OH$ , związanych w cząsteczce soli z  $Cr$  obok znanej ilości grup  $SO_4$ . Np. dla zasadowości = 96, otrzymamy  $96 : 96 = 1$ , to zn. wzór danej soli będzie  $Cr(SO_4)OH$ . W trzecim wreszcie sposobie wyrażania zasadowości, Schorlemmera, przyjmuje się, że połączenie  $Cr(OH)_3$  czyli  $Cr_1(OH)_6$  posiada zasadowość = 100, a  $Cr_2(SO_4)_3 = 0$ . Wszystkie wzory pośrednie wyraża się w ilościach procentowych, proporcjonalnych do ilości grup  $OH$ , zawartych w drobinie soli zasadniczej. Tak np. sól  $Cr_2(SO_4)_2(OH)_2$  wyrazi się w sposób nast.: Jeśli ma się w połączeniu 6 grup  $OH$ , zasadowość = 100, dla 2 grup  $OH$  otrzymamy  $6 : 100 = 2 : x$ , t. j.  $x = (100 \times 2) : 6 = 33,3\%$ . Ta metoda, bardzo logiczna, jest powszechnie stosowana we Francji. Autor podaje sposoby przeliczania zasadowości jednego typu na inne i zestawienie, w którym wskazane są ilości sody, potrzebne na 100 g alunu chrom. dla otrzymania pożądaney zasadowości. K. D.

**Otrzymywanie garbnika z ługów sulfito-celulozowych. — C. HÜTTENES. — P. niem. 451913.**

Postępowanie polega na oczyszczaniu ługów sulfito-celulozowych przez ogrzewanie ich z siarczkami metali alkal. lub ziem alkal. w nadmiarze w celu usunięcia połączeń żelaza, poczem usuwa się  $Ca$  w postaci  $CaSO_4$ . Przed strąceniem żelaza można jeszcze usunąć ciała o charakterze cukrów przez fermentację alkoholową, poczem masę pozostałą podgęszcza się. Np. ług sulf. cel. o gęstości  $6,5^0$  Bé zubożętnia się zap.  $CaO$  i ogrzewa do wrzenia, poczem dodaje się kryst.  $Na_2S$  ewentualnie  $NaOH$  lub  $Na_2CO_3$  dla utrzymania reakcji alkalicznej. Potem gotuje się jeszcze 3,4 godzin. Następnie sączy się, podgęszcza przesącz do  $24^0$  Bé, oznacza zawartość  $Ca$ , zadaje masę  $Al_2(SO_4)_3$  rozp. w roz. kwasie siarkowym, poczem odsącza się wydzielony  $CaSO_4$ . Przesącz podgęszcza się i pozostałość suchą miele na jasnożółty proszek. Usuając jeszcze z ługu przed oczyszczaniem chemicznem ciała cukrowe przez fermentację drożdżową i oddestylowując alkohol, otrzymuje się szczególnie dobry czysty preparat, w którym stosunek ciał garbnikowych do niegarbnikowych wynosi około 3'5—4 : 1, i który odznacza się zdolnością intensywnego garbowania. K. D.

**Sposób garbowania skór. — J. HELL. — P. niem. 451388.**

Polega na zastosowaniu mieszanin formolu i chinonu w obecności soli wapnia lub magnezu i ich węglanów. Np. skórę traktuje się wodnym roztworem  $CaCl_2$ , zawierającym w postaci zawiesiny krede, poczem dodaje się do tejej kąpieli zwolna nieco chinonu oraz formolu. Skóry krążą w niej przez 20 godzin. Otrzymana skóra w ten sposób odznacza się wielką trwałością i podatnością. K. D.

**Sposób garbowania. — RÖHM. & HAAS. A. G. — P. franc. 631109.**

Polega na spostrzeżeniu, że brzeczek garbnikowe nabierają szczególniej trwałości, jeśli się stosuje jako składniki ich równocześnie kwasy o wyższej zasadowości niż dwuzasadowe i to jako takie, w stanie wolnym lub w postaci soli lub też w kombinacji jeszcze z kwasami organicznymi. Zaletą zastosowania kwasów wielo-



zasadowych jest to, że ustalają one stan koloidalny rozczyńców garbnikowych, a w pewnych wypadkach współdziałają nadto w działaniu garbującym. Brzeczki garbnikowe o tak ustalonym charakterze koloidalnym tworzą skórę szczególnie pełną i odporną. Korzystne wyniki uzyskano z kwasami takiemi, jak borowy i octowy, fosforowy i mleczny, szczawiowy i salicylowy, z solami jak fosforany, arseniany, antymoniany, borany, solami cyny i t. d. Stosując je można łatwo uzyskać brzeczki trwałe, o zasadowości dochodzącej aż do 4/12, co przy zwykłych metodach sporządzania kąpeli chromowych było dotąd niemożliwe do osiągnięcia. Sposób ten umożliwia otrzymywanie rozczyńców szkła wodnego o kwaśnej reakcji, bez żelatynizacji. Przykład: Rozpuszcza się 8 kg alunu chromowego w 40 l wody, poczem dodaje się 0,8 kg chlorku cynowego. Równocześnie zobojętnia się 10 kg szkła wodnego handlowego zap. *HCl* do reakcji słabo różowej z fenoloftaleiną. Tak otrzymany rozczyńców krzemianu sodowego miesza się z rozczyńcem wspomnianym alunu chromowego i chlorku cynowego, rozcieńczając mieszaninę następnie do objętości 150 l. Uzyskana w ten sposób kąpiel może służyć do garbowania 100 kg skóry; napawa się nią w zwykłych aparatach, przez kilkanaście godzin.

Inny sposób zastosowania: rozczyńców soli żelazowej zadaje się kwasem fosforowym i miesza z rozczyńcem szkła wodnego, albo rozczyńców alunu miesza się z kwasem mlecznym i szkłem wodnym, i t. p. — Należy zaznaczyć, że sposób ten jest zasadniczo odrębny od dotychczasowych metod garbowania, polegających na kolejnym stosowaniu rozczyńców soli metali (*Cr*, *Al*, *Fe*) i krzemianów alkalicznych. *K. D.*

#### **Otrzymywanie produktów kondensacji, rozpuszczalnych w wodzie, o działaniu garbującym. — I. G. FARBENINDUSTRIE. A. G. — P. niem. 456931.**

Sposób polega na działaniu chlorkiem p. sulfobenzylowym w obecności bezw.  $ZnCl_2$  na tzw. nowolak (produkt kondensacji fenolu z formaldehydem w kwaśnym środowisku) w temp. 110 — 120°. Po ukończonej reakcji, która zachodzi z wydzielaniem *HCl*, masę rozpuszcza się w wodzie i rozczyńców zagęszcza. Otrzymana ciecz syropowata działa silnie garbująco na skóry. — Podobny typ garbnika otrzymuje się ogrzewając  $\beta$ -naftol z chlorkiem p-sulfotolylowym pod ciśn. do temp. 170 — 180°. *K. D.*

#### **Sposób rozluźniania włosa skór, w szczególności owczych, dla celów garbowania. — TURNER & Co. FABR. MASZ. — P. niem. 452578.**

Rozczynami środków odwłasiających, jak np.  $Na_2S$ ,  $(NH_4)_2(NH_4)_2S$ ,  $NH_3$  itp. spryskuje się świeże skóry od strony mięsnej tak, by pokryć je cienką warstwą cieczy równomiernie. Operacja odbywa się w zamkniętych komorach z urządzeniem wentylacyjnym dla odprowadzania par tworzących się z cieczy. Rozczyny, dostające się w skóry w stanie silnego rozpylenia, przenikają je na wskroś w krótkim przeciągu czasu. Włosie ściągają się następnie zaraz, uzyskując w ten sposób skórę nieuszkodzoną, gładką, bez żadnych strat na wadze substancji skórnej. *K. D.*

#### **Sposób garbowania skór. — H. REINBOLDT i H. BREUER. — P. niem. 453435.**

Skóry świeże przepają się najpierw działaniem środków strącających białko, następnie wprowadza się je w rozczyńców słabo alkaliczny (lub obojętny) ciał o charakterze kwasów humusowych, naturalnych lub syntetycznych, poczem utrwała się je w skórze działaniem kwasów lub soli lub też równocześnie jednych i drugich. Można też skóry świeże poddać bezpośrednio działaniu rozczyńców, zawierających



równocześnie kwasy humusowe w środowisku słabo alkalicznym lub obojętnym i ciała o działaniu strącającym białko. Jako środki, strącające białko, można stosować sole *Cu*, *Cr*, dalej aldehyd mrówkowy, fenole lub fenolany, pikryniany, kwas octowy i żelazocyjanek potasu oraz garbniki roślinne lub syntetyczne w silnym rozcieńczeniu. Garbowanie zachodzi bardzo szybko i intensywnie. — Np. Skóry świeże wprowadza się na 12 godz. w roztwór wodny  $HgCl_2$  albo  $CH_2O$  albo ałunu chromowego albo też garbników roślinnych jak kwebraczo, tanina, sumach a następnie przepaja się roztworem słabo alkalicznym lub obojętnym kwasu humusowego o stęż. 1 — 10<sup>0</sup> B<sup>e</sup> w ciągu 12 — 24 godzin. Po tych operacjach skórę przemywa się wodą, moczy w roztworze *NaCl* i kwasu siarkowego, znowu przemywa wodą i suszy. — Kwasy humusowe otrzymuje się z węgla brunatnego lub torfu. — Można też skóry garbować, mocząc je w ciągu 12 — 24 godz. w roztworze słabo alkalicznym kwasu humusowego, zawierającym nieco formaliny. K. D.

**Otrzymanie produktów kondensacji, pochodnych hydroksyalkoholi aromatycznych, rozpuszczalnych w wodzie.** — I. G. FARBENINDUSTRIE. A. G. — *P. niem.* 453. 431.

Sposoby polegają na: 1) kondensowaniu arom. hydroksyalkoholi (fenolo-alkoholi) lub ich pochodnych z kwasami sulfonowymi, pochodniami połączeń arom. (za wyjątkiem hydroksy-sulfokwasów arom.) albo 2) zastosowaniu częściowym do tego celu, zamiast fenolo-alkoholi, alkoholi alifatycznych, alicyklicznych lub aromatycznych, fenoli lub wreszcie połączeń, zawierających ruchliwy atom halogenu jak np. chlorek benzylu, dwuchloro-czterohydronaftalin, chlorek benzoilu, metylu i t. p. albo 3) na kondensowaniu złożonych produktów kondensacji sulfokwasów aromatycznych z formaldehydem z hydroksy-fenolami albo wreszcie 4) kondensowaniu węglowodorów aromatycznych lub ich pochodnych o złożonej cząsteczce z połączeniami, wzmienionymi wyżej (pod 1) i 2) i przeprowadzeniu uzyskanych w ten sposób produktów w postaci rozpuszczalną, oraz na ewentualnym ponownem ich kondensowaniu z połączeniami takimi jak aldehydy lub chlorki siarki, kombinując z sobą ponownie rdzeniowo produkty, wytworzone w ciągu poprzednich procesów. — Reakcje wspomniane zachodzą w temp. do 100° lub wyższych, w obecności mocnych kwasów. Otrzymane produkty mogą służyć jako garbniki, lub czynniki, wywołujące tworzenie się piany, środki emulgujące lub materiały pośrednie dla otrzymywania barwników.

Przykłady; 1) Naftalin sulfonuje się 98%-wym kwasem siarkowym w temp. 160°, poczem do mieszaniny wprowadza się w temp. 90 — 100° alkohol hydroksybenzylowy  $[C_6H_4(CH_2OH)OH]$ . Po zmieszaniu dodaje się 20%-wego *NaOH* w celu zmniejszenia kwasowości. Otrzymany produkt działa garbująco. Skóry garbowane nim odznaczają się trwałością, białym wyglądem, podatnością i delikatnym chwytem. Naftalin sulfonuje się w temp. 130 — 140°, poczem produkt sulfonowania kondensuje się z formaldehydem (30%-wym) w temp. 80°. Po rozcieńczeniu następnem kwasem siarkowym (70%-wym) dodaje się p-homosaligeniny i zobojętnia częściowo produkt reakcji 20%-wym ługiem sodowym. Otrzymany roztwór tworzy materiał garbujący o znacznie lepszym działaniu niż produkty typu tzw. neradoli.

Inne przykłady podobnych reakcyj kondensacyjnych: Działanie kwasem naftalinosulfonowym na p-fenolo-etyloalkohol  $[C_6H_4.CH_2.CH_2OH(OH)]$  lub kwasem metylnaftalinosulfonowym na hydroksy-benzylalkohol. Działanie chlorkiem benzylu na naftalin, sulfonowanie otrzymanego produktu zap. mieszaniny dym. kwasu siarkowego i kwasu chlorosulfonowego, potem dalsza kondensacja otrzymanego kwasu sulfonowego z alkoholem hydroksybenzylowym. Działanie alkoholem etylowym i kwasem chlorosulfonowym na naftalin w temp. 70° i kondensacja otrzymanego w ten sposób

kwasu etylnaftalinosulfonowego z hydroksybenzyloalkoholem. Działanie chlorkiem benzylu na naftalin w obecności pyłu cynkowego, sulfonowanie produktu reakcji zap. 20%-wego oleum w temp. 90—100° i kondensacja otrzymanego sulfokwasu z mieszaniną metoksybenzyloalkolu [ $C_6H_4.CH_2OH(OCH_3)$ ] i hydroksybenzyloalkoholu. Otrzymany garbnik można stosować w mieszaninie z sumachem. Działanie chlorkiem etylu na naftalin w obecności bezwodnych chlorków metali ( $ZnCl_2$  i t. p.) i środków wiążących  $HCl$  w podwyższonej temp. i ewent. ciśn., sulfonowanie otrzymanego etylnaftalinu i kondensowanie sulfokwasu z metoksybenzyloalkoholem w temp. 100°. Zastosowanie do reakcyj wspomnianego typu kwasu czterohydronaftalinosulfonowego lub chloronaftalino-sulfonowego zamiast odpowiednich pochodnych naftalinu. Kondensacja kwasu naftalinosulfonowego z cykloheksanolem w temp. 120°, a następnie otrzymanego produktu z hydroksybenzyloalkolem w temp. 100°. Działanie  $S_2Cl_2$  w temp. 100° na kwas naftalinosulfonowy i zastosowanie produktu reakcji do dalszej kondensacji. Wszystkie produkty otrzymane temi sposobami odznaczają się wybitną zdolnością garbowania.

K. D.

**Garbowanie skór. — C. HÖPER. — P. niem. 457818.**

Skóry przepaja się najpierw tiosiarczanem sodowym, a następnie brzecką, zawierającą dwuchromian potasowy, siarczan żelaza i cynku, oraz kwas solny, po czym poddaje się je jeszcze działaniu wody i amonjaku.

K. D.

**Otrzymywanie kleju z kazeiny. — MARTIN ADHESIVE Co. — P. am. 1.659.271.**

Kazeinę (12 cz.) ogrzewa się z mieszaniną fenolu (4—8 cz.), wody (8 cz.), alkoholu (14 cz.) i boraksu (3 cz.)

K. D.

**Otrzymywanie żelatyny wolnej od chromu. — ELLENBERGER i SCHRECKER. — P. niem. 457725. Kl. 22.**

Odpadki, obrzynki skóry chromowej gotuje się z niewielką ilością tlenu manganu.

K. D.

**Pasta do nabłyszczania i unieprzenikliwiania. — H. MAZEAU. P. franc. 634.795.**

Miesza się czysty wosk pszczelny (15%) wosk Carnauba, (5%), tran (5%), wodę (45%), terpentynę (25%) i węgiel potasu (5%),

K. D.

**Sposób garbowania skór. — W. HILDT i R. MAŁACHOWSKI, — P. franc. 634792.**

Polega na zastosowaniu do garbowania skór rozczyńców wodnych produktów, otrzymanych zap. jednego z następn. postępowań: 1) sulfonowanie soli alkalicznych kwasów naftenowych (które otrzymuje się przez ekstrakcję alkaliczną oleji mineralnych) i zobojętnienie otrzymanych sulfokwasów zap. czynników alkalicznych. 2) działanie czynnikami sulfonującymi na wspomniane sole alkaliczne kwasów naftenowych, domieszanie kwasu ponafowego (tzw. mazi kwaśnej) i zobojętnienie mieszaniny tej zap. alkalij, 3) kombinowanie otrzymanych według metod 1) i 2) produktów z innymi garbnikami. Np. alkaliczne odpadki po przemyciu alkalicznym oleji mineralnych są dają się surowym kwasem siarkowym (około 50%-wym) tak długo, dopóki zachodzi strącanie się osadu; w olej, pozostały po oddzieleniu się warstwy wodnej, wlewa się po wyklarowaniu, ciekłą strugą oleum (15%-we), utrzymując przez pierwsze 2—3



godz. temp. 40—50°. Zachodzi silne wydzielanie się  $SO_2$ . Temp. podnosi się następnie do 75°. Otrzymaną masę lepłą, barwy zielonawo-czarnej, rozpuszcza się po przemyciu w wodzie, zobojętnia alkalkami. Produkt przybiera barwę pomarańczowo-brunatną. Sulfonowanie kwasów naftenowych można też skutecznie przez ogrzewanie z kwasem siarkowym stęż. w obecności azotanu rtęci w temp. 100°. Rozczyny produktów sulfonowania, zobojętnione zap. sody odznaczają się dobrymi własnościami garbującymi. Stosunek zawartych w nich barwników do ciał niegarbujących = 2 : 1. Można je stosować w mieszaninie z garbnikami roślinnymi lub syntetycznymi.

K. D.

**Sposób garbowania skór.** — HEIN & Co. A. G. — *P. niem.* 459627.

Stosuje się do garbowania produkty, otrzymane przez chlorowanie ługów siarczynocelulozowych, albo kwasu ligninosulfonowego i następne esteryfikowanie zawartych w nich grup hydroksylowych zap. aromatycznych kwasów sulfonowych. Przykład: przez ług sulfitocelulozowy przepuszcza się strumień chloru, dodaje się  $NaOH$  i chlorku p-toluolo-sulfonowego w temp. 15°, poczem ogrzewa się mieszaninę do temp. 80—100°. W podobny sposób można chlorować i esteryfikować kwas ligninosulfonowy w wodnym roztworze.

K. D.

**Ketony i ich zastosowanie w przemyśle materiałów plastycznych i nitrocelulozowych.** — ED. DESPARMET. — *Cuir techn.* 17. 56. (1928).

Rozczynniki, stosowane dla sporządzania roztworów tzw. celulozy rozpuszczalnej (estrów celulozy) są przeważnie jużto mieszaninami estrów kwasów prostszych, jak np. kwasu octowego (octanu etylu, propylu, butylu, amylu), już to estrów kwasów wyższych, np. mleczanu etylu i t. p. Zastosowanie jednak estrów ma tę słabą stronę, że substancje te pod wpływem wody, wilgoci, ulegają łatwo zmydleniu. Wady tej nie posiadają inne rozczynniki, używane do rozpuszczenia nitrocelulozy, wzgl. acetylcelulozy, należące do grupy tzw. ketonów. Te ostatnie związki, o ile są prostszego typu, jak aceton, metyloetyloketon, choć odznaczają się doskonałą zdolnością rozpuszczania, nastroczają trudności w zastosowaniu ze względu na swą niską prężność par, a w związku z tem niską temp. wrzenia i wielką lotność. Wad podobnych nie posiadają jednak wyższe ketony, homologi acetonu; jako cieczy słabej woni, trudno lotne, trudniej rozpuszczalne w wodzie nadają się one doskonale do rozpuszczania estrów celulozowych w technice, na wielką skalę. Rozczyny nitrocelulozy w ketonach odznaczają się nadto mniejszą lepkością niż estrowe (t. j. w estrach o jednakiej temp. wrzenia); stwierdzono zaś, że zdolność rozpuszczania rozczynników organicznych nitrocelulozy pozostaje w stosunku odwrotnym do stopnia lepkości odpowiednich, sporządzonych z nich roztworów. Mierzac np. lepkość roztworów nitrocelulozy w dwupropyloketonie (temp. wrz. 140°) i w octanie amylu (t. wrz. 140°) stwierdzono, że pierwsze posiadają dwa razy mniejszą lepkość, co należy przypisać ich większej zdolności rozpuszczenia nitrocelulozy. Wobec tego, że obydwie związki posiadają tę samą ilość atomów węgla w drobinie, zachodzi przypuszczenie, że zdolność rozpuszczania u tych połączeń stoi w związku z koncentracją t. zw. karbonylową, t. j. zależy od mniejszej lub większej przewagi ilościowej grupy karbonylowej (CO) w stosunku do całości drobin.

Mniejsza stosunkowo lepkość roztworów nitrocelulozy w ketonach, w porównaniu z estrami, ma ważne znaczenie dla fabrykacji werniksów, lakierów celulozowych; pozwala bowiem uzyskiwać w wypadku zastosowania ketonów przy tej samej lepkości roztworów kolodjonowe preparaty o większej stosunkowo, niż przy zasto-



sowaniu estrów, zawartości materiału rozpuszczonego. Można np. stosując ketony jako rozpuszczalniki otrzymywać kolodjony o zgęszczeniu, dochodzącem do 40% nitrocelulozy, jeszcze dostatecznie płynne. Jest to wielką ich zaletą w zastosowaniu np. do werniksowania skór, otrzymaniu skór sztucznych i tzw. półskóry.

Stwierdzono, że ketony o wyższej temp. wrzenia odznaczają się wybitną zdolnością rozpuszczania żywic naturalnych, np. kolofonium, estrów resinowych, balsamów, żywic syntetycznych, tzw. bakielitów, arbortoli i t. p., co w związku z małą stosunkowo lepkością ich roztworów nitrocelulozowych pozwala uzyskiwać przy ich zastosowaniu werniksy, nadające się szczególnie dobrze do nabłyszczania powierzchni różnych materiałów.

Zestawienie w tabeli temp. wrzenia ketonów, jak aceton ( $CH_3COCH_3$ , t. wrz.  $58^{\circ}$ ), metyloetyloketon ( $CH_3COC_2H_5$ , t. wrz.  $80^{\circ}$ ) dwuetyloketon ( $C_2H_5COC_2H_5$ , t. wrz.  $102^{\circ}$ ), dwupropyloketon ( $C_3H_7COC_3H_7$ , t. wrz.  $144^{\circ}$ ), waleron ( $C_4H_9COC_4H_9$ , t. wrz.  $175^{\circ}$ ), kapron ( $C_5H_{11}COC_5H_{11}$ , t. wrz.  $226^{\circ}$ ) i t. d. wskazuje jak znacznie ze wzrostem ilości atomów węgla wzrasta temp. wrzenia tych połączeń.

Ketony otrzymuje się technicznie zap. metody Piria, przez destylację soli Ca kwasów, które tworzą się przy fermentacji kwaśnej węglowodanów pod wpływem drobnoustrojów, w rodzaju butyrobacter, w środowisku alkalicznym. Techniczne produkty przedstawiają zwykle mieszaniny ketonów, np. frakcje  $80-100^{\circ}$  ( $d = O, 813$ )  $C_4-C_5$ ,  $100-120^{\circ}$  ( $d = O, 815$ )  $C_5-C_6$ ,  $120-140^{\circ}$  ( $d = 0,817$ )  $C_6-C_7$ ,  $140-160^{\circ}$  ( $d = O, 720$ )  $C_7-C_8$ . Najpospoliciej stosowanymi preparatami w przemyśle wernikowym są frakcje ketonowe  $80-160^{\circ}$ . Rozpuszczając w takich produktach nitrocelulozę i dodając do otrzymanych roztworów środków rozcieńczających, uplastyczniających, żywic, barwników, otrzymuje się werniksy doskonałe. Surowe ketony, otrzymane na drodze fermentacyjnej, odznaczają się przykrą, ostrą wonią, która jest wynikiem zawartości w nich zasad pyridynowych i wpływa ujemnie na organizmy robotników, zajętych pracą niemi w przemyśle. Nowsze metody fabrykacji pozwalają usuwać te zanieczyszczenia. Gdy się jeszcze uda udoskonalić fabrykację ketonów, stosując trociny drzewne, t. j. celulozę jako materiał fermentacyjny (po zczukrzeniu), produkty te wyprą z czasem zupełnie estry jako rozpuszczalniki celulozy rozpuszczalnej.

K. D.

### Racjonalny sposób analizy chemicznej garbników syntetycznych. — J. BERKMANN i A. KIPRIANOW. — *Collegium* 177 (1928).

Garbniki syntetyczne przedstawiają po największej części produkty kondensacji arom. kwasów sulfonowych i znajdują się w handlu w postaci mieszanin wolnych sulfokwasów, ich soli i kwasów mineralnych ( $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ). Składnikami istotnie garbującymi są w nich wolne kwasy sulfonowe. Sole sulfokwasów nie działają garbująco, ale wchłanianie przez skórę ułatwiają działanie garbujące kwasów. Co do soli kwasów mineralnych obecność ich w toku garbowania nie jest również bez znaczenia ze względu na ich działanie spęczniające na skóry i przez to wpływ przyspieszający szybkość przebiegu garbowania.

W analizie garbników syntetycznych chodzi więc przedewszystkiem o oznaczenie zawartości  $H$  kwasowego,  $Na$ ,  $SO_4$  i reszty sulfonowej  $RSO_3$ . Zawartość  $H$  kwasowego oznacza się przez miareczkowanie bezpośrednio, inne zaś składniki pośrednio. Siarkę oznacza się jako całkowitą (t. j. jej całą zawartość w suchej substancji garbnika, związaną organicznie i nieorganicznie), oraz zawartą w popiele, uzyskanym z garbnika dokładnie zobojętnionego. Ilości całkowitej siarki nie da się oznaczyć wprost przez strącenie w postaci  $BaSO_4$  wskutek obecności w garb-

niku sulfokwasów. Oznaczenie dokładne uzyskuje się przez spopielenie w obecności sody, wylugowanie stopu, utlenienie zapomocą wody bromowej i strącenie zap.  $BaCl_2$ . Wyniki oznaczeń siarki przelicza się na ilość  $SO_3$  zawartą w suchej substancji. Jeśli  $A$  wyraża ilość  $SO_3$  w pierwotnym garbniku,  $a$  zaś w popiele, to  $x$  ilość  $SO_3$ , zawarta w postaci grup sulfonowych, równa się  $2(A-a)$ . Ilość  $SO_3$ , zawartą w postaci siarczanu (związaną nieorganicznie), oblicza się według wzoru  $y = 2a - A$ . Odejmując zawartość procentową soli mineralnej od zawartości suchej substancji garbnikowej, uzyskuje się zawartość samej soli sulfonowej, znając zaś zawartość proc.  $Na$  i  $SO_3$  w postaci organ. związanej łatwo obliczyć samą substancję organiczną:  $CH_2(RH)_2$ . Zawartość wolnego kwasu ( $H$  kwas.) określa się w garbnikach syntetycznych przez miareczkowanie ługiem  $1/2$  norm. metodą nakrapiania, na papierku metylooranżowym. Z analiz różnych garbników synt. wynika, że ilość  $SO_3$ , związanego mineralnie i organicznie, jest w nich bardzo różna. Ze stosunku  $SO_3$ , związanego organicznie, do zawartości substancji organicznej oblicza się tzw. stopień zulfonowania. Wartość ta ma użyteczne znaczenie dla celu określenia typu i charakterystyki chemicznej garbnika. Można również ustalić w ten sposób stosunek sulfokwasu do jego soli.

K. D.

**Cellosolve.** — E. W. REID i H. E. HOFMANN. — *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 497. (1928).

„Cellosolve“ jest to eter etylowy glikolu. Jako rozczynnik doskonale dla nitrocelulozy nadaje się bardzo dobrze do sporządzania werniksów i lakierów. Podobne usługi oddają inne pochodne glikolu, etery (np. eter butyloglikolowy) lub estry (np. octan glikolu).

K. D.

**Własności skóry dogarbowanej.** — A. C. ORTHMANN. — *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 23, 184. (1928).

Przeprowadzono badania porównawcze skór podeszwowych, garbowanych najpierw metodą chromową, a następnie garbnikami roślinnymi, na odporność względem wilgoci (t. j. przemakalność), oraz skór garbowanych wyłącznie tylko roślinnie w tym samym kierunku. W tym celu próbki skór o określonej grubości i zawartości tłuszczu, oraz chromu trzymano przez  $1/2 - 3$  godz. w wodzie, t. j. warunkach nawilgocenia, odpowiadających przenikaniu wody, przy noszeniu obuwia (podeszew) w takim samym okresie czasu po terenie wilgotnym. Z 7 różnych prób skór garbowanych chromowo-roślinnie u 6 wykazano wydatnie silniejszą odporność na nawodnienie w porównaniu ze skórą garbowaną jedynie materiałami roślinnymi.

K. D.

**Garbowanie molibdenowe.** — J. G. NIEDERSORN. — *Ind. Eng. Chem.* 20, 257. (1928).

Przeprowadzono badania nad działaniem garbującym siarczanów (czerwonego i zielonego) molibdenu ( $Mo^{III}$ ). — 40 g bezwodnika kwasu molibdenowego rozpuszczono w 54  $cm^3$  kwasu siarkowego zg. z dodatkiem kilku kropel kwasu azotowego rozc., rozcieńczono do litra wodą i poddano elektrodializie aż do powstania zabarwienia purpurowo-czerwonego, wzgl. zielonego. Dla zmniejszenia kwasowości dodano nieco roztworu sody. Obydwa roztwory przy traktowaniu niemi skór okazały się czynnikami garbującymi, tworząc skórę odporną na gotowanie z wodą o zabarwieniu ciemno brązowym. Odporność ta jednak znika przy dłuższym gotowaniu.

K. D.



**Sposób garbowania skór. — K. DACHLAUER i CH. THOMSEN. — I. G. Farbenindustrie A. G. Pat. niem. 453477.**

Polega na zastosowaniu jako ciał garbujących produktów, które otrzymuje się z ketonów, albo aldehydów, wzgl. ich pochodnych rozmaitych, przez ich kondensację z hydroksypochodnymi połączeń aromatycznych (w obecności czynników ułatwiających ją) i przez następną przemianę ich w postać łatwo rozpuszczalną w wodzie, np. zapomocą sulfonowania lub innych reakcyj. K. D.

**Otrzymywanie wodnych zawiesin olejów, tłuszczów, wosków, żywic, kauczuku i t. p. — A. BIDDLE. — Pat. ang. 283686.**

Ciała organiczne, same lub w mieszaninie z hydrofilnymi koloidami jak kauczyna, skrobia, mydło, szkło wodne, saponina i t. p. poddaje się działaniu wapna i substancyj, które, reagując z niem, wytwarzają alkalia, np. rozczynikami węglanów, dwuwęglanów, szczawianów, fluorków i t. p. Np. zarabia się CaO z flurkiem sodu, wodą i skrobią na pastę, w której dysperguje się żywicę. Dodając np. rozczyntu wodorotlenku wapnia i siarczku potasu lub amonu do mleka kauczukowego, otrzymuje się delikatną mieszaninę siarki z kauczukiem rozdrobionym. Do zawiesin takich można dodawać olejów, wosków, smoły, ciał wypełniających, jak tlenku cynku, kredy, glinki, sadyz, delikatnie rozdrobnionych włókien, jak korka, mąki trocinowej, asbestu i t. p. Z otrzymanych produktów można przez ogrzewanie, prasowanie i filtrowanie oddzielić wodę. W tym przypadku należy domieszać jeszcze do masy ciał takich jak aldehyd mrówkowy, dwuchromian potasu, tanina, chlorek cynku i t. p. czynników o działaniu koagulującym. K. D.

## 15. DIVERSA.

† JAN ZAWIDZKI.

**ZYGMUNT PRZYREMBEL — Historia cukrownictwa w Polsce. — Tom I-szy, Warszawa 1927, 8-ka, str. 5, 307 z 40-ma tablicami.**

Polska literatura historyczna, dotycząca rozwoju naszego rolnictwa, rzemiosł, górnictwa oraz przemysłu, jest nadzwyczaj uboga. Z okresu 19-tego stulecia posiadamy jedynie tylko znakomite dzieło monograficzne Hieronima Łabęckiego p. t.: „Górnictwo w Polsce, spis kopalnictwa i hutnictwa polskiego pod względem technicznym, historycznym, statystycznym i prawnym“, Warszawa 1841, 2 tomy, 538 i 551, a poza tem bardziej fragmentaryczne opracowania: Edmunda Stawiskiego „Poszukiwania do historii rolnictwa krajowego“, Warszawa 1857, 8-ka, str. 384, oraz Juljana Kołaczkowskiego „Wiadomości tyczące się przemysłu i sztuki w dawnej Polsce“. Kraków 1888, 8-ka, str. 744.

Dopiero z nastaniem państwa polskiego poczęto się nieco żywiej interesować historją tych działów naszej pracy wytwórczej. Ukazało się cenne studjum Ignacego Baranowskiego „Przemysł Polski w 16-ym wieku“. Warszawa 1919, str. 192; następnie monografia H. Gąsiorowskiej „Górnictwo i hutnictwo w Królestwie Polskiem. 1825—1830“. Warszawa 1922, str. 592, a wreszcie tom pierwszy dzieła p. Zygmunta Przyrembla „Historja Cukrownictwa w Polsce“, zakrojonego na trzy tomy.

Cukrownictwo stanowi tak ważny dział produkcji rolniczo-przemysłowej, że na Zachodzie już dawno zwrócono uwagę na jego rozwój historyczny w poszczególnych państwach. Wystarczy w tym względzie wskazać na znakomite dzieła Edmunda



Lippmanna: „Geschichte des Zuckers, seine Darstellung und Verwendung seit ältesten Zeiten bis zum Beginne der Rübenzuckerfabrikation. Ein Beitrag zur Kulturgeschichte“, Lipsk 1890, str. 474 oraz „Die Entwicklung der Deutschen Zuckerindustrie vom 1850 bis 1900“. Lipsk 1900, str. 341. Dalej na szereg monografij, traktujących o rozwoju cukrownictwa francuskiego, jak np. Hélot'a „Le sucre de betterave en France“, Cambroi 1900; Légier'a „Histoire des origines de la fabrication du sucre en France“, Paryż 1901; Warengnien'a „Histoire des origines de la fabrication du sucre dans le département du Nord“, Douai 1912; Mévian'a „Histoire de l'industrie sucrière de la région du Nord“, Sille 1891 i t. d. Wreszcie na K. C. Neumann'a „Entwurf einer Geschichte der Zuckerindustrie in Böhmen, 1787—1830“, Praga 1891; J. V. Divis'a „Beiträge zur Geschichte der Zuckerindustrie in Böhmen 1830—1860“, Praga 1891; Strohmeyer'a „Die technische Entwicklung der Zuckerindustrie in Oesterreich“, Wiedeń 1900, oraz na zarysy ogólne: W. Reed'a „The History of Sugar and Sugar Yielding Plants, with Epitome of every stable process of Sugar Extraction and Manufacture, from the earliest Times“, Londyn 1856, str. 206 i „Sugar; history of its introduction into various countries, its culture, manufacture, its prices from 1319 up to date, etc.“ Londyn 1886.

Co się tyczy cukrownictwa buraczanego na kontynencie europejskim, to jak wiadomo, główny impuls do jego rozwoju dał dekret Napoleona z r. 1806, zabraniający wwozu płodów kolonialnych, w ich liczbie również i cukru trzcinowego, Dekret ten spowodował bardzo znaczny wzrost cen cukru kolonialnego, a przez to pobudził sfery przemysłowe i rolnicze do prób nad fabrycznem otrzymywaniem cukru z roślin uprawianych w Europie, przedewszystkiem zaś z białych buraków cukrowych.

Wprawdzie na kilka lat przedtem, mianowicie w r. 1802 założył Franciszek Achard w Cuneru na Śląsku pierwszą fabrykę cukru z buraków, jednakże ta jego próba nie przekonała rolników o możliwości otrzymywania cukru z tej rośliny. Dopiero wspomniany dekret Napoleona z r. 1806, a następnie przyznane przezeń w r. 1811 znaczne kredyty na pomoc dla plantatorów buraków oraz dla fabrykantów cukru zapoczątkowały właściwy rozwój cukrownictwa buraczanego we Francji, a następnie w innych krajach.

U nas pierwszą książkę „O fabrykacji cukru z białych buraków“ ogłosił Stanisław Baliński w r. 1811, zaś pierwszą cukrownię założył Józef hr. Mycielski w r. 1820, w swym majątku Gałowie.

Rozwój cukrownictwa na dawnych ziemiach polskich dzieli p. Przyrembel na trzy odrębne okresy: mianowicie pierwszy, zwany *ogniowym*, rozciągający się od r. 1820 do 1850, obejmuje okres czasu, w ciągu którego przemysł cukrowniczy stał u nas na poziomie wytwórczości rękodzielniczych, stojących wyłącznie niemal żywą siłą popędową. W okresie tym dokonywano zagęszczania soków oraz gotowania cukrzycy wprost na ogniu. W drugim *przejściowym* okresie, trwającym od r. 1850 do 1870, cukrownie polskie poczęły stosować parę wodną do zagęszczania soków i gotowania cukrzycy, zarówno jak i do celów motorycznych. W tym okresie poczęto również stosować metodę dyfuzyjną do wydobywania soku z krajanki, jak również i wirówki do oddzielenia cukru z cukrzycy. Skutkiem tych ulepszeń, wymagających znacznych nakładów pieniężnych, zanikają drobne cukrownie gospodarcze, ustępując miejsca cukrowniom przemysłowym, zakładanym przez różne spółki i towarzystwa. Trzeci, *wielko-przemysłowy* okres rozwoju naszego cukrownictwa zaczyna się po roku 1870. W okresie tym cukrownictwo nasze rozwija się bardzo szybko, zwłaszcza w Kongresówce oraz na Kresach południowo-wschodnich, na Wołyniu, Podolu i Ukrainie. Warsztaty fabryczne stale się doskonalią pod względem technicznym, zwiększając jednocześnie swe rozmiary oraz obniżając koszty produkcji.

W wydanym dotychczas pierwszym tomie swego obszernego dzieła, przedstawia autor bardzo szczegółowo jedynie tylko pierwszy okres rozwoju naszego cukrownictwa w latach od r. 1820 do 1850, traktując odrębnie rozwój cukrownictwa w Wielkopolsce, w Galicji, w Kongresówce oraz na Litwie.

W Wielkopolsce największe zasługi w kierunku zapoczątkowania cukrownictwa buraczanego położyli przedstawiciele tamtejszej arystokracji, w szczególności Józef hr. Mycielski (Gałów 1820 r.), Henryk hr. Dzieduszycki (Nowawieś 1834), Michał hr. Mycielski (Splaw 1834), generał Dezydery Chłapowski (Turwia 1936) oraz Edmund hr. Raczyński. Nadmierne opodatkowanie cukru, przeprowadzone w r. 1850 przez rząd pruski, podkopało byt małych cukrowni gospodarskich, jakimi były wszystkie warsztaty wielkopolskie.

W Małopolsce pierwszą małą cukrownię założył w r. 1823 Teodor Mrozowicki w Stanisławowskim, zaś pierwszą większą cukrownię generał Ferdynand de Fresnel w r. 1829 w Złoczowskim. Dalsze duże cukrownie pozakładali Franciszek hr. Potocki (1833 w Zbarażu), Henryk hr. Dzieduszycki (1838 w Tłumaczu), Alfred hr. Potocki (1838 w Łańcucie) i t. d. Razem założono 19 cukrowni, które w r. 1849 wyprodukowały około 200.000 q cukru. Wszystkie te cukrownie nie mogły się jednak utrzymać, głównie skutkiem zbyt niskiego poziomu rolnictwa oraz skutkiem zaprowadzonej przez rząd austriacki w r. 1849 zbyt wysokiej akcyzy na cukier.

W Królestwie Polskiem pierwszą cukrownię założył Henryk hr. Łubieński w Częstocicach w r. 1826, a w cztery lata później drugą cukrownię w Guzowie pod Warszawą. Obie te fabryki przetrwały do dnia dzisiejszego. Po powstaniu listopadowym stworzył Herman Epstein w r. 1838 pierwszą większą fabrykę cukru pod firmę „Hermanów“ w dobrach Szymanowskich pod Warszawą. Wartość tego zakładu przemysłowego oceniano w r. 1850 na 450.000 rubli. Następnie większe cukrownie powstały w Leśmierzu (1838), w Strzelcach (1839) oraz w innych miejscowościach. Prawie równocześnie ukazał się w druku pierwszy oryginalnie napisany, wyczerpujący podręcznik technologii cukru, p. t.: „O wyrobie cukru z buraków, Warszawa 1837, str. 438“, opracowany przez prof. Józefa Belzę na podstawie źródeł zagranicznych, lecz uwzględniający w należytej mierze również i stosunki krajowe.

Rząd rosyjski. w przeciwieństwie do rządu pruskiego i rządu austriackiego nie tylko nie tłumił, lecz nawet się opiekował rozwojem cukrownictwa krajowego, zaprowadzając stosowną ochronę celną, dostarczając bogatszych kredytów bankowych na zakładanie nowych oraz przebudowę dawnych cukrowni, wreszcie wysyłając swym kosztem zagranicę młodych techników celem dokładnego poznania dokonanych tam udoskonaleń technicznych. To też podczas kampanji roku 1850/51 było czynnych w Królestwie 39 cukrowni, które wyprodukowały 221.500 pudów (4.554 tonn) mączki cukrowej.

Na Litwie powstała w r. 1827 pierwsza cukrownia w Boćkach, majątku Jana hr. Potockiego. Następnie zaś, głównie skutkiem usiłowań Karola Szpakowskiego, który w r. 1838 założył w swym majątku w Grodzieńskim *pierwszą polską szkołą praktycznego cukrownictwa*, rozpowszechnił się na Litwie t. zw. „domowy“ wyrób cukru w małych warsztatach rolniczych.

W ten sposób przedstawia się w najogólniejszych zarysach rozwój naszego cukrownictwa aż do roku 1850. Autor zgromadził w swem dziele obfity i bardzo cenny materiał dowodowy pod postacią szczegółowych opisów poszczególnych fabryk, ich kosztorysów, bilansów, stosowanych sposobów fabrykacji, wreszcie odpowiednich rozporządzeń władz rządowych i t. p. Nadto ozdobił on swą książkę, wydaną na



papierze bezdrzewnym, czterdziestoma tablicami, z których siedemnaście podaje podobizny głównych działaczy w sprawie zapoczątkowania i rozwoju naszego cukrownictwa.

Nie będąc specjalistą cukrownikiem, nie mogę wchodzić w szczegółowy rozbiór materiałów i opisów podawanych przez autora. Tylko z punktu widzenia ogólnohistorycznego pragnąłbym wskazać na zupełny brak w książce autora tła zachodnioeuropejskiego. Z jego dzieła dowiadujemy się dość szczegółowo o tem, co działo się u nas w dziedzinie fabrykacji cukru buraczanego, ale nie otrzymujemy żadnych wiadomości i wskazówek co do tego, w jakim stosunku i w jakiej zależności znajdował się rozwój naszego cukrownictwa od rozwoju tegoż przemysłu zagranicą, zwłaszcza we Francji oraz w Niemczech. Mam nadzieję, że w ostatnim tomie swej cennej monografii uzupełni autor ten brak perspektywy dziejowej.

Z uwag rzeczowych nastęrcza mi się narazie tylko jedno. Mianowicie na str. 185 swego dzieła pisze autor: „Wiemy, że w roku 1837 jeździł zagranicę jakiś technik z polecenia Banku Polskiego, w celu zwiedzenia niemieckich i francuskich warzelnii soli... zbadał on zarazem fabryki cukru w Czechach i na Śląsku i cały operat, dotyczący produkcji cukru... Bankowi złożył, przez co się, niewątpliwie, wiele do szparkiego w następstwie rozwoju cukrownictwa u nas w kraju przyłożył... Być może, że w tym delegowanym zagranicą technikiem, o którym wspomina Dr. Radziszewski, był niejaki Apolinary Schouppé...”. Otóż ten domysł autora jest błędny, bowiem owym technikiem był nie kto inny jak znany nasz chemik Antoni Hann (1796—1861). Mianowicie w znajdującym się w moim posiadaniu rękopiśmiennym jego Dzienniku podróży z lat 1815—1829, 1831 i 1836—1837 znajduję na str. 657 wzmiankę dość obszerną, z której wynika, że był on w roku 1836 wysłany przez Henryka hr. Łubieńskiego zagranicę, celem zbadania ulepszeń stosowanych w warzelnictwie soli, a przy tej okazji zwiedził również cukrownie buraczane w Niemczech oraz we Francji.

Kończąc niniejsze sprawozdanie mogę tylko życzyć autorowi jaknajprędszego ukończenia jego cennego dzieła, które niewątpliwie stanie się ozdobą naszej nad wyraz ubogiej literatury historyczno-przemysłowej.

M. SĄGAJŁO.

### PRZYŚPIESZACZE WULKANIZACJI.

Zasadniczym procesem w technologii wyrobów gumowych jest proces wulkanizacji. Jak wiadomo, polega on na tem, że węglowodór kauczuku, łącząc się z niewielką ilością siarki, daje produkt o innych własnościach fizycznych i chemicznych, produkt nazywany potocznie gumą.

W zasadzie rozróżniamy dwa rodzaje wulkanizacji: wulkanizację na gorąco, polegającą na tem, że mieszanekę kauczukową z siarką ogrzewa się przez pewien czas w  $t^{\circ}$  około  $140^{\circ}$  C, i wulkanizację na zimno, przy której kauczuk podaje się działaniu  $S_2Cl_2$ . Ten ostatni rodzaj wynaleziony został w r. 1846 przez Al. Parkes'a<sup>1)</sup> i od tego czasu żadnym zasadniczym zmianom nie uległ. Ponieważ jednak ten rodzaj wulkanizacji stosuje się jedynie do wyrobów o bardzo nieznacznej grubości, ulegających szybkiemu stosunkowo starzeniu się, w dalszym ciągu niniejszego artykułu będzie mowa wyłącznie o wulkanizacji na gorąco, gdyż ten sposób stosuje się przy wszystkich wyrobach, używanych w technice, i wogóle przy wszelkiego

<sup>1)</sup> P. Ang. 11147 (1846).



rodzaju wyrobach gumowych, które muszą posiadać określone własności mechaniczne i trwałość w czasie.

Gdy na początku XIX stulecia zaczęto w krajach cywilizowanych, a w Anglii i Ameryce przedewszystkiem, stosować roztwory kauczuku do impregnacji tkanin, natrafiono na wielką niedogodność polegającą na tem, że takie tkaniny były bardzo wrażliwe na zmiany temperatury, co jest rezultatem odpowiednich własności surowego kauczuku. Już w r. 1832 Fr. Lüdersdorff<sup>1)</sup> odkrył, że dodanie 3% siarki do roztworu kauczuku w terpentynie, daje po odparowaniu warstwę kauczukową mniej lepłą przy nagrzewaniu, niż normalnie. W r. 1838 Hayward<sup>2)</sup> w Stanach Zjednoczonych opatentował użycie siarki z kauczukiem. Lecz prawdziwym twórcą procesu wulkanizacji był Karol Goodyear w Ameryce w r. 1839. Odkrył on mianowicie, że przez dłuższe ogrzewanie kauczuku z siarką otrzymuje się produkt o znacznie większej elastyczności. Produkt ten nie rozpuszczał się w normalnych rozpuszczalnikach surowego kauczuku i nie reagował na zmiany temperatury. Goodyear swego odkrycia nie opatentował, zrobił to natomiast za niego Hancock<sup>3)</sup> w Anglii w r. 1843. Twórca zasadniczego procesu technologii gumowej był jednocześnie tym, który odkrył przyspieszające działanie niektórych tlenków metali na szybkość wulkanizacji. Mianowicie przekonał się, że jeżeli mieszanina kauczuku i siarki wymaga nie mniej 3-ch godzinnego ogrzewania w  $t^{\circ} 142^{\circ} C$ , to przez dodanie  $PbO$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  czas ten może być znacznie skrócony. W ten sposób Goodyear wypuklił znacznie czterech zasadniczych czynników wulkanizacji: siarki, czasu, temperatury i nieorganicznych substancyj przyspieszających. Technologia gummy w ciągu całego XIX stulecia opierała się na tych podstawach; były one wystarczające, dopóki operowano wyłącznie kauczukiem Para, nieprześcignionym w swej dobroci surowcem. Obraz zmienia się zasadniczo, gdy, dzięki wzmózonemu zapotrzebowaniu, na rynku zjawiają się mniej wartościowe gatunki kauczuku. Powstający przemysł automobilowy zaczął zużywać takie ilości surowca, że dotychczasowa produkcja kauczuku Para okazała się zupełnie niewystarczająca. Ponieważ warunki lokalne, jak brak rąk roboczych, warunki klimatyczne i brak sieci komunikacyjnej, nie pozwalały odpowiednio powiększyć tej produkcji, chciano zaradzić zlu innymi sposobami. Dwa przodujące w przemyśle gumowym państwa, Stany Zjednoczone i Niemcy, szukały tych sposobów w dwóch różnych kierunkach. Ameryka zaczęła używać do produkcji rozmaitych gatunków dzikiego kauczuku, otrzymywanych nie z drzewa Hevea Brasiliensis, a z innych roślin podzwrotnikowych jakto: Caucho (Castilloa Ulei), Kassai (różne gat. Landolphii), Benguela (Carpodina chylorrhiza), Jelutong (Dyera costulata), Kamerun (Kixia elast.).

Okazało się jednak, że te surowce dają wulkanizaty bez porównania gorsze niż kauczuk Para. Natomiast Niemcy, ufni w swój przemysł chemiczny, pomimo naturalnych surowców, gwałtownie dążyli do otrzymania kauczuku syntetycznego. W roku 1909 chemikowi Hoffmannowi z Bayer Co<sup>4)</sup> udało się otrzymać syntetycznie węglowodór, pod względem chemicznym bardzo do kauczuku zbliżony. Lecz przy jego wulkanizacji natrafiono na jeszcze gorsze trudności, niż przy naturalnych surowcach gorszego gatunku. Innymi słowy i Amerykanie i Niemcy znaleźli się w podobnej sytuacji: mieli surowiec inny, niż kauczuk Para, lecz nie mogli osiągnąć dobrej wulkanizacji i musieli szukać na to lekarstwa.

Dotychczas nie jest rozstrzygnięta sprawa, któremu z tych narodów należy się

<sup>1)</sup> J. Tech. Ökonom. 15, 353, (1832).

<sup>2)</sup> zob: Luff, The Chemistry of Rubber.

<sup>3)</sup> P. ang. 9952, (1843).

<sup>4)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 18, 1174 (1926); P. niem. 265221 (1912).

palma pierwszeństwa w rozwiązaniu tego zagadnienia. Niemcy twierdzą, że to oni są wynalzcami użycia szeregu substancji organicznych (przeważnie zasad aromatycznych) do wulkanizacji, które użyte w bardzo niewielkiej ilości ( $1-1\frac{1}{2}\%$  całej mieszanki) wywołują zasadnicze zmiany w procesie wulkanizacji<sup>1)</sup>. Natomiast Amerykanie twierdzą z całą stanowczością, że już w czerwcu r. 1906 chemik towarzystwa Diamond Rubber Company, George Oenslage w trakcie systematycznego badania wpływu najróżnorodniejszych substancji na przyspieszenie wulkanizacji, zaczął używać fenolohydrazynę, hexametylenotetraminę, anilinę i jej pochodne do wulkanizacji mieszanek gumowych<sup>2)</sup>. Przypuszczalnie prace i jednych i drugich odbywały się równolegle i niezależnie. W każdym razie firma Bayer i Co zabezpieczyła patentem użycie wszystkich zasad organicznych i ich pochodnych ze stałą dysocjacji ponad  $1 \times 10^{-8}$ , jako przyspieszaczy wulkanizacji<sup>3)</sup>.

W Ameryce zaś te substancje zasadniczo patentem nie zostały objęte i pracom przeważnie amerykańskich chemików<sup>4)</sup> zawdzięczamy naszą obecną znajomość wpływu i znaczenia poszczególnych przyspieszaczy organicznych. Odkrycie przyspieszaczy organicznych okazało się w swych następstwach wynalazkiem o znaczeniu nie mniejszym od wynalazku Goodyeara. Chociaż zostało ono spowodowane chęcią zwulkanizowania mało wartościowych surowców, które w chwili obecnej, wobec rozmiarów produkcji kauczuku plantacyjnego, straciły swoje znaczenie, jednak przyspieszacze wulkanizacji znalazły olbrzymie zastosowanie przy przeróbce wszystkich bez wyjątku wysoko-wartościowych surowców.

Działanie organicznych przyspieszaczy wyraża się w dwóch zasadniczych kierunkach:

- 1) wpływ na sam proces wulkanizacji,
- 2) wpływ na własności fizyczne wulkanizatu.

Jeżeli chodzi o punkt pierwszy, to przyspieszacze organiczne różnią się od przyspieszaczy nieorganicznych nie tylko skalą działania, t. j. skróceniem czasu wulkanizacji, ale bardzo często obniżeniem  $t^0$  do takiego poziomu, przy którym wulkanizacja bez nich wogóle nie mogłaby mieć miejsca, niezależnie od trwania ogrzewania.

Co zaś się tyczy wpływu na własności wulkanizatów, to w działaniu tych dwóch gatunków przyspieszaczy niema punktów styecznych. Przyspieszacze nieorganiczne na własności wulkanizatu żadnego wpływu nie wywierają, natomiast wpływ przyśpie

<sup>1)</sup> Kurt Gottlob, Die Technologie der Kautchukwaren str. 156.

<sup>2)</sup> Geer i Bedford, Ind. Eng. Chem. **17**, 393 (1925).

<sup>3)</sup> P. niem. 280198 (1914) i P. ang. 12661 (1925).

<sup>4)</sup> a) Kratz, Flower i Coolidge, Ind. Eng. Chem., **12**, 317, 791 (1920), i **13**, 129 (1921).

b) Bedford i Scott, Ind. Eng. Chem. **12**, 31, 125 (1920).

c) Bedford i Sebrell, Ind. Eng. Chem. **13**, 1034 (1921) i **14**, 25 (1922).

d) Bedford i Gray, Ind. Eng. Chem. **15**, 720 (1923).

e) Bedford i Winkelmann, Ind. Eng. Chem. **16**, 32 (1924).

f) Whitby i Walker, Ind. Eng. Chem. **13**, 816 (1921).

g) Twiss i Brazier, J. Soc. Chem. Ind. **39**, 130 T. (1920) i **41**, 81, 82, 83, 86 T. (1922).

h) Tuttle, Ind. Eng. Chem. **13**, 521 (1921).

i) Scott, Ind. Eng. Chem. **15**, 286 (1923).

j) Smith i Weiss, Ind. Eng. Chem. **20**, 298 (1928).

k) Sebrell i Vogt, Ind. Eng. Chem. **16**, 792 (1924).

l) Krall, Ind. Eng. Chem. **16**, 922 (1924).

m) Whitby i Simmons, Ind. Eng. Chem. **17**, 931 (1925).

n) Dinsmore i Zimmerman, Ing. Eng. Chem. **18**, 144 (1926).

o) Bogert i Allen, Ind. Eng. Chem. **18**, 532 (1926).

p) Trickey i Leuck, Ind. Eng. Chem. **18**, 812 (1926).

r) Hardman i White, Ind. Eng. Chem. **19**, 1037 (1927).



szacze organicznych jest wyraźny i wybitnie dodatni. Dotyczy on zarówno własności mechanicznych<sup>1)</sup> jak i odporności na starzenie się.

Działanie to może być wytłumaczone w sposób dwojaki: przyśpieszacze skraczają czas i obniżają  $t^0$ , wulkanizacji, przez co kauczuk mniej cierpi od wysokiej  $t^0$ , a następnie przy użyciu przyśpieszaczy ilość siarki związanej, niezbędna do osiągnięcia maksimum własności mechanicznych, jest zawsze mniejsza, niż bez użycia ich. Ta okoliczność może nieznacznie tylko wpływać na zwiększenie się własności mechanicznych, powinna natomiast wywołać większą odporność na starzenie się.

W tem miejscu musimy bardziej wyczerpująco rozważyć, jakie właściwie zmiany zachodzą w kauczuku podczas wulkanizacji. Nie będę tu przytaczać niezliczonych teorii wulkanizacji, odsyłając czytelników do źródeł<sup>2)</sup>, z których wymieniam najważniejsze. Przypomnę tylko dwa podstawowe zjawiska. Siarka podczas wulkanizacji, chemicznie łączy się z węglowodorem kauczuku. Dowodzi tego fakt, że t. zw. siarka związana nie daje się usunąć z kauczuku żadnymi fizycznymi sposobami, i to, że podczas reakcji bromowania<sup>3)</sup> lub przy zjawiskach starzenia się<sup>4)</sup> siarka ilościowo pozostaje związana z węglowodorem kauczuku. Zjawisko drugie polega na tem, że ilość związanej siarki niezawsze jest wskaźnikiem stopnia zwulkanizowania, innemi słowy: zmiany, które zachodzą w kauczuku podczas wulkanizacji, nie są cechami charakterystycznymi nowopowstałego z węglowodoru i siarki związku chemicznego. Gdyby tak było w istocie, to wszystkie mieszanki gumowe, posiadające ten sam zasadniczo skład i tę samą ilość związanej siarki, musiałyby mieć te same własności mechaniczne. Tymczasem przy użyciu przyśpieszaczy organicznych tej zależności nie znajdujemy. Jeżeli przyjmiemy pewien kompleks własności fizycznych za oznakę danego stopnia zwulkanizowania, to okazuje się, że ten sam surowy kauczuk potrzebuje różnych ilości siarki, aby ten stan osiągnąć, w zależności od tego, czy i z jakim przyśpieszaczem wulkanizacja się odbywała.

Te pozornie sprzeczne fakty można wytłumaczyć tą jedynie teorią, że podczas wulkanizacji zachodzą równolegle dwa procesy: jeden jest to łączenie się chemiczne kauczuku z siarką, drugi — zmiana stanu agregacji węglowodoru kauczuku w kierunku większej polimeryzacji. Teorię tę potwierdzają doświadczenia Le Blanc'a i Krögera<sup>5)</sup> którzy przekonali się, że kauczuk niewulkanizowany, oziębiony do  $t^0$  około —  $50^{\circ} C$ , posiada te wszystkie cechy mechaniczne, które charakteryzują kauczuk zwulkanizowany. Zachodzi jednak ta różnica, że zmiany wywołane przez normalną wulkanizację są stałe w zwykłej  $t^0$ , podczas gdy zmiany otrzymane przez ochłodzenie znikają wraz z podwyższeniem temperatury.

1) a) Schwidrowitz i Burnand, J. Soc. Chem. Ind. 40, 272 T. (1921).

b) Cramor, Ind. Rub. J. 89, 1199 (1919).

2) a) C. O. Weber, Grundzüge einer Theorie der Kautschukvulkanisation, (1902).

b) Axelrold, Gummi-Ztg. 24, 352 (1909).

c) Hübner, Chem.-Ztg. 35, 917 (1911).

d) W. Oswald, Kolloid-Z. 6, 136 (1910) i 7, 45 (1911) i Rubber Ind. 310 (1911).

e) Alexander, Chem.-Ztg. 34, 789 (1910).

f) Hinrichsen i Kindischer, Ber. 46, 1291 (1913).

g) Spenze, Kolloid-Z. 8, 304 (1911) i Kolloid-Z. 11, 28 (1912).

h) Loeven, Z. angew. Chem. 1553 (1912) i Erdmann, Ann. 133 (1908).

i) Harries, J. Soc. Chem. Ind. 39, 40, 196 (1921).

j) Ostrowslenskij, Zurn. Ros. Fizyko-chem. Tow. 47, 1885, 1892, 1898 i 1904 (1915).

k) Hellbronner i Bernstein, Caoutchouc gutta-percha 12, 8720 (1915).

\*) Spence i Scott, Kolloid-Z. 8, 304 (1911).

4) M. Sagajłło, Przemysł Chem. 12, 184 (1928).

5) Kolloid-Z. 37, 205 (1925).

Przyjmując tę teorię, która w procesie wulkanizacji uznaje dwa równoległe zachodzące procesy, przychodzimy do przekonania, że przyspieszacze wulkanizacji działają w obydwu kierunkach: przy ich użyciu szybkość reakcji chemicznej między węglowodorem kauczuku i siarką wzrasta w znacznym stopniu, z drugiej zaś strony wulkanizacja dobiega do swego optimum przy mniejszej ilości siarki związanej. Naprz. mieszanka kauczuku i siarki, lub złożona mieszanka kauczukowa z przyspieszczami nieorganicznymi, wymaga od 4 do 5% siarki związanej w stosunku do użytego kauczuku (t. zw. spółczynnik wulkanizacji), aby osiągnąć maksimum wartości mechanicznej, podczas gdy, używając przyspieszaczy organicznych, osiągamy to maksimum przy współczynniku wulkanizacji od 1,5% do 3,5%. Sama zaś wartość mechaniczna również wzrasta, naprz. wytrzymałość na rozerwanie mieszanek czysto kauczukowych i mieszanek z przyspieszczami nieorganicznymi wynosi maksimum 150 kg/cm<sup>2</sup>, a, używając przyspieszaczy organicznych, można otrzymać gumę o wytrzymałości ponad 350 kg/cm<sup>2</sup>.

Z drugiej strony wiadomo, że największym wrogiem odporności gumy na starzenie się jest zbyt wysoki współczynnik wulkanizacji<sup>1)</sup>. Pozwalając nam otrzymać doskonale wulkanizaty o niskim współczynniku wulkanizacji, przyspieszacze organiczne w ogromnej mierze, przyczyniają się do długotrwałości wyrobów gumowych<sup>2)</sup>.


Chociaż istnieją już setki gatunków przyspieszaczy, to jednak dadzą się one podzielić na kilka zasadniczych grup<sup>3)</sup>.

1) Aminy: anilina, metylo i dwumetyloanilina, toluidyna, fenylenodwanilina, dwufenyloamina; z alifatycznych; piperydyna. Nadmienić należy, że aniliny, jako takiej, w chwili obecnej nie używa się wcale, lecz była ona jednym z pierwszych przyspieszaczy i 75% wszystkich obecnie znanych przyspieszaczy są pochodniami tego związku. Inne aminy w czystej postaci również obecnie są mało używane.

2) Tiomoczniki. Dwufenylo i dwu-o-tolylotiomoczniki były pierwszemi pochodniami aniliny, które zaczęto używać, ponieważ nie posiadały własności trujących aniliny. Będąc słabymi przyspieszczami, są używane w chwili obecnej w nieznacznych ilościach.

3) Guanidyny, najważniejszy rodzaj przyspieszaczy, pochodnych aniliny. Stanowią około 50% wszystkich używanych przyspieszaczy. Odnaczając się wysoką aktywnością, łatwością w użyciu, dają doskonale wulkanizaty. Najbardziej używane są: dwu i trójfenyloguanidyna, dwu-o-tolylo- i dwu-p-tolylo-guanidyna, dwuksylido i fenylotolylo-guanidyna.

4) Aldehydo-aminy. Bardzo licznie reprezentowany rodzaj przyspieszaczy; są to produkty kondensacji aldehydów zarówno alifatycznych, jak i aromatycznych, z aniliną i jej homologami. Niektóre z nich odznaczają się dużą aktywnością. Jest to rodzaj przyspieszaczy, których nowe gatunki rok rocznie pojawiają się na rynku.

5) Merkpto-benzotiazole ( $C_6H_4$   CSH). Są to pochodne aniliny lub jej

<sup>1)</sup> Schwidrowitz i Burnand J. Soc. Chem. Ind. 40, 268 T. (1921), Geer i Evans, India Rubber World, 64, 887 (1921), Marzetti, Giorn. chim. ind. applicata 5, 122 (1923).

<sup>2)</sup> Nie przeszkadza to, że u nas w Polsce są jeszcze ludzie twierdzący, iż praca z przyspieszczami organicznymi jest niebezpieczna. Jeszcze kilka lat temu niektóre nasze fabryki w myśl starych przepisów dodawały 8—10% siarki do mieszanek kauczukowych, używając równocześnie przyspieszaczy organicznych celem skrócenia czasu. Oczywiście otrzymały wyroby w najwyższym stopniu przewulkanizowane i przez to ogromnie nietrwałe. W chwili obecnej takich faktów na szczęście nie spotykamy.

<sup>3)</sup> H. Powers, J. Ind. Eng. Chem. 18, 1344 (1926).



homologów z  $2CS_2$  i siarki. Parę lat temu wynaleziony rodzaj przyspieszaczy, który jednak zdobywa uznanie w przemyśle zagranicznym.

6) Sole kwasów dwutiokarbaminowych i ich pochodne tiuramdwusiarczki. Jest to grupa ultraprzyspieszaczy, t. j. ciał, które w sposób rażąco skracają czas i obniżają  $t^0$  wulkanizacji. Naprz. <sup>1)</sup> mieszanka gumowa bez przyspieszacza ogrzewana w ciągu 4 godz. w  $t^0$  115° C pozostaje niewulkanizowana, po oddaniu zaś 1% ultraprzyspieszacza otrzymuje się b. dobry produkt już po 5 min. Ultraprzyspieszacze otrzymuje się z amin i dwusiarczku węgla, naprz.  $2C_6H_{10}N + CS_2 = C_6H_{10}NCSSHNHC_6H_{10}$ . Tiuramdwusiarczki powstają przez utlenienie powyższych połączeń.

7) Ksantogejnany. Są to przyspieszacze bezazotowe. Używanie tych przyspieszaczy w przemyśle jest bardzo nieznaczne.

To samo można powiedzieć i o ostatniej 8-ej grupie przyspieszaczy nitrozopochodnych, jak p-nitrozometyloanilina, p-nitrozobenzol, p-nitrozofenol.

W r. 1926 ogólno-światowa produkcja przyspieszaczy organicznych wynosiła ponad 3000 tonn, wartości ca 8 5000,000. A przemysł gumowy przez używanie przyspieszaczy, oszczędzając na czasie produkcji i na wielkości urządzeń fabrycznych i t. p., zaoszczędził przynajmniej 8 100,000,000.

Te cyfry najwymowniej świadczą o znaczeniu i potędze przyspieszaczy organicznych wulkanizacji.

## P A T E N T Y P O L S K I E

### z dziedziny technologii chemicznej z 1927 r.

#### Garbarstwo

Kl. 28.

- |  |     |
|--|-----|
| Garbowanie. Sposób — ia skóry rekina. Alfred Ehrenreich i Kristian Bendixen. 1927 r. P. P. 6793.   | a 8 |
| Preparaty łatworozpuszczalne. Sposób otrzymywania — ych w wodzie. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 6966.                                      | a 6 |
| Ługi odpadkowe. Sposób otrzymywania sproszkowanych, niehigroskopijnych produktów z — ych błonnikowych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7220. | a 6 |
| Środek odwłasiający. Sposób wyrobu — ego. René Botson. 1927 r. P. P. 7785.   | a 1 |

#### Włókna przedzalnice.

Kl. 29.

- |  |     |
|--|-----|
| Błonnik. Sposób wyrobu — a i jego zastosowanie. Wilhelm Kaufmann 1927 r. P. P. 7066.   | b 3 |
| Jedwab sztuczny. Sposób wyrobu — ego. Alsa S. A 1927 r. P. P. 7477.  | b 3 |
| Wełna sztuczna. Sposób wytwarzania — ej. Comptoir des Textiles Artificiels S-té A-mé i Henri Chavassien. 1927 r. P. P. 7857.                     | b 6 |
| Tworzywo. Sposób otrzymywania — a z roślin i odpadków roślinnych do przedzenia i tkania. N. V. Octrovi Mij „Vede“. 1927 r. P. P. 7918.           | b 5 |
| Nici jedwabne. Sposób przerabiania włókien konopi i tym podobn. na — L. Lapierre. 1927 r. P. P. 8028.  | b 3 |
| Włókna. Sposób wyrobu sztucznych — n wewnątrz pustych. S-té pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta“. 1927 r. P. P. 8032.                     | b 3 |
| Jedwab. Sposób otrzymywania sztucznego — iu z wiskozy i tym pod. roztworów drzewnika. Wolff u. Co., E. Czapek i R. Weingand. 1927 r. P. P. 8056. | b 3 |

<sup>1)</sup> S. Whitby, Ind. Eng. Chem. 15. 1005 (1923).

## Konserwacja drzewa.

Kl. 38.

- Konserwacja drzewa.** Sposób — zapomocą soli impregncyjnych. Gebr. Himmelsbach A. G. 1927 r. P. P. 7180. h1
- Impregnowanie.** Sposób — ia drzewa i materjałów drzewnych. Stanisław Krosnowski i Janina Iwanowska. 1927 r. P. P. 7139. h2
- Zabezpieczenie antyseptyków.** Sposób — w impregnowanem drzewie od wylugowania. Waclaw Iwanowski i Józef Turski. 1927 r. P. P. 7222. h2
- Impregnowanie drzewa.** Sposób — rozczynami chlorofenoli i ich soli. Waclaw Iwanowski i Józef Turski. 1927 r. P. P. 7223. h2
- Impregnowanie drzewa.** Sposób i maszynowe urządzenie do — dla zapobieżenia wytwarzaniu się błękitu. J. E. Petterson i I. O. Holmer. 1927 r. P. P. 7294. h2
- Napawanie drzewa.** Sposób i aparat do — dwoma lub więcej płynami. Auguste Dessemont. 1927 r. P. P. 7724. h2
- Środki konserwujące.** Przyrząd do wprowadzania w drzewo — ych. Carl Schmittutz. 1927 r. P. P. 7636. h4
- Konserwowanie drzewa.** Sposób —. Basilius (Vaso) Malenkowić. 1927 r. P. P. 7942. h2

## Środki spożywcze.

Kl. 53.

- Margaryna.** Sposób wytwarzania — y wzgl. tłuszczów jadalnych. Spadkobiercy Einar'a Viggo Schon. 1926 r. P. P. 6666. h1
- Sery.** Sposób wyrobu — ów niewarzonych przed ich dojrzewaniem. S-té A-me „L'Auvergne Laitiere“ i S-té des Cares et des Producteurs Réunion. 1927 r. P. P. 7238. e6
- Konserwowanie płynów.** Sposób i urządzenie — spożywczych. Włodzimierz Kurczyński. 1927 r. P. P. 7625. e3
- Konserwowanie jaj.** Sposób —. Szczepan Mieczysław Jawdyński. 1927 r. P. P. 7907. c5
- Parowanie i odgorzknianie.** Urządzenie do parowania kartofli i odgorzkniania łubinu. W. Schütz. 1927 r. P. P. 8097. g6

## Piwo, okowita, drożdże, wino, ocet.

Kl. 6.

- Chłodzenie zbiorników.** Urządzenie do wewnętrznego — zakwaszonych płynów. Berndorfer Metallwarenfabrik Arthur Krupp A. G. 1926 r. P. P. 6591. b18
- Piwo.** Sposób i urządzenie do fermentowania i dojrzewania — a. Hansena A. G. 1927 r. P. P. 7192. b16
- Drożdże.** Sposób wytwarzania — y. Maurycy Szpilfogel. 1927 r. P. P. 7473. a14
- Enzymy.** Sposób wydzielania — ów z ich roztworów. Kalle u. Co. A. G. 1927 r. P. P. 7540. b3
- Talerze do kolumn rektyfikacyjnych dla wszelkich płynów.** S-té des Etablissements Barbet. 1927 r. P. P. 7443. b24
- Drożdże.** Sposób otrzymywania — y. Aktiebolaget Båsta. 1927 r. P. P. 7735. a14
- Odwadnianie alkoholu.** Sposób. S-té des Etablissements Barbet. 1927 r. P. P. 7656. b27
- Nadawanie smaku.** Sposób — napojom wysokom, sokom owocowym i t. p. płynom zapomocą ozonu. Siemens u. Halske A. G. Herman Engelhardt i Kurt Engelhardt. 1927 r. P. P. 7843. d6
- Spirytus i drożdże.** Sposób oczyszczania melasy w celu fabrykacji — y. Lesienicka fabryka drożdży prasowanych i spirytusu. 1927 r. P. P. 7988. b1
- Ulepszanie wody.** Sposób — używanej do wyrobu piwa. E. Jalowetz. 1927 r. P. P. 8079. b1



## Ogniwa i akumulatory.

Kl. 21.

- Ogniwo suche galwaniczne.** Daimon Fabrik elektrotechnischer Apparate G. m. b. H. 1926 r. P. P. 6466. b 10
- Baterja**, w szczególności — anodowa, złożona z suchych ogniw galwanicznych. Daimon Fabrik elektrotechnischer Apparate G. m. b. H. 1926 r. P. P. 5465. b 12
- Baterje.** Ulepszenie w — ach galwanicznych. Stanisław Łaszczyński 1927 r. P. P. 6770. b 6
- Ogniwo elektryczne.** S-té A-me Le Carbone. 1926 r. P. P. 6691. b 7
- Elektrody.** Sposób wytwarzania — d ołowianych do akumulatorów. Albert Strasser i Carl Müller. 1926 r. P. P. 6695. b 15
- Ogniwo elektryczne pierwotne i wtórne.** Attilio Cellino. 1926 r. P. P. 6696. b 16
- Ogniwo elektryczne pierwotne i wtórne.** Attilio Cellino. 1926 r. P. P. 6697. b 16
- Nadawanie nieprzepuszczalności.** Sposób — plytom, ciałom porowatym, ziarnistym lub zlepom, w szczególności zaś ciałom porowatym, stosowanym na elektrody baterij elektrycznych, elektrolizatorów lub akumulatorów elektrycznych. S-té A-me Le Carbone. 1926 r. P. P. 6698. b 17
- Akumulator ołowiowy.** S-té A-me Le Carbone. 1926 r. P. P. 6699. b 17
- Ogniwo galwaniczne odwracalne.** Stanisław Łaszczyński. 1927 r. P. P. 6771. b 25
- Przegrodki do ogniw pierwotnych i wtórnych oraz do elektrolitycznych.** Hermann Beckmann. 1927 r. P. P. 6855. b 2
- Energja elektryczna.** Sposób uzyskiwania — ej. Jan Błędowski. 1927 r. P. P. 6952. b 14
- Przepony.** Wzmocnione — i in. ciała gumowe o wyjątkowo znacznej porowatości. Hermann Beckmann. 1927 r. P. P. 7015. b 2
- Baterja anodowa.** R. Sachs G. m. b. H. 1927 r. P. P. 7051. b 12
- Ogniwo.** Ulepszone suche lub sucho-mokre — galwaniczne, oraz sposób regenerowania tegoż. Zakłady Elektrotechniczne. Marek Kalisz. 1927 r. P. P. 7125. b 13
- Ziarna nieprzenikliwe.** Sposób czynienia ziarn porowatych nieprzenikliwymi i zastosowanie tegoż do wytwarzania proszku z węgla drzewnego o ziarnach dla cieczy nieprzenikliwych, przydatnego do ogniw i akumulatorów elektrycznych S-té A-me Le Carbone. 1927 r. P. P. 7488. b 6
- Akumulatory elektryczne oraz przegrody do nich** Meyer Wilderman. 1927 r. P. P. 7693. b 4
- Ogniwo i baterja anodowa.** Zakłady Przemysłowe i Handlowe „Tęcza“ Sp. z o. o. 1927 r. P. P. 7731. b 12

## Oczyszczanie wody i kanalizacja.

Kl. 85.

- Muł.** Sposób i urządzenie do traktowania świeżego i zgnilego — u w domowych studniach prześwietlających. Deutsche Abwasser-Reinigungs-G. m. b. H., Städ. ereinigung. 1927 r. P. P. 6891 c 3

## Materiały wybuchowe.

Kl. 78.

- Prochy.** Sposób wyrobu — ów ziarnkowanych. Lignoza Sp. akc. 1926 r. P. P. 6627. c 2
- Materiały wybuchowe.** Sposób otrzymywania — ych, zwłaszcza materiałów wybuchowych chloranowych i nadchloranowych. Lignoza Sp. Akc. 1926 r. P. P. 6626. c 15
- Proch.** Sposób wyrobu niepsującego się — u o małej zawartości nitrogliceryny. Firma Bombrini Parodi-Delfino. 1927 r. 7480. c 14
- Materiał wybuchowy.** Eugeniusz Zukowski. 1927 r. P. P. 7732. c 15
- Materiały wybuchowe.** Sposób wyrobu ziarnistych — ych. Lignoza Sp. Akc. 1927 r. P. P. 7627. c 18

- Materiały wybuchowe.** Sposób wyrobu — ych zawierających nitroglicerynę. Ryszard Sznajder i Górnośląskie Fabryki Materiałów Wybuchowych Sp. Akc. 1927 r. P. P. 7640. c 4
- Proch.** Sposób fabrykacji — ów bezdymnych, myśliwskich i ćwiczebnych na maszynach do wyrobu prochu karabinowego. E. Bazylewicz - Kniażykowski i K. Partyka, 1927 r. P. P. 8041. c 11

### Usuwanie kamienia kotłowego. Kl. 136.

- Strącanie.** Mechaniczno-chemiczny sposób — ia z wody czynników, tworzących kamień kotłowy. Herman Menz. 1926 r. P. P. 6542. b 16
- Zapobieganie krystalizacji.** Sposób — osadów z wody zasilającej kotły parowe, przysiadających silnie do ścianek kotłów. Antiscale A. G. 1926 r. P. P. 6432.

### Tytoń i papierosy. Kl. 79.

- Wata alkaliczna do giłz i papierosów.** Antoni Piotrowski. 1927 r. P. P. 7737. c 2

### Pożarnictwo. Kl. 61.

- Gaszenie pożarów.** Sposób —. Internationale Feuerlöschgerä — G. m. b. H. 1926 r. P. P. 6561. b
- Piana.** Sposób otrzymywania płynów wytwarzających — ę, albo piany do gaszenia ognia. Excelsior Feuerlöschgerä — te A. G. i Hans Burmeister. 1927 r. P. P. 6765. b
- Piana.** Urządzenia do wytwarzania — y w celu gaszenia ognia, Excelsior Feuerlöschgerä A. G. 1927 r. P. P. 8031. a 13

### Tępienie szkodników. Kl. 45.

- Zaprawa sucha.** I. G. Farbenindustrie A. G. 1926 r. P. P. 6463. 13
- Tępienie szkodników.** Sposób — zwierzęcych i roślinnych. Saccharin - Fabrik A. G. vorm. Fahlberg, List u. Co. 1927 r. 6762. 13
- Tępienie szkodników.** Świeca wydzielająca trujący dym do — leśnych i ogrodowych. Lucjan Bratz. 1927 r. P. P. 6791. 13
- Śnieć owsiana.** Środek przeciw — ej. I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7108. 13

### Fotografja. Kl. 57.

- Fotograficzne obrazy.** Sposób zwiększania odporności powierzchni — ych. Johann Jacob Friedrich Stock. 1927 r. P. P. 7426. b 10





## Ś. p. Dr. WŁADYSŁAW KIELBASIŃSKI

Kolorystykę polską spotkała niezwykle dotkliwa strata jednego z najwybitniejszych dra Władysława Kielbasińskiego, który szeroko rozszalał po za granicami kraju imię polskiego kolorysty.

Dr. Kielbasiński, ur. w Łodzi w r. 1873, ukończył wydział chemiczny w Karlsruhe w 1894, stopień doktora w Bernie Szw. Rok był asystentem prof. P. Friedlaendera w Karlsruhe. Działalność praktyczną rozpoczął w r. 1895 w fabryce barwników i przetworów chemicznych firmy „Schweikert i Resiger“ w Pabjanicach, skąd przechodzi do pracy farbiarskiej do drukarni „Krusche i Ender w Pabjanicach. W r. 1898 przenosi się do Rosji, gdzie dwa lata pracuje w fabryce I. Garelina i trzy lata w fabryce Kuwajewskiej w Iwanowo-Wozniesieńsku. W r. 1905 otrzymuje stanowisko dyrektora wykończalni w słynnej fabryce Schlieper & Baum pod Barmen, skąd po czterech latach powraca do Iwanowo-Wozniesieńska na stanowisko dyrektora kolorysty fabryki N. M. Poluszyna, gdzie pozostaje do przewrotu bolszewickiego. W r. 1918 przechodzi do drukarni manufaktury Konszyna w Sierpuchowie i w 1920 powraca do kraju, do rodzinnego miasta, gdzie obejmuje stanowisko dyrektora wykończalni Widzewskiej Manufaktury, z którym to okresem są związane największe okresy rozwojowe tej fabryki.

Pomimo wybitnie kolorystycznej działalności, Dr. Kielbasiński z zamiłowań chemik syntetyk, chętnie poświęcał się i tej spokrewnionej z kolorystyką dziedzinie. W r. 1915 w Iwanowo-Wozniesieńsku zorganizował fabrykę fosgenu, siarczku sodowego, żelazocjanek i szeregu barwników siarkowych. Znużony i sterany wyczerpującą pracą kolorysty, po ustąpieniu z Widzewa zajmuje się sprzedażą barwników, aż do chwili zgonu, na którym to stanowisku udziela szeregów cennych rad i wskazówek ze swej bogatej przeszłości.

Z działalności społecznej Dra Władysława Kielbasińskiego na terenie międzynarodowym, w okresie najtrudniejszym dla polaka, należy zaznaczyć fakt, rzadkiego uznania, którym został wyróżniony, przez pięciokrotne powoływanie go na prezesa Międzynar. Związku Kolorystów (Intern. Chem. Kolor. Verein.) w latach od 1912—1917, a po upływie tego okresu stałe powoływanie go na pierwszego wiceprezesa powyższego Związku.

Dra Władysława Kielbasińskiego interesowali przedewszystkiem chemicy polacy, poświęcający się kolorystyce, nad pierwszymi krokami których pieczołowicie czwał, i w tym charakterze zaznaczała się jego działalność w Łódzkim Oddziale Polskiego Towarzystwa Chemicznego, którego był członkiem Zarządu. Młodzież polska traci w Drze Władysławie Kielbasińskim, jednego ze swych najserdeczniejszych opiekunów.

Z działalności naukowej Dr. Kielbasińskiego wymieniamy prace i referaty: 1. O analizie żelazocjanu potasu. — 2. Analiza kadzi indygowej podsiarczynowej. — 3. O zastosowaniu naftoli AS w farbiarstwie i druku. — 4. Praktyki merceryzacji przędzy i tkanin. — 5. O chemizmie indygosoli. — 6. Rozwój barwnej iluminacji czerni anilinowej i t. p.

Z prac w literaturze obcej, wymieniamy; w języku niemieckim: 1. Ueber einige Naphtalinsubstitutionsprodukte. — 2. Gelbholzextrakt mit Diazoverbindungen kombiniert auf Baumwollfaser. — 3. Ueber einige charakter. Reaktionen der Phenolphthaleine auf der Faser. — 4. Hydrosulfit als Reagens. — 5. Ueber einige Reserve- und Aetzdruckartikel in Russland. (Referat na Zjeździe Międzyn. Związku Chem. Kolorystów w Wiedniu w r. 1912). — 6. Ueber einige Konversionsartikel. — 7. Einige prakt. Neuerungen in der Mercerisation des Stueckware. — 8. Ueber einige neue Azofarbstoffe, dargestellt auf der Faser. — 9. Mitteilunge aus der Praxis des Griesheimrots Naphtol AS in Druk und Faerben. (Referat na IX Kongres Międzynarod. Związku Kolorystów Chem. w Dreźnie).

W języku rosyjskim: 1. Ob utilizacji zidkawa chlora w tiekstilnom proizvodstwie. — 2. O primienieniji szcelocznowo sulfita, othrosa pri proizvodstwie sintieticzeskawo fenola, pri buceniji towara. — 3. Iz praktiki primienienija naftenowych i sulfonaftenowych kislot w tiekstilnom i chimicz. proizvodstwach. — 4. Antiparazitnoje mylo i fosgen, kak sredstva borby s epidemiczeskimi zaboletwaniami. — 5. Nowyj sposob oczistki techn. kastorowawo masła dla medicinskih cielej.

Pozatem wraz ze współpracownikami zgłosił cały szereg plis cachetez w Tow. w Miluzie i ostatnio wreszcie opracowywał dział barwników z prawowych dla wychodzącego obecnie dzieła „Handbuch des Zeugdrucks“, wydawanego przez prof. G. Gerjiewicsa, prof. R. Hallera i Dra L. Lichtensteina.

Od kilku lat ciężka choroba toczyła sterany pracą organizm, aż wreszcie owocnej pracy dla imienia polskiego nadszedł kres. Cześć jego pamięci!

# TREŚĆ

ROCZNIKA XII. ZA ROK 1928.

## PRACE ORYGINALNE.

	Strona
BĄDZYŃSKI W.: patrz SMOLEŃSKI K. . . . .	117
BORNSTEIN M.: Wykresy Gantt'a w przemyśle chemicznym . . . . .	647
BORTNOWSKA H.: patrz KĄCZKOWSKI W. . . . .	99
BURSTIN H. i WINKLER J.: Badania nad benzyną wytrącającą t. zw. asfalt twardy (asfalteny) z olejów mineralnych . . . . .	445
— Badania nad benzyną wytrącającą asfalt twardy (asfalteny) z olejów mineralnych II. . . . .	581
CHORAŻY M.: patrz ŚWIĘTOSŁAWSKI W. . . . .	31, 526
CHRZAŚCZ T. i MICHAŁSKI W.: Ocena mąki zbożowej przy pomocy jodu . . . . .	342
— Rozpuszczalne węglowodany w mąkach żytnich oraz ocena gęstości ciasta . . . . .	389
CYRUS-SOBOBEWSKI J.: Elektryczne piece łukowo-oporowe o mocy ponad 10.000 KW . . . . .	655
DEMBIN J.: patrz IWANOWSKI W. . . . .	349
DOMINIK W.: Przyczynki do studiów nad katalizatorami reakcji $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ . II. . . . .	229
GAŚSIOROWSKI S.: O asfaltach kwasowych . . . . .	90
GAŚSIOROWSKI S. i PILAT S.: Badania nad t. zw. liczbą smołową olejów . . . . .	235
GIRZEJOWSKI J.: Metody analizy lekkich gazolin . . . . .	584
GROCHOWSKI M.: Sposób równomiernego i ciągłego doprowadzania cieczy i gazów w zastosowaniu półfabrycznym . . . . .	402
HOLYŃSKI S.: O możliwym zastosowaniu węgla aktywowanego przy nawożeniu roślin uprawnych . . . . .	190
IWANOWSKI W. i DEMBIN J.: Drożdże piekarniane fabryk Rzeczypospolitej Polskiej . . . . .	349
KACZOROWSKI A.: Urządzenie do pomiaru szybkości przepływu gazów w Chemicznym Instytucie Badawczym w Warszawie . . . . .	294
— Wytyczne dla badania trwałości wyfarbowań na światło . . . . .	141
— W sprawie trwałości wyfarbowań na światło . . . . .	463
KĄCZKOWSKI W. i BORTNOWSKA H.: Zastosowanie woltoli w przemyśle włókienniczym . . . . .	99



	Strona
KEMULA W. M.: Szybkie metody otrzymywania czystego metanu i etanu . . . . .	411
KIRKOR T.: Wyniki systematycznego badania wody z Wisły . . . . .	285
KOEHLER Z.: Kilka słów w sprawie artykułu Dr. Z. Szmei: Przyczynok do badań nad rozpuszczalnością fosforytów w kwasie cytrynowym. <i>Dla sprostowania</i> . . . . .	407
KONARZEWSKI J. i KRYŃSKI B.: Przebieg procesu wypalania glin w obecności pary wodnej i dwutlenku siarki . . . . .	176
KRYŃSKI B.: patrz KONARZEWSKI J. . . . .	176
MANTEL S.: Termiczny rozkład węglowodorów gazowych . . . . .	333
MANTEL S.: patrz WASILEWSKI L. . . . .	48
MICEWICZ S. i MAJKOWSKI K.: Badania nad temperaturą pobudzenia kilku aromatycznych nitrozwiązków wybuchowych . . . . .	197
MICHALSKI W. patrz CHRZAŚCZ T. . . . .	342, 389
PAWLKOWSKI STEFAN: Rozdzielanie emulsyj prądem zmiennym wysokiego napięcia . . . . .	501
PILAT S.: patrz GAŚSIOROWSKI S. . . . .	235
PIOTROWSKI JUNOSZA W. i WINKLER J.: O liczbie Conradsona . . . . .	573
RABEK T.: O działaniu szybkozmiennego pola elektrycznego (cichych wyładowań elektrycznych) na oleje mineralne . . . . .	240
ROGA B.: patrz ŚWIĘTOSŁAWSKI W. . . . .	18, 38
ROSENZWEIG J.: patrz TURSki J. S. . . . .	173
SĄGAJŁO M.: Zmiany składu gumy pod wpływem starzenia się . . . . .	184
SMOLEŃSKI K. i BĄDZYŃSKI W.: Uplynnianie sfałtu naftowego metodą Bergiusa . . . . .	117
ŚWIĘTOSŁAWSKI W. i CHORAŻY M.: Z badań nad punktem zapłoniczenia węgla drzewnych . . . . .	31
— O chłonności par pirydyny przez odmiany górnośląskiego węgla kamiennego . . . . .	526
ŚWIĘTOSŁAWSKI W. i ROGA B.: Nowy przyrząd do oznaczania punktu zapłoniczenia koksu i węgla technicznych . . . . .	18
— O punktach zapłoniczenia węgla aktywowanych . . . . .	38
SZAYNA ANTONI: Działanie chlorku glinu na węglowodory szeregu olefinowego . . . . .	637
SZMEJA Z.: Przyczynek do badań nad rozpuszczalnością fosforytów w kwasie cytrynowym. <i>Dla sprostowania</i> . . . . .	137
TREPKA E.: Oznaczenie trwałości wyfarbowań na wpływ światła . . . . .	249
TROJAN J.: Studium porównawcze nad dekstrynami zawartymi w słodkim i odfermentowanym zacierze gorzelnicznym . . . . .	145
TURSki J. S. i ROSENZWEIG J.: Farbowanie i drukowanie skór zolami indygowemi (Indigosol) . . . . .	173
WASILEWSKI L.: Ze studjów nad rozkładem glin . . . . .	40
WASILEWSKI L. i MANTEL S.: Przyczynek do elektrolitycznego odzielania soli glinowych . . . . .	48
WINKLER J.: patrz PIOTROWSKI JUNOSZA W. . . . .	573
WINKLER J.: patrz BURSTIN H. . . . .	581
ŻABICKI S.: Odżelazianie soli glinu zapomocą rekrystalizacji . . . . .	77
ZAWIDZKI J.: Marcelin Berthelot (1827—1907) w setną rocznicę urodzin. (Odczyt wypowiedziany w dniu 15 grudnia 1927 na uroczystem posiedzeniu P. T. Ch.) . . . . .	1

## PRACE SPRAWOZDAWCZE:

	Strona
CZAPLICKA J.: patrz DOLIŃSKI J. . . . .	262, 658
DOLIŃSKI J. i CZAPLICKA J.: Postępy prac w dziedzinie technologii paliw i gazownictwa I. . . . .	262
— Postępy prac w dziedzinie technologii paliw i gazownictwa II. . . . .	658
DOMINIK W.: Sprawozdanie z postępów prac w dziedzinie przemysłu elektrochemicznego i elektrometalurgicznego za rok 1926. . . . .	605
HIRSZOWSKI A.: Zatrucia zawodowe przy fabrykacji barwników smołowych i produktów przejściowych oraz sposoby zapobiegania takowym . . . . .	370, 419, 481, 535, 587
JASTRZĘBOWSKI: Nowe zdobycze chemiczne w Niemczech . . . . .	252
JAŻWIŃSKA JÓZEFA: Teoria rektyfikacji cieczy dwuskładnikowych, w czasopismach amerykańskich . . . . .	107
PUŁAWSKI Z.: Postępy w dziedzinie barwników azowych . . . . .	493
SĄGAJŁŁO M.: Znaczenie składników niekauczukowych kauczuku w procesie fabrykacji gumy . . . . .	278
— Przyspieszacz wulkanizacji . . . . .	683
STĘPKOWSKI WOJCIECH: Postępy w chemii związków leczniczych arsenu od 1925 r. . . . .	220, 284
TROJAN J.: Nowe metody techniczne otrzymywania bezwodnego alkoholu . . . . .	330
TURSKI JÓZEF S.: Postępy w dziedzinie barwników azowych . . . . .	110
† ZAWIDZKI JAN: Zygmunt Przyrembel — Historia cukrownictwa w Polsce	680
ZEROMSKI ST.: Postępy w fabrykacji $H_2SO_4$ w latach ostatnich . . . . .	560

ZE SPRAW GOSPODARCZYCH, HANDLOWYCH  
I ORGANIZACYJNYCH:

— VIII. Kongres Chemii Przemysłowej ( <i>t. z.</i> ) . . . . .	540
— II. Międzynarodowa Konferencja Azotowa ( <i>M. Gr.</i> ) . . . . .	476
— Obchód ku czci Ignacego Łukasiewicza . . . . .	604
— II. Polski Zjazd naukowej organizacji . . . . .	170
BARSZCZEWSKI ADAM: Zagadnienia taryf kolejowych w przemyśle suchej destylacji węgla . . . . .	52
DIAMAND W.: Pierwsze próby samodzielnego planowego rozwiązania całości polskiej sprawy naftowej . . . . .	255, 299
ŚLIWIŃSKI T.: Melasowa stacja doświadczalna przy cukrowni w Gnieźnie . . . . .	102
STEFKÓWNA ZOFJA: Obecny stan sprawy własności naukowej . . . . .	412
TURSKI J. S.: Memerjał w sprawie akcyzy od benzoli dla motorów spalinyowych . . . . .	307
WIERUSZ-KOWALSKI J.: II-gi Polski Zjazd Naukowej Organizacji w Warszawie . . . . .	367



## SPRAWOZDANIA SZCZEGÓŁOWE:

	Strona
— Barwienie i drukowanie estrów błonnika. (T. S.) . . . . .	669
— Jedwab sztuczny z mrówczanu błonnika. (T. S.) . . . . .	669
— Nowe garbniki. (K. D.) . . . . .	618
— Obciążanie i nabylszczenie skór. (K. D.) . . . . .	437
— Otrzymywanie kleju z kazeiny. (K. D.) . . . . .	676
— Otrzymywanie produktów kondensacji, pochodnych hydroksyalcoholi aromatycznych, rozpuszczalnych w wodzie. (K. D.) . . . . .	675
— Otrzymywanie produktów kondensacji, rozpuszczalnych w wodzie, o działaniu garbującym. (K. D.) . . . . .	674
— Otrzymanie kwasów sulfonowych o działaniu garbującym. (K. D.) . . . . .	228
— Otrzymywanie syntetycznych garbników. (K. D.) . . . . .	435
— Otrzymywanie zasadowych soli podwójnych chromowo-magnezowych jako środków garbujących. (K. D.) . . . . .	435
— O uodpornianiu skóry na wilgoć. (K. D.) . . . . .	385
— Plamy tłuste na skórach i sposoby zaradzenia im. (K. D.) . . . . .	169
— Połączenia tytanu i ich zastosowanie w garbarstwie przy wykończaniu skór. (K. D.) . . . . .	224
— Retorty pionowe do koksowania w niskiej temperaturze w Brytyjskim Instytucie badania paliw. (J. D.) . . . . .	273
— Sposób fabrykacji materiałów garbnikowych syntetycznych. (K. D.) . . . . .	226
— Sposób fabrykacji skóry, odpornej na rozciąganie i prasowanie. (K. D.) . . . . .	621
— Sposób garbowania. (K. D.) . . . . .	673
— Sposób garbowania skór. (K. D.) . . . . .	677
— Sposób oddzielania alunu chromowego w stanie krystalicznym. (K. D.) . . . . .	621
— Sposób otrzymywania bardzo cienkich nitok jedwabiu wiskozowego zapomocą kąpieli strącających, zawierających kwas siarkowy i sole. (T. S.) . . . . .	572
— Sposób otrzymywania garbników. (K. D.) . . . . .	226
— Sposoby otrzymywania garbników syntetycznych. (K. D.) . . . . .	620
— Sposób rozluźniania włosia skór, w szczególności owczych, dla celów garbowania. (K. D.) . . . . .	674
— Sposób zmiękczenia i nadawania podatności skór. (K. D.) . . . . .	435
— Sprawozdanie z Kongresu Międzynarodowego Towarzystwa Chemików-Garbarzy. (K. D.) . . . . .	621
— Sprawozdanie z przebiegu obrad na Kongresie Soc. Int. des Chim. des Inst. de Cuir. (K. D.) . . . . .	670
— Szkoła garbarska w Liège. (K. D.) . . . . .	434
— Ustalenie międzynarodowej metody analizy ilościowej garbników. (K. D.) . . . . .	626
— Wpływ materiałów wypełniających na odporność skóry podszwowej na rozdarcie i zdolność rozciągania się. (K. D.) . . . . .	225
<b>Abt G.</b> : Odwłasianie zapomocą enzymów pleśniowych. (K. D.) . . . . .	623
<b>Angern O.</b> : patrz Pfeiffer P. . . . .	666
<b>Arndt F., Eistert B. i Partale W.</b> : O n-oksyzatylinie z chlorku o-nitrobenzoilu. (T. S.) . . . . .	431
<b>Atkinson F. C.</b> : Otrzymywanie środków garbujących i wypełniających skórę. (K. D.) . . . . .	619
<b>Balderston L.</b> : Oznaczenie azotu w skórach. (K. D.) . . . . .	618
<b>Baumgarten Paul</b> : O działaniu chlorku siarkowodoru na pirydynę i o zastosowaniu otrzymanego produktu do acylowania. (T. S.) . . . . .	383
<b>Bähr H. i Fallböher Fr.</b> : Wpływ warunków koksowania i dodatków do węgla kamiennych na własności koksu. (J. D.) . . . . .	164
<b>Berkmann J. i Kiprianow A.</b> : Racjonalny sposób analizy chemicznej garbników syntetycznych. (K. D.) . . . . .	678
<b>Berl E. i Schildwächter H.</b> : O ekstrakcji węgla kamiennego pod ciśnieniem zapomocą tetraliny. (J. D.) . . . . .	319
— O wpływie bitumu otrzymanego tetralinową ekstrakcją pod ciśnieniem na zdolność koksowania węgla kamiennego. (J. D.) . . . . .	379
<b>Bernhardt W.</b> : O luminescencji opóźnionej dostrzeganej w powietrzu . . . . .	316
<b>Besse J.</b> : Technika ekstraktów garbnikowych, (K. D.) . . . . .	326
<b>Biddle A.</b> : Otrzymywanie wodnych zawiesin olejów, tłuszczów, wosków, żywic, kauczuku i t. p. (K. D.) . . . . .	680
<b>Biehl K.</b> : Badania zjawisk zachodzących podczas wiązania i twardnienia zapraw hydraulicznych. (J. K.) . . . . .	570

	Strona
Bogue R. H.: patrz Hansen W. C.	274, 275
— patrz Lerch W.	274
Boisseau J.: Tydzień skóry we Francji i korzyści uzyskane w nim pod względem chemicznym. (K. D.)	168
Borgeant P. patrz Kehrmann F.	167
Borzykowski B.: Sposób nadania jedwabiu sztucznemu wyglądu matowego. (T. S.)	669
Botson René: Otrzymywanie środka odwłasiającego dla skór. (K. D.)	228
Bowker R. C. patrz Wallace E. L.	227
Bönnemann F.: Próby polepszenia górnosląskiego koksu hutniczego. (J. D.)	272
Breuer H. patrz Reinboldt H.	674
Brownmiller L. T. patrz Hansen W. C.	275
Bucherer H. Th. i Maki T.: O nowej klasie barwników kadziowych antrachinonowych. (T. S.)	430
Burkheiser W.: Czyszczenie gazu metodą Burkheisera (J. D.)	163
Butkow N. A.: Sposób oceniania zdolności detonacyjnej węglowodorów. (L. H.)	323
Bürkert H. patrz Schmidt J.	382
Cadgène E.: Obciążanie jedwabiu sztucznego. (T. S.)	669
Castellu Ch. patrz Meunier L.	671
Chambard P. i Michelet I.: Uwagi o garbowaniu tłuszczowem skór (irchowem). (K. D.)	624
Clermontel A. J.: Barwienie skóry. (K. D.)	435
Cobb i Hunt: Dyspersja żółtka jajowego w proszku. (K. D.)	276
Cockram C. i Wheeler R. V.: Zawartość żywic i ich wpływ na własności węgla kamiennych. (J. D.)	218
Cooke R. D.: Biała emalia i siwe włosy. (J. K.)	324
Dachlauer K. i Thomsen Ch.: Sposób garbowania skór. (K. D.)	680
Danielson G. A.: Sposób unieprzemakalmania skór. (K. D.)	386
Deforge A.: Kwasowość skóry chromowej. (K. D.)	436
— Działanie kwasów na skórę. (K. D.)	617
Desparmet Ed.: Ketony i ich zastosowanie w przemyśle materiałów plastycznych i nitrocelulozowych. (K. D.)	677
Dew D. H. patrz Woodroffe D.	436
Dienert M.: Oczyszczanie wód ściekowych w garbarniach. (K. D.)	617
Dilthey P. patrz Fischer F.	378
Dujardin O.: Zasadowość kąpeli chromowych. (K. D.)	672
Dziwoński K.: O syntezie dwóch nowych węglowodorów wielordzeniowych pochodnych fluorenu	261
Dziwoński K. i Dzieścielewski St.: O związkach pochodnych $\alpha$ -benzylnaftaliny	161
Dziwoński K. i Loewenhof A.: O połączeniach typu kwasu 2-naftolo-1-sulfonowego	216
Dziwoński K. i Leonhard K.: O węglowodorach, pochodnych benzyłowych acenaftenu i acenaftyleny	317
Dzieścielewski St. patrz Dziwoński K.	161
Eistert B. patrz Arndt F.	431
Ellenberger i Schrecker: Otrzymywanie żelatyny wolnej od chromu. (K. D.)	676
Ellis C.: Nowy środek do garbowania. (K. D.)	619
Ewers H.: Własności jedwabi sztucznych z mieszanin azotanów i octanów błonnika. (T. S.)	384
Fallböhmer Fr. patrz Bähr H.	164
Fischer Harry S.: Przemiana kauczuku w produkty termoplastyczne o własnościach zbliżonych do bazy, gutaperki i szelaku. (M. S.)	441
Fischer F. i Dilthey P.: O wymywaniu kwasu węglowego z gazów przemysłowych zapomocą węglańców alkaliów przy zwykłym ciśnieniu. (J. D.)	378
— O wymywaniu siarkowodoru z gazów przemysłowych zapomocą alkalicznych roztworów żelaziejanku potasowego. (J. D.)	378
Fischer F. i Tropsh H.: O przemianie metanu w wodór i tlenek węgla. (J. D.)	217
Formánek I.: Badania barwników organicznych na drodze spektroskopowej. (T. S.)	670
Foster patrz Kelly	277
Fuchs K. i Granaug E.: O nowych barwnikach heterocyklowych. (T. S.)	665
Fuchs W.: Nowsze teorie powstawania węgla kamiennego. (J. D.)	378
Funke K. patrz Zincke A.	167
Gerngross O. i Hübner H.: Fizetyna, jako przyczyna reakcji fluoresceinowej ekstraktu Quebracho. (T. S.)	433
Gibbs H. D.: Nowa metoda oddzielenia parakrezolu od izomerów. (T. S.)	168



Gille F. patrz Guttman A. . . . .	276
Glaser E. i Kahler O.: Studja nad kwasem rubierytrynowym. (T. S.) . . . . .	381
Glud W. i Schneider G.: Opis metody i obliczenie rentowności przeróbki etylenu z gazu koksownianego na alkohol. (J. D.) . . . . .	164
Gourlay P.: Surowce interesujące garbarza. Woda. (K. D.) . . . . .	278
Granaug E. patrz Fuchs K. . . . .	665
Grasser: Przyczynek do znajomości skóry zwierzęcej. (K. D.) . . . . .	620
Green A.: Tionylodwouksy-1, 2 i -2, 3 antraceny. (T. S.) . . . . .	166
Grillet E. patrz Kehrman F. . . . .	167
Gross W.: Badania petrograficzne węgla na podstawie różnicy ciężaru właściwego poszczególnych składników, które wyodrębnia się przez centryfugowanie w ciężkich cieczach. (B. R.) . . . . .	320
Gustawson K. H.: Kwasowość skór chromowych. (K. D.) . . . . .	226
— Uwagi o tak zwanem dojrzewaniu skór chromowych. (K. D.) . . . . .	227
Guttman A., Gille F.: Rodzaje kryształów w linkrze cementu portlandzkiego. (J. K.) . . . . .	276
Haack E. patrz Pfeiffer P. . . . .	666
Hansen W. C.: Dalsze badania składników cementu portlandzkiego zapomocą promieni Röntgena. (J. K.) . . . . .	275
Hansen W. C. i Bogue R. H.: Przyłączanie tlenu wapnia przez pozostałe składniki cementu portlandzkiego. Wstępne doświadczenia. (J. K.) . . . . .	274
Hansen W. C., Brownmiller L. T. i Bogue R. H.: Badanie układu: tlenek wapnia, tlenek glinu, tlenek żelaza. (J. K.) . . . . .	275
Heinrich F. i Herold W.: O barwnikach orceinowych. (T. S.) . . . . .	668
Hell J.: Sposób garbowania skór. (K. D.) . . . . .	673
Herold W. patrz Heinrich F. . . . .	668
Herzog Alojzy: Odciski wełny i włosów w żywicy. (T. S.) . . . . .	6
Hildt W. i Małachowski R.: Sposób garbowania skór. (K. D.) . . . . .	676
Hirsch H.: Przemysł materiałów ogniotrwałych jako zagadnienie chemiczne. (J. K.) . . . . .	54
Hofmann E. patrz Schläpfer P. . . . .	319
Hoffmann H. E. patrz Reid E. W. . . . .	679
Hoz H.: Nowe barwniki dla wełny i jedwabiu. (T. S.) . . . . .	384
Höchtlen F.: Środki zwilżające. (T. S.) . . . . .	168
Höper C.: Garbowanie skór. (K. D.) . . . . .	676
Hugonin G.: Sprawozdanie z ostatnich prac Komitetu francuskiego dla badania metod oznaczania ilościowego materiałów garbnikowych. (K. D.) . . . . .	277
Hunt patrz Cobb. . . . .	276
Hutin: Skóry sztuczne. (K. D.) . . . . .	224
Hüttenes C.: Otrzymywanie garbnika z ługów sulfito-celulozowych. (K. D.) . . . . .	673
Jabłoński A.: O widmie fluorescencji i absorpcji par kadmu . . . . .	214
Jeżewski H.: Nowe pasma wodorowo-rtęciowe w nadfiolecie . . . . .	492
Jordan L. J.: Poprawianie barwy skór garbowanych roślinnie. (K. D.) . . . . .	387
Kaempfer A.: Sposób otrzymywania produktów o własnościach garbujących, w wodzie łatwo rozpuszczalnych. (K. D.) . . . . .	618
Kahler O. patrz Glaser E. . . . .	381
Kamieński B.: O pewnej potencjometrycznej metodzie analizy miareczkowej . . . . .	315
Karrer P. i Widmer R.: Badania nad barwnikami roślinnymi. (T. S.) . . . . .	167
Kasche J. patrz Sieber W. . . . .	572
Kattwinkel R.: Badania na zdolność do koksowania części składowych węgla bitumicznych z zag'ębna Ruhr. (B. R.) . . . . .	380
Kehrman F., Grillet E. i Borgeant P.: Nowe syntezы barwników oksazynowych. (T. S.) . . . . .	167
Kelly patrz Thomas. . . . .	277
Kelly i Foster: Garbowanie zapomocą aldehydów. (K. D.) . . . . .	277
Kiprianow A. patrz Berkman J. . . . .	678
Knecht E.: Sposób wprowadzania kauczuku do skór. (K. D.) . . . . .	226
— Sposób łączenia skóry z kauczukiem. (K. D.) . . . . .	437
Koller G.: O naftyrydynie. (T. S.) . . . . .	433
Krause Alfons: O octanach żelazowych . . . . .	161
Kummerer L.: Fluorescencja zabarwień na włóknach w świetle ultrafioletowem. (T. S.) . . . . .	668
Kwieciński L. patrz Marchlewski L. . . . .	162
Mc Laughlin O. i Theiss E.: Uwagi o tłuszczu skór zwierzęcych. (K. D.) . . . . .	436

Leemaus E. T. O neutralizowaniu olejów bogatych w kwasy naftenowe i o nowym sposobie t. zw. suchej rafinacji. ( <i>L. H.</i> )	322
Lehmstedt K.: O nitro- i aminoakrydynach. ( <i>T. S.</i> )	432
Leonhard K. patrz <b>Dziewoński K.</b>	317
Lerch W. i Bogue R. H.: Oznaczenie wolnego tlenku wapnia w cemencie portlandzkim. ( <i>J. K.</i> )	274
Lessine R.: Mineralne składniki węgla kamiennego. ( <i>B. R.</i> )	321
Lilienfeld L.: Sposób zwiększenia mocy włókien sztucznych. ( <i>T. S.</i> )	669
Loewenhof A. patrz <b>Dziewoński K.</b>	216
Lorber N. patrz <b>Zincke A.</b>	167
Majkowski K. patrz <b>Micewicz S.</b>	197
Maki T. patrz <b>Bucherer H. Th.</b>	430
Małachowski R. patrz <b>Hildt W.</b>	676
Marchlewski L. i Kwieciński L. Absorbacja nadfioletowego światła przez węglowodany.	162
Marschalk Charles. Sposób usuwania grup sulfonowych pochodnych atrachinonu. ( <i>T. S.</i> )	165
— Nowa synteza izowiolantronu (izodwubenzantronu). ( <i>T. S.</i> )	166
Mazeau H.: Pasta do nabylszczania i unieprzenikliwiania. ( <i>K. D.</i> )	676
Merill H. B.: Odwlasiające działanie soli cynowych. ( <i>K. D.</i> )	225
Merill patrz <b>Wilson.</b>	276
Meunier L. i Castellu Ch.: Garbniki syntetyczne. ( <i>K. D.</i> )	671
Michelet I. patrz <b>Chambard P.</b>	624
Morozewicz J.: O składzie chemicznym nefelinu skałotwórczego	317
Mott R. A.: Studja nad tworzeniem się koksu. ( <i>J. D.</i> )	164
Niederscorn J. G.: Garbowanie molibdenowe. ( <i>K. D.</i> )	679
Nopitsch M.: O zastosowaniu promieni ultrafioletowych do badań chemiczno-włókienniczych. ( <i>T. S.</i> )	571
Oberlin H. patrz <b>Pfeiffer P.</b>	430
Oestrich H. patrz <b>Rummel K.</b>	379
Ortmann: Własowość skór garbowanych chromowo. ( <i>K. D.</i> )	276
Orthmann A. C.: Własności skóry dogarbowanej. ( <i>K. D.</i> )	679
Pakszwer A. patrz <b>Szarwin W.</b>	670
Partale W. patrz <b>Arndt F.</b>	431
Pfannhauser W.: Postępy w chromowaniu. ( <i>S. M.</i> )	273
Pfeiffer P., Haack E. i Willems J.: Synteza czterometyloanhydrohematoksyliny. ( <i>T. S.</i> )	666
Pfeiffer P., Angern O., Haack E. i Willems J.: Synteza trójmetylobrazylonu i czterometylohematoksylonu. ( <i>T. S.</i> )	666
Pfeiffer P. i Oberlin H.: O syntezie trójmetylo-anhydro-brazyliny. ( <i>S. T.</i> )	430
Piatschek H.: Oznaczenie wilgoci w węglu brunatnym metodą karbidową. ( <i>B. R.</i> )	321
Plauson H.; „Chemiestralen“ — Promienie chemiczne. ( <i>W. M. K.</i> )	437
Pyl G.: O mechanizmie tworzenia się dwufenylu z benzenu. ( <i>T. S.</i> )	384
Reid E. W. i Hofmann H. E.: Cellosolve. ( <i>K. D.</i> )	679
Reinboldt H. i Breuer H.: Sposób garbowania skór. ( <i>K. D.</i> )	674
Rittmeister W.: Składniki węgla kamiennego z zagłębia Ruhr i ich własności. ( <i>B. R.</i> )	568
Rogoziński F. i Starzewska M.: O trawieniu ligniny przez zwierzę przeżuwające	262
Rummel K. i Oestrich H.: Ocena i kontrola ruchu koksołni pod względem wyzyskania ciepła przy specjalnem uwzględnieniu gwarancji i prób przy odbiorze. ( <i>J. D.</i> )	379
Salmony: Ulepszenie w dziedzinie otrzymywania benzyn krakowych. ( <i>L. H.</i> )	218
Schapinger: Sposób garbowania. ( <i>K. D.</i> )	226
Schildwächter H. patrz <b>Berl E.</b>	319, 379
Schimdzu Makoto: Nowa metoda garbowania. ( <i>K. D.</i> )	436
Schläpfer P. i Hofmann E.: Krytyczne badania nad oznaczaniem tlenku węgla. ( <i>J. D.</i> )	319
Schmidtówna B.: Nowa serja rezonansowa par selenu.	316
Schmidt J. i Bürkert H.: O 2-7-bromofenantrenchinonie i jego pochodnych. ( <i>T. S.</i> )	382
Schneider G. patrz <b>Glud W.</b>	164
Scholl R., Semp H. i Stix E.: O peri-pyrrolino-antranolo-azyłach, nowym rodzaju wolnych azotowych rodników organicznych. ( <i>T. S.</i> )	324
Schrecker patrz <b>Ellenberger</b>	676
Scott J.: Bakterie i grzybki na jedwabiu sztucznym. ( <i>T. S.</i> )	660
Semp H. patrz <b>Scholl R.</b>	324
Sieber W. i Kasche J.: Zastosowanie promieni ultrafioletowych do badań chemiczno-włókienniczych. ( <i>T. S.</i> )	572



	Strona
<b>Stix E. patrz Scholl R.</b>	324
<b>Stach E.:</b> Pochodzenie fuzainy. ( <i>J. D.</i> )	218
<b>Starkiewicz J.:</b> O fotoluminescencji roztworów eskuliny w niskich temperaturach	215
<b>Starczewska H. patrz Świętosławski W.</b>	316
<b>Starczewska M. patrz Rogoziński E.</b>	262
<b>Stephenson H. H.:</b> Trzy podstawowe zasady ceramiki. ( <i>J. K.</i> )	323
<b>Świętosławski W.:</b> O metodyce badań ebuljoskopowych i tonometrycznych	317
<b>Świętosławski W. i Starczewska H.:</b> O wpływie pewnych poprawek przy obliczaniu ciepła spalania związków organicznych	316
<b>Szarwin W. i Pakszwer A.:</b> Utlenienie barwników organicznych i błonnika pod wpływem światła ( <i>T. S.</i> )	670
<b>Tennant W. J.:</b> Sposób otrzymywania nitok wewnątrz pustych jedwabiu sztucznego. ( <i>T. S.</i> )	669
<b>Theiss E. patrz Laughin Mc G.</b>	436
<b>Thomas i Kelly:</b> Nowe badania nad garbowaniem zapomocą chinonu. ( <i>K. D.</i> )	277
<b>Thomsen Ch. patrz Dachlauer K.</b>	680
<b>Tropsch H. patrz Fischer F.</b>	217
<b>Tullis J. K.:</b> Sposób garbowania. ( <i>K. D.</i> )	386
<b>Wagner W.:</b> Próby biologiczne w jedwabnictwie. ( <i>T. S.</i> )	666
<b>Wallace E. L. i Bowker R. C.:</b> Zastosowanie ekstraktu sulfitocelulozowego jako środka garbującego. ( <i>K. D.</i> )	227
<b>Wheeler R. V. patrz Cockram C.</b>	218
<b>Widmer R. patrz Karrer P.</b>	167
<b>Willems J. patrz Pfeiffer P.</b>	666
<b>Wilson i Merill:</b> Sposób mierzenia aktywności enzymatycznej zapraw trawiennych. ( <i>K. D.</i> )	276
<b>Wolf W.:</b> Sposób próbowania wytrzymałości koksu hutniczego. ( <i>J. D.</i> )	379
<b>Woodroffe D. i Dew D. H.:</b> Działanie farb czarnych (czernideł) zawierających żelazo na skórę. ( <i>K. D.</i> )	436
<b>Zakrzewski K.:</b> O załamaniu i absorpcji fal elektrycznych w elektrolitach I.	214
<b>Ziegler Ch.:</b> Garbowanie skór zwierząt morskich. ( <i>K. D.</i> )	277
<b>Zincke A., Funke K. i Lorber N.:</b> Badania nad perylenem i jego pochodniami. ( <i>T. S.</i> )	167

## NEKROLOGI:

Ś. p. Inż. Stanisław Alberti	56
Ś. p. Inż. Walery Dydejczyk	572
Ś. p. Dr. Władysław Kielbasiński	692
Ś. p. Inż. Władysław Szaynok	116
Ś. p. Prof. Dr. Jan Zawadzki	553

## Z CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO . . . 57, 76, 106, 466, 542

Poświęcenie nowego gmachu Chemicznego Instytutu Badawczego	57
Przemówienie ks. Kardynała Kakowskiego	57
Przemówienie p. Ministra Przemysłu i Handlu inż. E. Kwiatkowskiego	58
Przemówienie Prezesa Towarzystwa Obrony Przeciwgazowej p. Jana Zaglencznego	60
Przemówienie Prezesa Kuratorjum prof. Dr. Jana Zawadzkiego	62
Przemówienie inż. Edmunda Trepki, Dyrektora Związku Polskiego Przemysłu Chemicznego	65
Przemówienie Dyrektora Chemicznego Instytutu Badawczego Dra Zenona Martynowicza	65
Z ruchu służbowego Chemicznego Instytutu Badawczego	106
Sprawozdanie z posiedzenia Kuratorjum Chemicznego Instytutu Badawczego	466, 542

	Strona
Dr. Zenon Marynowicz . . . . .	466
Prof. Dr. Kazimierz Kling . . . . .	470
Prof. Dr. Wojciech Świętosławski . . . . .	471
Dr. Ludwik Wasilewski . . . . .	542
Bilans Chemicznego Instytutu Badawczego za rok 1927 i preliminarz budżetowy na rok 1928 . . . . .	549
V. Walne Zgromadzenie członków Chemicznego Instytutu Badawczego . . . . .	76
Sprawozdanie z VI Walnego Zgromadzenia Chemicznego Instytutu Badawczego Sprawozdanie z posiedzenia Rady Technicznej Wydziału Węglowego Chemicz- nego Instytutu Badawczego . . . . .	548
	517

ZE SPRAWOZDAŃ POLSKIEJ AKADEMJI UMIEJĘTNOŚCI . . . . . 161, 214, 261, 315, 492

PATENTY POLSKIE: Z dziedziny technologii chemicz-  
nej 1927 r. . . . . 284 331, 387, 442, 499, 626, 688

Klasa 1. Przygotowanie rud i paliwa . . . . .	443
„ 2. Piwo, okowita, drożdże, wino, ocet . . . . .	689
„ 8. Bielenie, pranie, farbowanie, drukowanie na tkaninach . . . . .	632
„ 10. Paliwo . . . . .	388, 442
„ 12. Ogólne, aparatura . . . . .	630
„ 12. Adsorbacja i adsorbenty . . . . .	628
„ 12. Gazy . . . . .	626
„ 12. Produkty nieorganiczne . . . . .	284, 331
„ 12. Metale . . . . .	443
„ 12. Glin i glinka . . . . .	500
„ 12. Towary z gliny, kamienie, wapno, cement, gips, asfalt, prasy bry- kietowe . . . . .	387
„ 12. Produkty organiczne . . . . .	628
„ 16. Przyrządzanie nawozów . . . . .	332
„ 17. Wytwarzanie lodu i zimna, skrapianie gazów i mieszanin gazowych . . . . .	627
„ 18. Hutnictwo żelaza . . . . .	500
„ 21. Ogniwa i akumulatory . . . . .	690
„ 22. Farby, pokosty, lakiery, powłoki, kł iwo . . . . .	631
„ 23. Przemysł tłuszczowy i olejowy . . . . .	634
„ 26. Gaz świetlny . . . . .	627
„ 28. Garbarstwo . . . . .	688
„ 29. Włókna przędzalnicze . . . . .	688
„ 32. Szkło . . . . .	387
„ 38. Konserwacja drzewa . . . . .	689
„ 39. Róg, kość słoniowa, kauczuk, gutaperka i inne masy plastyczne . . . . .	633
„ 40. Hutnictwo, stopy oprócz wytwarzania żelaza . . . . .	443, 499
„ 42. Przyrządy . . . . .	628
„ 45. Tępienie szkodników . . . . .	691
„ 48. Chemiczna obróbka metali . . . . .	500
„ 53. Środki spożywcze . . . . .	689
„ 55. Papier i tektura . . . . .	634
„ 57. Fotografja . . . . .	691
„ 61. Pożarnictwo . . . . .	691
„ 75. Ozdabianie powierzchni, powłoki . . . . .	500
„ 78. Materiały wybuchowe . . . . .	690
„ 79. Tytoń i papierosy . . . . .	691
„ 80. Towary z gliny, kamienie, wapno, cement, gips, asfalt, prasy bry- kietowe . . . . .	332
„ 85. Oczyszczanie wody i kanalizacja . . . . .	690
„ 89. Cukier i krochmal . . . . .	636
„ 136. Usuwanie kamienia kotłowego . . . . .	691



	Strona
KOMUNIKAT AKADEMICKIEGO KOŁA BORYSŁAWIAN . . . . .	170
KONKURS . . . . .	116
SPROSTOWANIA . . . . .	284, 332
KSIĄŻKI NADEŚLANE DO REDAKCJI . . . . .	162, 216, 315
<b>Achmatowicz Osman:</b> O nowym seregu $\alpha$ -pochodnych bornylenu . . . . .	315
<b>Celichowski Kazimierz Dr.:</b> Doświadczenia z rzadkim siewem przy wzmożonym nawożeniu . . . . .	217
— Doświadczenia polowe z nitrofossem oraz mieszkankami fosforytów z nawozami azotowymi . . . . .	217
— Doświadczenia z nawozami pomocniczymi azotowymi, fosforowymi i potasowymi w Wielkopolsce . . . . .	217
<b>Himmelbauer Wolfgang Dr. i Hollinger Bernhard Dr.:</b> Drogen Weltkarte . . . . .	315
Polski Komitet Normalizacyjny . . . . .	315
Sach- u. Formelregister des Chemischen Zentralblatts für 1925 u. 1926 ( <i>Michał Tennenbaum</i> ) . . . . .	162
VII. Sprawozdanie Związku Przemysłu Chemicznego Rzeczypospolitej Polskiej . . . . .	216
<b>Szelągowski Franciszek:</b> Wpływ siły krytycznej na stateczność prętów zginanych lub ściskanych mimośrodowo . . . . .	163
<b>Vorbrodzt Władysław:</b> Doświadczenia polowe z fosforytami krajowymi. I. Doświadczenia wiosenne z r. 1927 . . . . .	217
— Orjentacyjne doświadczenia polowe z fosforytami polskimi . . . . .	163
— Wartość nawozowa fosforytów polskich . . . . .	163

**Sprawozdawcy sygnują:** (*B. R.*) inż. Błażej Roga. — (*J. D.*) Dr. inż. Jarosław Dołński — (*J. K.*) Jerzy Konarzewski. — (*K. D.*) Prof. Dr. Karol Dziewoński. — (*L. H.*) inż. Leszek Hozer. — (*M. Gr.*) M. Grünberg. — (*M. S.*) Marja Sagajlo. — (*T. S.*) Dr. Tadeusz Skawiński. — (*t. z.*) inż. Tadeusz Zamojski. — (*W. M. K.*) Dr. Wiktor M. Kemula.

BIBLIOTEKA WYDZIAŁU CHEMICZNEGO  
Politechniki Warszawskiej



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

Z Drukarni Zakładu Narodowego imienia Ossolińskich we Lwowie  
pod zarządem Kazimierza Figwera.