

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XIV

20 LIPIEC 1930

ZESZYT 14

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Oznaczanie tlenku węgla w gazie świetlnym

Le dosage de l'oxyde de carbone dans le gaz d'éclairage

Inż. Józef DUBOIS

(Nadeszło 17 kwietnia 1930)

Jednym z najbardziej kłopotliwych oznaczeń przy analizie gazu świetlnego jest określanie tlenku węgla. Po usunięciu szeregu składników gazowych, jako to: CO_2 , C_nH_{2n} , O_2 oznacza się zawartość tlenku węgla przez spalanie, lub też przez absorbcję. Spalanie cząstkowe polega na rozdzieleniu w mieszaninie gazowej trzech lub czterech składników: tlenku węgla, wodoru, metanu i etanu. Spalanie odbywa się najczęściej nad tlenkiem miedzi.

Poniżej 300° spala się tlenek węgla i wodor, w temperaturze czerwonego żaru metan i etan. Po spaleniu wodoru do H_2O i CO do CO_2 odczytujemy objętość i ze zmniejszenia objętości oznaczamy zawartość wodoru (CO , spalając się do CO_2 , nie zmienia objętości), następnie utworzony dwutlenek węgla pochłaniamy w roztworze KOH i z powtórnego zmniejszenia objętości oznaczamy zawartość CO . Zrozumiałem jest, że cząstkowe spalanie tlenku węgla możliwym się staje przy stosowaniu rtęci, jako cieczy wypełniającej naczynia. Przy użyciu wody oznaczenie byłoby nierealnym ze względu na znaczną rozpuszczalność CO_2 w wodzie (w 20° 1 objętość wody rozpuszcza 0,878 objętości CO_2). Spalanie tlenku węgla zachodzić będzie również nad palladem i platyną. Pallad i platynę (najczęściej pod postacią azbestu palladowanego lub platynowanego) stosuje się praktycznie tylko wtedy, gdy mamy do czynienia z małymi ilościami CO , n. p.: w powietrzu, w gazie węglowym i t. p. Tlenek węgla w mieszaninie z czystym tlenem lub z tlenem powietrza spalamy w rurce kwarcowej lub szklanej w $250-300^\circ$ i utworzony CO_2 pochłaniamy w mianowanej wodzie barytowej.

W analizie gazu świetlnego zastosowanie znajduje jedynie spalanie nad tlenkiem miedzi, ze względu na znaczną zawartość tlenku węgla w gazie. Jednakże spalanie CO nad tlenkiem miedzi posiada pewne strony ujemne. Gdy gaz jest suchy i nie zawiera wodoru, spalanie CO nie zachodzi całkowicie¹). Możliwość ta nie dotyczy gazu świetlnego, który zawiera wodoru bardzo wiele. Spalając jednak tlenek węgla w mieszaninie z wodorem, metanem i etanem, najczęściej otrzymujemy wyniki za duże. Zauważone to zostało przez nas wielokrotnie przy spalaniu CO w aparacie Ubbelohde i Czako. Literatura analityczna gazowa skłania się coraz bardziej do usuwania CO z gazu zapomocą środków absorbujących. Nie rozporządzamy w tym wypadku jednakże takimi odczynnikami, jak roztwór KOH do pochłaniania CO_2 , lub roztwór* pirogalolu do tlenu. Roztwory soli miedziowych, które absorbują tlenek węgla, uskuteczniają to powoli i często niecałkowicie.

Powszechne zastosowanie znajduje chlorek miedziawy w roztworze stężonego kwasu solnego (roztwór kwaśny) i amonjaku (roztwór amonjakalny). Bardzo rzadko stosowanym jest roztwór siarczanu miedziawego w stężonym kwasie siarkowym (odczynnik Damiena's'a). Opis wielu metod oznaczania tlenku węgla znajdujemy w artykule Schläpfera i Hoffmanna²). Metody te można podzielić na dwie grupy: 1) do oznaczania małych ilości CO .

¹) Terres i Mauguin, J. Gasbel. 58. 8, (1915).

²) P. Schläpfer i E. Hoffmann, Schweiz. Ver. Gas u. Wass. Monats-Bulletin z. 10, 293. (1927)

Znajduje tutaj zastosowanie pięciotlenek jodu, chlorek palladowy, azotan srebra i inne. Metody powyższe nie nadają się jednakże do oznaczania tlenku węgla w gazie świetlnym i dają bardzo dobre wyniki, gdy zawartość CO w gazie nie przekracza 0,5%. 2). Metody oznaczania dużych ilości tlenku węgla. Należą do nich wymienione wyżej roztwory soli miedziawych. Te ostatnie będą nas interesowały w niniejszej pracy.

Roztwory chlorku miedziawego wiążą tlenek węgla, tworząc produkty addycji: $CuCl \cdot CO \cdot 2H_2O$. Produkty te są związkami względnie słabymi i pomiędzy CO związanym i CO w fazie gazowej, istnieje pewien stan równowagi, którego nie wolno pominąć przy analizie gazowej. Używając przy analizie gazowej częściowo zużytego roztworu chlorku miedziawego, możemy czasami nie tylko nie usunąć tlenku węgla z fazy gazowej, lecz nawet wprowadzić go, wskutek częściowego rozkładu produktu addycji i ustalenia się stanu równowagi pomiędzy CO związanym i wolnym. Stosowanie roztworu kwaśnego, względnie amonjakalnego posiada swoje zalety i wady. Chlorek miedziawy w roztworze kwaśnym bardzo szybko absorbuje tlenek węgla, ale niecałkowicie. Stan równowagi pomiędzy związanym i wolnym CO warunkuje istnienie dość znacznej ilości CO w fazie gazowej nad roztworem produktu addycji. Roztwór amonjakalny działa bezwzględnie dokładniej i daje możliwość całkowitego usunięcia tlenku węgla z gazu. W ostatnim wypadku równowaga pomiędzy CO w fazie gazowej i w postaci związanej znakomicie jest przesunięta w kierunku tworzenia, produktu addycji wobec tego, że powstały związek w obecności nadmiaru amoniaku rozkłada się powoli na węglan amonu i miedź metaliczną.¹⁾ Wobec tego tlenek węgla stale zanika i całkowicie może być usunięty z fazy gazowej. Pochłanianie CO za pomocą amonjakalnego roztworu chlorku miedziawego posiada jednakże tę wadę, że absorpcja przebiega powoli, znacznie wolniej, niż w wypadku stosowania roztworu kwaśnego. Ze względu jednakże na całkowite pochłanianie używa się go powszechnie przy oznaczaniu tlenku węgla w gazie świetlnym. Dre h-

s c h m i d t¹⁾ proponuje stosowanie do pochłaniania CO dwóch pipet: jednej, wypełnionej częściowo już zużytym roztworem absorbującym i drugiej z roztworem świeżym. Tlenek węgla przeważnie pochłonie się w roztworze zużytym, resztki w świeżym. E. Ott²⁾ poleca parokrotne wprowadzanie do biurety amonjakalnego chlorku miedziawego w małych porcjach (po około 2 cm). Kropf³⁾ radzi pracować z trzema pipetami, z których dwie wypełnione są kwaśnym, ostatnia amonjakalnym roztworem Cu_2Cl_2 .

Następnym odczynnikiem, który będzie przedmiotem niniejszej pracy jest roztwór siarczanu miedziawego w stężonym kwasie siarkowym (odczynnik Damiens'a). Związek ten opisany jest w pracach Joannisa⁴⁾, następnie w pracach Recoura⁵⁾. Odczynnik otrzymany został z Cu_2O i H_2SO_4 , przy czem Cu_2O znajdował się w postaci zawiesiny w stężonym kwasie siarkowym. Damiens⁶⁾ stosuje siarczan miedziawy do oznaczania CO . Lebeau i Bedel⁷⁾ stwierdzają korzystny wpływ dodatku β -naftolu na rozpuszczalność Cu_2O w H_2SO_4 . Roztwór siarczanu miedziawego w H_2SO_4 pobiera łatwo tlenek węgla i tworzy związek addycji $Cu_2SO_4 \cdot 2CO$. Ogrzany do 100° nie oddaje zupełnie tlenku węgla, również przy rozcieńczaniu wodą. 1 cm³ odczynnika pochłania 18 cm³ CO ⁸⁾.

Odczynnik Schläpfer'a i Hofmann'a (p. w.) działający przez utlenianie CO do CO_2 za pomocą zawiesiny J_2O_5 w dymiącym kwasie siarkowym, nie może znaleźć zastosowania przy analizie gazu świetlnego, nie można go bowiem wprowadzić ani do biurety Buntego, ani nad rtęć. Oznaczanie w tym wypadku tlenku węgla wymaga specjalnej aparatury i reszta gazowa nie może już być użyta do spalania. Zadaniem niniejszych doświadczeń było ustalenie, który ze stosowanych przy analizie gazu świetlnego odczynników daje wyniki najbardziej dokładne, oraz znalezienie optymalnych warunków

1) Ber. Deutsch. chem. Ges. 21, 2158, (1888).

2) J. Gasbel. 63, 205, (1920).

3) Z. angew. Chem. 30, 177, (1917).

4) Compt. rend. 136, 615, (1903).

5) Compt. rend. 148, 1105, (1909).

6) Compt. rend. 178, 849, (1924).

7) Compt. rend. 179, 108, (1924).

8) Brennstoff-Chem. 306, (1924).

1) Winkler-Brunck, Lehrbuch der technischen Gasanalyse 1927, str. 77.

ków, przy których pomiar można wykonać dokładnie i możliwie najszybciej. Stosowanie roztworów w pipetach Hempła zgóry zarzucono, ze względu na znaczną rozpuszczalność gazu w dużych ilościach środka absorbującego.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Z szeregu metod, podanych wyżej, zatrzymaliśmy się na pochłanianiu CO w roztworach soli miedziawych. Doświadczenia wykonywane były w precyzyjnych biuretach Buntego w temperaturze pokojowej około 20° . Odczynniki używane były stale świeże i często odnawiane. Rzeczywistą zawartość tlenu węgla oznaczano zapomocą odczynnika Damien's'a. Uprzednie doświadczenia wykazały, że wyniki otrzymane przy stosowaniu siarczanu miedziawego zupełnie zgodne są z wynikami otrzymanymi metodą jodową (spalanie CO do CO_2 nad J_2O_5) po rozcieńczeniu badanego gazu powietrzem do zawartości CO nie wyżej niż $0,5\%$.

Doświadczenia z roztworami chlorku miedziawego.

Z wielu pomiarów, czynionych dawniej, wynikało, że roztwór kwaśny chlorku miedziawego pochłania tlenek węgla szybko, lecz niecałkowicie, roztwór zaś amonjakalny całkowicie, lecz powoli. W pierwszym rzędzie postanowiono zbadać chłonność roztworów. Podane poniżej wyniki są średnimi z paru doświadczeń. Każdorazowo do biurety wprowadzano 10 cm^3 odczynnika i wytrząsano silnie przez 10 min . Z gazu świetlnego uprzednio usuwano CO_2 , C_nH_{2n} i O_2 .

Roztwór amonjakalny:	(gaz zawierał $18,9\%$ CO).
czas absorbcji	ilość cm^3 pochł. CO % całości pochł. CO
10 min	9,0 47,6
..	5,7 30,4
..	3,0 15,7
..	1,0 5,2
..	0,2 1,1
..	0,0 0,0

Stwierdzamy, że po pięciokrotnym wytrząsaniu gazu, stale ze świeżymi porcjami amonjakalnego roztworu, tlenek węgla praktycznie został zaabsorbowany. Należy jednak zwrócić uwagę na znaczną ilość użytego odczynnika (50 cm^3) i długi czas absorbcji (50 min), co łącznie z wyciem biurety i odczytem zajmuje przeszło godzinę czasu. Zastosowanie początkowo większej ilości roztworu amonja-

kalnego do pochłaniania (około 30 cm^3), a następnie po 10 cm^3 nie zmniejszyło czasu całkowitej absorbcji:

ilość wpraw. odczynn. cm^3	czas absorbcji min	ilość cm^3 pochł. CO	% pochł. CO
30	45	17,2	95
10	10	0,5	2,8
10	10	0,4	2,2
10	10	0,0	0,0

Po pierwszej absorbcji, po wytrząsaniu z 30 cm^3 odczynnika przez 45 min usuwa się tylko 95% całej zawartości CO w gazie. Ostateczna absorbcja nastąpiła po 65 min .

Roztwór kwaśny Cu_2Cl_2 :

Dalsze pomiary wykonane były z roztworem kwaśnym. Każdorazowo wprowadzano 10 cm^3 odczynnika do biurety Buntego i wytrząsano przez 5 min .

czas absorbcji min	ilość pochł. CO cm^3	% pochł. CO
5	12,7	74,0
..	3,2	17,4
..	0,1	0,5

Absorbcja tlenu węgla praktycznie ustaje po 10 min wytrząsania i dwukrotnej zmianie odczynnika. W tym czasie z gazu usunięto $91,4\%$ całkowitej ilości (gaz zawierał $17,8\%$ CO). Później absorbcja zachodzi bardzo powoli.

Obecnie wprowadzamy po 10 cm^3 roztworu kwaśnego i wstrząsamy po 10 min (w gazie $18,0\%$ CO).

czas absorbcji min	ilość pochł. CO cm^3	% całości pochł. CO
10	15,5	86,1
..	0,2	1,1

Po 10 min wstrząsaniu absorbcja wynosi $86,1\%$ całości. Następnie pochłanianie CO zachodzi bardzo powoli.

Porównanie uzyskanych wyników wskazuje nam, że: amonjakalny roztwór, po 30 min absorbcji, pochłonił $93,7\%$ całkowitej zawartości CO , po 40 min $98,9\%$. Odczynnika zużyto $30\text{--}40\text{ cm}^3$. Roztwór kwaśny po 10 minutowej absorbcji (i po dwukrotnym wprowadzaniu odczynnika po 10 cm^3) pochłonił $91,4\%$ CO , prawie tyleż, wiele się pochłonięło po 30 minutowym wytrząsaniu z roztworem amonjakalnym. Stosując roztwór kwaśny zużywamy 20 cm^3 odczynnika, używając roztworu amonjakalnego — 30 cm^3 . Pochłaniając więc tlenek węgla w roztworze kwaśnym do około

90% CO w gazie zaoszczędzamy sobie trój-krotnie czas, a również i zużycie odczynnika.

Następnie poczyniono szereg pomiarów stosowania obu roztworów do pochłaniania tlenku węgla w tej samej próbie gazu. Postanowiono pochłoniąć główną część tlenku węgla w roztworze kwaśnym, resztę zaś w roztworze amonjakalnym. Do próby gazu początkowo wprowadzano roztwór kwaśny, następnie amonjakalny do całkowitego usunięcia CO . Doświadczenia wykazały, że uzyskuje się optymalne warunki, usuwając około 80% całkowitej zawartości tlenku węgla z gazu zapomocą roztworu kwaśnego, resztę zaś zapomocą roztworu amonjakalnego. Wprowadzano po 10 cm^3 roztworu kwaśnego i wytrząsano gaz po 2 min .

(CO w gazie 18,8%)		
czas absorbcji min	ilość pochł. CO cm^3	% pochł. CO
2	12,3	68,3
"	2,4	13,3
"	0,7	3,9

81,6% zawartego w gazie tlenku węgla usuwamy po dwukrotnym wytrząsaniu gazu z 10 cm^3 odczynnika po 2 min każdorazowo. Resztę tlenku węgla (3,3% w gazie świetlnym około 20% całkowitej ilości CO) usuwamy zapomocą roztworu amonjakalnego, wytrząsając pozostałość po $2\text{—}3\text{ min}$, stosując po 5 cm^3 odczynnika. Po dwukrotnym wytrząsaniu gazu z roztworem kwaśnym, biuretę wymywamy wodą i wprowadzamy roztwór amonjakalny. (W gazie znajduje się 18,3% CO).

roztwór Cu_2Cl_2	ilość w cm^3	czas absorb. w min	ilość zaabs. $CO\text{ cm}^3$	% pochłonię. CO
kwaśny	10	2	15,2	83,1
kwaśny	10	2		
amonjakalny	5	2	3,1	16,9
amonjakalny	5	2		
amonjakalny	5	2		

Stosowanie metody mieszanej znakomicie skraca czas wykonywania analizy gazowej. Przy stosowaniu roztworu amonjakalnego całkowite pochłanianie CO zachodzi dopiero po $40\text{—}50$ minutowym wytrząsaniu, przy użyciu 50 cm^3 odczynnika. Metoda mieszana daje możliwość usunięcia z gazu tlenku węgla w ciągu 10 minut, czyli zaoszczędza nam czas $4\text{—}5$ krotnie. Odczynnika przy metodzie mieszanej zużywa się około 35 cm^3 , czyli również znacznie mniej, niż w wypadku stosowania czystej metody amonjakalnej i tem samem zmniejsza

się możliwą rozpuszczalność gazu w roztworach absorbujących. Podana przez Ott'a metoda amonjakalna, polegająca na parokrotnym wprowadzaniu małych ilości świeżego roztworu (około 2 cm^3) i wytrząsaniu przez około 3 min , wymaga znacznie więcej czasu i do 20 cm^3 odczynnika. Pomiar, wykonany według wyżej podanej metody nie dawał wyników zadowalających. Każdorazowo stwierdziliśmy $1\text{—}1,5\%$ niepochlóniętego CO , licząc na gaz świetlny. Metoda Ott'a jest dotychczas jedyną przy pochłanianiu tlenku węgla, przy analizie wykonywanej nad rtęcią. Metoda mieszana znajduje pełne zastosowanie podczas analizy gazowej w biuretach Buntego i wogóle tam, gdzie używamy wody do wypełniania naczyń. Do pracy nad rtęcią nie nadaje się ze względu na silne działanie stężonego kwasu solnego na rtęć.

Przy pracy nad rtęcią znacznie lepsze wyniki, niż otrzymane według metody Ott'a, uzyskujemy, stosując odczynnik Damiena's'a (Cu_2SO_4 w stężonym H_2SO_4). W pierwszej części niniejszego artykułu podano dokładność oznaczeń tlenku węgla w gazie przy stosowaniu odczynnika Damiena's'a. Oznaczenia wykonane jodometrycznie (J_2O_5) i zapomocą odczynnika Damiena's'a dawały wyniki zupełnie zgodne. Ażeby stwierdzić, czy powyższy odczynnik nadaje się do pomiarów, wykonywanych w pipecie Ott'a nad rtęcią, wprowadzono go do pipety i pozostawiono na dwie doby. Po upływie tego czasu nie zauważono nawet śladów wydzielania się wodoru. Odczynnik nadawał się w zupełności do absorbowania tlenku węgla. Pracując z odczynnikiem Damiena's'a, wprowadzano go do pipety rtęciowej w ilości $2\text{—}3\text{ cm}^3$ i ostrożnie wstrząsano gaz z odczynnikiem przez 3 min . Potem gaz przeprowadzano z pipety Ott'a do biurety Drehschmidta i odczytywano objętość. Następnie ponownie wprowadzano gaz do pipety rtęciowej.

Przykład: tlenku węgla w gazie 14,8%. Gaz uprzednio był pozbawiony CO_2 , C_nH_{2n} i O_2 .

czas absorbcji min	ilość pochł. CO cm^3	% pochł. CO
3	11,0	74,3
"	3,6	24,3
"	0,2	1,4
"	0,0	0,0

Po pierwszych trzech minutach odczynnik pochłoniął około 75% całkowitej zawartości CO

w gazie (wolnym od CO_2 , C_nH_{2n} i O_2). Absorbacja ukończyła się po 9 minutach. Gaz, w którym ma się oznaczać tlenek węgla metodą *Damiens'a*, musi być całkowicie wolnym od węglowodorów ciężkich (C_nH_{2n}) i tlenu, gdyż odczynnik absorbuje wyżej wymienione składniki. Należy więc początkowo oznaczyć w gazie CO_2 , C_nH_{2n} i O_2 i dopiero przystąpić do oznaczania tlenku węgla. Wykonane zostały doświadczenia, obrazujące pochłanianie C_nH_{2n} i O_2 w odczynniku *Damiens'a*. Do doświadczeń użyto czystego gazu świetlnego, bez uprzedniego usuwania jakichkolwiek składników gazowych. Gaz zawierał: CO ...14,4%, O_2 ...2,0% i C_nH_{2n} ...1,6% razem — 18,0%.

czas absorbcji min	ilość pochł. gazu w cm^3	% całkowitej ilości
3	12,0	66,7
3	5,9	32,8
3	0,2	0,5
3	0,0	0,0

Po 9 minutach nastąpiła również całkowita absorbacja. Odczynnik pochłonął również w całości tlen i węglowodory ciężkie, nie-nasycone.

W szeregu doświadczeń stwierdziliśmy, że odczynnik *Damiens'a* (w ilości około 3 cm^3) po 3 minutach pochłania około 70% całkowitej zawartości CO w gazie. Absorbacja zupełna zachodziła po 9—10 minutach. Odczynnik w czasie pomiaru nie był zmieniany. Nadaje się on doskonale do oznaczania CO w gazie świetlnym ze względu na dokładność wyników i krótki względnie czas absorbcji. Po absorbcji pipetę rtęciową wymywa się początkowo stężonym kwasem siarkowym, potem rozcieńczonym, a ostatecznie wodą. Do pomiarów, wykonywanych w biurcie *Buntego*, odczynnik *Damiens'a* jest mniej wskazany, ze względu na możliwość pęknięcia biurety wskutek nagrzania. Przy niniejszem podajemy skład roztworów soli miedziawych, stosowanych przy analizie gazu świetlnego, wykonywanej w biuretach *Buntego* lub w pipecie rtęciowej *Ott'a*.

Roztwór kwaśny chlorku miedziawego:

35 g kupnego chlorku miedziawego rozpuszcza się w butli w $1/4\text{ l}$ stężonego kwasu solnego, wkłada się zwój siatki miedzianej, zakorkowuje butlę korkiem kauczukowym i pozostawia do odbarwienia. Część roztworu prze-

lewa się do butelki małej i z tej bierze się odczynnik do analizy gazowej.

Roztwór amonjalkalny chlorku miedziawego:

250 g chlorku amonowego rozpuszcza się w 750 cm^3 wody, roztwór przelewa się do butli, zaopatrzonej korkiem kauczukowym i wrzuca się 200 g chlorku miedziawego. Po rozpuszczeniu wkłada się do roztworu zwój miedziany i zakorkowuje szczelnie korkiem. Do użycia przelewa się część roztworu do małej butelki i dodaje $1/3$ (objętościowo) amonjaku o cięż. właściw. 0,910.

Roztwór siarczanu miedziawego (odczynnik *Damiens'a*):

Do 95 g kwasu siarkowego stężonego (66 *Bé*) i $5\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ wrzuca się 5 g Cu_2O . Po wymieszaniu i ostygnięciu dodaje się 10 g β -naftolu i wytrząsa przez parę godzin. Następnie sączy się przez azbest i pozostawia w butelce z korkiem kauczukowym na parę dni. Po odstaniu dekantuje się ciecz w celu usunięcia możliwego CuO . Odczynnik trzyma się w dokładnie korkiem kauczukowym zamkniętej butelce.

STRESZCZENIE.

1) Przegląd metod analitycznych, służących do oznaczania tlenku węgla w mieszaninie gazowej.

2) Spostrzeżenia z własnego doświadczenia.

3) Wobec znacznej zawartości tlenku węgla w gazie świetlnym zastosowanie analityczne znajdują jedynie roztwory soli miedziawych.

4) Pomiarzy czynione z roztworami: kwaśnym i amonjalkalnym chlorku miedziawego wykazały, że roztwór kwaśny pochłania tlenek węgla szybko, lecz niecałkowicie, roztwór amonjalkalny usuwa całkowicie CO z gazu, lecz pochłania wolno.

5) Czynniono pomiary w celu zastosowania obydwu roztworów. Znalezione optymalne warunki pochłaniania. Początkowo w roztworze kwaśnym pochłania się 80% ogólnej zawartości CO , resztę w roztworze amonjalkalnym. Ilość odczynników i czas absorbcji określono w następujący sposób: do biurety wprowadza się dwukrotnie po 10 cm^3 roztworu kwaśnego i każdorazowo wytrząsa się po 2 min. Następnie wprowadza się trójrotnie po 5 cm^3 roztworu amonjalkalnego i wytrząsa

po 2 min. Następuje całkowita absorbcja tlenu węgla.

6) Do oznaczeń nad rtęcią zastosowano odczynnik D a m i e n s'a i stwierdzono, że pochłania on całkowicie i szybko tlenek węgla.

7) Optymalne warunki: 3 cm³ odczynnika D a m i e n s'a wprowadza się do pipety rtęciowej i zlekka wstrząsa przez 9—10 min. Następuje całkowita absorbcja.

RÉSUMÉ.

1) Revue des méthodes analytiques, employées pour le dosage de l'oxyde de carbone dans des mélanges gazeux.

2) Observations, faites par l'auteur pendant ses propres expériences.

3) A cause du contenu élevé de l'oxyde de carbone dans le gaz d'éclairage, ce ne sont que les sels de protoxyde de cuivre, qui peuvent trouver une application analytique pour son absorption.

4) Des expériences, faites avec des solutions acide et ammoniacale du protochlorure de cuivre, ont démontré, que la solution acide absorbe l'oxyde

de carbone rapidement, mais pas complètement, tandis que la solution ammoniacale effectue cette absorption totalement, bien que lentement.

5) Des essais ont été exécutés pour étudier l'usage des deux réactifs. Ces recherches ont conduit à trouver les conditions optimales du dosage. D'abord à l'aide de la solution acide on absorbe 80% du contenu total de CO, ensuite on termine l'absorption à l'aide de la solution ammoniacale. La quantité des réactifs à employer et la durée de l'absorption sont les suivantes: on introduit dans la burette deux fois par 10 cm³ de solution acide et on secoue chaque fois durant 2 min. Ensuite on introduit 3 fois par 5 cm³ des solution ammoniacale et on secoue de nouveau pendant 2 min, puis l'oxyde de carbone est absorbé sans reste.

6) Pour le dosage de l'oxyde de carbone au dessus du mercure on a employé le réactif de D a m i e n s et on a constaté qu'il absorbe rapidement et complètement.

7) Les conditions optimales sont les suivantes: on introduit 3 cm³ du réactif de D a m i e n s dans une pipette à mercure et on secoue légèrement pendant 9—10 min. L'absorption est totale.

Czy zagraża ludzkości, wyczerpanie surowców?

Est ce que l'humanité est menacée par l'épuisement des matières premières.

W. DOMINIK

(Według odczytu z serii „Powszechnych Wykładów Akademickich“ z dnia 14. III. 1930)

Może chwila obecna nie sprzyja zastanawianiu się nad pytaniem umieszczonem w tytule niniejszego referatu. Znajdujemy się bowiem w okresie hiperprodukcji w wielu dziedzinach wytwórczości tak, że raczej nasuwa się pytanie jak zwiększyć spożycie, niż jak zaradzić różnym brakom.

Rozważając jednak spokojnie tempo zużycia wielu dóbr ziemskich i porównyując je z zapasami, jakimi możemy dysponować, dochodzimy do wniosku, że sprawa wyczerpania się surowców, stanowiących podstawę przemysłu w obecnej jego formie, jakkolwiek nie aktualna dzisiaj, może w ciągu kilku stuleci a może nawet kilku dziesiątek lat stanąć zupełnie poważnie na porządku dziennym, o ileby stosunki nie uległy zmianie. Dlatego też będzie może interesującą próbą oświetlenia tego zagadnienia z punktu widzenia metod technologiczno-chemicznych, obecnie stosowanych.

Zanim jednak przystąpimy do omawiania tematu, musimy się zdecydować na określenie, co właściwie rozumiemy przez wyczerpanie się surowców.

W rzeczywistości wszelkie materiały dostępne dla nas t. j. wchodzące w skład dostępnej dla ludzkości części skorupy ziemskiej nie ulegają zniszczeniu. Wyjątek stanowiłyby mogły tylko

składniki atmosfery i to najlżejsze n. p. wodór, co do którego istnieje przypuszczenie, że pewne, zresztą minimalne jego ilości, dzięki małemu ciężarowi cząsteczkowemu wymykają się stale z pod wpływu działania pola grawitacyjnego ziemi¹⁾.

Mówiąc jednak o wyczerpywaniu się surowców, mamy przedewszystkiem na myśli ich przechodzenie ze stanu użytecznego na formę trudną do wyzyskania.

Głównie chodzi tu o zmiany koncentracji. Najczęściej stan wysokiej koncentracji danego materiału uważamy za stan użyteczny, a przejście do stanu dużego rozcieńczenia uważamy za zużycie materiału. N. p. żelazo w postaci jakiegos narzędzia, a nawet wysoko procentowej rudy żelaznej jest materiałem użytecznym. Jednak narzędzie żelazne ulega stopniowo zużyciu, dzięki ścieraniu się, rdzewieniu, wogóle dzięki rozpraszaniu się. Według prof. Czochrałskiego okres zużywania się narzędzia żelaznego wynosi około 60 lat.

Trzeba jednak zaznaczyć, że jakkolwiek najczęściej pod zużywaniem się surowców mamy na myśli ich rozpraszanie się, to jednak zdarza się,

¹⁾ I. H. Joans, Dynamische Theorie der Gase, Braunschweig 1926, str. 436 i dalsze.

że czasem i koncentracja danego materiału może być uważana za jego zużycie. Jako przykład może służyć fosfor zawarty w glebie. Gleba zawiera duże ilości związków fosforowych w stanie bardzo rozcieńczonym ale najczęściej wystarczającym dla podtrzymania wzrostu roślin.

Rośliny koncentrują związki fosforowe gleby w pewnych częściach swych organizmów, a zwierzęta i ludzie koncentrują je dalej. Ostatecznie w formie wysoko skoncentrowanej fosfor w postaci szkieletów ludzkich gromadzi się na cmentarzyskach. Proces ten przedstawiał pewne zużycie tego pierwiastka, przeprowadzenie go na dłuższy okres czasu na formę nieużyteczną. Materiał ulega tutaj wyeliminowaniu z obiegu.

Te dwa sposoby zużywania się surowców obejmują wszelkie zjawiska, związane z ingerencją człowieka i innych czynników, działających w zewnętrznych warstwach naszego globu.

Oba rodzaje zjawisk prowadzą do rezultatów dla dalszego rozwoju człowieka niekorzystnych, powodujących konieczność przeciwdziałania, a mianowicie koncentrowania rozproszonych surowców względnie wprowadzania ich z powrotem w obieg, a więc przyspieszenia ich obiegu. Na tym właśnie odcinku walczy technologia chemiczna, a zapoznanie się z obecnym stanem rzeczy będzie przedmiotem niniejszego referatu.

Temat możemy sobie podzielić na cztery działy odpowiadające czterem głównym dziedzinom produkcji.

- 1). Produkcja energii,
- 2). Produkcja narzędzi,
- 3). Produkcja środków żywności i odzieży,
- 4). Produkcja budowli.

Z tych czterech dziedzin tylko czwarta może się wogóle nie obawiać wyczerpania potrzebnych do jej podtrzymania surowców, gdyż mamy ich wszędzie pod dostatkiem, a jedyną troską mogłaby być sprawa dostarczenia energii cieplnej temu przemysłowi, co łączy się z punktem 1).

Trzy inne dziedziny są pod tym względem w gorszym położeniu.

Produkcja energii odbywa się obecnie w przeważającej ilości przez spalanie węgla, którego zużycie roczne ocenia Walden¹⁾ za rok 1923 na 1,6 miljarda *t*. Dodaje on przy tem, że wzrost zużycia węgla w czasie od 1865 do 1910 postępował tak szybko, że w ciągu 15 lat zacho-dziło mniej więcej podwojenie zużycia. Zapas światowy węgla kamiennego oceniano w 1913 roku na przeszło 7 biljonów *t* ($7,3 \cdot 10^{12}$), z czego jednak tylko około 1/10 jest możliwa do wydobycia przy zastosowaniu dzisiejszych metod. Przyjmując na przyszłość tylko zużycie 2 miliardów *t* rocznie, widzimy, że taki zapas pozwalałby zaledwie do roku 2260 jako tako przetrwać. My znajdujemy się jeszcze w stosun-

kowo dobrych warunkach, bo może nam wystarczyć węgla nawet na 1000 lat; gorzej jednak jest z Anglią, gdzie już za kilkadziesiąt lat ma się dać odczuć wyczerpanie czarnych djamentów.

Nie lepiej przedstawia się według cytowanej publikacji Waldena sprawa w dziedzinie produkcji narzędzi. Przemysł mechaniczny używa głównie metale do swojej produkcji, a najważniejszym z metali jest dotąd żelazo. Ilość rud żelaznych wysokoprocentowych (60%-owych) oceniano przed wojną na 1,3 miljarda *t*. Z drugiej strony całkowita produkcja żelaza od roku 1500 do czasów przedwojennych wyniosła 2,5 miljarda *t*, zaś w ostatnich latach roczna produkcja przekracza 80 milionów *t*. W tych warunkach musi się stosować w coraz większej ilości trudniejsze do przeróbki niż procentowe rudy (30—40% *Fe*). Ale i tych jest zaledwie kilka razy więcej niż rud 60%-owych. Widać stąd, że przy utrzymaniu obecnego zużycia żelaza już w przeciągu kilkadziesiąt lat powinny w tej dziedzinie nastąpić zasadnicze zmiany, jeżeli ludzkość nie ma cofnąć się w swych potrzebach kulturalnych.

Co do innych metali nieszlachetnych, to ich produkcja przed wojną przedstawiała podwójną wartość w porównaniu z wartością produkcji surowki żelaznej. Jeżeli jednak zachodzi obawa wyczerpania się zdatnych do przeróbki rud żelaznych w niedługim czasie, to odnosi się w znacznie większej mierze do rud innych metali ciężkich. O ile bowiem żelazo należy do pierwiastków rozpowszechnionych i stanowi według F. W. Clarke'a 4,7% skorupy ziemskiej, to wszystkie ciężkie metale z wyjątkiem *Fe*, *Ti* oraz *Mn*, ale wraz z główną ilością innych pierwiastków, mianowicie razem w liczbie przeszło 70, tworzą zaledwie 0,50% teje skorupy.¹⁾

Ponieważ częstość występowania różnych pierwiastków i w dalszych naszych rozważaniach odgrywać będzie dość ważną rolę, warto zwrócić uwagę na załączoną tablicę, zawierającą najważniejsze dane w tej dziedzinie.

O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	H	Ti	
49,2	25,7	7,5	4,7	3,4	2,63	2,40	0,93	0,87	0,58	%

Cl	P	Mn	C	S	N	F	Inne	
0,19	0,11	0,09	0,08	0,06	0,03	0,03	0,50	%

Widać, że stosunkowo bardzo rozpowszechnione są tylko metale lekkie, zwłaszcza glin.

Gdy przejdziemy do działu produkcji środków żywności oraz materiałów odzieżowych, to możemy zauważyć, że sprawę surowców

¹⁾ Z. angew. Chem. 37. 609 (1924).

¹⁾ F. W. Clarke. Data of Geochemistry. Washington 1924.

rozpatrywać tutaj należy nieco inaczej, niż gdzie indziej.

Głównymi surowcami produkcji rolniczej są pierwiastki następujące: *C, O, H, N, Ca, K, P*.

Niektóre inne są również niezbędne, ale są potrzebne tylko w małych ilościach, tak że praktycznie biorąc, zawsze znajdują się w glebie w wystarczającym stosunku. Z wymienionych wyżej siedmiu pierwiastków, cztery odbywają automatycznie obieg zamknięty w sobie, w którym zużycie produktów rolniczych przez człowieka tworzy jedno z ogniw. W pewnym okresie swego obiegu występują te pierwiastki w fazie gazowej w takiej formie, która umożliwia ich powrotne zużytkowanie dla tego samego celu.

O trzech pozostałych nie można tego powiedzieć. Wpływ człowieka jest tego rodzaju, że usuwa te trzy pierwiastki stopniowo z gleby wraz z plonami. Ich dalszy los jest dość różny. Potas, także częściowo wapń i fosfor, dostają się z wodą gruntową i rzeczną do morza. Fosfor i wapń podlegają, jak to już na wstępie zaznaczono, w dużej części koncentracji w organizmach zwierzęcych i ludzkich tworząc szkielet, bogaty w fosforan wapnia.

Wapń należy do pierwiastków bardzo rozpowszechnionych, tak że wyeliminowanie z obiegu pewnych jego ilości, nawet w ciągu długich okresów czasu albo nie daje się odczuć niekorzystnie, albo też wytworzony brak daje się łatwo uzupełnić. Z fosforem, którego jest kolo 30 razy mniej niż wapnia, jest gorzej pod tym względem, gdyż można obliczyć, że tą drogą dziesiątki milionów *t* fosforanu wapnia w ciągu stulecia ulegają skoncentrowaniu i wycofaniu z gleby. Przy wzrastającym jednak szybko zapotrzebowaniu środków żywności, spowodowanym przyrostem ludności, zależy nie tylko na utrzymaniu ale nawet na zwiększeniu stężenia związków fosforowych w glebie, w przeciwnym bowiem wypadku na zasadzie prawa minimum działanie innych nawozów nie może być skuteczne.

Ta strata jest jednak tylko drobnym ułamkiem ubytku fosforu z gleby, spowodowanego produkcją rolną. Przy uwzględnieniu przeciętnego wyczerpywania się gleby z fosforu bez uzupełniania go, warstwa 30 centymetrowa gleby o przytoczonej poprzednio średniej zawartości fosforu (0,11%) uległaby w przeciągu kilkuset lat, zupełnemu wyczerpaniu.

Gdy więc różnymi drogami *Ca, K i P* usuwa się stopniowo z gleby, trzeba znaleźć sposób odzyskania tych strat.

Czy wiedza obecna pozwala człowiekowi na skuteczne przeciwdziałanie wymienionym niepokojącym przejawom rozpraszania się surowców względnie ich wycofywania z obiegu?

Prawie we wszystkich wypadkach możemy odpowiedzieć na to pytanie twierdząco.

Zacznijmy je rozpatrywać teraz w przeciw-

nym niż poprzednio porządku, rozpoczynając od rolnictwa.

Celem przeciwdziałania niedostatkowi surowców w rolnictwie można stosować z jednej strony zwiększenie ich koncentracji oraz środki zapobiegające ich wycofywaniu z gleby, a z drugiej strony środki przyspieszające ich obieg.

Zwiększenie stężenia odbywa się drogą stosowania nawozów sztucznych azotowych, fosforowych, potasowych i wapniowych. Stosowane są mianowicie mniej lub więcej czyste związki powyższych pierwiastków, przyczem jednak tylko pewne określone związki wykazują skuteczność, inne zaś dopiero wtedy działają, gdy drogą odpowiednich przemian powstanie z nich produkt, nadający się do pobierania go przez rośliny.

W ostatnich czasach jednym z głównych zadań technologii chemicznej było wypracowanie sposobów, pozwalających na masowy, a jak najtańszy wyrób wchodzących w grę związków. Przedewszystkiem w dziedzinie dostarczania rolnictwu związków azotowych jest do zanotowania w ostatnim czterdziestoleciu postęp niebywały. W postępie tym nauka polska ma poważne zasługi. Nazwiska Prof. I. Mościckiego, wynalazcy jednej z metod elektrotermicznych otrzymywania HNO_3 , oraz D-ra Polzeniusza, który pierwszy w jednej z niemieckich fabryk przeprowadził wiązanie azotu z węglikiem wapnia na produkt, pokrewny z obecnie stosowanym na wielką skalę azotniakiem, pozostaną trwale zapisane w historii tego okresu czasu. Również doniosłą rolę w tym rozwoju odegrały prace ś. p. prof. K. Olszewskiego z Krakowa w dziedzinie skraplania gazów. Niestety należy stwierdzić, że materialne zyski z dorobku naukowego prof. Olszewskiego wyciągnęło nie społeczeństwo polskie ale społeczeństwa zachodnie, wykazujące większe niż u nas zainteresowanie wyzyskaniem odkryć naukowych do celów praktycznych. Gdy w pierwszych latach bieżącego wieku prof. Olszewski demonstrował skraplanie powietrza w aparaturze sporządzonej na miejscu w Krakowie, polska myśl przodowała w tej dziedzinie. Obecnie aparaturę do skraplania powietrza i innych gazów tak laboratoryjną jak i techniczną sprowadza się do Polski z Niemiec, z Francji lub z Anglii, w których przemysł ten rozwinął się przez dalsze ulepszanie polskich wzorów.

Rozwój przemysłu azotowego w przeciągu około 30 lat poszedł tak daleko, że obecnie jest w stadium przekraczania rocznej produkcji 2 milionów tonn związanego azotu, mogących powiększyć plony wyrażone w suchej substancji roślinnej o 100 milionów tonn.

Pod tym względem gorzej jest z nawozami fosforowymi. Na razie wprawdzie ilości fosforytów są bardzo znaczne, a w metodach ich przerabiania na skuteczne nawozy fosforowe jest do zanotowania znaczny postęp, jednak

należy się liczyć z wyczerpaniem naturalnych złóż fosforytów. Że jednak i tu ludzkość potrafi sobie poradzić, możemy się spodziewać z dwóch objawów, zanotowanych w ostatnich czasach. Przedewszystkiem cenne jest wprowadzenie ochrony ptactwa morskiego przez państwa południowo-amerykańskie. Ptactwo to przyczynia się stale do koncentrowania nowych zapasów związków fosforowych, gdyż właśnie odchody tego ptactwa gromadzone w olbrzymich ilościach, a znane pod nazwą guana, przeobrażają się w miarę rozkładu zawartej w nich substancji organicznej w pokłady fosforytów względnie t. zw. koprolitów. Fakt ten wprowadzenia ochrony jest pierwszym krokiem naprzód w kierunku zużytkowania sił przyrody do pracowania i w tej dziedzinie na człowieka, dla którego inne sposoby koncentrowania tych ilości związków fosforowych, które przedostały się do oceanu, mogą nastęrczać bardzo poważne trudności. Drugim faktem, który może mieć doniosłe znaczenie, jest stwierdzenie przez doświadczalnictwo rolnicze, że sole amonowe mocnych kwasów wpływają na lepsze wyzyskanie fosforów dodanych do gleby.

Przy uwzględnieniu, że w razie dojścia kiedyś w przyszłości do równomiernego rozdzielania zapasów fosforu, będzie średnio w glebie stosunkowo dużo, bo przeszło 0,1% fosforu, można być pewnym, że dalsze rozwinięcie wysiłków w kierunku koncentrowania rozproszonych zapasów fosforu z jednej strony, a w kierunku intensywniejszego wyzyskania tych, które się znajdują w glebie z drugiej strony sprawi, że obecnie wyrażane obawy przed głodem fosforowym przestaną być aktualne.

Co do potasu, to braku jego naogół się nie odczuwa. Pierwiastek ten występuje w wielu miejscach (między innymi i w Polsce) w potężnych złożach, których eksploatacja dostarczyć może przez długi czas wysokoprocentowych soli potasowych dla rolnictwa. Poza tem naogół w wielu glebach nie tyle chodzi o brak potasu, jak o łatwe udostępnienie tego potasu dla roślin. Czy po wyczerpaniu się złóż naturalnych soli potasowych będzie się raczej dążyło do szybszego uruchomienia zawartego w glebie potasu, czy też technika wcześniej sięgnie do olbrzymich, ale bądź co bądź mało skoncentrowanych zapasów tego pierwiastka w wodach oceanów, trudno narazie rozstrzygnąć. I jedna i druga strona wydaje się możliwa. Z jednej strony znamy sposoby rugowania z krzemionów jednej zasady zapomocą drugiej, z drugiej zaś strony możemy liczyć, że przy zawartości około 1 kg KCl na 1 m^3 wody morskiej i przy olbrzymich obszarach pustynnych, rozmieszczonych w strefie gorącej, daje się łatwo zrealizować koncentrowanie tego pierwiastka drogą odparowywania wody morskiej bezpośrednio przy pomocy ciepła słonecznego. A może równocześnie, wydzielona przy tem w olbrzymich ilościach sól kuchenna lub produkty jej rozkładu będą

mogły być zastosowane do uruchomienia w glebach pierwiastków, ważnych dla produkcji.

Dość dużo jest do zrobienia pod względem nie tyle zaopatrzenia, co zabezpieczenia gleby przed stratami wapnia. Używanie nawozów, będących solami mocnych kwasów, tak jak kwasu solnego i siarkowego, które rośliny pobierają w nieznacznej tylko ilości, odbija się w ten sposób, że wapń zawarty w glebie przechodzi w formę łatwiej rozpuszczalną i ulega wymyciu. Przed technologią chemiczną stoi tu otworem wdzięczne pole pracy nad doбором takich metod, któreby dostarczały tanich nawozów, nie pociągających za sobą strat w wapniu. Zastosowanie węglanu lub szczawianu amonu jako nawozu, wprowadzenie tanich metod wyrobu azotanów są to drogi, obiecujące dużą poprawę stosunków pod tym względem.

Z innych pierwiastków, będących surowcami producenta rolnego wymienię jeszcze węgiel, tlen i wodór. Co do dwóch ostatnich nie mamy powodu do obaw o ich brak. Może natomiast wypłynąć sprawa ulepszenia gospodarki węglem.

Już mianowicie przed przeszło 50 laty wykazał nestor fizjologów polskich E. G o d l e w s k i, że szybkość asymilacji dwutlenku węgla przez rośliny jest proporcjonalna do jego stężenia w otaczającej roślinę atmosferze. To stężenie dwutlenku węgla w powietrzu jest bardzo małe i wynosi zaledwie około 0,6 grama na 1 m^3 powietrza. Doświadczenia, wykonywane w ostatnich czasach w polu z większymi ilościami dwutlenku węgla wykazały niezbicie, że przez zwiększenie stężenia dwutlenku węgla w atmosferze można osiągnąć znaczne zwwyżki plonów.

Jeżeli więc potrafimy rozwiązać zagadnienie otrzymania dwutlenku węgla w stanie skoncentrowanym podczas procesów spalania oraz sprawę jego przechowywania i dostarczania go roślinom tylko wtedy, gdy one są zdolne do przerabiania go, w takim razie możemy uważać, że posiadliśmy nową broń przeciwko wyczerpywaniu się surowców, niezbędnych dla rolnictwa. Przy stosowaniu większego stężenia CO_2 umożliwimy bowiem równocześnie szybszy obrót innymi składnikami gleby. Stosowanie wzbogaconej w CO_2 atmosfery ma obecnie raczej charakter luksusowy i zresztą obecne potrzeby ludności są jeszcze dalekie od tego, ażeby usprawiedliwiały stosowanie tego środka na wielką skalę. Widzimy przecież, że rolnictwo polskie nie może znaleźć zbytu na żyto, wyhodowane w zwyczajnej atmosferze i nawet przy stosowaniu niezbyt intensywnem nawozów sztucznych. A jednak już obecnie możemy powiedzieć, że tak otrzymanie CO_2 w stanie stężonym podczas procesów spalania jak też i jego dozowanie przedstawiają się nam jako problemy nie leżące bynajmniej w sferze niemożliwości. Tego rodzaju zadania możnaby

już próbować rozwiązać, opierając się na stosowanych w technice precedensach.

Już obecnie umiemy z wystarczającą wydajnością przeprowadzić węgiel na prawie czysty dwutlenek węgla z równoczesnym wydzieleniem z wody takiej ilości wodoru, że ten może być użyty jako materiał opałowy w zastępstwie przerobionego węgla. Metody takie mają zastosowanie w fabrykach związków azotowych, a n. p. w Mościcach będzie się wypuszczać w powietrze tyle prawie czystego CO_2 , ile ulega assymilacji rocznie na 2000 ha uprawnej roli.

Równocześnie zaś umiemy sobie radzić z wielkimi ilościami gazu, jeżeli ich w danej chwili nie możemy zużyć. Przykładu takiego dostarcza nam przemysł gazu ziemnego. Gdy w przemyśle tym dowierci się wielkich ilości gazu w nowym szybie, łączy się taki szyb z szybami już częściowo wyczerpanymi, które służą na nowo jako magazyny dla gazu.

Czy zastosowanie wodoru, jako wyłącznego materiału opałowego, z równoczesnym wyzyskaniem równoważnej ilości CO_2 do celów rolniczych przy posłużeniu się tymczasowem jego magazynowaniem pod powierzchnią ziemi w specjalnie na ten cel dowierconych szybach będzie kiedyś potrzebne dla powiększenia produkcji rolniczej, trudno na razie przewidzieć. W każdym razie wiemy już obecnie, że jest to jeden ze sposobów nie niemożliwych do urzeczywistnienia.

Jeżeli tu jeszcze uwzględnimy możliwości, jakie przedstawia walka ze szkodnikami roślinnymi, mechaniczna uprawa roli, sztuczne nawodnienia i t. d., to widzimy, że w dziedzinie produkcji rolnej jesteśmy bardziej wyposażeni w środki walki z ewentualnym brakiem surowców, niż nam to jest obecnie potrzebne.

Przechodząc do działu przemysłu mechanicznego możemy być również dobrej myśli.

Prawda, że ilość rud żelaza, bogatych w żelazo, jest ograniczona. Ale równocześnie stwierdzić możemy wprowadzenie do przemysłu przez firmę Norsk Staal metody redukcji rud żelaznych przy stosunkowo niskiej temperaturze, zapomocą wodoru i tlenku węgla.¹⁾ Metoda ta pozwala uzyskać materiał, dający się łatwo sproszkować i rozdzielić elektromagnetycznie na stosunkowo bardzo czyste żelazo gąbczaste i na bezwartościowe domieszki. Jest to ważny krok do użytkowania materiałów nawet bardzo ubogich w żelazo. Równocześnie słyży się o coraz większem zastosowaniu elektrolizy do otrzymywania blachy oraz rur żelaznych²⁾. To znowu dalszy krok do uniezależnienia się od rud wysokoprocentowych, gdyż dosycanie roztworów elektrolitów może być uskutecznione również przy pomocy wspomnianego gąbczastego żelaza.

Gdy chodzi o metale rzadziej występujące, stosuje się w ostatnich czasach na coraz większą skalę różne metody koncentrowania rud. W roku 1925 poddano koncentrowaniu zapomocą flotacji 45,5 miliona ton różnych ubogich rud, uzyskując przytem 2,8 miliona ton koncentratu wysokoprocentowego.

Poza tem coraz większy rozwój metalurgii glinu, pierwiastka metalicznego, najczęściej z metali występującego w skorupie ziemskiej, stwarza coraz większe możliwości zastąpienia nim albo jego stopami innych pierwiastków.

W dziedzinie surowców potrzebnych do wyrobu glinu nie jest wprawdzie wszystko bez zarzutu, bo czyste rudy glinowe nie są bardzo rozpowszechnione. Jednak szczególnie jedna z ostatnio wprowadzonych do przemysłu metod pozwala na przypuszczenie, że dowolny, nawet niskoprocentowy materiał jak n. p. glina, może być z powodzeniem użyty jako surowiec do fabrykacji aluminium. Opiera ona się zresztą na znanej oddawna reakcji, jaka zachodzi między tlenkami, a chlorem wobec węgla. Powstaje wtedy tlenek węgla i chlorek danego pierwiastka. Dopiero jednak w ostatnich czasach udało się różne trudności techniczne przezwyciężyć i zastosować ten proces na wielką skalę¹⁾.

Metoda ta pozwala na rozkładanie wszelkich krzemianów na chlorki, albo lotne, albo w wodzie rozpuszczalne w przeciwieństwie do trudnotopliwych, prawie nielotnych i trudno rozpuszczalnych krzemianów. Na tej więc drodze ze zwyczajnej gliny najłatwiej jest otrzymać chlorek glinu w stanie czystym. Ten zaś albo sam, albo po przeprowadzeniu na tlenek może służyć do wyrobu glinu.

Nie tylko jednak ze względu na glin ma ta metoda wielkie znaczenie. Jeżeli zyska ona szerokie zastosowanie, wtedy odpadki od jej stosowania będą w wielu wypadkach mogły służyć jako surowiec do otrzymywania różnych rzadkich pierwiastków, których brak w formie skoncentrowanej może się tymczasem dać odczuć. Samo zużycie potrzebnego chloru nie odgrywa tutaj znaczniejszej roli, gdyż pierwiastek ten da się w procesie z powrotem odzyskać.

Jak więc stąd widać, rozporządzamy już obecnie całym szeregiem metod, pozwalających ze spokojem oczekiwać na skutki stałego wyrównywania się różnic koncentracji na powierzchni naszego globu, stałego zbliżania się do stanu przeciętnego.

Z jednym jednak trzeba się będzie liczyć: Im bardziej zbliży się rozmieszczenie surowców do stanu przeciętności, tem więcej trzeba będzie zużyć energii do wyosobnienia ich w stanie czystym.

¹⁾ Stahl u. Eisen. 47, 908, (1927).

²⁾ J. Billiter. Neuere Fortschritte d. techn. Elektrolyse. Oest. Chem. Ztg. 33. (1930).

¹⁾ A. M. Mc Affee. Ind. Eng. Chem. 21. 670. (1929).

Wracamy więc do tego, od czego zaczęliśmy nasze rozważania, do problemu zabezpieczenia sobie odpowiedniej ilości energii.

Co się stanie za lat kilkaset, gdy węgla zacznie braknąć? Niedawno znany fizyk amerykański Millikan wystąpił ze stanowczą krytyką wysuwanych tu i owdzie nieuzasadnionych nadziei na uruchomienie zapasów energii, jakie są zawarte w materji¹⁾. Materja bowiem według Einsteina jest tylko jedną z form energii a mianowicie zniknięcie jednego grama masy odpowiada wyzwoleniu się około 25 milionów *KWg* energii. Jeżeli więc Millikan słusznie zaprzecza możliwości korzystania przez ludzkość z tego źródła energii, to czyżby należało wyciągnąć stąd wniosek, że rozwój człowieka dobiega końca? Na razie wniosek taki byłby przedwczesny. Millikan sam zwraca uwagę na to, że źródłem energii, z którego my czerpiemy, jest słońce i dopóki ono się żarzy, dotąd z energii jego możemy korzystać.

A sposobów korzystania z niej mamy już wiele.

Spadki uruchomianych przez słońce rzek przedstawiają nieprzebrane bogactwo zasobów energii. Weźmy jako przykład dolny bieg afrykańskiej rzeki Kongo. Niesie ona średnio 80.000 *m*² wody na sekundę. W odległości około 100 *km* od ujścia znajduje się na wysokości 300 *m* nad poziomem morza i z tej wysokości w szeregu wodospadów spada na dół. Ta ilość wody może wykonać w ciągu każdej sekundy na powyższym spadku pracę 24 miliardów kilogramometrów, czyli w ciągu roku 2,06 biliona *KWg*. Jest to taka ilość energii, że do jej uzyskania musiałoby się w średnio wydajnie funkcjonujących urządzeniach spalić całkowitą roczną światową produkcję węgla. I cała ta niebywała koncentracja energii jest stale do dyspozycji na wąskim pasie około 100 *km* długim.

Całość sił wodnych na ziemi ocenia Schröder²⁾ w kalorjach 8 razy wyżej od wartości wydobywanego obecnie węgla.

Nie są to zresztą jedyne źródła energii, uruchomianej pod wpływem ciepła słonecznego. Znany uczonej i inżynier francuski Claude zbudował maszynę, pozwalającą na utrzymywanie jej w ruchu kosztem różnicy temperatur, panującej n. p. na powierzchni oceanu w sferze gorącej w pewnej głębokości pod powierzchnią.

Jest tutaj jeszcze większe źródło energii niż w rzekach.

Także wiatry, oraz odpływy i przyływy morza reprezentują kolosalne zasoby energii.

Ale jest i chemiczny sposób, a mianowicie jak najintensywniejsze zbieranie energii słonecznej w postaci suchej substancji roślinnej. W strefie umiarkowanej przeciętny plon 70 *q* suchej masy roślinnej z *ha* jest zupełnie normalnym zjawiskiem a w wypadku niektórych roślin (koński ząb) może dosięgnąć nawet 150 *q* suchej masy. Przyjmując wydajność 70 *q*, jako przeciętną dla całej powierzchni ziemi, t. j. około 10 miliardów *ha*, dochodzimy do oceny osiągalnej bez szczególnego wysiłku światowej produkcji suchej substancji roślinnej w wysokości 70 miliardów ton, które przedstawiają wartość kaloryczną około 35 miliardów ton najlepszego węgla. Wiemy zaś z poprzednich rozważań o rolnictwie, że posiadamy jeszcze potężne środki do zwiększenia produkcji rolnej. Porównyując powyższą wartość z obecnym rocznym zużyciem węgla widzimy, że to ostatnie przedstawia zaledwie około 6% możliwej produkcji roślinnej. Obecny stan techniki spalania, zwłaszcza przy zastosowaniu gazowania paliwa nie nasuwa najmniejszych trudności (poza transportem surowca) w otrzymywaniu czy to wysokokalorycznego gazu czy energii elektrycznej nawet z takiego rodzaju paliwa jak słoma, plewy i t. p.

Te wszystkie metody pozwalają sądzić, że dopóki słońce jasno świecić będzie, dotąd ludzkość, wyjąwszy oczywiście możliwość jakiegoś nieszczęśliwego dla niej wypadku (zderzenia we wszechświecie i t. p.), nie potrzebuje się obawiać przeszkód w swym rozwoju z powodu braku surowców bo nawet przy zupełnym ich rozproszeniu do stanu przeciętności potrafi sobie poradzić, chociaż oczywiście przy zwiększonym wysiłku.

Wysilek ten niewątpliwie byłby pod względem zapotrzebowania pracy większy przy wyłącznym zastosowaniu do produkcji energii spalania substancji roślinnej. Natomiast do wyzyskania zapasów energii, tkwiących w płynącej wodzie potrzebne są ogromne jednorazowe wkłady kapitału, poczem jednak dalsze ich użytkowanie przedstawia naogół małe wymagania pod względem tak pracy, jak kapitału.

Jaki wybór jest bardziej odpowiedni i korzystniejszy dla dalszego rozwoju kultury, to już jest zagadnienie, na które nie w technologii należy szukać odpowiedzi.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. 20. 1117. (1928).

²⁾ Die Naturwissenschaften 7. 76. (1919).

Ze Sprawozdań Polskiej Akademji Umiejętności.

Extrait des comptes rendus de l'Académie des Sciences Polonaise.

Na posiedzeniu zwyczajnem Wydziału matematyczno-przyrodniczego z dnia 2 grudnia 1929 r. czł. St. Pieńkowski przedstawia pracę p. P. Swingsa p. t. *O budowie grup prążków widma rezonansowego par siarki.*

Autor badał promieniowanie rezonansowe par siarki, wzbudzone prążkami łuku rtęciowego. Wykazał, że wiele prążków widmowych wzbudza regularnie serje rezonansowe, których budowę dwójkową stwierdził, wykazując jednocześnie, iż są to istotnie dwójki widma obrotowego siarki. Oprócz tych seryj występują liczne grupy prążków o budowie bardziej złożonej; niektóre z tych grup, odpowiadające różnym wyrazom jednego układu, są wyjątkowo liczne (do 34 prążków). Pochodzenie ich i budowa nie zostały dotychczas wyjaśnione.

Na temże posiedzeniu czł. St. Pieńkowski przedstawia pracę p. H. Grünbaum ównej p. t. *O nowych serjach rezonansowych selenu.*

Naświetlanie pary selenu iskrą wapniową pozwoliło autorce wykryć dwie nowe serje rezonansowe selenu, wzbudzone prążkami wapnia λ 3934 i λ 3669.

Naczynie kwarcowe, składające się z dwóch części, było starannie odpompowane w wysokiej temperaturze dla usunięcia gazów okludowanych. W naczynko to wdystylowywano selen, po oczyszczeniu go przez kilkakrotną dystylację w próżni. Naczynko z selenem umieszczone było w dwóch piecach elektrycznych, których temperatury można było regulować niezależnie i w ten sposób otrzymywać w jednej części przegrzaną parę selenu o odpowiedniej gęstości i temperaturze. Źródło światła wzbudzającego stanowiła iskra, otrzymana pomiędzy elektrodami węglowymi z wgłębieniami, w których znajdował się wyprażony chlorek wapnia.

Świecenie wzbudzone można było zaobserwować w temperaturze około 350° C; osiągało ono maksimum natężenia przy 600° C. Czas naświetlania dochodził do 50 godzin.

Długości fal, otrzymanych na kliszy, mierzono przy pomocy komparatora. Odpowiadające im częstości dają się ująć we wzory:

$$\nu = 25420 - 382.7 m + 1.32 m^2 \text{ (serja wzbudzona prążkiem } \lambda \text{ 3934),}$$

$$\nu = 25195 - 376 m + 1.32 m^2 \text{ (serja wzbudzona prążkiem } \lambda \text{ 3669),}$$

gdzie m oznacza liczbę porządkową prążka w założeniu, że $m = 0$ odpowiada reemisji prążka wzbudzającego.

Na podstawie pomiarów Rosena, dotyczących absorpcji i fluorescencji par selenu, można przyjąć, iż reemisja prążka λ 3934 odpowiada przejściu ze stanu wzbudzonego cząsteczki $n' = 5$ do stanu normalnego $n = 8$, reemisja prążka λ 3669 przejściu ze stanu $n' = 4$ do stanu $n = 8$. Stąd dały się wyprowadzić wzory:

$$\nu = 28517 - 397.5 n + 1.32 n^2 \text{ (serja wzbudzona prążkiem } \lambda \text{ 3934),}$$

$$\nu = 28292 - 397.5 n + 1.32 n^2 \text{ (serja wzbudzona prążkiem } \lambda \text{ 3969).}$$

Wzory te są w zupełności zgodne z wzorami Rosena.

Na temże posiedzeniu czł. L. Marchlewski przedstawia pracę, wykonaną wspólnie z p. A. Borzyńcem, p. t. *Pochłanianie światła nadfioletowego przez kwasy metoksybenzoosowe.*

Praca ta jest dalszym ciągiem badań nad pochłanianiem światła przez połączenia dwupodstawne pochodne benzenu. Dawniejsze doświadczenia jednego z autorów wykazały, że związki typu para absorbują z reguły niepomiernie silniej niż ich izomery typu meta i orto. W pewnych przypadkach różnice te można było tłumaczyć odmionną budową drobinową związków typu para np. w przypadku kwasów hydroksybenzoosowych. Dla kwasu np. para-hydroksybenzoosowego można przyjąć wzór chinoidowy: $O = C_6H_4 = C(OH)_2$, który w przeciwstawieniu do wzorów izomerów tego związku typu meta i orto, o budowie t, zw. benzoidowej, tłumaczyłby jego odrębne zachowanie się pod względem optycznym. Możliwość taka nie zachodziłaby jednak w przypadku kwasów metoksybenzowych, które wobec braku wolnej grupy wodorotlenowej nie mogą posiadać budowy chinoidowej.

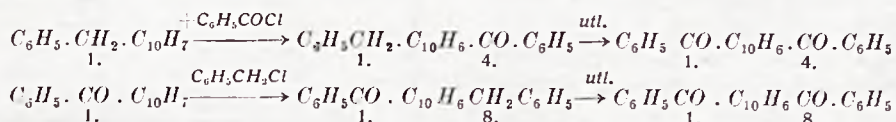
Tymczasem doświadczenia autorów wykazały, że kwas p-metoksybenzoosowy absorbuje około sześć razy silniej aniżeli kwas m-metoksybenzoosowy, wobec czego przyczyną niezwykłego zachowania się związków typu para musi być inna niż ta, którą wyżej podano jako możliwą.

Na temże posiedzeniu czł. K. Dziewoński przedstawia pracę, wykonaną wspólnie z pp. J. Auerbachem i J. Moszewem, p. t. *O peri-benzoilobenzylonaftalenie i połączeniach pokrewnych.*

W poprzedniej pracy p. t. „O 1-4-dwubenzylonaftalenie i ketonach pokrewnych” (Spraw. z pos. i cz. P. A. U. za listopad 1929) autorzy wykazali, że działając chlorkiem benzolu na 1-benzylonaftalen w obecności chlorku glinowego otrzymuje się jako główny produkt reakcji 1-benzyl-4-benzoilonaftalen (bezbarwno ośmiościany o t. t. 113°), z którego przez redukcję tworzy się 1-4-dwubenzylonaftalen, przez utlenienie zaś 1-4-dwubenzylonaftalen. Z doświadczeń tych można było wysnuć wniosek, że obecność grupy benzylowej ($CH_2C_6H_5$) w położeniu 1 rdzenia naftalenowego wywołuje skłonność do reakcji podstawnienia w położeniu 4 (para) tego układu.

Przedmiotem dalszych badań autorów była reakcja odwrotna do wspomnianej wyżej: działanie chlorkiem benzolu na 1-benzoilonaftalen w obecności chlorku glinowego. W tym wypadku uchwyciono jako główny produkt reakcji inny benzoilo-benzyl-

naftalen (ślupki jasno żółte o t. t. 142^o), izomeryczny z wyżej wspomnianym. Związek ten, poddany utlenianiu roze. kwasem azotowym, przechodzi w peri-dwubenzoiło - naftalen (t. t. 189 — 190^o), dwuketon opisany w jednej z poprzednich prac autorów jako produkt utlenienia węglowodoru peri-dwubenzylonaftalenu (Spraw. z pos. i cz. P. A. U. 23. 12). Z reakcji tej wynika, że przy działaniu chlorkiem benzylu na 1-benzoiło-naftalen grupa benzylowa wstępuje w położenie 8 (peri) względem grupy benzoilowej, znajdującej się w położeniu 1 i że produkt tej reakcji przedstawia peri-benzoiło-benzylonaftalen. Obecność więc grupy benzoilowej (COC₆H₅) w położeniu 1 rdzenia naftalenowego ma nieco inny wpływ na przebieg reakcji podstawienia w tym układzie, niż grupa benzylowej (CH₂C₆H₅)



Dział sprawozdawczy.

Documentation.

1. Maszynoznawstwo chemiczne.

Installation et aménagement.

Nowoczesne aparaty do suszenia produktów chemicznych. — K. RENGEW. — *Chem. Ztg.* 51, 496 (1929).

Fabrykowanie produktów chemicznych na większą skalę wymaga niejednokrotnie suszenia sztucznego, które zazwyczaj odbywa się podgrzaniem powietrzem, albo gazami spalinowymi. Proces suszenia musi się odbywać w zależności od produktów i ich własności. W praktyce czyni się zadość tym wymaganiom przez specjalne konstrukcje, co najlepiej ilustrują przykłady niektórych suszarni, wykonanych przez specjalną fabrykę suszarni Benno Schilde, A. G. Hersfeld H. N.

Suszarnia szafowa znajduje zastosowanie dla produktów o różnych własnościach n.p. produktów farmaceutycznych, farb, past, kazeiny i t. p. Suszarnia ta składa się z szeregu półek na wspólnym szkielecie, ułożonych nad sobą, które dają się razem wysuwać z szafy i mogą być napełniane zewnątrz. Podczas suszenia napełnia się drugie rezerwowe półki, aby uniknąć przerw. Suszarnie te mają specjalną cyrkulację powietrza, umożliwiającą dokładną regulację powietrza świeżego.

W suszarni taśmowej (ciągłej), produkt suszony znajduje się na przepuszczających powietrze taśmach transportowych (siatkach), które poruszają się w kanale. Powietrze przechodzi albo prostopadłe do taśmy przez materiał suszony, albo z boku. Obydwa systemy są patentowane jako suszenie komorowe z cyrkulującym po-

przedmiotem doświadczeń autorów było nadto dalsze studjum reakcji sulfonowania peri-dwubenzylonaftalenu i jej produktu kwasu peri-dwubenzylonaftalenu-sulfonowego, który zbadano bliżej w postaci soli anilinowej (igielki o t. t. 252—258^o), chlorku (ślupki o pt. 151^o) i amidu (blaszki o t. t. 167^o). Scharakteryzowano nadto w tej pracy dokładniej obydwie ketony, uzyskane w ciągu doświadczeń wyżej wspomnianych, tj. peri-benzoiło-benzylonaftalen i peri-dwubenzoiłonaftalen, przez przemianę ich w różne pochodne. Interesującymi zwłaszcza związkami okazały się dwuoksyn peri-dwubenzoiłonaftalenu (blaszki żółte o t. rozkl. 270^o) oraz dwufenylohydrazon (żółte ślupki o t. t. 270—271^o).

wietrzem. Wentylatory umieszczone na wspólnym wale tłoczą powietrze do poszczególnych komór. Powietrze po przejściu przez produkt suszony jest podgrzewane. Oprócz tego jest jeszcze kierunek przeciwny powietrza do produktu suszonego, co daje możliwość regulacji stopnia nasycenia, zwiększając sprawność suszarni. Dalsze ulepszenie, to podział na komory, w których można utrzymać różne temperatury, tak że w komorze pierwszej, gdzie produkt jest mokry, może on być podgrzewany do 130^o, bez obawy zepsucia.

Suszenie bębnowe używane jest przy produktach masowych, specjalnie takich, które podczas suszenia muszą być przewracane i mieszane, co przyspiesza proces suszenia. Stosowane często przy suszeniu produktów odpadkowych, przy których koszty suszenia nie mogą być wysokie. W suszarniach tych mogą się jeszcze odbywać procesy dodatkowe, zachodzące w wyższych temperaturach, i t. p.

W zależności od własności produktów do suszenia stosuje się suszarnie współprądowe, lub przeciwprądowe.

Przy suszarniach współprądowych gazy mogą posiadać znacznie wyższą temperaturę, aniżeli materiał suszony bez obawy zepsucia. Szybkie odparowanie wilgoci obniża temperaturę i chroni od zbytniego przegrzania. Przez regulowanie można osiągnąć dowolny czas przebywania materiału suszonego w suszarni. Suszarnie te umożliwiają suszenie produktów najbardziej czułych na podwyższenie temperatur. Tak np. różne sole oddają wodę krystaliczną w stosunkowo niskich temperaturach. To „pocenie się” musi być usuwane przez powierzchniowe

odparowanie, każde przegrzanie natomiast może spowodować rozkład. Przy tlenkach metali temperatura ma wpływ na barwę. Wszystkie te zjawiska są uwzględniane przy budowie nowoczesnych suszarni tak, że można uzyskać produkt taki, jaki się chce.

Wnętrze suszarni bębnowej jest podzielone na komórki, przez co materiał suszony wypełnia równomiernie cały przekrój bębna, a przez obracanie stale się miesza i przesypuje. Gazy stykają się bezpośrednio z materiałem suszonym co zapewnia bardzo dobre wyzyskanie ciepła. Dla produktów suszonych, dla których zetknięcie się bezpośrednio z gazami nie jest wskazane, stosuje się ogrzewanie zewnętrzne. Suszarni takich używa się do suszenia, soli, farb ziemnych, rud, gliny, gipsu, materiałów opalowych i t. p.

Suszarnie przeciwwądowe znajdują zastosowanie, gdzie zależy na minimalnej zawartości wilgoci w produkcie suszonym, względnie wysokim cieple przy suszeniu.

Do ogrzewania używa się palenisk koksowych, węglowych, ropnych, gazowych jak i podgrzewanego powietrza, względnie gazów spalinowych, odlotowych z istniejących palenisk.

Ze względu na działania chemiczne i termiczne, ważną rolę odgrywa materiał suszarni. Ostatnio wykonuje się suszarnie także ze stali nierdzewiących z V2A, V4A, aluminium, lautalu, miedzi, niklu, w całości lub też tylko wewnętrzne wypełnienie narażone na działanie chemiczne. Tak np. wykonała firma *Schilde* suszarnie z blachy pocynowanej, która w ciągu kilkuletniego ruchu okazała się w zupełności odpowiednią. Dla suszarni, pracujących poniżej 100° wystarczy wykonanie przegród z drzewa. *J. K.*

3. Technologia paliwa i gazownictwo.

Technologie des matières combustibles et fabrication du gaz.

O katalitycznej redukcji tlenku węgla pod zwykłym ciśnieniem. I. Badanie katalizatorów przy pomocy krzywej ogrzewania. — S. KODAMA. — *Scient. Papers Inst. phys. chem. Research. 12, 193, (1930).*

Autor bada ważną dla technicznego wytworzenia ciekłych paliw reakcję redukcji tlenku węgla na katalizatorach. Aby zbadać własności katalizatorów, a w szczególności temperatur, w których dany katalizator jest najczynniejszy, ogrzewa autor w większej rurze przy pomocy oporowego pieca dwie umieszczone wewnątrz rurki: jedną z katalizatorem, drugą bez. W obydwu rurkach są umieszczone termoelementy, połączone ze sobą dyferencjalnie. Dodatnia różnica temperatur, powstała w rurce z katalizatorem z powodu ciepła reakcji, mierzona była galvanometrem. Temperaturę rury, umieszczonej w piecu, zwiększono stopniowo i ze stałą szybkością od pokojowej temperatury do 450°.

szano stopniowo i ze stałą szybkością od pokojowej temperatury do 450°.

Przepuszczano zawsze mieszaninę złożoną z równych objętości tlenku węgla i wodoru.

1) Stwierdzono, że miedź *Cu* nie daje żadnych wyników dodatnich.

2) Ważniejsze punkty krzywych, otrzymanych z niklem i kobaltem, jako katalizatorem są następujące (skład gazu jak wyżej):

Katalizator	Temperatura redukcji katalizatora	Początek redukcji	Temperatura maksymalnego wychylenia galvanometru		Maksymalne wychylenie galvanometru	
			I	II	I cm	II cm
Nikiel	250°	150°	268°	—	10,3	—
"	300°	175°	280°	—	10,5	—
"	350°	200°	294°	—	10,6	—
Kobalt	310°	184°	291°	417°	8,9	6,4
"	350°	190°	—	319°	—	7,3
"	420°	240°	322°	398°	1,8	8,2

3) Do 400° na niklu rozpad *Co* nie był obserwowany, natomiast stwierdzono redukcję tlenku węgla. Własności niklu, jako katalizatora, nie zależą od temperatury, w której był zredukowany, gdy był przygotowany.

4) Na kobalcie zaczynają się tworzyć wyższe węglowodory.

5) Żelazo się oksyduje w 300° i rozkłada *Co*.

W. M. K.

O katalitycznej redukcji tlenku węgla pod zwykłym ciśnieniem. II. Badanie przy pomocy „krzywej ogrzewania“ wpływu niektórych ciał na katalityczną czynność kobaltu. — S. KODAMA. — *Scient. Papers Inst. phys. chem. Research. 12, 205, (1930).*

W aparaturze opisanej w części I autor badał wpływ dodawanych ciał na katalityczną czynność kobaltu. Tabelka daje zestawienie ważniejszych punktów na otrzymanych krzywych.

Dodatek	% dodano	Temp. redukcji	Początek redukcji	Temp. maksymalnego wychylenia galvanom.		Maks. wychylenie galvanometru	
				I	II	I cm	II cm
—	—	310°	184°	291°	417°	8,9	6,4
<i>K₂Co₃</i>	0,1 (na tlenku kobaltu)	"	205°	302°	411°	7,6	5,8
	1 "	"	204°	287°	375°	6,2	7,2
	10 "	"	212°	283°	373°	4,8	6,0
<i>Cu</i>	37,4 (na kobalcie)	"	177°	270°	—	6,7	—
	"	260°	177°	262°	—	8,4	—
	336,7 "	310°	226°	322°	—	5,3	—
<i>ThO₂</i>	15 "	"	132°	222°	—	8,0	—
<i>Al₂O₃</i>	7,5 "	"	173°	320°	389°	5,4	4,6
<i>MnO</i>	20 "	"	211°	293°	440°	5,1	0,4

Najlepsze wyniki otrzymano z dodatkiem *ThO₂*. Dobrym okazał się również katalizator z dodatkiem miedzi. *W. M. K.*

O katalitycznej redukcji tlenku węgla pod zwykłym ciśnieniem. III. Otrzymywanie ciekłych węglowodorów zapomocą katalizatorów złożonych z kobaltu, miedzi i tlenku toru.—S. KODAMA. — *Scient. Papers Inst. physik. chem. Research* 12, 211, (1930).

Należało znaleźć katalizator, któryby działał w niskiej temperaturze, ponieważ wyższe węglowodory rozpadają się, począwszy od 300° z wydzieleniem CH_4 .

Aktywność katalizatora w ciągu 14 godz spadła z 74,5% na 19,8%. Szybkość 2 l/godz jest najdogodniejsza. Mniejsza szybkość powoduje powstawanie gazowych węglowodorów. Katalizator dany staje się ponownie aktywny po zredukowaniu powtórnie.

Maksymalna wydajność następuje w 250°. Poniżej tej temperatury powstają wyższe węglowodory. Wydajność olejów na tym katalizatorze jest lepsza, niż na dawniej opisanych.

• Kilka wykresów i tablic ilustruje te wyniki.
W. M. K.

O katalitycznej redukcji tlenku węgla pod zwykłym ciśnieniem. IV. Wpływ tlenku berylu, tlenku magnezu, tlenku cynku i kadmu na katalizator złożony z kobaltu i miedzi.—S. KODAMA. — *Scient. Papers Inst. physik. chem. Research* 13, 93, (1930).

1. Stwierdzono, że dodawanie MgO najsilniej zwiększa czynność katalizatora. W 240° kontrakcja gazów (a więc i katalityczna czynność) była największa i wynosiła 45% nawet po 15-godzinnej pracy katalizatora. Wydajność oleju (nafta i benzyna) była największa.

2. Dodatek BeO powoduje również wzrost czynności katalizatora, lecz sprzyja wydzielaniu się węgla, przeto wydajność produktów ciekłych była bardzo mała.

3. Tlenek cynku nieznacznie przyspiesza działanie katalizatora.

4. Dodatek kadmu powoduje zupełny zanik czynności katalizatora $Co - Cu$. W. M. K.

Zastosowanie gazu generatorowego z węgla drzewnego jako paliwa do silników samochodowych. — K. MIKI. — *J. Fuel Soc. Japan* 9, 15 (1930).

W miejsce benzyny, której zapasy z czasem się wyczerpią, najlepszym paliwem zastępczym dla silników samochodowych są zdaniem autora alkohol i węgiel drzewny.

Użycie tego ostatniego wymaga zainstalowania na wozie małego generatora celem zgazowania węgla drzewnego.

Autor wykonał doświadczenia z węglem drzewnym, stosując patentowany generator i silnik *Panharda*; z doświadczeń wynika, że przy użyciu, jako paliwa, gazu z węgla drzewnego,

sprawność motoru przy małej ilości obrotów była mniejsza, zaś przy dużej ilości obrotów była nieco większa, niż dla benzyny. Stosunek kompresji przy użyciu gazu z węgla drzewnego wynosił 6,0 względnie 7,0, przy użyciu benzyny 4,5.

Następnie wykonano doświadczenie na różnych wozach ciężarowych (*T. G. E.*, *Woosley*, *Ford* i *Chevrolet*); stosunek kompresji wynosił zawsze 6,0. Doświadczenia wykonane z węglem drzewnym wykazały co następuje:

1. Startowanie jest łatwe, wóz gotowy do jazdy po upływie 5 do 10 minut od chwili zapalenia węgla w generatorze.

2. Na równej drodze osiąga się taką samą szybkość, jak przy użyciu benzyny.

3. Przy jeździe pod górę szybkość nieco mniejsza.

4. Regulacja szybkości nie jest łatwa, jak przy użyciu benzyny.

5. 1 kg węgla drzewnego wystarcza mniej więcej na przebycie tej samej drogi co 1 l benzyny, wobec czego koszt paliwa są w porównaniu z benzyną bardzo niskie (na japońskie stosunki węgiel drzewny kalkuluje się 50% taniej).

Autor dochodzi do wniosku, że w Japonji gaz z węgla drzewnego jest bardzo korzystnym paliwem dla silników samochodów ciężarowych.

B. R.

9. Technologia barwników i wielkiego przemysłu organicznego.

Technologie des matières colorantes et de la grande industrie organique.

Otrzymywanie kwasu 2-naftolo-3-karbowego. — NATIONAL ANIL. A. CHEM. CO INC. — *Pat. am.* 1 725 394. —

Suchy β -naftolan sodowy poddaje się działaniu CO_2 w 150° pod zwykłym ciśnieniem przez 4—5 godz poczem ogrzewa się do 250°. Otrzymany w ten sposób kwas 2-naftolo-3-karbowy nie zawiera innych kwasów naftolokarbonowych. K. D.

Otrzymywanie trwałych preparatów dwuazowych. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *Pat. ang.* 307 890.

Sól dwuazową (np. siarczan), pochodną p-amino-dwufenyloaminu (wzgl. połączeń tego typu) zadaje się azotynem sodowym w roztworze wodnym, albo mieszaniną soli podwójnej chlorku dwufenyloamino-4-dwuazonowego i chlorku cynku (w stanie suchym) oraz bezwodnego Na_2SO_4 i $NaNNO_2$ zadaje się kwasem mineralnym.

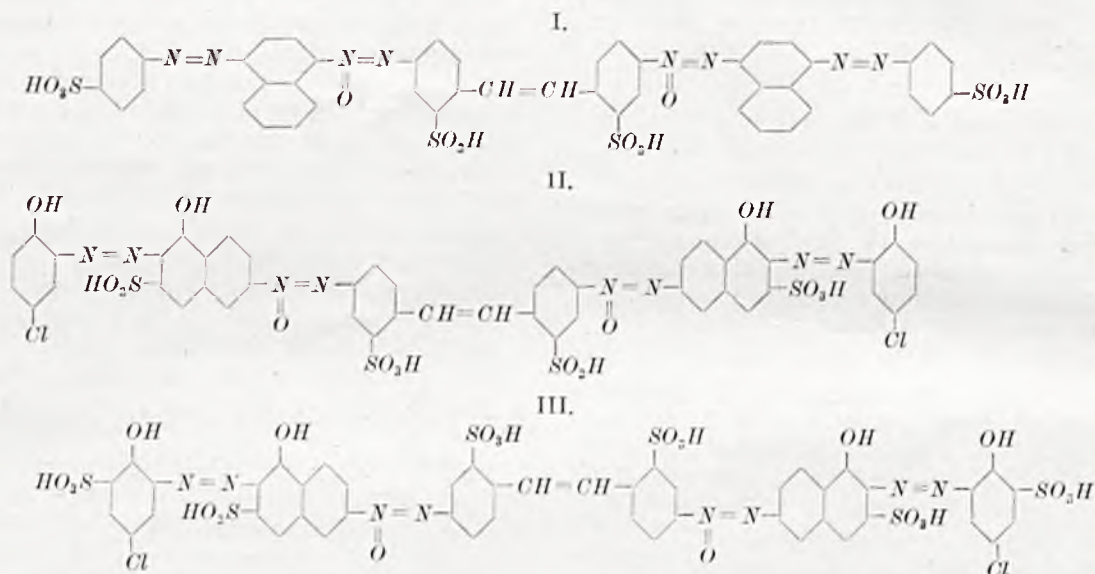
W podobny sposób otrzymuje się również trwały preparat dwuazowy, stosując jako jeden ze składników mieszaniny siarczan dwuazonowy pochodny 4-metoksy-4-aminodwufenyloaminy. K. D.

Otrzymywanie barwników azowych. — GES. CHEM. IND. BASEL.—Pat. ang. 311 384.

Kondensuje się 2 drobiny tego samego lub dwóch różnych barwników aminojednoazowych lub aminowieloazowych z drobiną kwasu dwunitro-stylbenodwusulfonowego, dwunitrodwubenzylodwusulfonowego, albo wogóle produktów pochodnych przemian kwasu p-nitrotolueno-o-sulfonowego. Barwniki aminoazowe, pochodne sprzężenia połączeń o-hydroksydwuazowych, mogą być stosowane do reakcyj w postaci połączeń kompleksowych z metalami. Produkty kondensacji można poddawać następnie utlenianiu lub przemianie w związki kompleksowe.

Przykłady: 1) kondensacja barwnika aminoazowego, pochodnego sprzężenia dwuazowanego kwasu sulfanilowego z α -naftyloaminą, z solą *Na* kwa-

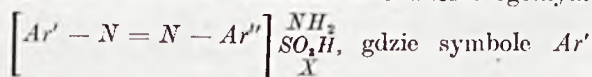
su dwunitrostylbenodwusulfonowego w obecności *Na OH*. Produkt reakcji, prawdopodobnie związek azoksoowy (I), barwi bawelnę bezpośrednio na odcień brunatno czerwony. 2) Kondensacja kwasu dwunitrostylbenodwusulfonowego z barwnikiem azowym, pochodnym sprzężenia dwuazowanego 4-chloro-2-aminofenolu z kwasem 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowym. Produkt jej, prawdopodobnie barwnik azoksoowy (II), można przetwarzać w substancji lub na włóknie działaniem soli *Cu* w połączenie kompleksowe. 3) Kondensacja połączenia *Cr* barwnika azowego, pochodnego sprzężenia dwuazowanej pochodnej kwasu 4-chloro-2-aminofenolo-6-sulfonowego i kwasu 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego, z kwasem dwunitrostylbenosulfonowym. Produkt reakcji, prawdopodobnie związek azoksoowy (III), jest barwnikiem kwaśnym.



K. D.

Barwniki disazowe. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G.—Pat. franc. 655 962.

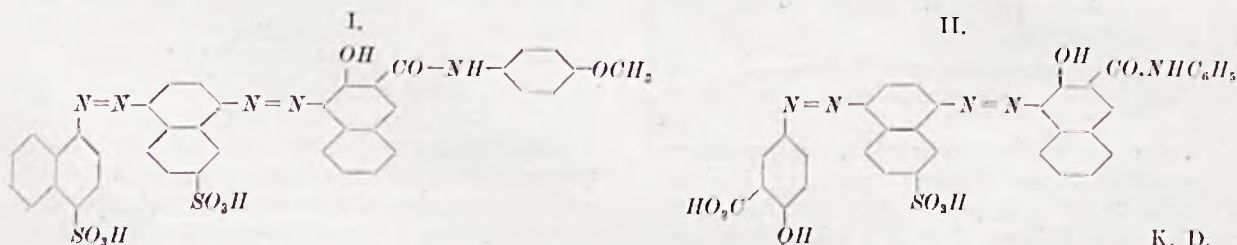
Sprzęga się z połączeniami kopulującymi dwuazowane barwniki aminoazowe o wzorze ogólnym



i *Ar''* oznaczają reszty aryłowe, *X* oznacza grupę karboksylową lub sulfonową. Barwniki, otrzymane w ten sposób, barwią wełnę na odcień niebieski albo niebieskawo czarny i odznaczają się trwałością.

Przykłady: 1) Dwuazowanym związkiem ami-

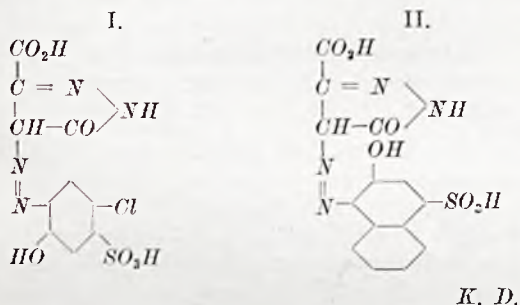
noazowym, otrzymanym przez działanie dwuazowanym kwasem 1-4-naftyłaminosulfonowym na kwas 1-7-naftyłaminosulfonowy, działa się na p-anizydyl kwasu 2-3-hydroksynaftoesowego. Otrzymany związek disazowy (I) barwi wełnę na odcień niebieskawo czarny. 2) Dwuazowanym barwnikiem aminoazowym, pochodnym sprzężenia dwuazowanego kwasu p-aminosalicylowego i kwasu 1-7-naftyłaminosulfonowego, działa się na anilid kwasu 2-3-hydroksynaftoesowego. Otrzymany związek (II) barwi wełnę w kąpeli octowej na odcień niebieski, który przez chromowanie następnie przechodzi w ciemno błękitny.



K. D.

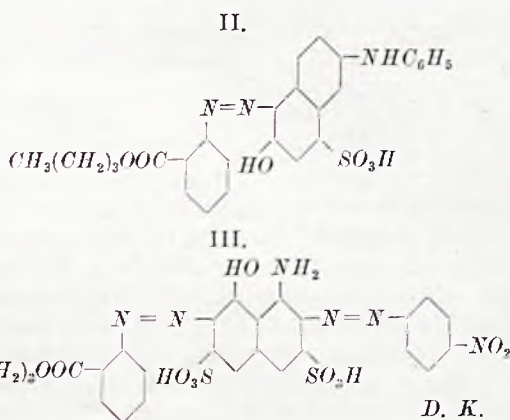
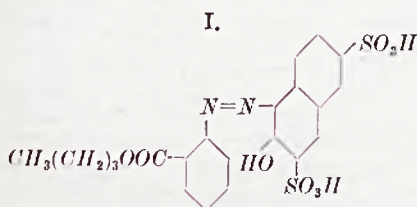
Barwniki azowe chromowalne i miedziowalne. — GES. CHEM. IND. BASEL. — *Pat. ang. 313 095.*

Połączenia o-hydroksy-dwuazowe kombinuje się z kwasami pyrazolonokarbonowymi albo ich estrami. Kwasy te otrzymuje się działaniem hydrazyny na estry kwasu szczawiooctowego. Barwniki, otrzymane w ten sposób, można chromować po wybarwieniu na włóknie lub przemieniać w połączenia z innymi metalami. Jako komponenty dwuazowe stosuje się: kwas 4-chloro-2-amino-1-fenolo-5- (lub-6-) sulfonowy, kwas 4-nitro- (lub-6-) 2-amino-1-fenolo-6- (lub-4-) sulfonowy, kwas 1-amino-2-hydroksynafta-leno-4-sulfonowy, jako zaś czynnik sprzęgający kwas 5-pyrazolono-3-karbonowy. Barwniki otrzymane, n.p. typu I lub II, można stosować do druku bawełny na zaprawie chromowej (jako laki o barwie fioletowej). W połączeniu z metalami tworzą one barwniki kwaśne zaprawne dla wełny. Związek np. barwnika z *Cu* barwi na odcień czerwono-brunatny, z *Cr* zaś na odcień czerwony.



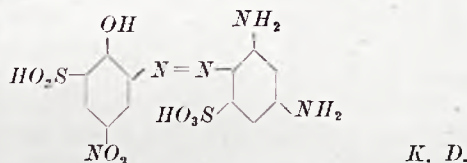
Barwniki azowe, odpowiednie do barwienia wełny i do otrzymywania laków. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *Pat. ang. 314 768.*

Dwuazowane pochodne estrów butylowych kwasów aminobenzoesowych, lub ich pochodnych kombinuje się z odpowiednimi połączeniami sprzęgającymi. Barwniki otrzymane barwią wełnę w kąpieli kwaśnej i tworzą nierozpuszczalne połączenia (laki) z solami metali, solami zasad organicznych n.p. dwuheksyloaminą, guanidyną i t. p. N. p. barwnik pomarańczowy (I) otrzymuje się działając dwuazowanym estrem n-butyłowym kwasu antranilowego na kwas 2-naftolo-3-6-dwusulfonowy, barwnik czerwony (II) działaniem dwuazowanego estru n-butyłowego kwasu antranilowego na kwas N-fenilo-2-amino-6-naftolo-8-sulfonowy. Barwnik czarny (III) tworzy się działaniem dwuazowanego p-nitraniliny na kwas 1-amino-8-naftolo-3-6-dwusulfonowy w środowisku kwaśnym i następne sprzężenie w środowisku alkalicznym z dwuazowanym estrem n-butyłowym kwasu antranilowego.



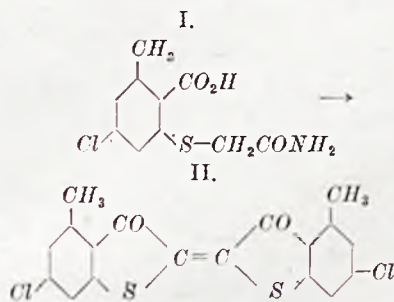
Barwniki orto-hydroksyazowe, tworzące sole kompleksowe chromowe. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *Pat. ang. 310 343.*

Dwuazowane pochodne o-aminofenoli, zawierające co najmniej dwa podstawniki o charakterze elektroujemnym, kombinuje się z kwasem m-fenylenodwuamino-5-sulfonowym lub jego pochodnymi. Barwniki, otrzymane w ten sposób, poddaje się działaniu soli *Cr*, łatwo metal ten oddających. N. p. barwnik (I), otrzymany przez sprzężenie dwuazowanego kwasu 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowego z kwasem 1-3-fenyleno-dwuamino-5-sulfonowym, przemienia się w sól kompleksową, która barwi wełnę lub skórę na odcień brunatny.



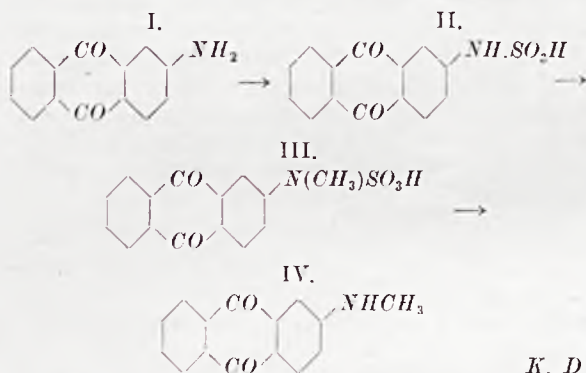
Otrzymywanie zabarwień i efektów drukarskich. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *Pat. franc. 662 718.*

Amid kwasu aryliotoglikoloo-karbonowego zmieszany z czynnikiem alkalicznym suszy się i paruje. N.p. nadrukowuje się tkaninę bawełnianą farbą, zawierającą obok zagęstnika (np. gumy brytyjskiej) i lugu sodowego amid kwasu 5-chloro-1-metylobenzeno-3-tioglikolo-2-karbonowego (I). Po wysuszeniu i poddaniu parowaniu tkaninę przepuszcza się przez kąpiel utleniającą, zawierającą n.p. żelazocyjanek potasowy lub sól kwasu podchloraowego. W ten sposób otrzymuje się bardzo trwałą czerwień o odcieniu niebieskawym (II) na włóknie.



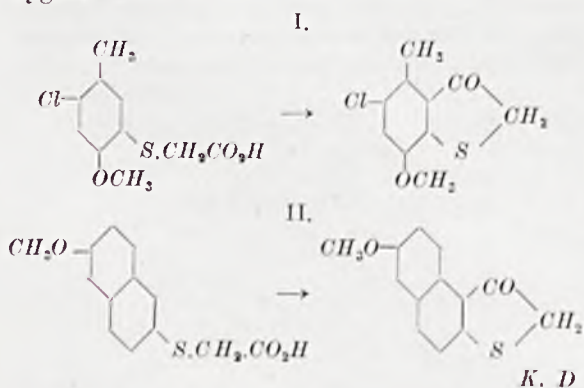
Otrzymywanie połączeń aminowych. — SCOTT. DYES. LTD. — *Pat. ang. 319 805.*

Działa się czynnikami alkilującymi lub aralkilującymi na kwasy sulfoaminowe, a produkty reakcji poddaje się hydrolizie. Np. 2-aminoantrachinon ogrzewa się w roztworze pirydynowym z SO_3 do 120° , poczem roztwór wlewa się do rozcieńczonego roztworu Na_2CO_3 i po przesączeniu miesza się z siarczanem dwumetylowym w 50° . Po zmetylowaniu zakwasza się zapomocą HCl i ogrzewa do wrzenia. W ten sposób tworzy się 2-metyloaminoantrachinon (I \rightarrow IV). Tworzący się pośrednio kwas sulfaminowy (II) można wydzielić zapomocą $NaCl$ w postaci soli Na . W podobny sposób można również benzylować 2-aminoantrachinon, działając $C_6H_5CH_2Cl$ na wspomniany wyżej kwas sulfaminowy. Działaniem czynników metylujących na kwas dwusulfaminowy pochodny 1-4-dwuaminoantrachinonu otrzymuje się pochodną dwumetylową tego związku. Otrzymany produkt reakcji barwi jedwab octanocelulozowy na odcień czerwono-niebieski.



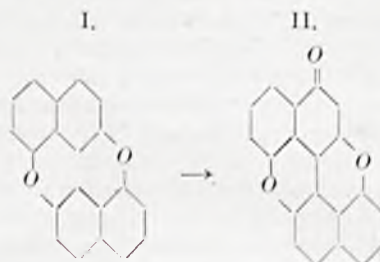
Otrzymywanie alkoksy-3-oksytionaftonów. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *Pat. ang. 289 493.*

Kwasy alkoksy-halogenotiolglikolowe pochodne benzenu (np. kwas 1-metylo-6-chloro-4-metoksybenzeno-3-tioglikolowy) albo kwasy alkoksy-pochodne naftalenotiolglikolowe (np. kwas 6-etoksynaftaleno-2-tioglikolowy) poddaje się w roztworze (np. w chlorobenzolu) działaniu bezwodnego $AlCl_3$. (Otrzymuje się połączenia oksytionaftenowe lub ich produkty utlenienia, barwniki odpowiednie tiindygowe.



Utlenianie dwutlenku dwunaftyłenu. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *Pat. franc. 661 976.*

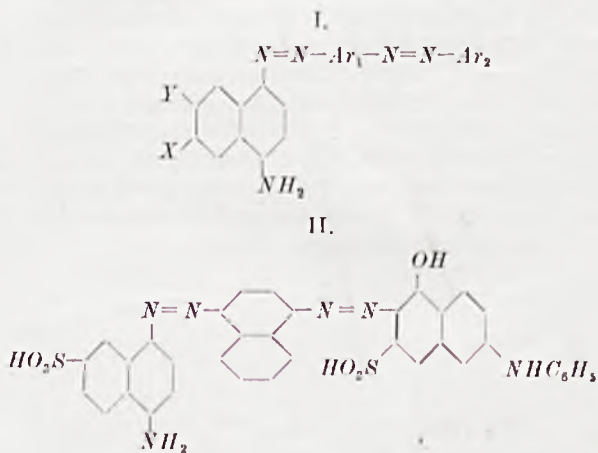
Dwutlenek dwunaftyłenu (I) w postaci delikatnie rozmieszanej z 25%-wym H_2SO_4 zadaje się wodnym roztworem CrO_3 w $40-50^\circ$. Otrzymany chinon dwutlenku dwunaftyłenu (II) przedstawia się jako substancja brunatno-czerwona, która z hydrosulfitem tworzy roztwór kadziowy, barwiący bawełnę na odcień żółtawobrunatny.



K. D.

Barwniki bezpośrednie dla jedwabiu sztucznego. — E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO. *Pat. ang. 318 892.*

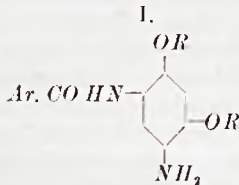
Jako barwniki dla jedwabiu sztucznego stosuje się związki disazowe o wzorze ogólnym (I.), gdzie Ar_1 wyraża rdzeń aromatyczny, niezawierający wolnych grup OH lub NH_2 , Ar_2 resztę kwasu 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowego albo jego pochodnej N-podstawnej, symbole zaś X : atom H lub grupę SO_3H , Y : grupę SO_3H lub atom H (wykluczona jest obecność w tym rdzeniu 2 grup SO_3H t. j. wykluczone: X i $Y = SO_3H$). — Np. dwuazową pochodną kwasu 1-acetylo-4-aminonaftaleno-6-sulfonowego kombinuje się z kwasem 1-naftyloamino-6-sulfonowym, poczem otrzymany produkt sprzężenia dwuazuje się i sprzęga ponownie z kwasem 2-fenylamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowym. W otrzymanym barwniku zmydla się grupę acetylową. Barwniki tego typu (II) barwią jedwab sztuczny typu wiskozy w kąpeli obojętnej, zawierającej mydło i sól glauberską, na odcień fioletowy lub niebieski.



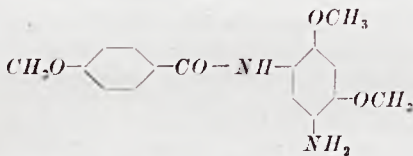
K. D.

Barwniki azowe.—I. G. FARBENINDUSTRIE A. G.—Pat. ang. 312 297.

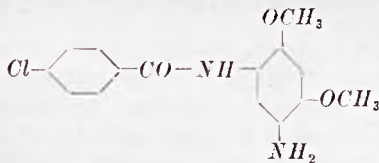
Arylidy kwasu 2-3-hydroksynaftoesowego kombinuje się w substancji lub na włóknie z dwuazowemi pochodnemi eterów dwualkilowych lub dwuarkilowych 4-amino-6-aroiloaminorezorcyny (typu I). Otrzymuje się wybarwienia na włóknie o odcieniu fioletowym, trwałe na pranie, chlor i alkalia. Jako czynniki składowe, odpowiednie dla dwuazowania, można wymienić n.p. połączenia takie, jak eter dwumetylowy, dwuetylowy lub dwubenzylowy 4-amino-6-benzoiloaminorezorcyny, dalej eter dwumetylowy 4-amino-6-(*p*-metoksybenzoilo-) lub 4-amino-6-(*p*-chlorobenzoilo-)aminorezorcyny (II lub III). Etery takie otrzymuje się np. przez redukcję eterów odpowiednich 4-6-dwunitrorezorcyny na pochodne nitro-aminowe, ich benzoilowanie i redukcję pochodnych nitro-aminobenzoilowych. Eter 4-6-dwunitro-1-3-rezorcynodwubenzylowy otrzymuje się przez kondensację 1 drob. 4-6-dwunitro-1-3-dwuchlorobenzenu z 2 drob. benzyloalkoholu (IV—V).



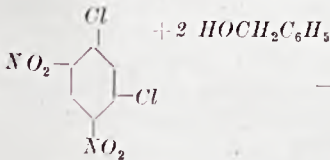
II.



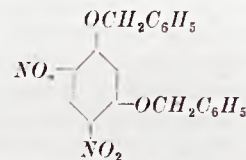
III.



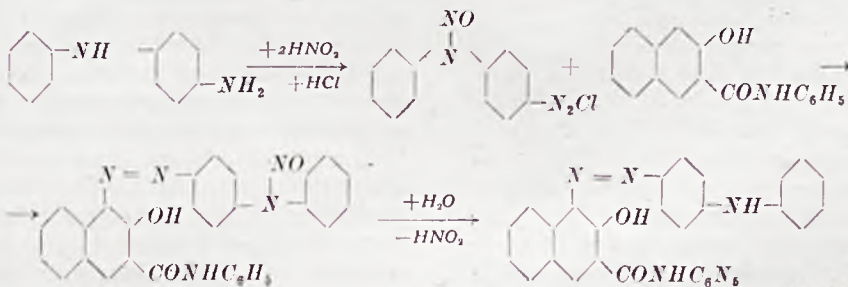
IV.



V.



K. D.



K. D.

Barwniki azowe.—I.G.FARBENINDUSTRIE A. G.—Pat. ang. 311 400.

2'-metylo-5'-izopropyl-1'-anilid kwasu 2-3-hydroksynaftoesowego (I), związek, który otrzymuje się działaniem 2-metylo-5-izopropyl-1-aminobenzolu na chlorek kwasu 2-3-dwuhydroksynaftoesowego, kombinuje się na włóknie lub w substancji z połączeniami dwuazowemi. Np. działaniem na to połączenie tetrazowaną dwuanizydyną otrzymuje się wybarwienie indygowo niebieskie, z dwuazowaną *p*-nitraniliną względnie eterem dwumetylowym aminohydrochinonu i t. d. zabarwienia zielonawo czarne do czysto czarnych.

K. D.

Otrzymywanie barwników azowych.—I. G. FARBENINDUSTRIE A. G.—Pat. ang. 313 865.

Połączenia 4-dwuazo-*N*-nitrozo-dwuarylowe, nie zawierające zgola grup CO_2H i SO_3H , sprzęga się w substancji, lub na włóknie, lub w obecności substratu z aryloidami kwasu 2-3-hydroksynaftoesowego. Otrzymuje się na włóknie wybarwienia o odcieniu szarym lub fioletowym, które po traktowaniu ich środkami zmydlającymi lub redukującymi przechodzą w niebieski.

Odpowiednie związki dwuazo-nitrozowe otrzymuje się działaniem drob. $NaNO_2$ na 1 drob. połączenia typu 4-amino-dwufenyloaminy w obecności kwasu mineralnego. Barwnik, otrzymany n.p. działaniem chloroku 4'-metoksy-*N*-nitrozodwufenyloamino-4-dwuazowego i anilidu kwasu 2-3-hydroksynaftoesowego, tworzy na włóknie zabarwienie granatowo czerwone, które działaniem rozczywnu Na_2S i środka emulgującego przechodzi w niebieskie. Podobne zabarwienia otrzymuje się z połączeń takich, jak 4-amino-dwufenyloaminy, 4'-etoksy-4-aminodwufenyloaminy itp.

Dwufenyloaminowe pochodne, odpowiednie dla wspomnianego typu reakcyj, otrzymuje się przez kondensację wskazanych połączeń z grupą NH_2 i kwasu *p*-nitro-chlorobenzolosulfonowego (wzgl. jego pochodnych podstawienia rdzeniowego), redukcję grupy NO_2 i odszczepienie grupy SO_3H przez hydrolizę.

15. Diversa.

Konserwacja masła. — R. DE FAZI. — *Giorn. Chim. Ind. Applicata* 11, 490, (1929).

Do próbek masła dodawano od 0,05%—0,30% heksametylenotetraminy i pozostawiano w temperaturze stałej, wynoszącej 20°, 30° i 40°. Okazało się, że próbki masła, zawierające poniżej 0,10% heksametylenotetraminy zaczęły opalirować już po 21 dniach, podczas gdy zawierające jej od 10%, do 0,30% psuły się w 40° po 14 dniach, w 30° po 49 dniach, a w 20° po 77 dniach. Masło zwyczajnie zaś w 30° wytrzymuje w stanie świeżym zaledwie dwa tygodnie.

Z. S.

Z badań rentgenograficznych nad budową włókna roślinnego.—SIR WILLIAM BRAGG.—*Podług przemówienia w Royal Institution ref. Discovery* 11. 71. (1930):

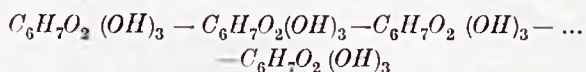
Celuloza jest podstawowym związkiem chemicznym świata roślinnego, w odróżnieniu od świata zwierzęcego. Zastanawiającą jest ta wyłączność celulozy, która każe się domyślać, że związek ten dla wytrzymałości szkieletów roślinnych posiada specjalne znaczenie. Otóż z badań chemicznych już od dawna wiadomo, że celuloza przedstawia wielokrotność grup: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \cdot H_2O$, gdzie n pozostaje narazie wielkością nieznaną.

Lecz dla przemysłu włókienniczego i celulozowego, do których dziś przyłączył się jeszcze potężny przemysł sztucznego jedwabiu, kwestją budowy cząsteczki celulozy jest rzeczą drugorzędnej wagi, a na pierwszy plan wysunął się problem budowy wewnętrznej włókna roślinnego jako takiego, a w szczególności zagadnienie, czy ma się tu do czynienia ze związkiem chemicznym wyższego rzędu niż sama celuloza, czy też tylko ze specjalną formą morfologiczną.

Otóż wiele światła na ten problem rzuciły najnowsze badania włókien roślinnych przy pomocy promieni rentgena. Jeśli przepuścić wiązkę tych promieni przez włókno roślinne jakiegokolwiek pochodzenia, a więc czyto bawełny, czy konopi, lub juty, to promienie te zostaną w ten sposób rozproszone, że płyta fotograficzna umieszczona poza włóknem odbierze szereg punkcików ułożonych w regularny obraz geometryczny. Dla wyjaśnienia tak powstałego obrazu geometrycznego można zastosować najnowsze metody, za pomocą których wewnętrzną strukturę kryształów bada się promieniami rentgena. Gdyż oczywiście powstawanie takiego obrazu w przypadku celulozy kazalo zgóry przypuszczać, że mamy tu również do czynienia, w głównej części, z drobnymi kryształkami. Okoliczność, że włókna różnych roślin, a nawet zwierząt dają zawsze ten sam obraz geometryczny, wskazuje, że włókna te z punktu widzenia chemicznego są zawsze jedną i tą samą substancją, a różnice zewnętrznie są

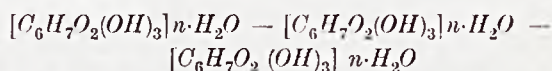
natury tylko morfologicznej. Dalej można, przez wymierzenie odległości między ciemnymi plamkami na obrazie, wywnioskować, że w kryształkach tych występuje pewna regularność równoległa do podłużnego kierunku włókna, jako że wymiary odnośnie dadzą się ściśle oznaczyć. Regularność ta okazała się identyczną z tą, jaka na podstawie badań ściśle chemicznych nad budową cząsteczki celulozy już pierwszej została ustalona.

Cechą zasadniczą tej, w ten sposób stwierdzonej budowy cząsteczkowej celulozy, uzyskanej czy to prześwietlaniem promieniami rentgena, czy też metodami czysto chemicznymi, jest długi łańcuch, składający się z licznych członów grupowych:



Z rozmieszczenia i odległości poszczególnych punktów można w przybliżeniu oznaczyć natężenie wiązań atomowych. Otóż okazało się, że wiązania wewnętrzne każdej, poszczególniej grupy: $C_6H_7O_2(OH)_3$, są znacznie silniejsze, niż wiązania między nimi w łańcuchu. Jest to zgodne z własnościami chemicznymi celulozy i cukrów, gdyż wiadomym jest, jak łatwo jest rozbić celulozę, czyli zhydrolizować na grupy składowe, dające, po dołączeniu cząsteczki wody, glikozę, a jak natomiast znowu jest trudno rozłożyć cukier na prostsze elementy. Analiza rentgenowska potwierdza to świetnie w sposób niejako obrazowy.

Prócz jednak tych dwóch rodzajów wiązań, analiza rentgenowska ujawniła jeszcze trzeci, utrzymujący w skupieniu poszczególne całe łańcuchy (t. j. cząsteczki celulozy):



Co jednak w tej analizie było najbardziej godnem uwagi, a nawet poniekąd nowem, to to, że właśnie te ostatnie wiązania międzycząsteczkowe przedstawiają się jako najsilniejsze, bo pod względem wielkości ich natężenia okazały się równe wiązaniom międzycząsteczkowym kryształu diamentowego! Jest to jednak całkiem naturalne, gdyż ten trzeci rodzaj wiązań jest istotny dla budowy włóknistej celulozy, i dzięki tym wiązaniom włókno roślinne posiada pewną wytrzymałość na rozerwanie.

Natomiast wiązania międzycząsteczkowe w kierunku poprzecznym do łańcuchów, jak powyższa analiza to również wykazuje, są daleko słabsze, z czego wynika, że włókna roślinne, przedstawiając typ krystalizacji włóknistej, dają się rozszczepiać na coraz delikatniejsze włókienka. Dalsze badania wykazały, że prześwietlając włókno silnie napięte, otrzymamy na obrazie skupienia atomów, przedstawiające cząsteczki celulozy, w postaci silnie wydłużonej. Gdy ciężar napinający włókno zaczyna się zbliżać do granicy wytrzymałości włókna, wówczas widać na obrazie, jak owe skupienia atomów zaczynają się ślizgać jedno obok drugich,

aż wreszcie po przekroczeniu tej granicy, rozchodzą się zupełnie i włókno się urywa.

W rezultacie tych spostrzeżeń można powiedzieć, że włókno roślinne przedstawia typ krystalizacji włóknistej, przyczem istnieje podstawa

do przypuszczenia, że na te krystaliczne włókna składają się drobne twory krystaliczne, któremi są cząsteczki celulozy.

Inż. J. Rosenblatt.

Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Association des Ingénieurs - Chimistes de la République Polonaise

Okręg Śląski. Dn. 13 b. r. odbyło się Zebranie Organizacyjne Okręgu Śląskiego.

Obecnym osób 26. Zebranie rozpoczęło się o godz. 19 min. 20.

Zebranie zagał kol. Giziński, zapraszając na przewodniczącego kol. Zajączkowskiego, który ze swej strony zaprosił na asesora kol. Bojanowskiego i Jabłońskiego, na sekretarza kol. Justata.

Zebranie przyjęło nast. porządek obrad:

- a) Referat o celach i organizacji Związku.
- b) odczytanie statutu i sprawozdania z Walnego Zebrania Organizacyjnego.
- c) Przyjmowanie zgłoszeń nowych członków.
- d) odczytanie spisu członków okręgu, którzy już zgłosili akces do Związku i zostali przyjęci.
- e) Wybór Zarządu Okręgowego.
- f) Wybór Okręgowej Komisji Rewizyjnej.
- g) Wybór Okręgowego Sądu Koleżeńskiego.
- h) Wolne wnioski.

Punkty porządku dziennego a i b zreferował kol. Pillich, udzielając informacji i wyjaśnień.

Przed przystąpieniem do następnego punktu porządku obrad zabrał głos kol. Borkowski, który biorąc pod uwagę fakt, że wielu kolegów pracujących na Śląsku o dzisiejszym zebraniu nie było powiadomionych oraz, że termin tego zebrania nie był ogłoszony w prasie miejscowej, dzięki czemu niepowiadomieni i nie poinformowani koledzy będą mogli być przyjmowani do Związku tylko w charakterze członków nadzwyczajnych, złożył wniosek następujący:

„Po odczytaniu przez Komitet organizacyjny listy proponowanego Zarządu Okręgowego, Zebranie Organizacyjne Śląskiego Okręgu Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej odracza się do dnia 27 b. m. z tem, że termin ten będzie podany do publicznej wiadomości przez ogłoszenie w gazetach”.

Wniosek popierał wnioskodawca. Przeciw wnioskowi przemawiał k. Pillich. Wniosek upadł. (17 głosów przeciw).

Aby dać możliwość obradującym wypełnienia kwestjonariuszy zgłoszeniowych przewodniczący zarządził 10 minutową przerwę.

Listę członków Okręgu, którzy już zgłosili swój akces do Związku odczytał kol. Pillich.

Władze Okręgowe zostały wybrane w następującym składzie:

Zarząd: Prezes kol. Hryniewicz, vice-prezes kol. Giziński, sekretarz kol. Justat, skarbnik kol. Pillich.

Członkowie Zarządu: kol. Borkowski, kol. Hawliczek, kol. Jabłoński.

Zastępcy: kol. Syrczyński, kol. Winczakiewicz.

Komisja Rewizyjna: kol. Matejak, kol. Towtkiewicz, kol. Zajączkowski.

Wszyscy zostali wybrani przez aklamację.

Sąd Koleżeński: Członkowie kol. Bachlida, kol. Kaczorowski, kol. Kozłowski, zastępca kol. Kościukiewicz.

Kol. Pillich podniósł konieczność nawiązania i utrzymania przez nowoobranego Zarząd możliwie bliskiego kontaktu ze Stowarzyszeniem Inżynierów i Techników woj. Śląskiego, oraz sprawę doradcy prawnego, załatwienie czego zebranie powierzyło jednomyślnie Zarządowi.

Zebranie uchwaliło następujący wniosek kol. kol. Kościukiewicza i Czerniakowa:

1) ponieważ obecność lub nieobecność kogośkolwiek z kolegów nie może decydować o tem, czy dany kolega ma być członkiem zwyczajnym lub nadzwyczajnym

2) ponieważ wielu z kolegów nie mogło być obecnych na zebraniu z przyczyn od siebie niezależnych (urlopy, delegacje służbowe, służba wojskowa) — niżej podpisani stawiają wniosek następujący: Zarząd zechce w miarę możliwości uwzględnić wyjątkowe warunki okresu urlopowego w jakim zostało zwołane zebranie organizacyjne i kolegów, mających dane zgodne ze statutem na przyjęcie na członków zwyczajnych — przyjmą ich w tym charakterze.

Na wniosek kol. Syrczyńskiego zebranie powierzyło Zarządowi ogłoszenie w czasopiśmie technicznych komunikatu o utworzeniu Okręgowego Kola Związku Inżynierów Chemików Rzeczp. Polskiej.

Na wniosek kol. Landaua i Zajączkowskiego Zebranie daje Zarządowi jako dyrektywę podjęcie akcji ochrony prawnej zawodowej pracy inżyniera chemika.

Zebranie przyjmując wniosek kol. Pillicha powierza Zarządowi podjęcie kroków dla brania udziału w Radzie Kształcenia Technicznego i zabierania głosu w tej dziedzinie.

Zebranie, przychyłając się do wniosku kol. Gizińskiego, poleca Zarządowi życzliwe ustosunkowanie się do chemików-techników.

Zebranie zamknięto o godz. 22 min. 20.

Zarząd Okręgu Śląskiego komunikuje, że narazie z powodu braku własnego lokalu wszelką korespondencję należy kierować na ręce sekretarza Okręgu Śląskiego kol. A. Justata (Chorzów, Państwowa Fabryka Związków Azotowych).

Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

Z badań nad budową witamin. Rąbek światła na budowę tych tajemniczych substancyj, odgrywających tak ważną rolę w rozwoju fizjologicznym ludzi i zwierząt, rzucają najnowsze prace prof. von Eulera, kierownika labor. chem. w Sztokholmie, ostatnio laureata nagrody Nobla.

Najważniejsze rezultaty prace te przyniosły w odniesieniu do t. zw. A-witamin, substancyj zawartych w burakach i marchwi; mają one decydujący wpływ na wzrost organizmu, a brak ich może wywołać nawet zupełny zastój w rośnięciu.

Otóż niezwykle interesująco przedstawia się wykrycie przez von Eulera przyczynowego związku między A-witaminami, występującymi w burakach, a barwnikami naturalnymi, jakie tamże równocześnie się znajdują. Mianowicie v. E. stwierdził, że to gatunki buraków wykazują największą aktywność A-witaminową, które równocześnie są najbogatsze w barwniki naturalne.

Celem wyjaśnienia tego związku zwrócił się v. E. do prof. Pawła Karrera z uniwersytetu w Zurichu, znanego i bardzo zasłużonego badacza w dziedzinie roślinnych barwników, który dla tych badań oddał do dyspozycji swoją poważną kolekcję barwników naturalnych. Do eksperymentów zastosowano następujące barwniki roślinne: Karotynę, jako barwnik charakterystyczny dla buraków, jak i wogóle roślin z rodziny *daucus carota*. Następnie izomeryczną z nią likopinę, barwnik występujący w pomidorach; dalej ksantofil, zbliżony do chlorofilu; wreszcie krocetynę, charakterystyczną dla szarfranu.

Próby wykonywano w ten sposób, że do uwolnionego z wszelkich witamin pożywienia, dodawano następnie pewnych ściśle określonych witamin, za wyjątkiem tylko A-witamins. Przez karmienie stałe takim pożywieniem młodych zwierzątek, objawiał się zawsze po 14 dniach zupełny zastój w rozwoju; wstrzymanie rozwoju znikało natomiasz zaraz, gdy do pożywienia tego dodawano dziennymi porcjami po 0.01 mg barwnika burakowego t. j. karotyny.

Celem przekonania się, czy przypadkiem pewno drobne zanieczyszczenia barwnika nie działały tu jako A-witamins, zajęto się specjalnie oczyszczaniem karotyny do możliwie dalekich granic. Przy 0.1% zanieczyszczeń barwnik ten działał nadal bez zmiany jak A-witamina. Wobec tego zatem, że inne wyższe wymienione barwniki przy tych próbach nie wykazywały wogóle żadnego działania witaminowego, ustalono ostatecznie, że „najczystsze preparaty karotyny są zarazem najczystszymi preparatami A-witamin”. Orzeczenie to potwierdzają równocześnie prace Thomasa Moore'a w Cambridge i japońskiego instytutu w Inzuki. — Doniosłości tego faktu nie można przeczyć, jeśli się uwzględni, że budowa cząsteczkowa karotyny jest już znana. Tem samom bowiem i budowa jednej z najważniejszych witamin byłaby już odkryta.

J. R.

Międzynarodowy Kongres Chemji Włókienniczej w Medjolanie odbył się w dniach od 12 do 14 czerwca. Z pomiędzy uczestników wymienić należy przede wszystkim dr. A. Lauterbacha, prezesa Międzynarodowego Związku Chemików Kolorystów, liczącego w 30 państwach, przeszło 1000 członków, z których przeszło stu przybyło do Medjolanu na kongres, dalej przedstawiciela francuskiego Związku Chemików Przemysłu Włókienniczego opata J. Pintę, przedstawiciela Węgier dr. T. de Kreesztes, wreszcie licznych przedstawicieli przemysłu włoskiego z dr. Masera, prezesem Związku Włoskiego Chemji Włókienniczej i Kolorystycznej i kom. E. Colli, prezesem koncernu Aziende Chimiche Nazionali Associate (AGNE) na czele. Z ramienia koncernu fabryk jedwabiu A. Clerici brał udział w kongresie rodak nasz, inż. A. Majmon były naczelnik wydziału w Ministerstwie Przemysłu i Handlu w Warszawie, obecnie dyrektor fabryki Clerici w Porticetto, pod Como. W dniu zamknięcia kongresu, na wniosek dr. Masera, uchwalono utworzenie Międzynarodowej Konfederacji Chemji Włókienniczej i Kolorystycznej z tymczasową siedzibą w Bazylei; opracowanie statutu nowego ciała poruczono dr. Tagliani z tem, że ma on być przedłożony przyszłorocznemu kongresowi, który odbędzie się w Paryżu.

Kongresy w Leodjum: Kongres farmaceutyczny od 6—9-tego sierpnia, Kongresy betonu i żelbetu oraz konstrukcyj metalowych, od 30 sierpnia do 7 września, Kongres chemji przemysłowej pod przewodnictwem Henryka le Chatelier, od 7—14 września, Międzynarodowy kongres fizjoterapeutyczny od 14 do 18-tego września oraz Kongres Unji Międzynarodowej Chemji Czystej Stosowanej od 14—21 września, na który zgłoszono im. in. następujące wykłady: Bertrand *Z historii chemji*, Votoček *Pentozy i pentozany*, Hanoworth *Budowa mono i polisacharydów*, Hudson i Lowry *Zdolność skracania światła u cukrów*, Pictet *Budowa skrobi*, Karrer *Budowa polisacharydów*, Pringsheim *Ciężary drobinowe polisacharydów*, Mark *Zastosowanie promieni rentgenowskich do badań nad budową polisacharydów i ich pochodnych*, Leuser *Postępy w zastosowaniu celulozy*, Schmidt-Nielsen *O technicznej przerobie celulozy*, Duclaux *Stan koloidalny celulozy i jej pochodnych*, Viviani i Grottanelli *Fizykalne postępy w dziedzinie sztucznych jedwabii*.

Instytut węglowy z zadaniem badań chemicznych i mikrograficznych węgla tworzy się przy wydziale przyrodniczym uniwersytetu w Lille.

Rafinerja benzyn i benzoli przy pomocy powietrza zozonizowanego studjuje się obecnie w laboratorium górniczym Zagłębia Sary, z zamiarem zmniejszenia a nawet usunięcia azotowego kwasu siarkowego w tym celu, a co za tem idzie uniknięcia znacznych strat w paliwie płynnym.

Górnictwo węglowe Polski w roku 1929

I Załoga

Rok	Całkowita załoga	Z tego pod ziemią	Z całkowitej załogi przypada na							
			Polski Górny Śląsk		Dąbrowę		Kraków		Cieszyn	
			ogółem	pod ziemią	ogółem	pod ziemią	ogółem	pod ziemią	ogółem	pod ziemią
Przeciętnie miesięcznie:										
1913	121 201	81 102	89 581	60 177	23 560	15 299	6 975	4 716	1 085	910
1926	113 337	76 525	76 875	53 948	26 900	15 984	8 224	5 589	1 338	1 004
1927	113 734	77 068	77 074	54 220	27 155	16 386	8 259	5 505	1 246	957
1928	112 568	76 943	77 559	55 197	25 319	15 248	8 466	5 580	1 224	918
1929	125 582	86 585	87 385	62 513	27 646	16 912	9 233	9 174	1 318	986
przyrost w r. 1929 wobec r. 1928 . . .	13 014	9 642	9,826	7 316	2 327	1 664	767	594	94	68
w odsetkach	11,56%	12,53%	12,67%	13,25%	9,19%	10,91%	9,06%	10,65%	7,68%	7,41%

II Wydobywanie węgla kamiennego

Rok	Wydobywanie węgla kamiennego ogółem		Z tego przypada na							
			Polski Górny Śląsk		Dąbrowę		Kraków		Cieszyn	
	t	1913=100%	t	1913=100%	t	1913=100%	t	1913=100%	t	1913=100%
Przeciętnie miesięcznie:										
1913	3 415 441	100,00	2 666 492	100,00	569 466	100,00	164 232	100,00	15 251	100,00
1926	2 979 952	87,25	2 162 513	81,10	602 669	105,83	196 355	119,56	18 415	120,74
1927	3 169 283	92,79	2 310 919	86,66	637 218	111,90	203 368	123,83	17 778	116,57
1928	3 379 441	98,95	2 517 384	94,41	633 982	111,33	211 115	128,55	16 960	111,20
1929	3 845 634	112,60	2 845 309	106,71	745 033	130,83	237 038	144,33	18 254	119,67
Rocznie:										
1928	40 553 290	—	30 208 608	—	7 607 787	—	2 533 381	—	203 514	—
1929	46 147 611	—	34 143 711	—	8 940 396	—	2 844 459	—	219 045	—
przyrost w r. 1929 wobec r. 1928 . . .	5 594 321	—	3 935 103	—	1 332 609	—	311 078	—	15 531	—
w odsetkach	13,79%	—	13,03%	—	17,52%	—	12,28%	—	7,63%	—

III Całkowity zbyt węgla kamiennego

Rok	Całkowity zbyt		Z całkowitego zbytu przypada na							
			Polski Górny Śląsk		Dąbrowę		Kraków		Cieszyn	
	t	1913=100%	t	1913=100%	t	1913=100%	t	1913=100%	t	1913=100%
Przeciętnie miesięcznie:										
1913	3 129 273	100,00	2 447 937	100,00	518 825	100,00	150 000	100,00	12 511	100,00
1926	2 698 201	86,22	1 983 373	81,02	535 493	103,21	166 570	111,05	12 762	102,03
1927	2 812 622	89,88	2 073 528	84,71	555 563	107,08	171 234	114,16	12 297	98,29
1928	3 079 211	98,40	2 323 095	94,90	564 426	108,79	180 388	120,26	11 302	90,34
1929	3 446 463	110,14	2 573 099	105,11	661 832	127,56	199 731	133,15	11 801	94,32
Rocznie:										
1928	36 950 537	—	27 877 139	—	6 773 114	—	2 164 659	—	135 625	—
1929	41 357 556	—	30 877 192	—	7 941 983	—	2 396 770	—	141 611	—
przyrost w r. 1929 wobec r. 1928 . . .	4 407 019	—	3 000 053	—	1 168 869	—	232 111	—	5 986	—
w odsetkach	11,93%	—	10,76%	—	17,26%	—	10,72%	—	4,41%	—

Zeitschrift d. Oberschles. Berg-u. Hüttenm. Ver. 69. 237. (1930).

¹⁾ Obliczono szacunkowo, ponieważ dokładnych danych nie posiadamy.

Patenty Polskie

z dziedziny technologii chemicznej za rok 1929

Brevets polonais du domaine de la technologie chimique de l'année 1929

- Instalacje paleniskowe. Kl. 24.**
- Gaz.** Urządzenie do wytwarzania — u. I. G. Farbenindustrie. A. G. 1929 r. P. P. 10376. e 3
- Generator gazu.** Compound Gas Power Comp. Limited. 1929 r. P. P. 10483. e 5
- Generator gazu.** K. A. Widegren i E. H. Widegren. 1929 r. P. P. 11319. e 5
- Generator gazu.** Société d'application du gaz aux moteurs Sagam. 1929 r. P. P. 9973. e 3
- Generatory gazowe.** Urządzenie do wytwarzania pary dla — ych. Rasselstoiner Eisenwerks-Gesellschaft A. G. i A. Bion 1929 r. P. P. 10190. e 11
- Ciecz, gaz, para:** Wytwarzanie skrętu strumienia — y, przyplływających przez rurę. A. Pfoser. 1929 r. P. P. 10763. k 3
- Przetwarzanie odpadków.** Sposób —, np. śmieci domowych, odpadków przemysłowych, pozostałości w kanałach i t. d. na piasek żuźłowy o różnej wielkości ziarn. Musag Gesellschaft für den Bau von Müll- und Schlacken-Verwertungsanlagen A. G. i A. Groto 1929 r. P. P. 10481. d 2
- Gaz. Kl. 26.**
- Gaz mieszany.** Sposób i urządzenie do wytwarzania — ego z gazu świetlnego, olejowego i wodnego. O. Misch. 1929 r. P. P. 10902. a 5
- Gaz z olejów cięzkich.** Sposób i urządzenie do wytwarzania — C. Chilowsky. 1929 r. P. P. 10990. a 11
- Gazy sprężone.** Sposób zmniejszenia zdolności wybuchowej — ych zawartych w masach porowatych. J. Hausen. 1929 r. P. P. 10885. b 44
- Materiały wybuchowe.** Sposób wytwarzania mas porowatych do wypełniania zbiorników do przechowywania płynnych — ych. J. Hausen. 1929 r. P. P. 11000. b 44
- Oddzielacz smoly.** S-t  Anonyme la Carbonit . 1929 r. P. P. 10904. d 1
- Sprężarki. Kl. 27.**
- Sprężarka tłokowa.** Wysokoprężna. — Gobr uder Sulzer. A. G. 1929 r. P. P. 10538. b 6
- Sprężarka obrotowa.** S-t  Générale d' tudes Industrielles S-t  Anonyme. 1929 r. P. P. 10677. c 4
- Sprężarki gazu.** Uszczelnienie metalowo w — o wysokiej prężności. E. Kuhlmoier. 1929 r. P. P. 11143. b 17
- Garbarstwo. Kl. 28.**
- Garbniki.** Sposób otrzymywania —  w ze smoly kwaśnej, otrzymywanej przy rafinacji kwasem siarkowym produktów z ropy naftowej, z łupków bitumicznych, ze smoly, z węgla brunatnego i podobnych materialów. J. Klipper, S. Suknarowski i F. Chiever. 1929 r. P. P. 11030. a 6
- Garbowanie.** Sposób — ia mineralnego. O. R hm. 1929 r. P. P. 10487. a 3
- Garbowanie.** Sposób otrzymywania srodka do — ia. H. Boltmann i B. Rewald. 1929 r. P. P. 9890. a 6
- Produkty enzymowe.** Sposób otrzymywania — ych. C. I. D. Comp. Industrielle des Diastases. 1929 r. P. P. 10621. a 2
- Włókna przędzalnicze. Kl. 29.**
- Włókna sztuczne.** Przyrząd do wytwarzania — ych. Ch. Loshio Walker. 1928 r. P. P. 9788.   6
- Przędza sztuczna.** Sposób nadawania — ej, otrzymanej z octanu błonnika lub z innych eterów, lub estrów błonnikowych, słabego połysku lub matowego wyglądu. N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek. 1929 r. P. P. 11173. b 3
- Nici sztuczne.** Sposób przygotowywania roztworów do prędczenia — ych matowych lub o słabym połysku. G. Bonwitt. 1929 r. P. P. 11050. b 3
- Nici sztuczne.** Sposób przygotowywania roztworu do prędczenia — ych matowych lub o słabym połysku. G. Bonwitt. 1929 r. P. P. 11082. b 6
- Jedwabie sztuczne.** Sposób i urządzenie do obróbki — ych plynami. J. Brandwood. 1929 r. P. P. 10345. a 6
- Jedwab sztuczny.** Sposób wytwarzania miękiego i giętkiego — ego. B. Borzykowski. 1929 r. P. P. 10842. b 3
- Jedwab sztuczny.** Urządzenie do wytwarzania — ego i nici lub prędczy sztucznej. S-t  pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta”. 1929 r. P. P. 11174. a 6
- Jedwab sztuczny.** Sposób obróbki — ego z wiskozy. Deutsche Zellstoff-Textilwerke Ges. m. b. H. 1929 r. P. P. 11299. a 6
- Wiskoza.** Sposób nadawania —   własności wpływającej na zmniejszenie połysku otrzymanych z niej wyrobów. B. Borzykowski. 1929 r. P. P. 11297. b 3
- Błonnik.** Urządzenie do przetłaczania roztworów pochodnych — a. Fr. Mc Intyre. 1929 r. P. P. 11284. a 6
- Chlorowanie sierści.** Sposób — zwierzęcej i welny, oraz materialów wykonanych z tych surowców. E. B hm. 1929 r. P. P. 10257. b 5
- Przetwory farmaceutyczne. Kl. 30.**
- Alkaloidy.** Sposób rozpuszczania —  w w plynach zawierających garbniki. Przemysłowo-Handlowo Zakłady Chemiczne L. Spiess i Syn Sp. Ake. 1929 r. P. P. 11073. h 2
- Alkohol tr jbroetoilowy.** Sposób przeprowadzania w plyn — ego. I. G. Farbenindustrie A. G. 1929 r. P. P. 10876. h 5