

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM INSTYTUTU BADAŃ NAUKOWYCH I TECHNICZNYCH „METAN“ WE LWOWIE

NR. 4.

LWÓW, KWIECIEŃ 1920.

ROCZNIK IV.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

TREŚĆ: Nr. 4: Prof. Ignacy Mościcki: Nauka a życie gospodarcze, str. 49. — Adam Stanisław Koss: O katalitycznej redukcji tłuszczów nienasyconych. (Dokończenie), str. 54. — Inż. Zygmunt Budrewicz: Stosowanie alkoholu etylowego przy rafinowaniu destylatów ropnych, str. 63.

PROF. IGNACY MOŚCICKI.

## NAUKA A ŻYCIE GOSPODARCZE <sup>1)</sup>.

Temat referatu mego „Nauka a życie gospodarcze“ jest nadzwyczaj obszerny. Prawie niema przejawu życia gospodarczego, któryby nie był w większej lub mniejszej mierze zależny od nauki.

Ograniczę się tu do poruszenia najżywotniejszych obecnie momentów życia gospodarczego, które w większej niż inne mierze od rozwoju i rozpowszechnienia nauki zależą. Jest to tem więcej uzasadnione, że w chwili budowania od podstaw państwowości polskiej musimy zwrócić uwagę przede wszystkim na tę część przejawów życia gospodarczego, które tworzą główne wiązadła budowy.

Wyróżnienie tych głównych wiązań budowy z całego kompleksu drugorzędnych jest tem więcej pożądane, że to się przyczyni do skupienia całego wysiłku na to, by związane z tem zagadnienia zostały przede wszystkim uwzględnione.

Najpierwszą troskę naszego społeczeństwa stanowić musiała obrona granic. Związane jednak z tem zagadnienia nie należą do działu, o któ-

<sup>1)</sup> Referat wygłoszony w Warszawie dnia 9 kwietnia 1920 r. na I. Zjeździe Polskim, poświęconym zagadnieniom organizacji i rozwoju Nauki.

rym chcę mówić, tembardziej, że w dziale tym, pomimo krótkiego czasu i wyjątkowo trudnych warunków, zdziałano już tak wiele, że poczynione na tem polu wysiłki, zarówno materialne jak duchowe, w podziw wprawiły inne narody.

Również nie będę mówił o sprawach politycznych i administracyjnych państwa, jakkolwiek są one dla nas dzisiaj niezmiernej wagi, będąc jednocześnie bardzo ściśle związane z nauką.

W referacie niniejszym będę mówił o wytwórczości naszej, a specjalnie tym jej dziale, który obejmuje wytwarzanie dóbr materialnych i w dużej mierze zależy od pielęgnowania i rozpowszechniania nauki technicznej.

Do tego działu przejawów życia gospodarczego należą: rolnictwo, przemysł włącznie z górnictwem, i wreszcie roboty publiczne.

Wszystkie te dziedziny mają dla tworzącego się państwa znaczenie pierwszorzędne. Sama obrona granic naszych nie wystarczy do wywalczenia i utrzymania zupełnej niezależności naszego kraju.

Równie ważnym czynnikiem jest tutaj obrona niezależności ekonomicznej, którą przeprowadzić możemy jedynie drogą usilnej pracy całego narodu i wielkim wysiłkiem coraz liczniejszej rzeszy zawodowo wykształconych pracowników.

Ta liczna rzesza zawodowo wykształconych ludzi jest dla nas niezbędna, bo praca nasza musi być bardzo umiejętna i tak umiejętna, aby mogła spowodować odpowiednio szybki wzrost bogactw narodowych, by te ostatnie jeszcze w porę mogły skutecznie przeciwdziałać wielkiemu ekonomicznemu naciskowi, wywieranemu obecnie na nasz kraj z zewnątrz.

Innemi słowy, winniśmy się spieszyć z pomnażaniem naszej wytwórczości, bo od niej jedynie zależy dojdzie do równowagi bilansu handlowego, który z wyjątkowo biernego stać się musi jak najszybciej czynnym; czynność bilansu jest najważniejszym czynnikiem naszej siły ekonomicznej.

Musimy sobie jasno zdać sprawę z tego, że przy obecnym stanie ekonomicznym długo niezależności państwowej nie utrzymamy. Sama obrona granic zewnętrznych, nawet najświetniejsza, nie zabezpieczy nas jeszcze od niewoli, o ile nie potrafimy utrwalić niezależności gospodarczej. Historia daje nam dostateczną ilość dowodów, że w ślad za zależnością gospodarczą musi przyjść wkrótce zależność polityczna.

Poprzednio zaznaczyłem, że praca, która ma nas zabezpieczyć w porę przed niebezpieczeństwem musi być nader umiejętna, to znaczy, że musi być wykonywana w ścisłym kontakcie z nauką techniczną i jej najnowszymi zdobyczami.

Musimy zatem naukę techniczną nie tylko pielęgnować, ale i utrzymywać na jak najwyższym poziomie.

Musimy mieć możliwość jak najszybszego jej rozpowszechniania.

Winniśmy wzbudzać jak najenergiczniej twórczość w dziedzinie nauk technicznych i zaprawiać do niej. W całej tej części wytwórczości, której powodzenie jest zależne od wytrzymania konkurencji z zagranicą, na przykład — w przemyśle chemicznym, obok uwzględnienia najnowszych zdobyczy nauki, praca twórcza odgrywa pierwszorzędną rolę, powodując tak niezbędne nam przyspieszenie powstania wytwórni, mogących konkurować skutecznie z wytwórniami zagranicznymi.

Przechodząc teraz do omówienia czynników, ułatwiających pielęgnowanie i rozpowszechnianie nauki, a specjalnie nauki technicznej, muszą na wstępie zaznaczyć, że środowisko psychiczne w naszym kraju, w porównaniu z innymi krajami zachodnimi, jak n. p. Anglią i Ameryką, jest dla rozwoju nauki bardzo sprzyjające.

Zarówno w Ameryce jak i Anglii, w krajach, które obecnie odgrywają pierwszorzędną rolę na świecie pod względem swej potęgi politycznej i ekonomicznej, kult dla nauki utrzymywany jest tylko w stosunkowo nielicznych kołach. Poza nimi — ludzie, którzy oddają się nauce wyższej są uważani za pewien rodzaj wysoce niepraktycznych fantastów, nieprodukcyjnie marnotrawiących czas, zamiast poświęcenia go powiększaniu swojego materialnego dobrobytu. Tem się tłumaczy nadzwyczajny brak ludzi z wyższym wykształceniem. Cała wytwórczość odbywa się tam podług, w miarę potrzeby z trudem ustalonych szablonów, co stanowi wielką przeszkodę do pełnego wykorzystania tak nadzwyczaj sprzyjających pod innymi względami warunków.

Natomiast w Polsce jesteśmy w położeniu przynajmniej pod tym względem szczęśliwszym. Nauka u nas cieszy się ogólnym szacunkiem tak, że nawet nieraz, gdy rodzina poświęca swój ostatni grosz na wyższe kształcenie swego członka, czyn ten spotyka się z powszechnem prawie uznaniem otoczenia.

Jest to bez wątpienia bardzo sprzyjająca okoliczność, ale jedyna.

Ubóstwo naszego kraju wytwarza tak ciężkie warunki dla pielęgnowania i rozpowszechniania nauki technicznej, że wpływ dopiero co wspomnianych sprzyjających warunków psychicznych, zostaje sparaliżowany w zarodku. Ten zły stan materialny naszego społeczeństwa wytwarza silne tendencje oszczędnościowe u miarodajnych czynników rządowych, nawet tych, które są specjalnie powołane do czuwania nad rozwojem oświaty.

Rezultatem takiego stanu rzeczy jest zupełnie niedostateczne uposażenie uczelni zarówno w środki naukowe jak i w środki na zaspokojenie koniecznych potrzeb personelu nauczycielskiego.

Najwięcej jednak ze wszystkiego daje się u nas we znaki sprawie utrzymania wysokiego poziomu nauki przy jej rozpowszechnianiu, oplakany stan materialny tych środowisk naszego społeczeństwa, z których głównie rekrutuje się młodzież prawdziwie żądna nauki.

Znaczna część kształcącej się młodzieży zmuszona jest już w szkołach średnich pracować zarobkowo, co wpływa zabójczo na jej rozwój zarówno fizyczny jak i umysłowy, a pobierane nauki są pochłaniane zbyt dorywczo i powierzchownie; na dokładną pracę brak czasu i sił.

Młodzież wyższych zakładów naukowych znajduje się przeważnie jeszcze w gorszych warunkach aniżeli młodzież szkół średnich. Wielka jej część musi się nie tylko sama utrzymywać, ale nieraz przyczyniać się do utrzymania rodziny. Nic też dziwnego, że na ogół nauka w wyższych zakładach naukowych jest traktowana przez młodzież nadzwyczaj po macoszemu, właściwie wchłania ona tylko jej surogat.

Taka młodzież z konieczności wyrabia sobie specjalne zdolności do przyswajania tylko w taki sposób nauki, aby jedynie zadowolnić swego egzaminatora, nie bacząc zupełnie na to, że z takiej nauki bardzo mało z czasem może być pożytku.

Nie jeden ludzi się postanowieniem, że gdy ukończy zakład naukowy i otrzyma posadę, to dopiero się zabierze do nauki w sposób właściwy. Takie postanowienia zawodzą jednak, bo przeważnie po ukończeniu zakładu naukowego niema się już ani czasu ani cierpliwości na to, by naukę od podstaw na nowo zaczynać.

Taki stan rzeczy wytwarza bardzo duszną atmosferę zarówno dla uczących się jak i dla ciała profesorskiego. Wytwarza on w ciele profesorskim pewne zniechęcenie, wpływające nader ujemnie na wysiłki profesorów jako pedagogów.

Naturalnie, tak prowadzona nauka nie może dać tych rezultatów, których konieczność poprzednio już podkreśliłem.

A jednak, temu opłakanemu stanowi rzeczy nietrudno byłoby zaradzić.

Przecież, gdy chodziło o obronę granic przed fizyczną przemocą wrogów, to pomimo bardzo złego stanu naszych finansów, musiały się na stworzenie i utrzymanie armii znaleźć pieniądze, bo zrozumienie potrzeby takich nadzwyczajnych wysiłków finansowych istniało w społeczeństwie. Chodzi zatem o stworzenie analogicznego uświadomienia, że i z innej strony grozi nam również wielkie niebezpieczeństwo stracenia niezależności, że zatem należy i w tym innym kierunku zdobyć się na nadzwyczajne wysiłki, a to w celu szybkiego stworzenia wielkich wytwórni.

Równoległe z tem musi iść tworzenie armji gruntownie wykształconych zawodowo pracowników.

Spółczeństwo nasze, które już potrafiło się zdobyć na poprzedni tak wielki wysiłek, mający na celu obronę granic, winno bezwarunkowo zdobyć się na ten dodatkowy wysiłek tembardziej, że tylko niewielka część tego, co się wyłożyło na stworzenie i utrzymanie armii, wyłożyć należy na cele obrony ekonomicznej i że ta obrona jest zarazem owym posiewem w uro-

dzajną glebę, z którego zbierzemy wielki plon, zwracający nam z powrotem kosztą posiewu wielokrotnie.

Uwzględniając nasz zły stan finansowy, nowy ten wysiłek powinien być ograniczony do zaspokojenia jedynie konieczności i dlatego młodzież w zakładach naukowych, która korzystałaby miała z utrzymania państwowego, powinny ulegać racjonalnej selekcji tak, żeby jedynie wartościowe pod względem zdolności umysłowych oraz zdolności do trwałych wysiłków jednostki, były dopuszczane do korzystania ze specjalnych świadczeń państwowych.

Przy tej sposobności zwracam uwagę na to, że armia obrony ekonomicznej, o ile ma stać na wysokości zadania, musi się składać nietylko z techników kształconych w wyższych zakładach naukowych, ale i z całej rzeszy techników o wykształceniu więcej praktycznym, których dostarczyć powinny dobrze wyposażone niższe szkoły techniczne różnych kategorii.

Obok zwiększenia środków naukowych dla szkół zawodowych i kształcenia na koszt państwa armii techników, należy wziąć pod uwagę wydawnictwa naukowo-techniczne, zasilając je finansowo, jak również przyznanie kredytów na tworzenie i utrzymanie odpowiedniego muzeum technicznego.

Celem zaś wzbudzenia tak ważnej twórczości w dziedzinie nauk technicznych, o czym już wspominałem, powinno się ustanowić coroczne wydatne nagrody za prace twórcze o większej doniosłości.

W ostatnim przypadku, tak jak i w poprzednim, wobec nagłości sprawy, państwo nie powinno czekać, aż społeczeństwo wyda odpowiednich fundatorów, którzyby te cele mieli na uwadze. Rolę fundatora wziąć na siebie powinien tymczasem skarb państwa.

Z dopiero co wymienionem zadaniem wiąże się popieranie powstawania instytutów badań naukowo-technicznych, które mają pomiędzy innymi na celu wykształcenie kwalifikacji twórczych u techników. Takie instytuty dobrze zorganizowane, posiadające odpowiednio wykwalifikowane kierownictwo, mogą stanowić doskonałe dopełnienie wyższych szkół technicznych.

Wszystkie powyżej wymienione czynniki razem wzięte będą dopiero w stanie umożliwić należyte rozpowszechnienie nauki technicznej.

Aby dać do pewnego stopnia wyraz temu, jak sobie wyobrażam wielkość tych, mojem zdaniem, koniecznych nadwyciecznych świadczeń finansowych na naukę techniczną powiem, że gdy cały nasz budżet Ministerstwa Oświaty wynosi obecnie około 600 milionów marek, ów nadwycieczny dodatkowy budżet wyłącznie na cele kształcenia technicznego przez przeciąg kilku lat powinien wynosić przynajmniej 1 miliard rocznie.

Po tem co powiedziałem, może mię spotkać zarzut, że moje propozycje co do zwiększenia nadwyciecznego budżetu Ministerstwa Oświaty nie stoją w odpowiednim stosunku do naszej obecnej siły finansowej, że takiego

stosunku podług uświęconych zwyczajów nigdzie niema. Na to odpowiem, że, kiedy chodzi o naszą zagrożoną niezależność, chyba nie potrzebujemy się oglądać na obce wzory i zwyczaje, lecz musimy wybrać drogi chociażby niezwykcyjne, ale jedynie prowadzące do celu.

ADAM STANISŁAW KOSS.

## O KATALITYCZNEJ REDUKCJI TŁUSZCZÓW NIENASYCONYCH.

(Dokończenie).

Oleje schnące. Badania nasze rozpoczęliśmy od redukcji olejów schnących. Nie dały one nam jednak prawie żadnej wytycznej co do redukujących zdolności wyżej wzmiankowanych odmian katalitycznych tlenków niklu, ponieważ wszystkie oleje schnące, za wyjątkiem słonecznikowego, tej redukcji naogół są odporne. Przedewszystkiem, jak zwykle w takich razach, wykonaliśmy kilka prób orientacyjnych, a potem dopiero przeszliśmy do badań systematycznych, skrupulatnie poszukując najkorzystniejszych warunków doświadczeń.

Niniejsza część naszej pracy obejmuje bardzo wiele oddzielnych prób, jak o tem świadczy tabela III, zawierająca wykaz odnośnych kombinacji katalizatorów.

T a b e l a III.

Serja doświadczeń	1	2	3	4	5
Katalizator	$Ni_2O_3$ wł. słb. prz.	jak w 1 + $NiO$ , K.	jak w 1 +	jak w 2 +	sama $Pt$ $Pt$
	$Ni_2O_3$ wł. sln. prz.				
	$Ni_2O_3$ K. n. prz.				
	$Ni_2O_3$ K. słb. prz.				
	$Ni_2O_3$ K. sln. prz.				

Ponieważ każda nowa redukcja była prowadzona zawsze ze świeżą porcją oleju, przeto ogólna liczba systematycznych redukcji wyniosła:

$$5 \times 5 \times 4 + 5 = 105.$$

Dawki katalizatorów, czy to w mieszaninie czy pojedynczo użyte, w poszczególnych wypadkach wynosiły:

	$Ni_2O_3$	od 1	do 4%,
	$NiO$	od 0,8	do 2%,
drobinowej $Pt$		od 0,08	do 0,4%.

Platynę zadawaliśmy przez otwory 10, 11, 12 zawsze przy temperaturze łaźni 255—260° C. Zadawaniu temu towarzyszy lekki wybuch i płomień, co zresztą nie pociąga za sobą żadnych przykrych następstw: z chwilą zatkanicia otworu (10, 11, 12) wodór natychmiast gaśnie.

Już raz wspominaliśmy o tem, że redukcja olejów schnących nie dała prawie żadnych pozytywnych wyników; istotnie, punkty topienia tych olejów po 12—15 godzinnej redukcji pozostały w stosunku do pierwotnych prawie bez żadnej zmiany. Jedyne olej słonecznikowy udało się nam zredukować mieszaniną z drobinowej  $Pt$  i n. prz.  $Ni_2O_3$ , K.; przytem zauważyliśmy kilka ciekawych szczegółów, a mianowicie:

- 1) najpomyślniejszy przebieg redukcji następuje wobec kompozycji, złożonej mniej więcej z 0,4%  $Pt$  + 4%  $Ni_2O_3$  n. prz. K.;
- 2) wszystkie inne odmiany tlenku niklowego, prócz K. n. prz., namacalnych redukująco-katalitycznych własności nie posiadają;
- 3) nieznaczne ilościowe wahania komponentów w przytoczonej kompozycji pozostają bez szczególnego wpływu na przebieg redukcji;
- 4) bez wpływu na ten przebieg pozostają również i dawki  $NiO$ , n. prz. K.

Oleje nawpółschnące. Dalszy ciąg naszych badań dotyczył redukcji olejów nawpółschnących. Warunki doświadczeń naogół pozostały takimi, jak poprzednie. I tu również wykonaliśmy szereg prób wstępnych, zanim przeszliśmy do badań systematycznych.

Rzecz oczywista, że mieliśmy w danym wypadku drogę po części już utorowaną poprzednimi doświadczeniami, na skutek których łatwiej nam było wy badać najkorzystniejsze warunki redukcji tych olejów. Stwierdziliśmy przytem, że z pośród odmian tlenku niklowego ( $Ni_2O_3$ ) jak dawniej jedynie n. prz. K. w połączeniu z innymi masami posiada własności redukująco-katalityczne. Żaden z katalizatorów, oddzielnie wzięty, redukcji olejów wywołać nie był w stanie.

Jako na osobliwość tej właśnie kategorii doświadczeń wskazać należy na fakt, że niemal dla każdego oleju znaleźliśmy odrębną najkorzystniejszą kombinację katalizatorów:

- 1) dla olejów bawełnianego i sezamowego — 4%  $Ni_2O_3$ , K. n. prz. + 0,4%  $Pt$
- 2) dla oleju rzepakowego — 4%  $NiO$ , K. n. prz. + 0,4%  $Pt$ .

Wreszcie olej krotonowy redukuje się, jak to będzie widoczne niżej, zaledwie w bardzo nieznacznym stopniu.

Wszelka dawka  $NiO$ , K. n. prz. do kombinacji 1) wpływa paraliżująco na redukcję olejów: bawełnianego i sezamowego; żadna dawka  $Ni_2O_3$ , K. n. prz. w kombinacji 2) nie jest zdolna przyspieszyć redukcji oleju rzepakowego.

Oleje nieschnące. Odnośnie do olejów nieschnących powiedzieć można, że takowe, za wyjątkiem cedrowego, poddawały się redukcji naogół

bardzo łatwo. Nie było prawie kombinacji z pośród komponentów:  $Ni_2O_3$ , K. n. prz.  $NiO$ , K. n. prz.,  $Pt$ , w stosunku do której oleje te byłyby obojętne; nie pozostały one obojętne nawet względem platyny wyłącznie. Wszelako z pośród wszystkich kombinacji najkorzystniejszą była następująca:

0,04%  $Pt$  + 4%  $Ni_2O_3$ , K. n. prz. + 0,8%  $NiO$ , K. n. prz., przy jej właśnie pomocy osiągnięto załączone niżej wyniki.

Tłuszcze zwierzęce: Wreszcie z pośród użytych do doświadczeń tłuszczów zwierzęcych: kostnego i wielorybiego z trudem udało się nam zredukować tylko pierwszy i najlepiej kompozycją złożoną z 0,4%  $Pt$  + 4%  $NiO$ , K. n. prz.; wszelkie inne działały nań już słabiej; tłuszcz zaś wielorybi względem wszystkich kombinacji naszych katalizatorów okazał się bardzo opornym i częściowo tylko podlegającym redukcji tąsamą kombinacją, co tłuszcz kostny.

Ze względu na zawilość poruszanego przez nas zagadnienia, a także w celu jaśniejszego zdania sobie sprawy z wpływu redukującej masy na przebieg redukcji oleju, podajemy w tabeli IV. obok nazwy oleju stosowne masy o najkorzystniejszym wpływie.

T a b e l a IV.

Rodzaj olejów	Nazwa olejów	Kombinacje katalizatorów
schnące (roślinne)	1. lniany rosyjski	} b r a k 0,4% drb. $Pt$ + 4% $Ni_2O_3$ , K. n. prz. } b r a k
	2. „ zagranicz.	
	3. makowy	
	4. słonecznikowy	
	5. wawrzynowy	
nawpół- schnące (roślinne)	6. bawełniany	} 0,4% drb. $Pt$ + 4% $Ni_2O_3$ , K. n. prz. } b r a k } jak 6. 0,4% drb. $Pt$ + 4% $NiO$ , K. n. prz.
	7. krotonowy	
	8. sezamowy	
	9. rzepakowy	
nieschnące (roślinne)	10. winogrodowy	} 0,04% drb. $Pt$ + 4% $Ni_2O_3$ , K. n. prz. + 0,8% } $NiO$ , K. n. prz. } b r a k } jak 10. i 11.
	11. migdałowy	
	12. cedrowy	
	13. oliwa prowencka	
	14. rycynowy	
15. pistacjowy		
tłuszcze zwierzęce	16. kostny 17. wielorybi	0,4 drb. $Pt$ + 4% $NiO$ , K. n. prz. ?



Chociaż danych kolumny trzeciej tej tabeli nie należy traktować jako absolutnie niezmiennych nawet w naszych warunkach doświadczenia, to jednak zwraca uwagę fakt, że najbardziej oddalone od siebie pod względem stopnia nasycenia oleje redukują się katalitycznymi mieszaninami o znacznie nieraz zbliżonym składzie. Znamiennej też jest wszędzie wchodząca w ilościowy skład owa cyfra 0,04 lub jej wielokrotna.

W tabeli V. przytaczamy szereg cyfr, stanowiących kwintesencję naszych doświadczeń: cyfry te świadczą o wzroście punktów krzepnięcia olejów w miarę postępującej redukcji, a więc dają pojęcie o przebiegu tej redukcji. Osiągnięte wyniki dotyczą najkorzystniejszych kombinacji katalizatorów. Przed liczbami, oznaczającymi punkty krzepnięcia w  $C^0$  wyżej zera znak + stale na przyszłość opuszczamy.

T a b e l a V.

NN. kolejne	Nazwa oleju względnie tłuszczu	Własności i pochodzenie	Godziny od początku redukcji																	
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1.	lniany rosyjski	schnące roślinne	-22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-21
2.	„ zagraniczny		-10,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-10
3.	makowy		-16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-14
4.	słonecznikowy		-13	8	2	5	8	12	15	17	19	23	28	30	32	34	36	37	37	37
5.	wawrzynowy		±0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	±0	—	—	—
6.	bawełniany	nawpółschnące roślinne	- 6	12	20	21	22	25	26	28	31	33	33	33	—	—	—	—	—	
7.	krotonowy		- 7	±0	4	4	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
8.	sezamowy		- 5,5	16	22	23	25	29	32	33	35	35	35	—	—	—	—	—	—	
9.	rzepakowy		-12	21	22	23	24	26	28	30	32	32	32	—	—	—	—	—	—	
10.	winogradowy	nieschnące roślinne	-17	8	12	19	25	28	29	29	30	30	31	31	31	—	—	—	—	
11.	migdałowy		-22	16	26	35	42	44	44	44	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
12.	cedrowy		-25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-25	—	—	
13.	oliwa prowenceńska		-13	12	18	33	34	37	37	37	37	—	—	—	—	—	—	—	—	
14.	rycynowy		-23	8	15	22	27	28	30	32	35	37	40	41	41	—	—	—	—	
15.	pistacjowy		- 0,5	7	11	16	18	19	20	22	25	30	32	33	33	33	—	—	—	
16.	tłuszcz kostny	zwierzęce	-12	7	9	13	15	16	18	20	22	25	27	27	29	29	29	—	—	
17.	tran wielorybi		-21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-21	—	—	

Niezależnie od tabeli V. przytaczamy również punkty topienia (względnie krzepnięcia) naturalnej mieszaniny wolnych kwasów, wydzielonych z tłuszczów przed i po ich redukcji. Z porównania tych danych możemy do pewnego stopnia wnioskować o osiągniętej redukcji olejów, przyjąwszy zarazem pod uwagę, że główną składową część tłuszczów schnących stanowi gliceryd kwasu lnianego, nawpółschnących — glicerydy oleinowego, linolowego i w mniejszej mierze lnianego, wreszcie tłuszczów nieschnących — gliceryd kwasu oleinowego z domieszką linolowego. Naturalnie tak się przedstawia skład tych olejów tylko z gruba. Dane, o których w tej chwili jest mowa, podajemy w tabeli VI.; obok nich zarazem stawiamy tuż i punkty krzepnięcia samych olejów przed i po redukcji.

T a b e l a VI.

NN. kolejne	Nazwa oleju względnie tłuszczu	Punkty krzepnięcia w C°			
		oleju względnie tłuszczu		mieszaniny wolnych kwasów z olejów względnie tłuszczów	
		przed redukcją	po redukcji	przed redukcją	po redukcji
1.	lniany rosyjski	— 22	— 21	12,5	25
2.	„ zagraniczny	— 10,5	— 10	20	21
3.	makowy	— 16	— 14	18	23
4.	słonecznikowy	— 13	37	17,5	51
5.	wawrzynowy	± 0	± 0	18	18
6.	bawełniany	— 6	33	28	46
7.	krotonowy	— 7	4	19	30
8.	sezamowy	— 5,5	35	20	52
9.	rzepakowy	— 12	32	9,5	41,5
10.	winogradowy	— 17	31	16,5	45
11.	migdałowy	— 22	44	11,5	58
12.	cedrowy	— 25	— 8	—	—
13.	oliwa prowenska	— 13	37	17	50
14.	rycynowy	— 23	41	— 4	64
15.	pistacjowy	0,5	33	28,5	43
16.	tłuszcz kostny	— 12	29	25,5	38
17.	tran wielorybi	— 21	— 10	3,5	15

U w a g a Powyżej zera znak + przy C° stale opuszczamy.

## W n i o s k i.

Na mocy doświadczeń dadzą się wysnuć następujące wnioski:

1) Katalitycznie redukujące własności tlenku niklowego względem nienasyconych olejów całkowicie zależą od sposobu jego spreparowania. Zapewne sposób ten nie może być jednakowy dla wszystkich olejów. Tem się tłumaczy fakt, że każda z fabryk zatrudnionych masową redukcją przerabia na stały tłuszcz tylko jakiś jeden gatunek oleju, np. lniany, bawełniany, słonecznikowy i t. p., lecz nigdy wszystkie bez ograniczeń; jeżeli zaś przechodzi na inne, to tylko nadzwyczaj powoli i bardzo niechętnie.

2) Dawka  $NiO$  do  $Ni_2O_3$  nie zawsze podnosi redukującą zdolność ostatniego związku, jak utrzymują B. i E. (patrz wyżej redukcja olejów: bawełnianego i sezamowego). To spostrzeżenie pozostaje w zupełnej zgodzie z punktem poprzednim: uniwersalnej redukującej masy nie ma; natomiast prawie dla każdego oleju istnieje masa o pewnym najkorzystniejszym składzie, który określić można jedynie drogą doświadczalną.

3) Przez wyprażenie na powietrzu lub nawet tylko przez wygrzanie przy  $115^{\circ}C$  katalityczny tlenek niklowy traci swe zdolności redukujące. Nieścisli więc są B. i E., gdy mówią o prażeniu  $Ni(NO_3)_2$  do  $Ni_2O_3$  na ogniu.

4) Wogóle wątpliwe jest otrzymanie drogą wyprażania azotanu niklu tak porowatej i redukująco aktywnej odmiany  $Ni_2O_3$ , o jakiej wspominają B. i E.

5) Redukująco katalityczne zdolności  $Ni_2O_3$ , K. n. prz., w naszych doświadczeniach wyrażone zresztą nadzwyczaj słabo, kolosalnie podnosi dawka już nieznacznej odsetki drobinowej platyny. W ostatnim wypadku  $Ni_2O_3$  i  $Pt$  tworzą zapewne coś nakształt elektrolitycznego ogniwa, ułatwiającego przenoszenie wodoru na tłuszcze nienasycone. Ten fakt uprawnia nas do przypuszczeń, że tylko nieznacznym domieszkom jakichś metalów z grupy platyny zawdzięczają E. i B. tak efektowne wyniki. Zresztą i sami ci autorzy przyznają istnienie metalów, których „nawet minimalne dozy dodatnio wpływają na redukująco-katalityczne własności  $Ni_2O_3$ “. My zaś uważamy, że tylko te właśnie „minimalne dozy pewnych metalów“ są główną pobudką redukcji.

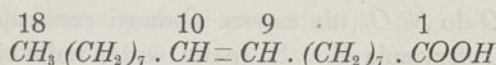
6) Oporność olejów schnących względem zastosowanego przez nas sposobu redukcji należy przypisać różnym własnościom podwójnych wiązań w drobinie kwasu lnianego. Dwa z tych wiązań, zapewne położone między 9—10 i 12—13 atomem węgla pękają stosunkowo łatwo, chociaż nie z równą łatwością, natomiast trzecie wiązanie między 15—16 węglem w naszych warunkach doświadczenia nie pęka wcale, albo — nieskończenie wolno. Dzięki temu już częściowo zredukowany olej zachowuje nadal ciekłą konsystencję wywołaną powstaniem również ciekłego izomeru normalnego kwasu oleinowego. Spostrzeżenie to zgadza się kompletnie z dowodzeniami

prof. S. Fokina <sup>1)</sup>, że izomery normalnego kwasu oleinowego z podwójnym wiązaniem między parzystym i nieparzystym atomem węgla np. między 8—9, 10—11, 12—13 są ciałami stałymi; przeciwnie, te które podwójne wiązanie mają między nieparzystymi i parzystymi atomami węgla: w danym razie między 9—10, 11—12 i 15—16 są ciałami ciekłymi.

Lecz doświadczenia nasze dowodzą jeszcze jednego, a mianowicie: własności podwójnych wiązań zmieniają się tu w miarę zmiany ich liczby w drobinie.

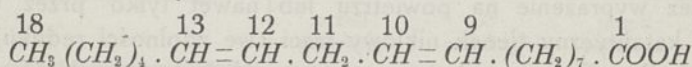
I tak:

Kwas oleinowy:

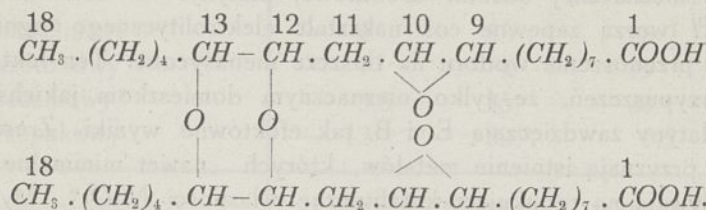


z jednym tylko podwójnym wiązaniem, bez względu na jego miejsce, zdradza tendencje wyłącznie ku redukcji i nie polimeryzuje się wcale (nie wysycha); jest to główna składowa część olejów nieschnących.

Kwas linolowy:

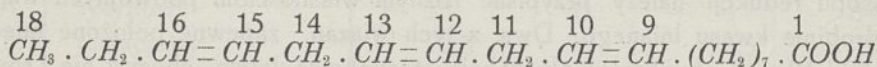


z jednym podwójnym wiązaniem w miejscu, co i normalny oleinowy i z drugim między 12—13 atomami węgla, chociaż i leniwo, jednak już wysycha, to znaczy podlega polimeryzacji za pośrednictwem tlenu. Doświadczenie uczy, że polimeryzacyjne własności tego kwasu tkwią zapewne w podwójnym wiązaniu między właśnie 12—13 atomem węgla. Zgodnie z zasadami autoksydacji mamy więc:



Kwas ten, jak wiemy, stanowi jedną z głównych składowych części olejów nawpółschnących.

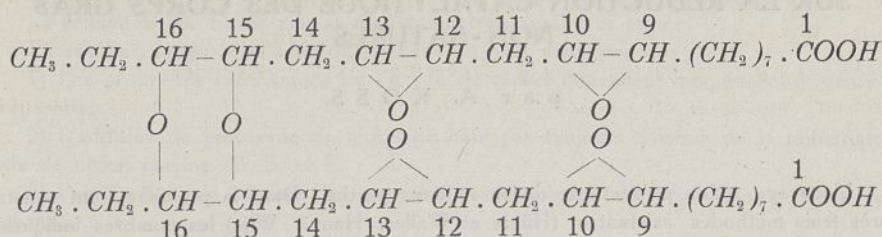
Kwas linolenowy (liniany):



ma trzy podwójne wiązania, z tych dwa najprawdopodobniej położone są między 9—10 i 12—13 atomami węgla i podlegają redukcji: pierwsze — łatwiej, drugie — trudniej; trzecie zaś wiązanie między 15—16 at. węgla

<sup>1)</sup> Ż. R. Ch. O. 44, (1912), 653.

w stosunku do redukcji zachowuje się całkiem opornie, natomiast wykazuje tendencje wybitnie polimeryzacyjne. Teoria autoksydacji podaje dla produktu polimeryzacji tego kwasu taki wzór:



Tak więc nagromadzenie podwójnych wiązań w drobinie kwasu tłuszczowego podnosi ich dążność ku polimeryzacji i obniża tę dążność ku redukcji: im podwójne wiązanie bardziej odległe jest od grupy karboksylowej, tem redukuje się oporniej i tem mocniejsze zdradza tendencje polimeryzacyjne.

Zastosowanie katalizatora o słabych własnościach redukujących, a takim jest nasz  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , daje nam właśnie możność potwierdzenia różnicy tych podwójnych wiązań; ta różnica w stosunku do katalitycznego utleniania (autoksydacji) jest już prawie niewątpliwa.

Być może, że i oporność wielorybiego tranu względem redukcji potwierdza to samo odnośnie co do kwasu klupanodowego  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , jako głównej składowej części tego tłuszczu.

7) Jeżeli dane tabeli V. zechcemy wyrazić za pomocą wykresów, odkładając na osi odciętych  $\text{C}^\circ$ , a na osi rzędnych — godziny, to w przecięciu odnośnych współrzędnych otrzymamy szereg punktów, wyrażających zależność między topliwością zredukowanego oleju i czasem; otóż punkty te nie są rozrzucone dowolnie, lecz spoczywają na regularnych krzywych. Takich krzywych dla każdego oleju otrzymujemy po dwie: obie one przecinają się już to faktycznie, już to na swem przedłużeniu. Wszystkie punkty przecięcia zgrupowane są w dosyć ciasnym interwale 12 stopni  $\text{C}$ .

Ma to swą rację. Jaką — o tem będzie mowa w następnym artykule. Wówczas też przytoczymy i same krzywe. Badanie nasze trwa <sup>1)</sup>.

Z POLITECHNICZNEJ PRACOWNI TECHNOLOGJI ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH  
W NOWOCZERKASKU, 21/X 1917.

<sup>1)</sup> Najbardziej interesującą z wysuniętych w przytoczonym artykule kwestji teoretycznych jest udowodnienie, że oporność kwasu linolenowego względem katalitycznej redukcji istotnie polega na różnorodności podwójnych wiązań tego kwasu, w szczególności — że oporność tę ujawnia w naszych warunkach doświadczenia podwójne wiązanie między 15—16 atomami węgla.

## R É S U M É.

SUR LA RÉDUCTION CATALYTIQUE DES CORPS GRAS  
NON-SATURÉS

p a r A. K O S S.

L'ouvrage, qu'on présente se divise en deux parties. Dans la première sont constatés d'après trois méthodes existantes (Hüble et Waller, Hanuš, Wijs) les nombres iodiques de quinze huiles végétales et de deux huiles animaux. Dans ces recherches est gardé, autant que possible, l'unanimité d'arrangement d'expériences, dont on remarque, à quelque point, l'absence dans les travaux de Marshall, de Jungclaussen et de Hunt. Le genre d'arrangement d'expérience est exposé avec détail. En résultat on constate, qu'on ne peut pas accepter comme vrai le point de vue des trois derniers auteurs selon lesquels dans les méthodes: d'Hüble et Waller, de Hanuš et de Wijs le second donne les moyennes nombres iodiques et le troisième — les nombres les plus hauts. On discute aussi le point de vue, que les nombres iodiques des corps gras plus bas de 100 diffèrent peu d'un de l'autre indépendamment de la méthode de définition.

La seconde partie de l'ouvrage se rapporte à la réduction catalytique des corps gras; à cette réduction sont soumises les corps gras, dont les nombres iodiques sont exposés dans la première partie de l'ouvrage. On commence par exprimer les conceptions du caractère commun de ce moyen de réduction, puis on parle spécialement de la réduction des corps gras d'après la méthode de Bedford et Erdmann c. a. d. avec l'oxyde de nickel très poreux, que ces auteurs obtiennent par le moyen de calcination de l'azotate de nickel.

L'auteur du travail a pris comme but d'obtenir cet oxyde, mais les essais n'ont pas été couronnés des résultats satisfaisants.

Aussi l'oxyde de nickel, envoyé par Kahlbaum pris à part, reste indifférent et seulement en liaison avec la platine il était possible d'arriver à des résultats un peu plus heureux dans le sens de la réduction. Sauf l'oxyde de nickel que l'auteur avait dans sa disposition en plusieurs modifications, reçu par la calcination, dans les différentes circonstances, son propre de  $Ni_2O_3$  et de celui de Kahlbaum, il possédait aussi le protoxyde de nickel aussi de Kahlbaum.

En général on avait quatorze catalytiques  $Ni_2O_3$  avec lesquelles toutes les expériences ont été faites. Le but principal des recherches était d'arriver à des meilleurs conditions de la réduction des corps gras, en appliquant les catalyseurs exposées ( $Ni_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $Pt$ ) à part et en commun. De la modification de  $Ni_2O_3$  agissant en liaison avec l'un ou les deux autres catalyseurs ( $NiO$ ,  $Pt$ ), le  $Ni_2O_3$  de Kahlbaum se montre exceptionnellement non calciné.

On a fait beaucoup d'expériences préalables et exactés, en somme au moins 200.

Otóż trzy drogi prowadzą do udowodnienia powyższej tezy:

- a) określenie liczby jodowej oleju lnianego po redukcji
- b) wyodrębnienie domniemanego izomeru kwasu oleinowego i zbadanie go,
- c) oględne utlenienie produktu redukcji i zbadanie produktów utlenienia.

Słuszność założeń, zawartych w punktach a i b, już została poparta doświadczalnie, punkt natomiast c pozostaje do czasu otwarty, a to z przyczyn od nas niezależnych.

Blizsze szczegóły będą podane później.

Toutes les trois classes des huiles végétales, les huiles siccatives, demi-siccatives et nonsiccatives ont été soumises à des expériences et on a trouvé que la réduction a marché avec différentes chausés: pour la première classe des huiles, la réduction a marché très difficilement, pour la seconde et la troisième — en somme de manière satisfaisante.

La réduction des huiles animales s'est montrée aussi très variée.

En résultat, après toutes les expériences on peut constater que:

1) Les propriétés catalytiques de l'oxyde de nickel dependent uniquement du genre de la préparation.

2) L'addition de protoxyde de nickel ne hâte pas toujours l'action de la réduction de l'oxyde de nickel comme dit B. et E.

3) Par l'action de chaleur les propriétés catalytiques de  $Ni_2O_3$  se perdent complètement.

4) En somme c'est très discutable si l'on peut recevoir à l'aide de la calcination de  $Ni(NO_3)_2$  l'oxyde de nickel tellement poreux, que 7 gr occupé  $100\text{ cm}^3$  de volume, comme assure B. et E.

5) Les propriétés distinctives de l'oxyde de nickel (comme de protoxyde) augmentent de beaucoup si on lui ajoute de la platine moléculaire. Ceci nous donne le droit de supposer que le fond d'affaire n'est pas seulement  $Ni_2O_3$  ou  $NiO$ , mais aussi quelque chose rappelant la couple galvanique simple ou composée, dans laquelle se trouve indiscutablement la platine, comme un des liens. Cette couple aide transporter l'hydrogène sur les parties non-saturés des corps gras.

6) La difficulté de la réduction des huiles siccatives il faut probablement expliquer, dans nos conditions d'expériences, par la différence du caractère des liaisons double de l'acide de lin, lesquelles se compose principalement de ce même acide. La liaison double entre 3—4 atomes de carbone, en comptant depuis le methane, en somme ne se détruit pas par la présence de si faibles catalysateurs comme les autres; l'isomere liquide de l'acide oléique qu'on récolit, ajoute de la consistance liquide à l'huile déjà partiellement réduite. Cette supposition demande de l'affirmation.

Nos recherches se continuent.

LABORATOIRE TECHNOLOGIQUE DES MATIÈRES ORGANIQUES DE L'INSTITUT POLYTECHNIQUE  
DU DON. NOWOTCHERKASK LE 21/X 1917.

INŻ. ZYGMUNT BUDREWICZ.

## STOSOWANIE ALKOHOLU ETYLOWEGO PRZY RAFINOWANIU DESTYLATÓW ROPNYCH.

W celu uniknięcia tworzenia się trwałych emulsji przy rafinowaniu oleju solarowego, otrzymanego z ropy naftowej bakińskiej (odpowiednik dla ropy borysławskiej — olej gazowy), niektóre fabryki stosują alkohol etylowy.

Po skwaszeniu destylatu solarowego kwasem siarkowym 66 Bé i dymiącym, spuszczeniu smołki — olej zadaje się alkoholem etylowym w celu usunięcia sulfokwasów, których roztwory wodne, jak również i ich sole

sodowe tworzą z olejami mineralnymi bardzo trwałe emulsje. Do oczyszczonego kwasem siarkowym i nagrzanego do temperatury  $50^{\circ}$  oleju solarowego dodaje się 0.25%—0.30% alkoholu etylowego i miesza się w przeciągu godziny. Następnie pozostawia się mieszaninę na pewien czas w spokoju, dając jej odstać się należycie. Po spuszczeniu sulfokwasów olej przemywa się wodnym roztworem ługu sodowego a potem wodą.

Olej oczyszczony powyższym sposobem, bardzo szybko wyklarowuje się. Co się tyczy wydatków na alkohol, to pokrywa je znaczna ekonomia ługu sodowego.

Sulfokwasy naftowe, wytrącone z oleju solarowego przy pomocy alkoholu, mają własności myjące i emulgujące, co przejawia się nietylko w alkalicznych, ale zarówno w kwaśnych i neutralnych roztworach wodnych, jako też przy użyciu twardej wody.

Na tem polega ich wyższość w stosunku do mydeł tłuszczowych. Jeżeli weźmiemy jeszcze pod uwagę, że roztwory wodne sulfokwasów posiadają zdolność rozszczepiania tłuszczów, łatwo będziemy mogli ocenić, jak różnorodne zastosowanie powinnyby one znaleźć w przemyśle.

Liczne doświadczenia, czynione w celu oznaczenia warunków w jakich wytrącenie sulfokwasów przez alkohol daje najlepsze rezultaty, wykazały, że maximum sulfokwasów, otrzymanych z destylatu solarowego ropy bakińskiej, wynosi 7% na wagę destylatu.

Jest rzeczą bardzo prawdopodobną, że i cięższe destylaty ropne, rafinowane przy pomocy alkoholu, dałyby związki o podobnych właściwościach.

Badania wykazały, że sulfokwasy otrzymane z oleju solarowego powyższą metodą, należą do monosulfokwasów rzędu  $C_nH_{2n-12}$  (naftalino-owego) o przeciętnym molekularnym składzie  $C_{20}H_{27}SO_3H$ ; wyosobniano z nich sole: *Mg*, *Ca*, *Pb* i inne. Sulfokwasy mają zdolność tworzenia nitrozo- i azopoleń, a przy stapianiu z ługiem sodowym dają związki o charakterze fenolowym.