

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ZESZYT 2.

LWÓW, LUTY 1927.

ROCZNIK XI.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

STANISŁAW TOŁŁOCZKO.

O FOTOCHEMICZNYCH PRZEMIANACH WĘGLOWODORÓW. I.

Komunikat tymczasowy.

Kondensacja etanu pod działaniem promieni ultrafioletowych.

1. Punkt wyjścia i istota zagadnienia. W swych uprzednich badaniach, dotyczących chlorowania gazów naftowych, stwierdził autor¹⁾, że przy fotochemicznym procesie chlorowania tak jak i przy termicznym²⁾ powstają bardzo liczne i skomplikowane chloroprodukty, np. perchlorbenzol, których skład zdawał się wskazywać na to, że pochodzą one nie tylko od pierwotnych węglowodorów, wchodzących w skład mieszaniny naturalnego gazu naftowego, lecz także od węglowodorów, wytwarzających się wtórnie pod działaniem powyższych czynników. Znaczyłoby to, że częściowo przynajmniej niższe węglowodory naftowe kondensują się na wyższe, a te następnie z większą łatwością ulegają reakcji chlorowania. Prace fotochemiczne lat ostatnich, a w szczególności obszerne i systematyczne badania V. Henri'ego, oparte na nowoczesnej kwantowej teorii promieniowania, wykazały niezbicie, że węglowodory tak samo jak inne najrozmaitsze połączenia węglowe muszą być fotochemicznie czynne. Zależy to jedynie od długości fali fotoczynnego promieniowania. Z chwilą, gdy dzięki pracom nad lotnością C (djamentu)

¹⁾ Tołłoczko St.: Rozpr. Akad. Umiej. Kraków, 52, 307 (1912).

²⁾ Tołłoczko i Kling: ibid. (1912 r.).

oznaczona być mogła (Fajans, Kohn) energia pojedynczego wiązania $C-C$ w związkach alifatycznych i cyklowych, a także energia pojedynczych wiązań innych atomów z atomami węgla, np. $C-H$, $C-O$, $C-N$ i t. d. — stało się możliwym obliczenie długości fali λ , którą dane wiązanie atomowe w drobinie związku węglowego może być „zerwane“, dokładniej mówiąc wprowadzone w stan t. zw. „predysocjacji“. Stąd dalej wnioskować należało, że związek, w którym którekolwiek z wiązań atomowych zostanie energią działającej nań fali „zaktywowane“, zdolny być może do dalszych przemian. Przemiany te musiałyby oczywiście iść przedewszystkiem w tym kierunku, który prowadzi do wytworzenia się drobin o wiązaniach bardziej trwałych, a więc trudniej ulegających fotochemicznej aktywacji daną długością fali, niż pierwotne połączenie. Łatwo obliczyć można, że działaniem ultrafioletowej części widma lampy rtęciowej, o długościach fal w granicach $\lambda = 2300 \text{ \AA} - 4000 \text{ \AA}$, powinny być zaktywowane wiązania atomów węgla $C-C$ i atomów wodoru i węgla $C-H$. Wiązania te są to właśnie wiązania, utrzymujące w związku poszczególne atomy węglowodorowych połączeń. Z powyższego wynika możliwość fotochemicznej kondensacji najprostszych węglowodorów na węglowodory wyższe.

Z przesłanek tych wychodząc, autor poddał badaniu przedewszystkiem najprostsze węglowodory gazowe, a więc metan CH_4 i etan C_2H_6 , celem sprawdzenia, czy węglowodory te w stanie zupełnie czystym są zdolne pod wpływem ultrafioletowego naświetlania wytworzyć kondensat ciekły, czyli przejść w węglowodory wyższe. Badania te przeprowadzone zostały przy współudziale asystenta p. W. Kemuli i w części wykonawczej są dorobkiem jego sumiennej pracy.

Niniejszy pierwszy komunikat z tych badań zawiera jedynie te wyniki, na podstawie których autor oparł podaną poniżej w streszczeniu ogólną teorię przebiegu zachodzących tu fotochemicznych przemian, przedewszystkiem w odniesieniu do etanu, jako związku wyjściowego.

2. Strona doświadczalna. Źródłem promieniowania ultrafioletowego była w tych doświadczeniach rtęciowa lampa kwarcowa (od firmy Heraeus'a w Hanau). Lampa ta opatrzona została płaszczem ze szkła kwarcowego. Płaszcz ten o podwójnych ścianach, tworzących z sobą koncentryczne walce, zawierał pomiędzy obu swemi ścianami pierścieniową przestrzeń, którą lampa kwarcowa, umieszczona w osi obu walców, naświetlała radialnie. Przestrzeń ta wynosiła ok. 180 cm^3 , nie licząc pojemności 2 wtopionych w płaszcz rurek odwodowych. W ten sposób przez osiowe umieszczenie źródła promieniowania w odniesieniu do przestrzeni naświetlanej oraz możliwe największe zbliżenie przestrzeni tej do promieniującej powierzchni lampy (o grubość 2 stykających się z sobą ścian kwarcowych: ściany lampy i wewnętrznej ściany płaszcza) uzyskana została największa równomierność i intensywność naświetlania.

W wykonaniu całego szeregu doświadczeń, przeprowadzonych narazie głównie z metanem i etanem, wypracowane zostały dwie odmienne metody:

a) Metoda statyczna, w której zastosowaniu badany gaz w całej swej objętości pozostawał trwale w naświetleniu podczas całego okresu doświadczenia.

b) Metoda przepływowa, umożliwiająca częściowe i przejściowe naświetlenie, przepływającego przez płaszcz lampy gazu. Metoda ta pomyślana została celem powiększenia stosunkowo małej ilości gazu (180 cm^3), dopuszczalnej ze względu na niezmienną pojemność płaszcza, a także celem usuwania wytwarzającego się wciąż produktu kondensacji z przestrzeni naświetlanej dla uniknięcia dalszej jego przemiany.

Aparatura w metodzie przepływowej składała się z następujących części:

1. Przestrzeni naświetlanej w płaszczu lampy ok. 180 cm^3 . 2. Odbieralnika ok. 50 cm^3 , ustawionego w kąpeli chłodzącej do -80° w Dewarze. 3. Dwu zbiorników walcowatych na 250 cm^3 każdy, przeznaczonych na pomieszczenie gazu, przepuszczanego przez lampę i odbieralnik. 4. Kilku, o pomniejszej pojemności przestrzeni, wchodzących w skład: suszki z P_2O_5 , dokładnego manometru rtęciowego i rurek łącznikowych. Cały system zawierał łącznie 480 cm^3 objętości, którą wypełniał badany gaz.

Przez odpowiednio skonstruowany ruch obu zbiorników, zamkniętych rtęcią, można było w urządzeniu tem w sposób jednostajny i z odpowiednią dobraną chyżością przetłaczać gaz z jednego zbiornika w drugi i poddawać go: jednocześnie częściowemu naświetlaniu (w płaszczu lampy), oraz wyzębieniu (w Dewarze). W urządzeniu tem ogólna przestrzeń, przeznaczona dla gazu, pozostawała mimo ruchu zbiorników przez cały czas trwania pomiaru niezmienna. Warunkiem koniecznym było również usunięcie wszelkich wahań temperatury podczas doświadczenia. W tym celu dbano o niezmiennosc: temperatury otoczenia, temperatury lampy, oraz temperatury odbieralnika. Przy zachowaniu tych warunków przesunięcia manometru mogły świadczyć i świadczyły też o postępie odbywającej się reakcji chemicznej.

3. Wyniki bezpośrednie. a) Doświadczenia, przeprowadzone metodą statyczną, wykazały, że metan CH_4 , naświetlany nawet przez czas 10 godzin nie wykazywał ani kontrakcji, ani dylatacji (stan manometru pozostał niezmienny). W przestrzeni reakcyjnej nie można było zaobserwować śladów tworzenia się jakiegokolwiek bądź kondensatu, np. w postaci mgły. Analiza chemiczna gazu po naświetleniu wykazywała niezmiennosc jego składu (czystego metanu). Natomiast etan C_2H_6 przez naświetlanie ulegał kontrakcji (spadek ciśnienia), przyczem można było obserwować wyraźne tworzenie się jakiegoś kondensatu ciekłego, a nawet mikroskopijnych kryształków. Analiza gazu pozostałego po naświetleniu wykazała w nim (obok reszty etanu) obecność H_2 i CH_4 w ilościach do kilkudziesięciu procentów, w stosunku $[\text{H}_2]:[\text{CH}_4]=4:1$. Kondensat, znajdujący się na ścianach płaszcza, posiadał

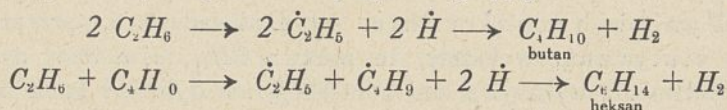
wybitny zapach kamfory. Nie ulegało wątpliwości, że miała tu miejsce jakaś daleko posunięta kondensacja drobin etanowych.

b) Wyniki osiągnięte metodą przepływową są następujące. — Metan CH_4 — nie uległ żadnej zmianie nawet po kilkunastogodzinnem naświetlaniu. Jest więc fotochemicznie nieczynny w granicach fali ultrafioletu, wytwarzanego przez lampę kwarcową. Zgadza się to z teoretycznie wysnutym przez V. Henri'ego wnioskiem o wyjątkowej fotochemicznej trwałości tego gatunku drobin. — Co do etanu C_2H_6 — otrzymano potwierdzenie poprzednich wniosków.

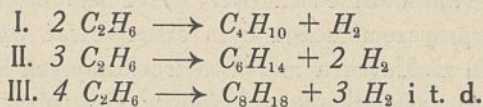
Okazało się przytem, czego oczekiwano, że tworzący się przy użyciu metody przepływowej kondensat można zebrać i wyodrębnić. Z 480 cm^3 czystego etanu otrzymano w odbieralniku ok. 0.25 g . Stanowi to ok. 40% wydajności teoretycznie możliwej. Orientacyjna analiza tego kondensatu — o wyglądzie bezbarwnej lekkiej cieczy — o ile można ją było przeprowadzić z tak drobną ilością — wykazała, że mamy tu do czynienia z mieszaniną kilku węglowodorów, pomiędzy którymi przeważająca jest frakcja, odpowiadająca prężnością swej pary heksanowi C_6H_{14} . Obok tego obecne są w niej produkty lotniejsze i mniej lotne niż heksan.

Nie ulega więc wątpliwości, że w sposób powyższy gazowy węglowódor etan C_2H_6 , o temp. wrz. -93° , daje się fotochemicznie skondensować na ciekłą mieszaninę węglowodorów o własnościach, odpowiadających benzynie. Ponieważ odgazolinowany naturalny gaz naftowy zawierać w sobie może jeszcze do kilku a nawet i więcej procentów: C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} i t. d., łącznie, otwiera się przeto na powyższej drodze możliwość praktycznego wyzyskania fotochemicznej kondensacji tych gazów na produkty, stanowiące skład mieszaniny benzynowej.

4. Przypuszczalny mechanizm fotochemicznej kondensacji etanu. W myśl powyższych wyników przypuszczalny schemat chemicznej przemiany, której drobina etanu ulega wskutek fotochemicznej aktywacji, w najprostszej swej formie byłby następujący:



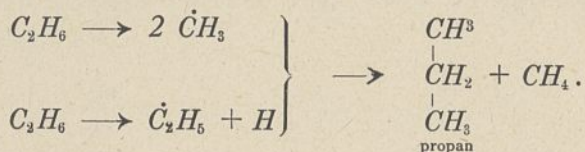
i tak dalej. W zależności do jakiego stopnia dojdzie kondensacja, będziemy mieli dla każdej z kolejnych po sobie przemian następujące sumaryczne wyniki reakcji:



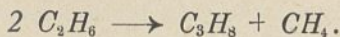
Schematom tym odpowiada założenie, że w drobinie etanu $CH_3 - CH_3$ fotochemicznej aktywacji ulega jedno tylko wiązanie węglowo-wodorowe $C - H$

w jednej z grup metylenowych, a tak samo następnie w drobinach butanu, heksanu i t. d. Kondensat składałby się przeto z drobin o parzystej liczbie atomów węgla.

Być jednak może, że fotochemiczna aktywacja, przy niewyróżnicowanym co do długości fali zbiorowym promieniowaniu lampy rtęciowej dotknie jednocześnie i wiązań pomiędzy atomami samych węgla, a więc wiązań C—C. W takim razie możliwą również byłaby przemiana o mechanizmie prowadzącym do wydzielania drobin CH_4 , zamiast wodoru, a mianowicie:



t. j. łącznie:



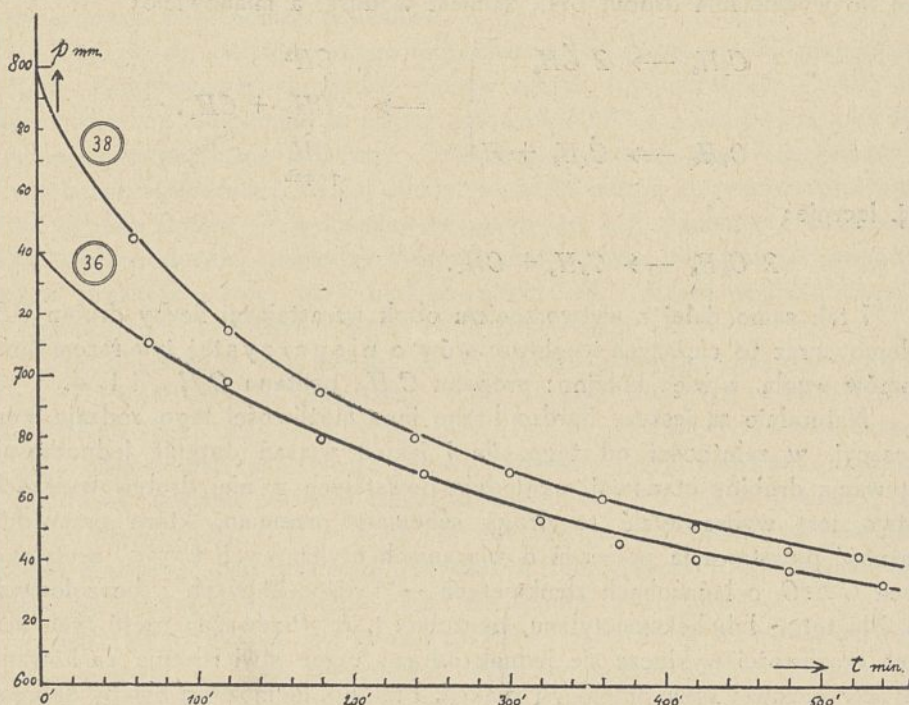
I tak samo dalej z wytworzeniem obok wzrastającej liczby drobin CH_4 kolejno coraz to cięższych węglowodorów o nieparzystej tym razem ilości atomów węgla, a więc kolejno: propanu C_3H_8 , pentanu C_5H_{12} , i t. d.

Naturalnie są jeszcze bardzo liczne inne możliwości tego rodzaju kondensacji, w zależności od tego, ile i jakich wiązań dotknie jednocześnie aktywacja drobin etanowej, względnie powstałych z niej drobin wyższych. Łatwo jest wyprowadzić tą drogą schematy przemian, które przewidują możliwość powstawania połączeń o wiązaniach etylenowych $C=C$, acetylenowych $C\equiv C$, o łańcuchach zamkniętych — hydrocyklowych i benzolowych, np. dla tetra- lub heksametylenu, benzolu i t. p. Przeważna część tych licznych możliwości wyklucza się jednak odrazu przez stwierdzenie załamania się fazy gazowej przy przebiegu reakcji. I tak np. niemożliwa byłaby depresja ciśnienia (względnie kontrakcja objętości gazu) w razie tworzenia się węglowodorów hydrocyklowych lub połączeń o wiązaniach etylenowych. Powstawanie zaś drobin samego etylenu lub acetylenu, a także wiązań benzolowych musiałoby się ujawnić zwyżką manometrycznego ciśnienia, względnie dylatacją objętości gazowej.

Ponieważ badana przez nas reakcja przemiany etanu C_2H_6 idzie zawsze w parze z depresją manometryczną (względnie kontrakcją objętości), przeto należy przyjąć, że powyżej naszkicowane dwa najprostsze schematy mechanizmu odbywających się tu kondensacji — są jeśli nie jedynie, to przeważnie odpowiadające rzeczywistemu przebiegowi reakcji.

Potwierdzenie tego wniosku można przeprowadzić dwojako: 1) przez bezpośrednią analizę chemiczną wytworzonego kondensatu i pozostałości gazowej; 2) drogą pośrednią, a mianowicie przez stwierdzenie, w jakim stopniu mierzona szybkość reakcji, odpowiada wzorowi matematycznemu,

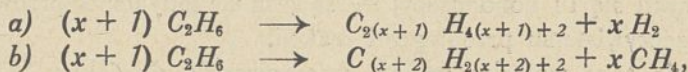
wyprowadzonemu dla powyższych dwu schematów z zasad ogólnych kinetyki chemicznej. Droga bezpośredniej analizy była dla autora narazie niewykonalna, nasuwa bowiem wielkie trudności technicznej natury i wymaga przygotowania o wiele większej ilości kondensatu. Stwierdzone jednak zostało, że w fazie gazowej powstaje wodór i metan (p. w.). Natomiast możliwa okazała się droga pośrednia, oparta na zgodności pomiarów szybkości reakcji z matematycznie wyprowadzonymi wzorami kinetyki chemicznej.



Rys. 1.

5. Teoria fotochemicznej przemiany etanu oraz analogicznych przemian węglowodorów dalszych.

Jeśli w myśl powyższych wywodów założymy, że mechanizm fotochemicznej kondensacji etanu odbywa się według dwu następujących najprawdopodobniejszych schematów:



to zawsze na x powstających drobin H_2 , względnie CH_4 musi się rozpaść $(x + 1)$ drobin etanu C_2H_6 i wytworzyć się tylko 1 drobina kondensatu. Ponieważ kondensat ten, począwszy od propanu C_3H_8 (temp. wrz. -45°),

a tembardziej od butanu C_4H_{10} (temp. wrz. $+0.6^\circ$), w powyższych warunkach metody przepływowej był usuwany ze środowiska reakcji przez chłodzenie odbieralnika do -80° , przeto wytwarzające się w fazie gazowej ciśnienie zależęć mogło jedynie tylko od pozostałych jeszcze w danej chwili drobin C_2H_6 i powstałych do tej chwili drobin H_2 względnie CH_4 . Stąd wychodząc możemy każdoczesne stężenia drobin C_2H_6 wyrazić przez odpowiednie zestawienie wartości początkowego P_0 i każdoczesnego ciśnienia p_t . Stosując zaś ogólne założenia kinetyki chemicznej, dochodzimy do wyprowadzenia ogólnego równania różniczkowego, które po uporządkowaniu przedstawia się następująco:

$$-\frac{dp_t}{dt} = \lambda (x+1)^x \left[p_t - \frac{x}{x+1} P_0 \right]^{x+1} \dots \dots \dots (1).$$

W wyrażeniu tem oznaczają: t — czas od rozpoczęcia się reakcji, p_t — odpowiadające temu czasowi ciśnienie manometryczne, P_0 — ciśnienie początkowe, λ — stała, reprezentującą tu stałą szybkości przemiany, $(x+1)$ — ilość drobin C_2H_6 , odpowiadającą danemu schematowi reakcji, czyli liczbę wyznaczającą rząd reakcji, a co zatem idzie głębokość kondensacji. W przypadku np. $(x+1) = 2$, mielibyśmy do czynienia z kondensacją 2 drobin etanu, doprowadzającą do butanu, a dla $(x+1) = 3$, — z kondensacją 3 drobin etanu na drobinę heksanu i t. d.

Przez zcałkowanie równania (1) otrzymują się z łatwością wzory na obliczenie wartości λ , t. j. stałej szybkości danej przemiany lub na wartości p_t , t. j. panującego w momencie t ciśnienia. Stosując wzory te do kondensacji etanu C_2H_6 na heksan C_6H_{14} względnie pentan C_5H_{12} , czyli dla przemian rzędu trójdrobinowego, otrzymujemy:

$$\lambda = \frac{1}{2t \cdot P_0^2} \left[\frac{P_0^2}{3^2 \left(p_t - \frac{2}{3} P_0 \right)^2} - 1 \right] \dots \dots \dots (2),$$

$$p_t = \frac{2}{3} P_0 \left[1 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{1 + 2 P_0^2 \lambda t}} \right] \dots \dots \dots (3).$$

Następująca tablica zawiera przykładowo pomiary, otrzymane z jednego tylko dłużej trwającego doświadczenia (Nr. 38). W kolumnach tej tablicy umieszczone są: I — czas t w minutach; II — odczytane w czasie tym ciśnienie p_t ; III — wartości na stałą λ , obliczone ze wzoru (2), przyczem wartość P_0 — otrzymano przez ekstrapolację wartości p_t , (metodą stałej różnicy) jako $P_0 = 796$ mm słupa Hg; IV — wartości na p_t , obrachowane z wyrażenia (3) i średniej wartości $\lambda = 7.1 \times 10^{-9}$.

Doświadczenie Nr. 38.

t min.	p_t znalez.	$\lambda \times 10^9$	p_t obrach.
60'	745 mm	7.02	747
120'	715 „	7.03	715
180'	695 „	7.04	695
240'	680 „	7.12	682
300'	669 „	7.17	669
360'	661 „	6.92	661
420'	652 „	7.12	653
480'	644 „	7.38	646
525'	642 „	7.05	642
Średnia $\lambda = 7.09 \times 10^{-9}$ $\pm 3.5\%$			

Tablica ta stwierdza, że dla wartości stałej λ otrzymują się istotnie wartości stałe z małymi odchyleniami $\pm 3.5\%$. Taki sam rezultat stwierdzają też i inne doświadczenia. Jeśli się zważy, jak trudnym było utrzymanie warunków stałości (choćby temperatur) w przeciągu wielogodzinnego (do 10 godzin) naświetlania, uderza niezwykła zgodność osiągniętego wyniku z założeniami mechanizmu reakcji i z wyprowadzonymi powyżej teoretycznymi wzorami. Występuje to szczególnie wyraźnie w graficznym przedstawieniu, gdzie teoretyczna krzywa wykreślona z obliczonych wartości p_t (kol. IV) pokrywa doskonale doświadczalnie oznaczone punkty p_t (kol. II).

Z powyższego wyniku wniosek ogólny: Fotochemiczna kondensacja etanu postępuje stopniowo, a w powyższych warunkach doświadczeń prowadzi głównie do kondensacji na heksan, ewentualnie pentan, co stoi w zupełnej zgodności z wyżej podanym (str. 248) wynikiem analitycznym.

Dalsze wnioski, wynikające z powyżej rozwiniętej teorii tej reakcji, będą przedmiotem dalszych badań, które w bardziej udoskonalonej aparaturze autor przeprowadzić zamierza.

Lwów 16. XII. 1926.

Résumé.

(Note préliminaire).

Etant donné que la possibilité de la transformation photochimique des hydrocarbures ne dépend que de la longueur des ondes du rayon actif, l'auteur constate sur la base d'expériences faites ensemble avec l'assistant à la faculté, M. Victor Kemula, ce qui suit

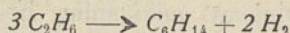
1. Sous l'action du spectre ultra-violet entier de la lampe à mercure le méthane CH_4 ne se condense pas du tout.

2. L'éthane C_2H_6 donne dans ces conditions un produit de condensation liquide.

3. Le produit de condensation de l'éthane est composé de hydrocarbures liquides (l'essence).

4. En se servant de la méthode de l'exposition partielle et passagère à la lumière établie dans ce but il a été constaté que les principaux composants de ce produit de condensation sont deux hydrocarbures, savoir le butane C_4H_{10} et le hexane C_6H_{14} , et qu'il se forme en même temps de l'hydrogène (jusqu'à environ 80%) et une certaine quantité de méthane CH_4 .

5. L'auteur déduit de ce fait que le mécanisme le plus vraisemblable de la réaction principale qui se produit est la mécanisme d'une réaction trimoléculaire selon la formule:



6. Enfin il déduit pour la vitesse de cette réaction la formule suivante, exprimant la loi d'après laquelle la pression varie avec le temps:

$$p_t = \frac{2}{3} P_0 \left[1 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{1 + P_0^2 \lambda t}} \right]$$

Cette formule permet d'exprimer les mensurations avec une exactitude de $\pm 3,5\%$, ce qui confirme l'hypothèse de l'auteur et la théorie qu'il en déduit.

CZESŁAW GRABOWSKI.

ZASADY BADANIA PRZEBIEGU REKTYFIKACJI PERJODYCZNEJ.

I. Wzory matematyczne, charakteryzujące wpływ stosunków cieplnych na przebieg frakcjonowania.

Sprawa zjawisk, zachodzących w aparatach rektyfikacyjnych przy prowadzeniu roboty systemem perjodycznym, omawiana była w „Przemśle chemicznym“ w r. 1925 (Nr. 5, str. 108). W artykule tym do analizy matematycznej owych zjawisk zastosowano metodę przybliżoną, która polega na tem, że przebieg rektyfikacji dzielimy na pewną skończoną liczbę okresów a następnie dla każdego takiego okresu przebieg rektyfikacji, który w rzeczywistości ciągle się zmienia, zastępujemy przez pewien średni przebieg, który dla owego okresu jako przebieg ustalony uważać możemy. W ten sposób rektyfikację perjodyczną dzielimy na szereg okresów rektyfikacji ciągłej.

Dokładność takiej metody będzie tem większa, im krótsze będą okresy owej zastępczej pracy ciągłej. Pełne uzgodnienie z rzeczywistością otrzymamy dopiero w wypadku granicznym, gdy rektyfikację perjodyczną podzie-

Doświadczenie Nr. 38.

t min.	p_t znaleź.	$\lambda \times 10^9$	p_t obrach.
60'	745 mm	7.02	747
120'	715 „	7.03	715
180'	695 „	7.04	695
240'	680 „	7.12	682
300'	669 „	7.17	669
360'	661 „	6.92	661
420'	652 „	7.12	653
480'	644 „	7.38	646
525'	642 „	7.05	642
Średnia $\lambda = 7.09 \times 10^{-9}$ $\pm 3.5\%$			

Tablica ta stwierdza, że dla wartości stałej λ otrzymują się istotnie wartości stałe z małymi odchyleniami $\pm 3.5\%$. Taki sam rezultat stwierdzają też i inne doświadczenia. Jeśli się zważy, jak trudnem było utrzymanie warunków stałości (choćby temperatur) w przeciągu wielogodzinnego (do 10 godzin) naświetlania, uderza niezwykła zgodność osiągniętego wyniku z założeniami mechanizmu reakcji i z wyprowadzonymi powyżej teoretycznymi wzorami. Występuje to szczególnie wyraźnie w graficznym przedstawieniu, gdzie teoretyczna krzywa wykreślona z obliczonych wartości p_t (kol. IV) pokrywa doskonale doświadczalnie oznaczone punkty p_t (kol. II).

Z powyższego wyniku wniosek ogólny: Fotochemiczna kondensacja etanu postępuje stopniowo, a w powyższych warunkach doświadczeń prowadzi głównie do kondensacji na heksan, ewentualnie pentan, co stoi w zupełnej zgodności z wyżej podanym (str. 248) wynikiem analitycznym.

Dalsze wnioski, wynikające z powyżej rozwiniętej teorii tej reakcji, będą przedmiotem dalszych badań, które w bardziej udoskonalonej aparaturze autor przeprowadzić zamierza.

Lwów 16. XII. 1926.

Résumé.

(Note préliminaire).

Etant donné que la possibilité de la transformation photochimique des hydrocarbures ne dépend que de la longueur des ondes du rayon actif, l'auteur constate sur la base d'expériences faits ensemble avec l'assistant à la faculté, M. Victor Kemula, ce qui suit:

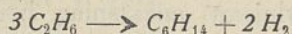
1. Sous l'action du spectre ultra-violet entier de la lampe à mercure le méthane CH_4 ne se condense pas du tout.

2. L'éthane C_2H_6 donne dans ces conditions un produit de condensation liquide.

3. Le produit de condensation de l'éthane est composé de hydrocarbures liquides (l'essence).

4. En se servant de la méthode de l'exposition partielle et passagère à la lumière établie dans ce but il a été constaté que les principaux composants de ce produit de condensation sont deux hydrocarbures, savoir le butane C_4H_{10} et le hexane C_6H_{14} , et qu'il se forme en même temps de l'hydrogène (jusqu'à environ 80%) et une certaine quantité de méthane CH_4 .

5. L'auteur déduit de ce fait que le mécanisme le plus vraisemblable de la réaction principale qui se produit est la mécanisme d'une réaction trimoléculaire selon la formule:



6. Enfin il déduit pour la vitesse de cette réaction la formule suivante, exprimant la loi d'après laquelle la pression varie avec le temps:

$$p_t = \frac{2}{3} P_0 \left[1 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{1 + P_0^2 \lambda t}} \right]$$

Cette formule permet d'exprimer les mensurations avec une exactitude de $\pm 3,5\%$, ce qui confirme l'hypothèse de l'auteur et la théorie qu'il en déduit.

CZESŁAW GRABOWSKI.

ZASADY BADANIA PRZEBIEGU REKTYFIKACJI PERJODYCZNEJ.

I. Wzory matematyczne, charakteryzujące wpływ stosunków cieplnych na przebieg frakcjonowania.

Sprawa zjawisk, zachodzących w aparatach rektyfikacyjnych przy prowadzeniu roboty systemem perjodycznym, omawiana była w „Przemśle chemicznym“ w r. 1925 (Nr. 5, str. 108). W artykule tym do analizy matematycznej owych zjawisk zastosowano metodę przybliżoną, która polega na tem, że przebieg rektyfikacji dzielimy na pewną skończoną liczbę okresów a następnie dla każdego takiego okresu przebieg rektyfikacji, który w rzeczywistości ciągle się zmienia, zastępujemy przez pewien średni przebieg, który dla owego okresu jako przebieg ustalony uważać możemy. W ten sposób rektyfikację perjodyczną dzielimy na szereg okresów rektyfikacji ciągłej.

Dokładność takiej metody będzie tem większa, im krótsze będą okresy owej zastępczej pracy ciągłej. Pełne uzgodnienie z rzeczywistością otrzymamy dopiero w wypadku granicznym, gdy rektyfikację perjodyczną podzie-

limy na nieskończoną liczbę nieskończenie krótkich okresów o przebiegu ciągłym.

Podczas każdego takiego nieskończenie krótkiego okresu czasu A moli cieczy, którą w kotle poddajemy destylacji, rozkłada się na B moli cieczy, którą chwilowo traktujemy jako ciecz wyczerpaną oraz na dC moli rektyfikatu; wartość A będzie stopniowo malała od A_0 — liczby moli cieczy surowej, którą napełniono kocioł destylacyjny przed rozpoczęciem pracy, do B_0 — liczby moli pozostałości w kotle (cieczy wyczerpanej) po ukończeniu destylacji; B — będzie również malało w tych samych granicach, a ilość rektyfikatu będzie równocześnie wzrastała od zera do C .

Przypuśćmy, że destylujemy mieszaninę benzolu z toluolem. Podczas wyżej wymienionych okresów rektyfikacji skład cieczy w kotle stale się zmienia, więc stężenia molowe względne ¹⁾ C_6H_6 w cieczy surowej nazwijmy x ; wtedy stężenia benzolu w cieczy wyczerpanej będą $(x + dx)$. Stężenia molowe C_6H_6 w rektyfikacie w wypadku ogólnym również będą zmienne, oznaczymy je zatem y . Tak więc dla bilansu materialnego aparatu rektyfikacyjnego podczas owego nieskończenie krótkiego przeciągu czasu otrzymamy równania:

$$A = B + dC \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$Ax = B(x + dx) + ydC \quad \dots \dots \dots (2)$$

gdzie $dx < 0$. Odpowiednie zawartości cieplne cieczy surowej, cieczy wyczerpanej i rektyfikatu niech będą α , $(\alpha + d\alpha)$ i γ , gdzie dla naszego przykładu (rys. 1) $d\alpha > 0$. Różnica pomiędzy ilością ciepła, wprowadzoną do kotła destylacyjnego (dQ_k) i pobraną z deflegmatora (dQ_d) w ciągu tegoż samego nieskończenie krótkiego okresu czasu niech będzie

$$dq = dQ_k - dQ_d \quad \dots \dots \dots (3),$$

a wtedy bilans cieplny aparatu rektyfikacyjnego za ów nieskończenie krótki przeciąg czasu da nam równanie:

$$A\alpha + dq = B(\alpha + d\alpha) + \gamma dC \quad \dots \dots \dots (4).$$

Z równań (1) i (2) otrzymamy, że

$$(y - x) dC = -Bdx \quad \dots \dots \dots (5),$$

z (1) i (4)

$$(\gamma - \alpha) dC = dq - Bda \quad \dots \dots \dots (6),$$

a zatem

$$dC = -\frac{Bda}{y - x} = (dq - Bda) : (\gamma - \alpha) = dQ_d : K \quad \dots \dots (7),$$

gdzie

$$K = dQ_d : dC \quad \dots \dots \dots (8)$$

jest to ilość ciepła pobrana przez deflegmator i przeliczona na jednostkę rektyfikatu.

¹⁾ t. j. liczbę moli C_6H_6 na 1 mol mieszaniny.

Z równania (7) otrzymamy:

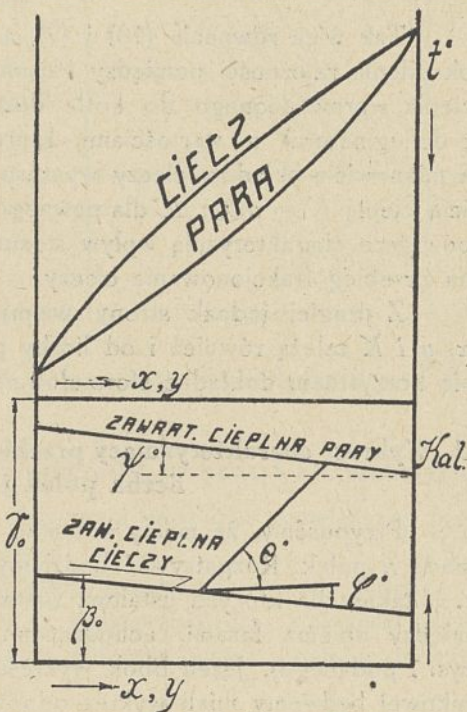
$$\frac{\gamma - \alpha}{K} \left(1 - \frac{d\alpha}{dx} \cdot \frac{y - x}{\gamma - \alpha} \right) = dq : dQ_d = h \dots \dots \dots (9),$$

a więc $h = dq : dQ_d = (dQ_k - dQ_d) : dQ_d \dots \dots \dots (9a),$

skąd $dQ_k : dQ_d = h + 1 \dots \dots \dots (10).$

W górnej części rysunku 1. podano przykład wykresu równowag pomiędzy fazą ciekłą i fazą gazową układu dwuskładnikowego (C_6H_6 i C_7H_8). Na osi pionowej w kierunku z góry na dół odłożono temperatury, a na osi poziomej stężenia molowe składników¹⁾. A więc przy rektyfikacji perzodycznej izotermy równowag pomiędzy cieczą w kotle, poddawaną destylacji i parami, które się z tej cieczy wydzielają, w miarę przebiegu destylacji przesuwają się stopniowo ku dołowi. W dolnej połowie tegoż rysunku na osi poziomej odłożono te same stężenia składników, a na osi pionowej zawartości cieplne, odpowiadające dwóm górnym krzywym.

Przyjmijmy (w celu uproszczenia wykładów matematycznych), że krzywa zawartości cieplnych cieczy jest linią prostą, a więc:



Rys. 1.

$$d\alpha : dx = -tg\varphi \dots \dots \dots (11)$$

$$\alpha = \beta_0 - xtg\varphi \dots \dots \dots (12)$$

wtedy równanie (9) możemy przekształcić jak następuje:

$$K = \frac{1}{h} (\gamma - \beta_0 + 2 xtg\varphi - ytg\varphi) \dots \dots \dots (13).$$

Jeżeli założymy, że i krzywa zawartości cieplnych pary jest również linią prostą, a więc:

$$\gamma = \gamma_0 - ytg\psi \dots \dots \dots (14),$$

to $K = \frac{1}{h} [\gamma_0 - \beta_0 + 2 xtg\varphi - y (tg\varphi + tg\psi)] \dots \dots \dots (15)$

Z wykresów cieplnych rys. 1 widzimy, że

$$dq : dx = tg\varphi + tg\theta = l \dots \dots \dots (16),$$

¹⁾ w kierunku od strony lewej ku prawej C_6H_6 , w kierunku odwrotnym C_7H_8 .

gdzie prosta przeprowadzona pod kątem θ do osi poziomej wyraża nam bilans cieplny pomiędzy cieczą surową, cieczą wyczerpaną i rektyfikatem¹⁾. Z równań, (9), (10) i (16) znajdziemy, że

$$dQ_d : dx = l : h \dots \dots \dots (17)$$

$$dQ_k : dx = \frac{l}{h} (h + 1) \dots \dots \dots (18).$$

Tak więc równania (10) i (9), a także (16, 17, 18) mogą posłużyć do określenia zależności pomiędzy stosunkiem $dQ_k : dQ_d$ (t. j. stosunkiem ilości ciepła wprowadzonego do kotła destylacyjnego do ilości ciepła pobranej z deflegmatora) a wartościami, które charakteryzują zjawiska w kolumnie, a mianowicie składem cieczy wyczerpanej x , składem rektyfikatu y oraz ilością ciepła $K = dQ_d : dC$ dla pewnego momentu rektyfikacji²⁾, a zatem wzory powyższe charakteryzują wpływ stosunków cieplnych, panujących w aparacie, na przebieg frakcjonowania cieczy.

Z drugiej jednak strony wiemy³⁾, że wzajemne stosunki pomiędzy x , y i K zależą również i od liczby pólek w aparacie, a zatem może okazać się korzystnym dokładne sformułowanie tej zależności.

II. Wykres, charakteryzujący przebieg frakcjonowania w kolumnie, której liczba pólek jest nam znana.

Przypuśćmy, że mamy kolumnę do rektyfikacji perjodycznej, która posiada n pólek. Rozpatrywać będziemy jedynie półki t. zw. teoretyczne, t. j. takie, dla których ustalona została fizyczno-chemiczna równowaga pomiędzy oboma fazami, uchodzącymi z półki (według wykresu izobar na rys. 1 podanego). Jeżeli obok wykresu izobar dla danej mieszaniny dwuskładnikowej będziemy mieli wykres odpowiednich zawartości cieplnych, to, stosując metody opisane w wyżej wymienionej pracy, dla danej liczby pólki teoretycznych i danego składu rektyfikatu zależność pomiędzy ciepłem deflegmacji ($K = Q_d : C$) i składem cieczy surowej określić możemy w postaci pewnej krzywej (pokazanej w dolnej części rysunku 26 str. 110 Nr. 5, r. 1925 „Przem. chem.“). Jeżeli krzywe takie wykreśliśmy dla rektyfikatów o różnym składzie, to otrzymamy wykres I. na rysunku 2 podany.

Aby zaznaczyć skład rektyfikatu, odpowiadający określonej krzywej, rozumiemy w sposób następujący. Gdyby kolumna pracowała bez deflegmatora⁴⁾, to $Q_d : C = 0$, a zatem rektyfikaty (w stanie pary) byłby w równowadze fizyczno-chemicznej z cieczą surową. Wykres II. na rys. 2 podany jest uproszczonym wykresem izobar. Oś poziomą wykres ten posiada wspólną z wy-

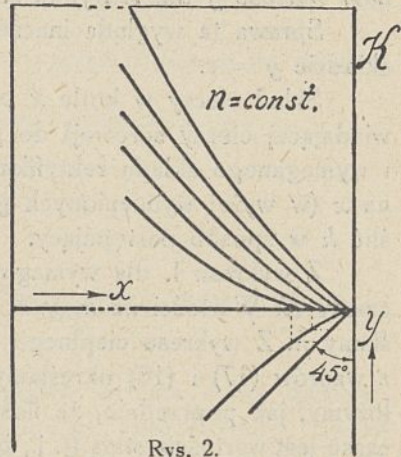
¹⁾ Patrz wyżej cytowaną pracę o rektyfikacji: „Przem. chem.“ r. 1925 Nr. 6 rozdz. VIII.

²⁾ α i γ są funkcjami x i y (równ. 12 i 14).

³⁾ z rozdz. VI cytowanej pracy.

⁴⁾ W ten sposób pracują kolumny Lindego do otrzymywania czystego tlenu z powietrza

kresem I. Jeżeli jednak na tej osi odkładać będziemy stężenia C_6H_6 w fazie ciekłej, a na osi pionowej (od dołu do góry) stężenia w fazie gazowej, która z fazą ciekłą znajduje się w równowadze, to otrzymamy krzywą wykresu II. Tak więc dla punktów x krzywych wykresu I, którym odpowiada $K = 0$, z krzywej wykresu II znaleźlibyśmy odpowiedni rektyfikat. Aby wykres ten uczynić podobnym do normalnego wykresu izobar (rys. 1), przeprowadzam pod kątem 45° do obydwóch osi linię prostą (rys. 2 wykres II); wtedy rzędne tej prostej pokażą nam skład fazy gazowej zupełnie tak samo, jak na normalnym wykresie izobar: linje poziome, łączące punkty krzywej z punktami prostej, będą również izotermami.



Rys. 2.

Tak więc wykresy I. i II. wyrażają nam zależność pomiędzy x , y , K dla określonej liczby pólek n .

III. Przykłady zastosowania wzorów i wykresów, w rozdz. I. i II. podanych.

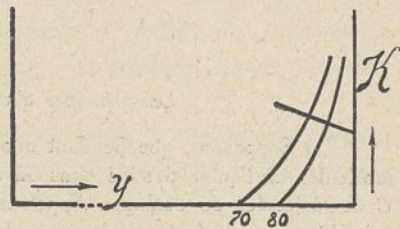
Wzory i wykresy wyżej podane dają nam możliwość rozwiązania niektórych zagadnień rektyfikacji perjodycznej.

Przypuścmy, że para, ogrzewająca kocioł destylacyjny i woda, chłodząca deflegmator, wchodzi do tych aparatów ze stałą szybkością; z pewnym przybliżeniem możemy przyjąć, że ilości ciepła pobrane przez kocioł i oddane wodzie przez deflegmator w jednostce czasu są stałe i są nam znane, a więc i wartość funkcji h (wzór 9 a) będzie nam znana. W wypadku tym dla dowolnego składu cieczy w kotle $x = b$ możemy określić odpowiedni skład rektyfikatu y , gdy liczba pólek n w kolumnie jest nam znana.

W tych warunkach wzór (15) przyjmie postać

$$K = \frac{1}{h} [\gamma_0 - \beta_0 + 2 b \operatorname{tg} \varphi - y (\operatorname{tg} \varphi + \operatorname{tg} \psi)] \dots \dots (19)$$

Jest to równanie z dwiema niewiadomymi, które na rysunku 3 wyraża nam linja prosta. Zamiast drugiego równania z wykresu I. i II. (mając określone $x = b$) zależność pomiędzy K i y wyznaczamy w postaci pewnej krzywej¹⁾.



Rys. 3.

¹⁾ Na rysunku 3 pokazano dwie takie krzywe dla dwóch różnych x .

Przecięcie krzywej (która w formie utajonej jest funkcją liczby póltek) z prostą (która wyraża stosunki cieplne w aparacie według równania 19) wyznaczy nam wartość y dla rektyfikatu.

Sprawa ta wygląda inaczej, jeżeli chcemy otrzymać rektyfikat o stałym składzie $y = c$.

Skład cieczy w kotle x będzie zmieniał się od wartości $x = a$ (odpowiadającej cieczy surowej) do pewnego minimum zależnego od liczby póltek i wymaganego składu rektyfikatu $x = b^1$). Dla szeregu określonych wartości na x (w wyżej wymienionych granicach) i dla stałego $y = c$, możemy określić h w sposób następujący.

Z wykresu I. dla wymaganego $y = c$ i pewnego określonego x wyznaczamy K . Wartości na x , y K wstawiamy do równania (15), z którego określamy h . Z wykresu cieplnego (rys. 1) określamy l (wzór 16), a następnie z wzorów (17) i (18) określamy $dQ_d : dx$ oraz stosunek $dQ_k : dx$. Jeżeli założymy, jak poprzednio, że ilość ciepła wprowadzona do kotła w jednostce czasu jest wartością stałą (t. j., że pochodna $dQ_k : d\tau = Q_0 = \text{const.}$, gdzie τ — ilość czasu, liczona od chwili unormowania rektyfikacji), to na podstawie wzoru (18) znajdziemy, że

$$d\tau : dx = \left(1 + \frac{1}{h}\right) \frac{l}{Q_0} = M_x \dots^2) \dots \dots (20)$$

gdzie l jest funkcją kąta Θ , zależnego od stałego stężenia c i zmiennego x , a zatem M_x jest funkcją x . Ponieważ, gdy $\tau = 0$, $x = a$, więc dla dowolnego x możemy określić τ^3 .

Metody wyżej opisane odpowiednio zmodyfikowane nadają się również do rozwiązywania innych zadań tego rodzaju.

ZAKŁAD MASZYNOZNAWSTWA OGÓLN. I CHEMICZNY POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ.

Résumé.

Les principes d'analyse de rectification discontinue.

1) Supposons, que pendant une durée de temps infiniment petite un nombre A de molécules de liquide distillé dans un alambic donne un nombre B de molécules de résidu et C de molécules de coulage. Appelons x (resp. a) la concentration moléculaire C_6H_6 dans l'alambic, $x + dx$ (resp. b) la concentration moléculaire dans le résidu, y (resp. c) la concentration moléculaire dans le coulage, α , ($\alpha + d\alpha$), γ les chaleurs totales, Q_k la chaleur de chauffage, Q_d la chaleur de condensation.

¹⁾ Patrz rozdz. VI. cytowanej pracy rys. 32.

²⁾ h — funkcja bezwymiarowa (wzór 9), Q_0 stosunek $\frac{\text{Kal}}{\text{czas}}$, $l = dq : dx$ (wzór 16)

Kal
stężenie wzgl.

³⁾ np. przy pomocy ogólnie znanej metody graficznej.

Les équations (1, 2, 4) expriment les équilibres des masses, de benzène et l'équilibre des calories; les équations (15—18) expriment la relation entre $K = dQd : dC$ et x, y .

2) En appliquant et développant la méthode modifiée de Mr P. Savarit (fig. 1)¹⁾, on obtient un diagramme (fig. 2) représentant la relation entre K, x, y pour n plateaux de la colonne.

3) Les équations et les diagrammes en question permettent d'analyser les différents problèmes de la rectification discontinue.

Institut d'installations et d'aménagement d'usines générales et es chimiques de l'Ecole Polytechnique à Varsovie.

WALENTY DOMINIK.

PRZEMYSŁ AZOTOWY NA SUROWCACH ROLNYCH.

Zużycie nawozów azotowych przez rolnictwo wzrasta coraz bardziej. W Belgji dochodzi ono do 60 kg azotu na hektar powierzchni²⁾. Są to ilości tak poważne, że w bilansach handlowych poszczególnych państw mogą odegrać decydującą rolę. Gdyby np. w Polsce zużycie nawozów azotowych doszło do 20 kg na hektar, to przy 30,000.000 hektarów wartość nawozów azotowych zużywanych rocznie wyniosłaby już około 2 miliardów złotych. Przy tak olbrzymich wartościach koniecznym wydaje się znalezienie odpowiednich surowców, któreby pozwoliły każdemu państwu rolniczemu rozwinąć własną produkcję w tej dziedzinie w wystarczającym stopniu.

Pytanie na jakich surowcach i na jakiej energii należy oprzeć przemysł azotowy nie jest dotąd decydujące rozstrzygnięte. W Niemczech oparto ten przemysł na węglu, w Italji i Norwegji na siłach wodnych. George Claude we Francji propaguje ideję oparcia go na gazach koksownianych.

W artykułach pisanych w tej sprawie w Przemysle Rolnym³⁾ i Przemysle i Handlu⁴⁾ wskazałem na możliwość przemiany przemysłu azotowego na przemysł rolny, przerabiający produkty rolne i zbywający swoje wyroby u rolników.

Twierdzenie to opiera się na stosunku ilości energii zamagazynowanej w suchej masie roślinnej pod wpływem dostarczenia roślinie 1 kg związanego azotu.

Według dat, zebranych w Waesera Luftstickstoffindustrie str. 82, pod wpływem nawożenia 1 kg azotu osiąga się następujące zwyzki plonów:

pszenica	18 kg ziarna	i	40 kg słomy
jęczmień	24 „ „	i	30 „ „

¹⁾ Ch. Mariller. Distillation et rectification des liquides industriels, page 281—313.

²⁾ B. Waeser: Luftstickstoffindustrie, str. 83.

³⁾ Przemysł Rolny 1926. Nr. 7.

⁴⁾ Przemysł i Handel 1926, zeszyt 39.

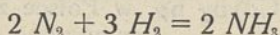
owies	24 kg	ziarna	i	34 kg	słomy
ziemniaki	129 „	bulw	i	40 „	łodyg
buraki	150 „	korzeni	i	199 „	liści

Jeżeli to przeliczymy na suchą substancję będzie to w przybliżeniu przedstawiać w kilogramach dla

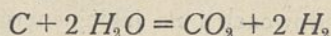
pszenicy	jęczmienia	owsa	ziemniaków	buraków
52 kg	49 kg	52 kg	60 kg	70 kg

średnio około 56 kg suchej masy roślinnej. Przyjmując dolną wartość kaloryczną suchej masy jak w celulozie t. j. 3850 *kal.* dochodzimy do wartości kalorycznej 215.600 kaloryj kilogramowych jako efektu kalorycznego produkcji rolnej, osiągniętego pod wpływem 1 kg związanego azotu.

Co do zużycia energii przy syntezie amonjaku możemy się zorientować na podstawie oświadczeń George'a Claude'a, który podaje zapotrzebowanie siły na otrzymanie wodoru z gazów technicznych i związanego go z azotem razem 2,5 *KWG* na 1 kg amonjaku czyli 3 *KWG* na 1 kg azotu. Teoretycznie potrzeba dla reakcji:



2400 litrów wodoru na 1 kg azotu. Claude wyzyskuje 87% mieszaniny reakcyjnej, co oznacza praktycznie zużycie 2760 litrów wodoru na 1 kg *N*. Jeżeli do otrzymania wodoru użyjemy węgla (produktu suchej destylacji substancji roślinnej), to na powyższą ilość wodoru przy zastosowaniu reakcji:



wyjdzie 0,75 węgla, na otrzymanie którego potrzeba do 4 kg suchej substancji roślinnej.

Aby otrzymać potrzebną do syntezy ilość azotu, najprościej jest usunąć z powietrza tlen przez spalenie z wodorem na wodę. Na to potrzeba dodatkowo 17% wodoru licząc na ilość potrzebną do reakcji. Na przeprowadzenie suchej destylacji słomy zużywa się około 10% jej wartości kalorycznej, jakto wynika z przeprowadzonych w Stanach Zjednoczonych doświadczeń nad suchą destylacją słomy¹⁾. Razem potrzeba więc na 3 *KWG* około $3 \times 400 = 12000$ kaloryj lub 3 kg suchej substancji roślinnej, około 1 kg węgla drzewnego na wódór i azot, naco wyjdzie 4—5 kg suchej substancji słomy, przyczem jednak uzyska się w postaci smoły i gazu produkty uboczne, zawierające dostateczną ilość kaloryj dla przeprowadzenia samych procesów. Razem wyniesie to 7—8 kg suchej masy roślinnej lub 8—9 kg słomy o zawartości 27.000—30 800 kaloryj.

Tak więc można powiedzieć, że koszt energetyczny wiązania azotu do

¹⁾ Leighty: The better utilisation of straw. Journ. Amer. Society of Agronomy. 1924. March.

korzyści energetycznej uzyskanej przy nawożeniu azotem da się wyrazić stosunkiem $\frac{30800}{215600}$ względnie $\frac{27000}{215600}$ to znaczy $\frac{143}{1000}$ do $\frac{125}{1000}$. Stwierdzenie wartości tego stosunku niewątpliwie nie jest bez znaczenia. Poza owymi wymienionymi 27.000 kaloryj do związania 1 kg azotu potrzebna jest tylko pewna ilość pracy ludzkiej i pewne zużycie kapitału. Trudno jest podać pod tym względem ściśle dane. Można by się tu w pewnej mierze oprzeć na sprawozdaniu wzorowo prowadzonej fabryki Związków Azotowych w Chorzowie, jakkolwiek metoda stosowana w Chorzowie jest bardziej skomplikowaną niż sposób bezpośredniego wiązania azotu z wodorem. Uwzględniając jednak, że Chorzów jako fabryka kilkakrotnie większa od tych, jakie mogłyby powstawać w oparciu na produktach rolnych może prowadzić ruch oszczędniej, moglibyśmy wydatki personalne i ogólne poza surowcami przyjąć jako jednakowe.

W sprawozdaniu Chorzowa za rok 1925 czytamy, że obciążenie 1 kg azotu wynosiło na:

Administrację	3·20 gr
Podatki i cła	5·65 „
Wydatki socjalne pokryte przez fabrykę	<u>1·68 „</u>
Razem	10 53 gr

Na to sprawozdanie za rok 1925 podaje ilość produktu wytworzoną rocznie przez jednego robotnika, z którego wynika, że jeden robotnik rocznie wiąże 9 ton azotu. Odpowiada to zużyciu 0,267 godzin pracy robotnika na jeden kg azotu. Licząc płacę godzinową średnio po 1 zł oznacza to 26·7 gr na 1 kg azotu, razem zaś z poprzednimi wydatkami 37·2 gr. Uwzględniając obecną cenę zbóż możemy koszta te ocenić jako równe jednemu kg żyta. *

Według Dodge'a¹⁾ całkowite koszta inwestycyjne dla związania 1 kg azotu rocznie na amonjak wynoszą 0,3 dol. Jeżeli uwzględniamy amortyzację 10-letnią i oprocentowanie kapitału w wysokości 10%, wyniesie to 54 gr na 1 kg azotu, co znowu odpowiada 1,5 kg żyta.

Całkowite koszta wyniosą więc na 1 kg azotu 9 kg słomy i 2,5 kg zboża. Rolnicy oceniają wartość 1 kg słomy jako $\frac{1}{6}$ wartości 1 kg ziarna. Przeliczając poprzednio przytoczone daty np. dla pszenicy, dla której przyrost produkcji pod wpływem 1 kg azotu wynosi $40 + 18 \times 5 = 130$ jednostek dochodzimy do wniosku, że zużycie produktów rolnych na związanie 1 kg azotu wynosi $9 + 2,5 \times 5 = 21,5$ jednostek t. j. 15,8% wartości sprzedażnej przyrostu plonu. Z niewielkim błędem można przyjąć dla wszystkich roślin hodowanych w rolnictwie na wielką skalę, że związane 1 kg azotu daje się przeprowadzić kosztem zużycia $\frac{1}{6} - \frac{1}{6}$ wartości plonu, jaki osiąga się pod wpływem 1 kg azotu.

¹⁾ Chemical and Metallurgical Engineering. July. 1926, str. 418.

Ta droga zatem, jeżeli ona jest technicznie możliwą, pozwalałaby rolnictwu, przy oparciu się li tylko na energii słonecznej, podnieść znakomicie produkcję i rentowność gospodarstwa.

Byłby to chemiczny sposób zaopatrywania gospodarstwa w azot. Dawałby on rolnikowi znacznie większą swobodę postępowania niż proces biologiczny, polegający na dostarczaniu glebie azotu przez uprawę roślin motylkowych.

Postaramy się rozważyć, czy projekt taki jest technicznie wykonalny.

Możnaby się spodziewać trudności dwojakiego rodzaju, mianowicie trudności transportowych i trudności przy samym procesie fabrycznym.

Mianowicie nasuwa się zarzut, że surowce jakieby tutaj wchodziły w grę, zajmują na jednostkę wagi dużą objętość i przedstawiają trudności w transporcie, trudności tem większe im większą byłaby produkcja fabryczna. Wątpliwości w tej dziedzinie wyjaśnić może następujące rozumowanie.

Produkcja suchej masy roślinnej na obszarze 1 *ha* przy uprawie może wynosić rocznie od 30—150 *q*¹⁾. W pewnych wyjątkowych wypadkach może ona być znacznie wyższą. Według doświadczeń Krahe'go może zbiór wikliny na osuszonych piaskach dochodzić do 990 *q* z hektara²⁾. Oznacza to około 500 *q* suchej masy. Jeżeli jest możliwe uzyskanie połowy tej ilości przy produkcji na większą skalę, to licząc po 9 *kg* na 1 *kg* azotu umożliwiałoby to otrzymywanie 2777 *kg* związanego azotu z *ha* powierzchni.

Małe jednostki fabryczne syntezujące amoniak z wodoru i azotu według metod George Claude'a lub Luigi Casale'go buduje się na produkcję 3—7 ton związanego azotu dziennie t. j. przy 300-tu dniach roboczych 900—2100 ton rocznie. W tych warunkach obszar plantacyjny służący dla zasilenia takich fabryk musiałby wynosić od 325—760 *ha*. Byłyby to więc kwadraty o bokach od 1,8 do 2,8 *km* długości. Transport surowca na takich obszarach nie przedstawiałby oczywiście najmniejszych nawet trudności. Ponieważ obecnie przy intensywnem nawożeniu zużywa się najwyżej 50 *kg* azotu na hektar, więc fabryki takie mogłyby zaspokajać potrzeby obszaru od 18000 do 42000 *ha*, stosującego pełne nawożenie azotem. Są to obszary odpowiadające mniej więcej wielkością połowie powiatu. Na takim obszarze łatwo byłoby stworzyć organizację, któraby każdemu rolnikowi dostarczyła nawozu azotowego wprost do miejsca zużycia. Byłoby to najlepszą propagandą nawożenia azotem.

Trudności przy fabrykacji również nie wyglądają groźnie. W dziełku p. t. Bunbury Elsner, Die trockene Destillation des Holzes, znajdujemy opis ciągłej metody firmy Seaman Waste Wood Chemical Co., New York U. S. A., która nadawałaby się doskonale do tego celu. Jest to metoda dotycząca suchej destylacji odpadków drzewnych. Odpadki rozdrobnione na kawałeczki

¹⁾ Hitschmann: Vademecum f. d. Landwirt.

²⁾ Stokłosa: Wiklina w Polsce, wyd. przez Min. Przem. i Handlu 1925.

mniej więcej centymetrowej wielkości poddaje się w ciągły sposób suchej destylacji.

Uzyskany w ten sposób węgiel drzewny byłby materiałem na wodór. Dla produkcji potrzebnej energii bardziej nadawałby się generator dla otrzymywania gazu z odpadków drzewnych jak np. opisany w cytowanym dziele generator firmy Crossley. Obydwie metody pozwalają wyzyskać także uboczne produkty suchej destylacji, przedstawiające przy wchodzących w grę ilościach bardzo poważne wartości.

Widać z tego, że przy zastosowaniu specjalnych plantacji roślin dających wielką ilość masy drzewnej, potrzebnej do pędzenia okręgowej fabryki związków azotowych projekt niniejszy nie przedstawia żadnych poważnych trudności. Nawet gdyby taka plantacja dawała tylko 100 suchej masy z hektara, co daje się uzyskać przy wiklinie bez szczególnej pieczołowitości i bez nawożenia azotem, nawet i wtedy efekt gospodarczy proponowanego systemu byłby wcale potrzebny gdyż wyrażałby się dochodem brutto przeszło 1000 kg związanego azotu wartości przeszło 1500 zł z hektara przy wkładzie kapitału około 2700 zł na hektar z doliczeniem do tego wartości ziemi.

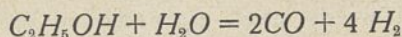
Takie ośrodki przemysłowo-rolne przy niskich cenach węgla i łatwej jego dostawie nie przedstawiałyby szczególnych korzyści w porównaniu z fabryką opartą na węglu dowożonym. Jeżeli jednak uwzględnimy np. obecne stosunki wywołane długotrwałym strajkiem w Anglii, to nasuwa się jednak pytanie, czy lepiej uzależnić się od kaprysów słońca, czy też zdać się raczej na łaskę i niełaskę fluktuacyj w przemyśle węglowym.

Możliwe wydaje się jednak i inne rozwiązanie problemu, bardziej zachęcające dla rolnika niż poprzednio opisane.

Jak wspomniano, fabryka na produkcję 7 ton związanego azotu dziennie mogłaby obsłużyć obszar 42.000 ha, intensywnie gospodarujący. Obszar taki posiadałby do dyspozycji produkty mało nadające się do celów gospodarczych. Takim najmniej nadającym się na paszę materiałem mogłaby być szczególnie słoma żytnia, której produkcja przy dużych dawkach azotu byłaby na danym obszarze bardzo duża. Biorąc pod uwagę obszar szczególnie nadający się pod uprawę żyta, na którym rocznie np. 20% powierzchni znajduje się pod żytem, obliczymy łatwo, że sama nadwyżka produkcji słomy żytniej spowodowana użyciem 50 kg azotu na hektar wyniesie 17.640 ton, podczas gdy zapotrzebowanie fabryki oblicza się na 18.900 ton. Brakujące 1300 ton łatwo byłoby zebrać w postaci różnych odpadków jak sucha słoma rzepakowa, łąty ziemniaczane i t. p. materiały. Jeżeli fabryka znajdowałaby się w środku obszaru, wtedy maksymalne odległości dla transportu wynosiłyby około 12 km. Średnia zaś odległość dla wszystkich transportów wynosiłaby w linii najkrótszej 8,5 km. Przy dobrych drogach i gęstej sieci drogowej wydaje się to nietrudne do pokonania. Dziennie należałoby dowieźć 63 tony słomy na odległość teoretycznie 8,5 km, a praktycznie około 10 km.

Sama przeróbka nie różniłaby się naogół od tego, co poprzednio powiedziano z tym zastrzeżeniem, że ze słomy pozostawałoby przy gazowaniu znacznie więcej popiołu niż z wikliny. Popiół ten jako cenny nawóz wracałby do gleby. Także w produktach gazowania słomy występowałby oprócz zwykłych składników amonjak, wskutek znacznej zawartości azotu w słomie. Ostatnio omówiona możliwość rozwiązania kwestji azotowej nadawałaby się do oparcia jej o zasady spółdzielczości i dlatego zasługuje na szczególną uwagę.

W pewnych warunkach, przy niskiej cenie spirytusu mógłby służyć dla takich fabryk jako surowiec dla otrzymywania wodoru spirytus¹⁾. Podobnie jak inne połączenia węgla i wodoru ulega on pod wpływem pary wodnej w obecności niklu a powyżej temperatury trwałości metanu (800—900° C) rozkładowi na CO i H_2 według reakcji



Tlenek węgla, jak wiadomo, można za pomocą H_2O utlenić w dalszym ciągu na CO_2 , uzyskując nowe ilości wodoru tak, że z 1 kg alkoholu można tą drogą otrzymać 2900 litrów wodoru, wystarczających na związanie około 1,1 kg azotu.

Naszkiecowane tutaj próby rozwinięcia myśli, przedstawionej na przedzie referatu a propagującej stworzenie nowego przemysłu azotowo-rolnego, wskazują, że zasadniczych przeszkód w realizacji projektu nie należy się spodziewać.

Czy jednak są dostateczne powody, aby wybrać tę drogę? Decydującą rolę może tu odegrać akcja samych rolników. Dla rolnika tem korzystniejsze będzie stosowanie nawozów azotowych im większy zysk da się z tego osiągnąć. Jeżeli rolnik sam będzie producentem związków azotowych i jeżeli będzie je produkował z własnych surowców, wtedy zysk ten będzie największy. Jeżeli do tego dodamy wyeliminowanie wszelkiego pośrednictwa i zmniejszenie do minimum wszelkich transportów²⁾, wtedy korzyści płynące stąd dla rolników przedstawia się w jeszcze wyraźniejszym świetle.

Spotkałem się z zarzutem, że substancja organiczna słomy ma większą wartość dla gleby niż związki azotowe, dające się ze słomy otrzymać. W odpowiedzi na to z innej strony wyrażono zapatrywanie, że obecnie u nas zużywa się znacznie więcej słomy do obornika, niż to jest konieczne. Wiadomo też, że nadmiar słomy w glebie może działać szkodliwie. Ilustracją tego mogą być rezultaty otrzymywane w Stanach Zjednoczonych, gdzie spalanie słomy na farmach dało średnio lepsze rezultaty niż jej zaorywanie.

Przy zastosowaniu niniejszego projektu popiół wróciłby do gleby podobnie jak w wymienionem doświadczeniu.

¹⁾ Przemysł rolny, l. c.

²⁾ Ze sprawozdania chorzowskiej fabryki wynika, że transport surowców i produktów gotowych kosztuje 12,2 groszy na 1 kg N.

Biorąc to wszystko pod uwagę, można powiedzieć, że dla celów nawozowych, rolnik słomy lepiej wyzyskać nie potrafi, niż przeznaczając ją na wiązanie azotu. Można jednak zużywać słomę dla celów żywienia. Do tego celu najmniej nadaje się słoma żytnia. Słusznem będzie określenie, że jest ona spasana tylko z braku innej paszy. Przy realizacji niniejszego projektu można będzie jednak mieć do dyspozycji wielkie ilości azotu i przez nawożenie łąk otrzymać zwiększoną wydajność paszy więcej wartościową niż słoma żytnia. Dziewięć kilogramów słomy (= 1 kg azotu) da nam w rezultacie przyrost około 50 kg suchego siana, tak że i pod tym względem ostateczny rezultat przedstawia się korzystnie.

Wreszcie mogłoby wchodzić w grę przerabianie słomy raczej na celulozę niż na związki azotowe. Jeden kilogram słomy może dać 0,35 kg celulozy albo 0,11 kg związanego azotu. Przy obecnej cenie celulozy bielonej 300 zł w złocie za tonnę przedstawia to mniej więcej jednakową wartość handlową. Jednak do wyprodukowania celulozy potrzeba oprócz słomy jeszcze różnych chemikaliów i potrzeba spalić pewną ilość węgla lub jeszcze dodatkową ilość słomy, tak, że i w tym wypadku korzystniej przedstawia się przeróbka słomy na związki azotowe.

Jak stąd widać, względy na jak najlepsze wyzyskanie słomy nie tylko nie sprzeciwiają się projektowi fabrykacji azotu ze słomy ale owszem przemawiają za tym projektem.

Można więc śmiało stwierdzić, że rolnik nie może słomy lepiej zużytkować, niż przerabiając ją na związki azotowe i zużywając te ostatnie we własnym gospodarstwie.

Ważnem byłoby omówienie stosunku Państwa do omawianego projektu.

Stosunek ten może być uwarunkowany różnemi względami, między którymi na pierwszy plan będą się wybijać względy na: 1. Bilans handlowy. 2. Stabilizację stosunków w kraju i 3. Rozwój kulturalny społeczeństwa.

Przemawiają one wszystkie za poparciem niniejszego projektu przez Państwo. Bilans handlowy można ukształtować korzystnie przez zmniejszenie importu, a zwiększenie eksportu. Państwo powinno więc popierać takie rodzaje przemysłu, które dają produkty łatwe do wywozu, a zużywają surowce trudne do eksportowania. W tym wypadku przemysł ten w ostatecznym rezultacie zwiększyłby eksport produktów rolnych, a mianowicie na każdy kilogram spalonej słomy możnaby wywieźć 1—2 kg ze zwiększonej produkcji ziarna. Państwo mogłoby wprawdzie to samo uzyskać przez oparcie przemysłu azotowego na węglu, ale węgiel jest materiałem lepiej nadającym się do eksportu niż słoma, a więc nie jest w interesie Państwa popieranie budowy fabryk związków azotowych na węglu przeciwko budowie fabryk na słomie.

2. Stabilizacja stosunków w kraju zyskałaby trwałe podstawy przez równomierne rozmieszczenie tak wielkiej gałęzi przemysłu w całym państwie. Oparcie takiego przemysłu na węglu przyczyniłoby się w dalszym ciągu do

wzrostu gęstości zaludnienia w pobliżu centrów produkcji węgla. Takie zwiększenie gęstości zaludnienia powoduje, że podczas różnych kryzysów ekonomicznych wyżywienie i zaopatrzenie ludności pracującej jest bardzo trudne a niedostatek wywołuje groźne fermenty. Rozmieszczenie zaś przemysłu równomiernie wśród obszarów rolnych łagodzi wszelkie przesilenia. Stworzenie przemysłu azotowo-rolnego odgrywałoby tem większą rolę, że raz na zawsze zagwarantowałoby danemu obszarowi niezależność polityczną opartą na samowystarczalności w najważniejszych dziedzinach, t. j. w dziedzinie wyżywienia ludności i obrony granic. Tego nie zapewni się przez postawienie jednej lub dwu wielkich fabryk, opartych na węglu.

3. Każdy zakład przemysłowy ma znaczenie nie tylko gospodarcze, ale i kulturalne dla najbliższego obszaru.

Stworzenie powiatowych fabryk azotowych byłoby znakomitym środkiem cywilizacyjnym dla najbardziej nawet zapadłych zakątków kraju przedewszystkiem ze względu na kontakt, jaki musiałyby stale z ludnością utrzymywać.

Wszystkie te korzyści odpadną przy innym rozwiązaniu kwestji azotowej.

Nie od rzeczy zresztą będzie zaznaczyć, że całe nasze rozważanie w dalszej czy bliższej przyszłości stanie się nieaktualnym, gdyż nadejdzie czas, że ludzkość będzie zmuszona czerpać tylko z dostarczanej jej stale w ograniczonych i perjodycznych dawkach energii słonecznej. Stanie się to tem prędzej, im wcześniej ludzkość zdąży zużyć nagromadzone w ciągu wieków zapasy tej energii w postaci pokładów węgla i innych materiałów palnych.

Wtedy z konieczności ludzkość będzie skwapliwie gromadzić każdy okruszek tej dzisiaj tak lekko traktowanej energii i będzie musiała drogą wyteźonej i zorganizowanej pracy uzyskać możliwość swobodnego dysponowania nią nie tylko w dzień ale i w nocy, nie tylko w lecie ale i w zimie. Jednym z najważniejszych sposobów umożliwiających to ludzkości będzie zawsze fotosynteza palnych związków węgla, zachodząca pod wpływem światła w zielonych częściach roślin.

Jeżeli zaś jest tak rzeczywiście i jeżeli już teraz warunki układają się w ten sposób, że przez stworzenie przemysłu azotowo-rolnego, możemy z korzyścią dla siebie wejść na drogę oszczędzania energii i posługiwania się przynajmniej w pewnej dziedzinie tylko tem, co nam stale daje słońce, to nie powinniśmy z tem zwlekać, uważając, że przysłowie „pamiętaj rozchodzie być z dochodem w zgodzie“ odnosi się nie tylko do budżetów jednostkowych, rodzinnych i państwowych ale i do budżetu całej ludzkości.

Może się nasuwać zapytanie, czy stać nas na tak znaczne inwestycje, jakie byłyby z niniejszym programem związane. Wobec tego należy się zorientować co do wkładów jakie byłyby potrzebne.

Zużycie kapitału na jeden kilogram NH_3 rocznie przy oparciu o energię węglową według dat zebranych przez Fixed Nitrogen Research Laboratory

można średnio przyjąć w wysokości 0,25 \$ albo inaczej, jak już przytoczono, około 0,3 \$ na 1 kg azotu związanego rocznie ¹⁾).

Jeżeli chodzi o projekt niniejszy to należy sądzić, że koszty będą prawie takie same. Część operacji począwszy od otrzymania gazu technicznego z jakiegokolwiek materiału palnego jest jednakowa. Przerobienie słomy na gaz nie będzie zaś bardziej kosztowne niż gazowanie węgla. Słoma posiada wprawdzie mniejszy ciężar właściwy od węgla a więc wymaga większych pojemności z tego tytułu, ale przedstawia przy gazowaniu znacznie większą powierzchnię wobec czego proces idzie szybciej, co kompensuje w zupełności poprzednio wymienioną niedogodność.

Dla fabryki, produkującej 2100 ton związanego azotu rocznie wynosiłoby to 630.000 dolarów, uwzględniając zaś, że fabryka taka obsługiwałaby 42.000 hektarów, mamy do czynienia z wydatkiem 15 dolarów na hektar. Ponieważ zwykłą produkcję samego ziarna można przy nawożeniu 50 kg N śmiało przyjąć w wysokości przynajmniej 6 q. na 1 ha, co przedstawia wartość 18 dolarów przeto widzimy, że przy całkowitem wykonaniu niniejszego programu amortyzacja urządzenia zostałaby osiągnięta już w pierwszym roku. Obszar taki stałby się jednostką gospodarczą, dla której z powodu jej zdolności eksportowych kredyt byłby nadzwyczajnie ułatwionym. Znalezienie kredytu zagranicą po stwierdzeniu rentowności w jednym wypadku nie przedstawiałoby więc żadnych trudności dla nowopowstających obiektów tego rodzaju.

Obiekt taki mógłby posiadać własną stację elewatorów zbożowych, co ułatwiałoby finansowanie całego przedsiębiorstwa.

Można się spodziewać, że tą drogą łatwiej byłoby ściągnąć kapitały dla stworzenia przemysłu azotowego, niż przystępując do budowy fabryki opartej na węglu, której funkcjonowanie rentowne będzie zależne od większej ilości niewiadomych niż w niniejszym projekcie.

Streszczając przytoczone rozważania można powiedzieć, że:

1. Bilans kaloryczny osiągalny przy stosowaniu nawożenia azotowego usprawiedliwia możliwość zużytkowania mniej wartościowych produktów rolnych do użycia ich jako surowców do fabrykacji związków azotowych.

2. Okręgowe fabryki związków azotowych, oparte na surowcach rolnych nie odczuwałyby trudności ani materiałowych ani transportowych, jeżeli równocześnie obsługiwany przez nie obszar stosowałby intensywne nawożenie azotem.

3) Rolnicy danego okręgu nie mają w obecnej chwili sposobności do lepszego zużytkowania małowartościowych produktów rolnych niżby je mogli osiągnąć przez zużytkowanie ich do wiązania azotu.

¹⁾ B. F. Dodge: Feasibility of Coke-Oven Hydrogen for Synthetic Ammonia, Chemical and Metallurgical Engineering, lipiec 1926.

4. W interesie Państwa leży raczej popieranie rozwoju przemysłu azotowego opartego na produktach rolnych niż na węglu.

5. Budowa okręgowych rolniczych fabryk nawozów azotowych w połączeniu z elewatorami zbożowymi mogłaby łatwo przyciągnąć potrzebne kapitały zwiększając bowiem w wysokim stopniu zdolność eksportową obsługiwanych przez fabryki okręgów.

Z ZAKŁADU CHEMJI NIEORGANICZNEJ SZKOŁY GŁÓWNEJ
GOSPODARSTWA WIEJSKIEGO W WARSZAWIE.

Zusammenfassung.

Über die Entwicklung der Stickstoffindustrie auf landwirtschaftlicher Grundlage.

Die Düngung mit stickstoffhaltigen Düngemitteln ergibt einen Mehrertrag an pflanzlicher Trockensubstanz von ungefähr 215.000 Kilogramm-Kalorien pro 1 kg Stickstoff. Zur Bindung von 1 kg Stickstoff braucht man dagegen kohlenhaltige Substanz im Werte von ca 29.000 großer Kalorien.

Es erscheint also möglich zur Erzeugung von Ammoniak landwirtschaftliche Abfallprodukte z. B. Stroh zu benutzen.

Dazu wären nicht zu große Einheiten geeignet z. B. für 2100 Tonen Stickstoff Jahresproduktion. Solche Produktionsstätten könnten eine Anbaufläche von je 42.000 ha bedienen und von derselben Fläche mit Rohmaterialien versorgt werden. Für 1 kg gebundenes N dürften 9 kg Stroh als Material für Wasserstoff und Kraft genügen. Die anderen damit verbundenen Kosten dürften kaum den Wert von 2,5 kg Korn überschreiten.

Auf diese Weise könnte die Stickstofffrage in jedem Staate ohne Rücksicht auf andere Kraftquellen ausschließlich mit Hilfe der Strahlungsenergie der Sonne gelöst werden.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Landwirtschaftlichen
Hochschule in Warschau.

KSIĄŻKI NADEŚLANE DO REDAKCJI.

Przepisy do kontroli fabrykacji w cukrowniach i rafinerjach. Wyd. II. Warszawa 1926. Nakładem Centralnego Laboratorium Cukrowniczego, stron 168. Komitet redakcyjny: Prof. K. Smoleński, inż. A. Siwicki, inż. Br. Nowakowski. Do nabycia w Centralnem Laboratorium Cukrowniczem. Warszawa. Krakowskie Przedmieście 7. m. 8. Cena 12.50, opr. 15 zł., studentom 5 zł. nieopr.

I. Feszczenko-Czopiński, Prof. Akad. Gór. w Krakowie. *Trwałość miejsc spalanych aluminotermicznie.* Kraków, 1926. Nakładem Biblioteki Akademii Górniczej, str. 22 (12 wykresów, 16 mikrofotografij).

Laboratorja Przem.-Handl. Zakł. Chem. Ludwik Spiess i Syn. Ska-akc. w Warszawie: *Sprawozdanie z działalności za rok 1925.*

Dwunastolecie laboratorjum analityczno-towaroznawczego Przem.-Handl. Zakł. Chem. Ludwik Spiess i Syn. Ska-akc. w Warszawie.

DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

UWAGI REDAKCJI.

Z rokiem bieżącym podejmujemy na nowo publikację sprawozdań, której zaniechaliśmy po roku 1923 z różnych względów.

Wysuwany z niektórych stron postulat stworzenia możliwie kompletnego organu sprawozdawczego, wydaje nam się w obecnym stadium rozwoju sił w kraju niewykonalnym. Doświadczenie lat ubiegłych nauczyło nas, że decydują w tej sprawie w pierwszym rzędzie fundusze, któreby na to można było poświęcić. Decydują one nie tylko bezwątpienia o kompletności działu sprawozdawczego, którą można osiągnąć, ale również i o doborze piór współpracujących, i to tembardziej w naszych warunkach, gdzie ci właśnie ludzie do których trzeba było apełować, są powszechnie przeciążeni pracą. A takich współpracowników organ sprawozdawczy mający ambicję kompletności musiałby liczyć dziesiątki.

Uważaliśmy jednak, że nie należy czekać zmiany tych stosunków, a natomiast należy podjąć próbę zrobienia tego co w naszych warunkach leży w granicach możliwości choćby to i daleko narazie odbiegało od nakreślonego ideału.

Kiedy obecnie Wydział Czynny Chemicznego Instytutu Badawczego okazał się skłonny, łożyć na rozwój naszego czasopisma większe niż dotąd sumy, skorzystaliśmy z tej sposobności, aby rozpocząć na nowo wysiłki około zorganizowania działu sprawozdawczego, którego potrzeba powszechnie jest odczuwana.

Nasamprzód z natury rzeczy ograniczyliśmy się do sprawozdań z prac z dziedziny chemii stosowanej pozostawiając chemię czystą innym czynnikiem.

Jeżeli trzeba było przy zakreślaniu planów liczyć się z pozostaniem w granicach projektów wykonalnych, to równocześnie nie można było zapominać, że nawet w najszczuplejszych granicach zakreślony dział sprawozdawczy, winien przedstawiać pewną wartość dla czytelnika polskiego.

Oczywiście chemicy pracujący w jakimś wyspecjalizowanym dziale naszej nauki, szukając w organach sprawozdawczych pouczenia w swoim dziale, znaleźć je mogą w całej pełni jedynie pod warunkiem możliwej kompletności organu sprawozdawczego. Ale nie jest to jedyny cel, któremu służą sprawozdania. Często sięgamy do nich, ażeby się zorientować pokrótce o stanie wiedzy w działach pobliskich a nawet i zupełnie odległych. Takie informacje dają nieraz wiele pobudek do pomysłów zastosowanych do dziedziny własnej.

To też nie mogą na razie uczynić zadość wymaganiu wyczerpującego informowania specjalistów w każdej dziedzinie, ograniczyliśmy się do tego drugiego zadania. Dział sprawozdawczy, który rozpoczynamy z bieżącym numerem ma więc na razie służyć informowaniu ogółu chemików polskich o stanie rozwoju wiedzy i praktyki w niektórych ważniejszych działach technologii chemicznej.

W tym celu wprowadzamy na razie podział na 15 działów:

1. Maszynoznawstwo chemiczne.
2. Technologia nieorganiczna.
3. Technologia paliwa i gazownictwo.
4. Technologia bituminu naftowego.
5. Technologia drewna, celulozy i papieru.
6. Technologia metali.
7. Przemysł elektrochemiczny.
8. Ceramika, szkło, cement, materiały budowlane.
9. Technologia barwników i wielkiego przemysłu organicznego.
10. Farbiarstwo i drukarstwo.
11. Tłuszcze, woski, pokosty i pokrewne.
12. Garbarstwo (skóra, klej, garbniki).
13. Cukrownictwo.
14. Przemysł fermentacyjny.
15. Diversa.

W działach tych przewidujemy cztery typy sprawozdań:

- I. Sprawozdania luźne.
- II. Sprawozdania z postępów w całej dziedzinie jednego działu za pewien okres czasu.
- III. Autoreferaty.
- IV. Sprawozdania szczegółowe.

Sprawozdania luźne. Redakcja najchętniej widziałaby referaty nieco obszerniejsze, aniżeli umieszczają je „Centralblatt“ lub „Chemical Abstracts“, ale mimo to o ile możności skoncentrowane, tak aby przy szczupłej na razie objętości pisma móc dawać czytelnikowi jak

największą różnorodność treści. Wartością tego typu sprawozdań dla braku środków nie może być bowiem rejestrowanie całokształtu literatury chemicznej, natomiast mogłyby one czytelnikowi polskiemu szczególnie młodszemu choć w części zastąpić trudno dostępną literaturę oryginalną.

Sprawozdania z postępów. Uważamy, że zamieszczanie takich sprawozdań ma przede wszystkim na celu informowanie nie tyle specjalistów z danego działu, ile chemików z innych pokrewnych działów, nie posiadających odpowiedniej literatury czasopiśmiennej. Sprawozdania nie będą przeładowane cytataми prac mniej ważnych, ale w sposób krótki a dobitny będą zwracać uwagę na istotne postępy danego działu.

W zasadzie sprawozdania te będą obejmowały okres poprzedniego roku. W pierwszym wprowadzającym tego rodzaju sprawozdaniu zostawiamy większą swobodę WPanom referentom wedle Ich uznania.

Autoreferaty. Ważność tych krótkich referatów polegać będzie na wczesnym ukazywaniu się ich, możliwie zaraz po wygłoszeniu odczytu, przed opublikowaniem odnośnej pracy.

Sprawozdania szczegółowe. Sprawozdania te zamieszczane od czasu do czasu obejmować będą jeden wąsko zakrojony, aktualny problem szczegółowy z zestawieniem literatury odnośnej w sposób bardziej wyczerpujący, niż w sprawozdaniach typu II.

1. MASZYNOZNAWSTWO CHEMICZNE.

Destylacja olejów smarnych pod wysoką próżnią. — BENJAMIN T. BROOKS. —
J. Ind. Eng. Chem. **18**, 789 (1926).

Dotychczas panowało mniemanie, że stosowanie próżni do destylacji olejów smarnych daje tak drobne korzyści pod względem jakości otrzymanych olejów, że nie pokrywają one znacznych kosztów instalacji. Próżnia dotychczas stosowana wynosiła 680 do 720 mm.

Do instalacji tego rodzaju należy instalacja systemu Steinschneidera, której schemat autor podaje, zaopatrzona w skraplacz natryskowy do lotnych par. Natomiast stwierdzono, że o ile podczas destylacji pod bardzo niskim ciśnieniem odbieramy oddzielną nieznaczną frakcję olejów lżejszych oraz usuwamy nieskraplające się gazy, to otrzymujemy olej ciężki, który nie ciemnieje przy zetknięciu się z powietrzem, a jedynie lżejsza frakcja posiada przykry zapach i na powietrzu szybko ciemnieje, a więc destylacja pod wysoką próżnią, a mianowicie 3—5 mm absol. ciśnienia, daje znaczne korzyści.

System ten poraz pierwszy na większą skalę zastosował w przemyśle John E. Schultze. Stosując ciśnienie 5 mm abs. zamiast 40 mm. obniżamy punkt wrzenia oleju mniej więcej o 70° C. Wiadomo, że przy ciśnieniu 3 mm abs. objętość pary jest około 250 razy większa niż przy ciśnieniu atmosferycznym. Dlatego też Schultze na każde 10×30 stóp kotła (prawdopodobnie autor podaje przekrój) dał 10 rur o średnicy 10 cali, odprowadzających parę. Wskutek tego ciśnienie w kotle różni się od ciśnienia w odbieralniku zaledwie o 1 mm. Opary, które powoli uchodzą z kotła, ulegają pożądanemu skropleniu w chłodnicy powietrznej, zanim udadzą się do chłodnicy wodnej. Nieco mniej niż 1% lotnego oleju o przykrym zapachu odbieramy w oddzielnym przewodzie, prowadzącym do oddzielnej chłodnicy, połączonej bezpośrednio z pompą próżniową. Destylaty spływają swym ciężarem do odbieralników, w których uprzednio została wytworzona próżnia. Proces prowadzimy w sposób perjodyczny lub ciągły. Ogrzewanie kotłów powinno być prowadzone, o ile to jest możliwym, równomiernie, unikając przegrzania. Zużycie siły mechanicznej nieznaczne: dwie pompy próżniowe poruszane są motorem 40 konnym. Całkowite zużycie siły uwzględniając oświetlenie i pompy pomocnicze 1.5 KM na beczkę ładowanego surowca.

Wysokopróżniowa destylacja jest bardziej korzystna dla olejów, niezawierających parafin, ze względu na niską cenę surowca oraz na uproszczenie oczyszczania destylatu.

Gazolina i nafta winny być uprzednio usunięte podczas poprzedniej destylacji. Bardzo ciężkie surowce po odwodnieniu i załadowaniu do próżniowego aparatu zostają pozbawione lżejszych frakcji pod umiarkowaną próżnią, a dopiero następnie próżnię się zwiększa. Przy tej periodycznej metodzie temperatura kotła może dochodzić 575° do 625° F (302—329° C) zależnie od gatunku oleju i temperatury jego rozkładu. Oddestylowany olej zostaje zmieszany w postaci emulsji z odpowiednią ilością stężonego ługu w celu usunięcia kwasów naftenowych i, nie oddzielając mydła, poddany wtórnej destylacji pod ciśnieniem 3—5 mm; odbieramy frakcję odpowiednią do żądanej lepkości. Destylat jest bezwonny i posiada barwę trwałą. W celu ułatwienia usuwania olejów z odbieralników, ogrzewamy je zapomocą węży parowych do temp. 200—225° F (94—107° C). Rafinowanie dalsze jest zbyteczne, o ile olej nie uległ rozkładowi, a destylacja przebiegła normalnie. Najwięcej trudności nastroczą surowce bogate w parafinę. Jeżeli jednak destylacja wstępna niezbyt daleko posunęła proces rozkładu, to przy następnej destylacji otrzymujemy produkt niewymagający traktowania kwasami.

Następnie autor przytacza szereg analiz smarów otrzymanych metodą destylacji dawniejszą i metodą wysokopróżniową. Oleje techniczne, spotykane na rynku, poddane destylacji wysokopróżniowej, rozdzielają się na oleje lżejsze i ciężkie, których smarność i punkt zapłonu wzrasta znacznie. Obecność frakcji lżejszej tłoczy się przez proces rozkładu podczas destylacji zwykłej, czego przy destylacji próżniowej możemy uniknąć. Schultze podaje, że oleje o smarności 180 i wyżej przy 212° F (100° C), których uzyskać technicznie nie było można, metodą wysokopróżniową otrzymuje się łatwo. Destylując pod wysoką próżnią pozostałość po destylacji zwykłej, otrzymujemy 60—90% olejów wysokosmarnych o smarności dochodzącej do 250 przy 212° F (100° C) z punktem zapłonu 630° F (332° C) i punktem zapalenia 700° F (371° C).

Autor podkreśla zasługę Schultzego, któremu technika zawdzięcza metodę destylacji wysokopróżniowej, pozwalającej otrzymywać oleje o rozległej skali smarności oraz upraszczającej metody rafinowania. Wyniki osiągnięte w praktyce świadczą o znaczeniu tej metody.

Z. Margasiński.

3. TECHNOLOGJA PALIWA I GAZOWNICTWO.

Próby ogrzewania pod ciśnieniem smoły generatorowej i pierwotnej z węgla brunatnego. — ALEXANDER ERDÉLY. — *Brennstoff-Chem.*, 7, 359—361, (1926).

Praca ta ma na celu rozwiązanie problemu, czy możliwe jest otrzymywanie benzyn przez krakowanie smoły generatorowej i smoły pierwotnej z węgla brunatnego. Materiał wyjściowy stanowił ubogi w parafinę olej smołowy generatorowy, otrzymywany w budapeszteńskiej miejskiej gazowni z węgla brunatnego z Tata. Smołę pierwotną z tego samego węgla brunatnego sporządzono w laboratorium przy zastosowaniu pieca obrotowego systemu Fischera. Jako materiału porównawczego użyto amerykańskiego (Texas) oleju gazowego.

Olej smołowy badano zarówno w stanie surowym, jak też przerobiony na olej ubogi w fenole i wolny od fenoli, smołę zaś pierwotną przerobiono na odpowiedni cechami olej surowy i ubogi w fenole. Przeprowadzono zatem sześć szeregów analogicznych badań, a wyniki zestawiono porównawczo.

Próby krakowania uskuteczniiano w bombie stalowej obrotowej z zastosowaniem temp. od 400°—475°, ciśnienia od 10—300 atm., czasu nagrzewania od 55'—1^h 45', czasu ogrzewania od 1^h 30'—3^h. Część doświadczeń wykonano z wodorem pod ciśnieniem początkowym 25—75 atm. Warunki doświadczenia tak dobrano, aby można

było uchwycić działanie każdego z czynników (temp., czas, ciśnienie) niezależnie od siebie.

Uzyskane benzyny zbadano porównawczo.

Wyniki prób dadzą się ująć w sposób następujący:

1. Olej gazowy destylowany z ropy amerykańskiej dawał więcej benzyn krakowych (33%) niż oleje uzyskane ze smoły generatorowej i pierwotnej z tatarskiego węgla brunatnego (23·5—30%). Oleje smołowe oczyszczone kwasem siarkowym i ługiem sodowym dają takie same ilości benzyn krakowych, jak i olej gazowy amerykański.

2. Benzyna krakowa sporządzona z gazowego oleju amerykańskiego nie ciemnieje, a jej liczba charakterystyczna dla koloru jest niższa niż dla benzyn krakowych z olejów smołowych. Te jednak benzyny można całkowicie odbarwić przez czyszczenie chemiczne.

3. Smoła pierwotna z węgla brunatnego ma o tyle wyższość nad smołą generatorową, że daje więcej olejów nadających się do krakowania.

4. Oleje oczyszczone kwasem siarkowym i ługiem sodowym dają więcej benzyn niż oleje surowe. Jednak strata przy rafinacji jest większa niż uzyskane przez to wzmoczenie wydajności benzyn.

5. Ciśnienie wodoru zwiększa wydajność benzyn oraz zmniejsza straty oleju spowodowane tworzeniem się koksu i gazów przy ogrzewaniu pod ciśnieniem. J. D.

Przyczynek do metody H. Bahra i W. Heidego szybkiego oznaczania siarki w węglu kamiennym. — W. MELZER. — *Brennstoff-Chem.*, 7, 313—314, (1926).

Metoda Bahra polega na spalaniu pyłu węglowego zmieszanego z dwutlenkiem baru i miałem glinowym. Siarka przechodzi w formę siarczków, z których uwalnia się kwasem solnym w postaci siarkowodoru, a ten chwyta się w roztworze octanu kadmowego i miareczkuje jodem i tiosiarczanem. Dwutlenek baru zawiera zwykle pewne ilości siarki, którą oznacza się poprzednio i odlicza od otrzymanych wyników. Mimo tego oznaczania metodą Bahra dawały naogół wyższe wyniki niż metodą Eschki. Szukając błędów metody Melzer zauważył, że przy działaniu kwasem na stop, oprócz siarkowodoru, wydzielają się bliżej niezbadane związki, które powodują większe zużycie jodu przy miareczkowaniu. Przy wagowym bowiem oznaczaniu wydzielonego siarkowodoru wyniki obu metod są identyczne. Powstawania tych przeszkadzających związków unika się zupełnie, używając specjalnie czystego dwutlenku baru, sporządzonego przez rozpuszczenie w wodzie wodorotlenku baru, przesączenie i strącenie dwutlenku baru działaniem dwutlenku wodoru.

Szereg porównawczych analiz wykonanych z zastosowaniem tak oczyszczonego dwutlenku baru oraz metodą Eschki dał wyniki całkowicie zgodne. J. D.

Związek liczby karbonylowej węgla kamiennych z ich wiekiem i stopniem zwietrzenia. — H. STRACHE i A. BRANDL. — *Brennstoff-Chem.* 7, 341—344, (1926).

Węgłe kamienne zawierają tlen karbonylowy, co tłumaczy się aldehydowym charakterem ligniny, kwasów protohuminyowych, huminyowych oraz produktów ich przewęglania. Autorzy zajęli się ilościowym oznaczeniem grupy karbonylowej w materiałach stanowiących tworzywo paliw stałych, jak też i w paliwach w różnych stadiach przemiany aż do antracytu. Oparli się oni na reakcji grupy karbonylowej z fenylhydrazyną, z którą tworzy się hydrazon. Nadmiar użytej fenylhydrazyny utlenia się roztworem Fehlinga według wzoru $C_6H_5NH-NH_2 + O = C_6H_6 + N_2 + H_2O$, a zmierzenie wydzielonego azotu pozwala nam wnioskować o zawartości karbonyłu.

Autorzy podają szczegółowy opis doświadczenia i rysunek prostej aparatury. Metodą przez nich stosowaną można osiągnąć z łatwością dokładność 2—3% ogólnej zawartości tlenu karbonylowego (zatem w najgorszym wypadku wśród przytoczonych analiz około 0,1%). W tabeli zestawiono wyniki 58 analiz, począwszy od celulozy, a skończywszy na antracycie uralskim.

Zawartość tlenu karbonylowego, przeliczona na węgiel czysty waha się w granicach między 1,0% (antracyt) i 5,0% (węgiel brunatny), i stwierdzono wyraźny spadek liczby karbonylowej wraz z wiekiem paliwa. Przeciętnie liczba ta wynosi dla węgla brunatnych 3—4%, dla węgla kam. 2—3%, dla antracytu około 1%. Kwas huminowy z węgla brunatnego zawierał więcej niż 3%, celuloza 0%. Lignina wykazywała stosunkowo małą zawartość tlenu karbonylowego (1%), z czego autorzy wnioskują, że część tlenu ligniny jest w ten sposób związana, iż nie ulega działaniu fenylhydrAZYNY, i dopiero po przejściu w kwasy huminowe nabiera w pełni charakteru tlenu karbonylowego.

Innym szeregiem doświadczeń stwierdzili autorzy wpływ tlenu powietrza na liczbę karbonylową, która naogół wybitnie zmniejsza się po kilkudniowym pozostawieniu sproszkowanego materiału w temperaturze pokojowej lub też w suszarce przy dostępie powietrza.

W ostatecznej konkluzji autorzy twierdzą, że liczba karbonylowa jest doskonałą cechą wieku węgla kamiennych i stopnia ich „zwietrzenia“, może też mieć znaczenie dla badań nad przemianami ligniny w kwasy huminowe oraz węgle humusowe.

J. D.

Ogólny wzór do obliczania wartości kalorycznej stałych paliw na podstawie ich analizy elementarnej. — W. STEUER. — *Brennstoff-Chem.*, 7, 344—347 (1926).

Znanych jest szereg wzorów do obliczania wartości kalorycznej paliw stałych na podstawie ich składu elementarnego. Wszystkie te wzory dają tylko wartości mniej lub więcej przybliżone. Autor omawia krytycznie wzory Dulong'a, Schwackhöfer'a, Balling'a, Kerl'a, Ferrini'ego, wzór związkowy, oraz najnowszy wzór Lant'a.

Autor, opierając się na teorii Potonié'go, oraz badaniach Fischera i współpracowników, przyjmuje, że tlen paliwa znajduje się przeważnie związany w grupie wodorotlenowej i karbonylowej. Sposób związania grupy karbonylowej z resztą węglową nie odgrywa kalorycznie większej roli, tak, że ciepło spalania posiada bardzo zbliżone do wolnego tlenu węgla. Wobec braku ścisłych danych autor przyjmuje, że ilość grup hydroksylowych i karbonylowych jest równa, czyli tlen w równych częściach przyłączony jest do wodoru i do węgla. Wobec tego wzory jego mają postać:

$$\text{Wart. kalor. górna} = 81 \left(C - \frac{3}{8} O \right) + 57 \cdot \frac{3}{8} O + 345 \left(H - \frac{O}{16} \right) + 25 S_{\text{pal.}}$$

$$\begin{aligned} \text{Wart. kalor. dolna} = & 81 \left(C - \frac{3}{8} O \right) + 57 \cdot \frac{3}{8} O + 345 \left(H - \frac{O}{16} \right) + \\ & + 25 S_{\text{pal.}} - 6 (W + 9 H). \end{aligned}$$

Zarówno we wzorze Lant'a, jak i Steuer'a występuje obok „rozporządkalnego wodoru“ także „rozporządkalny węgiel“, wzór jednak tego ostatniego różni się uwzględnieniem ciepła spalania „węgla karbonylowego“, podczas gdy Lant przyjmuje węgiel związany z tlenem na podobieństwo dwutlenku, który nie daje przy spalaniu efektu cieplnego.

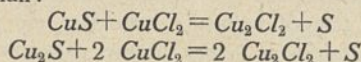
W tabelach zestawiono wyniki analiz oraz porównawcze wyliczenia wartości cieplnej na podstawie różnych wzorów. Okazuje się, że wzór związkowy nadaje się

właściwie tylko dla dobrych węgla, zawodzi zaś zupełnie przy węglach brunatnych i torfach. Różnice dochodzą do 400 i więcej kaloryj. Również wzór Lant'a, jakkolwiek znacznie lepszy od dawniejszych, daje przy materiałach bogatych w tlen błędy do 200 Kal. Wzór zaś Steuer'a jest dobry dla wszystkich paliw stałych, dając różnice kilku do kilkunastu kaloryj, w najgorszym z przytoczonych pomiarów dochodzi błąd do 40 kaloryj.

J. D.

O bezpośrednim otrzymywaniu siarki z gazów, zawierających siarkę, zapomożą roztworów soli miedziowych. — F. FISCHER i P. DILTHEY. — *Brennstoff-Chem.*, 7, 300 (1926).

Stosowana dziś powszechnie metoda usuwania siarkowodoru z gazów zapomożą wodorotlenków żelaza daje nam siarkę w formie mało wartościowej. Raschig¹⁾ zastosował do wiązania siarki sole miedziowe, które usuwają ją ilościowo w postaci siarczku. Sole miedziowe działają jednak dalej w pewnych warunkach, wydzielając wolną siarkę według równań:



Gluud²⁾ badał to zagadnienie bliżej, a na pracach jego oparty jest szereg patentów, ale bezpośrednie uzyskiwanie wysokoprocentowej siarki na tej zasadzie dotychczas nie zostało rozwiązane.

Autorzy zastosowali roztwór chlorku miedziowego w stężonym roztworze soli kuchennej i pracowali w podwyższonej temperaturze, przyczem otrzymali żółtą, spójną siarkę o wysokim stopniu czystości. Najlepiej nadaje się 10% roztwór chlorku miedziowego, oraz dogodna jest temp. 70—80°. Powstający chlorek miedziawy daje się utlenić przez wdmuchiwanie powietrza i w ten sposób regeneruje się zpowrotem chlorek miedziowy. Autorzy sądzą, że na podstawie ich doświadczeń da się opracować metoda praktyczna usuwania z gazów siarkowodoru, występującego w małych ilościach.

J. D.

12. GARBARSTWO, SKÓRA, KLEJ, GARBNIKI.

MAKSYMILJAN KEH.

Teoria procesu garbowania.

Istota procesu garbowania czyli przetworzenia skóry surowej na wyprawioną zapomożą ciał zwanych garbnikami, nie jest dotąd należycie naukowo wyświetlona i jakkolwiek przeprowadzono dużo cennych badań na ten temat, zdania uczonych są do dzisiejszego dnia podzielone co do tego, czy przemiana zwana garbowaniem jest zjawiskiem natury chemicznej czy też fizycznej. Z końcem XVIII i początkiem XIX wieku panowało ogólne i niepodzielne przekonanie, że jest to proces czysto chemiczny. Badacze tak wybitni i zasłużeni na polu chemii jak Séguin, Berzelius, Dumas i Davy, którzy zajmowali się tem zagadnieniem, wyrażali jednomyślnie pogląd, że garbowanie roślinne polega na strąceniu substancji klejowej (kollagenu), stanowiącej istotę włókna skóry, przez substancję garbnika i wytworzeniu rodzaju soli złożonej, trudno rozpuszczalnej, wskutek połączenia się ciała zasadowego, jakim jest substancja białkowa skóry, z garbnikami roślinnymi, związkami o naturze kwasowej. Przeciwno takiemu sposobowi rozpatrywania istoty procesu garbowania, jako

¹⁾ Liebigs Ann., 228, 1 (1885).

²⁾ Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik, str. 45 (1921).

reakcji chemicznej, wystąpił w drugiej połowie XIX wieku (1858 r.) F. Knapp¹⁾, jeden z badaczy najbardziej zasłużonych na polu garbarstwa, odkrywca metody garbowania chromowego. Uczony ten starał się wykazać na podstawie swych licznych doświadczeń, że substancja skóry gotowej czyli wyprawionej nie jest żadnym specjalnym połączeniem powstałym przez działanie garbnika na substancję białkową skóry surowej i że garbowanie nie posiada zgoła charakteru właściwej przemiany chemicznej, charakteru polegającego, jak wiadomo, na stałym, ilościowo ściśle określonym stosunku wagowym działających na się czynników, stosunku jaki zachodzi zawsze przy wszelkich reakcjach istotnie chemicznych.

Według Knappa proces ten natury czysto fizycznej jest wynikiem przyciągania powierzchniowego, jakie wywierają włókna tkanki skóry dzięki swej budowie włoskowej (kapilarnej) na substancje garbnikowe zawarte w roztworze. Garbniki jako koloidalne zagęszczają się łatwo na powierzchni włókien skóry, poczem ulegają strąceniu, osadzają się na włóknach tkanki skórnej i wypełniając wolną przestrzeń między nimi tworzą ich warstwę ochronną. Włókna izolowane w ten sposób od siebie nie mogą sklejać się z sobą przy wysychaniu skóry ani też podlegać gniciu w stanie wilgotnym.

Teoria Knappa przyjęła się w nauce pod nazwą adsorbcyjnej; podporządkowuje bowiem proces garbowania pod typ zjawisk, które obecnie obejmuje się ogólnie mianem adsorbcji t. j. zjawisk przyciągania powierzchniowego i zagęszczania ciał już w stanie gazu już w roztworze przez inne ciała o ustroju kapilarnym, porowatym i stosunkowo do swej masy, niepomernie wielkiej powierzchni. Zyskała ona nowe poparcie i oświetlenie z rozwojem współczesnych badań nad ciałem koloidalnym. Doświadczenia nad garbnikami wskazują, że ciała te posiadają wprawdzie w roztworach świeżych pewną zdolność dyfuzji t. j. wnikania we wnętrze włókien, że jednak bardzo łatwo ulegają zmianie, przechodząc w postać koloidalną. Co do substancji składowej skóry (kollagenu) to niema wątpliwości, że jest to jak wszystkie związki białkowe, ciało typowo koloidalne. Między temi więc dwoma materiałami o charakterze koloidalnym mogą przy procesie garbowania przejawiać się podobne oddziaływania jakie zachodzą między koloidalnymi o przeciwnym ładunku elektrycznym, to jest wzajemne zagęszczanie się i strącanie²⁾.

Opierając się na teorii Knappa i nowszych badaniach nad zjawiskiem adsorbcji oraz własnościami koloidalnymi substancji garbnikowych E. Stiasny³⁾ dochodzi do następującego poglądu na istotę procesu garbowania: Garbowanie zachodzi w dwóch stadiach i składa się z dwóch rodzajów procesów. W pierwszym okresie działania włókna skóry surowej, napęczniałe wskutek moczenia (a więc w stanie t. zw. gelu) przyciągają na swą powierzchnię garbnik rozpuszczony (to jest w postaci t. zw. solu). Po dokonanej w ten sposób adsorbcji zachodzi drugie stadium procesu garbowania, o charakterze nieodwracalnym: garbnik pod wpływem katalicznym substancji włókna skóry albo też pod wpływem tegoż jako koloidu o przeciwnym ładunku elektrycznym strąca się (sol — gel) i podlegając z kolei chemicznym przemianom t. j. utlenieniu, polimeryzacji względnie odwodnieniu (anhydryzacji) traci swój charakter pierwotny fizyczny i chemiczny oraz zdolność przechodzenia powrotnego w stan rozpuszczalny (t. j. postać solu). W ten sposób garbowanie wchodzi w stadium końcowe, okres nieodwracalności procesu. O ile poglądy Stiasny'ego⁴⁾ przedstawiają już pewien zwrot w zapatrywaniach na istotę procesu

¹⁾ F. Knapp. Die Natur und das Wesen der Gerberei. Monachjum 1858.

²⁾ R. Herzog i J. Adler. „Zeit. f. Chemie u. Ind. der Kolloide“. 1908.

³⁾ „Collegium“ 1908, 306, str. 133.

⁴⁾ E. Stiasny. „Beziehungen der Gerberei zur Kolloidchemie“. Kolloid. Zeitschrift. 1908.

garbowania, przyznając pewną, jakkolwiek poboczną rolę przemianom natury chemicznej w jego przebiegu, zapatrywania W. F. Fahriona¹⁾ stanowią wyraźne zarzucenie czysto fizycznego ujęcia tej kwestji, ustalone w nauce od czasu teorii Knapp'a i powrót poniekąd do dawnej t. zw. teorii chemicznej. Fahrion wyraża mianowicie pogląd, że istotne właściwe garbowanie jest procesem całkowicie chemicznym. „Na czysto fizycznej drodze“, twierdzi on, „t. j. przez samą adsorbcję koloidu skóra surowa nie da się nigdy przeistoczyć w skórę wyprawioną“. Fizyczne procesy, takie jak atrakcja czyli przyciąganie kapilarne, absorbcja i dyfuzja odgrywają pomocniczą tylko rolę, ułatwiając jedynie roztworom garbników przedostanie się w sferę i wnętrze włókna skóry t. j. przeniknięcie substancji garbnikowej w pory włókien i w głąb tkanki skóry, w przestrzeń między włóknami. Ten wstępny okres fizycznego działania wymaga z natury rzeczy dłuższego czasu trwania. Następujące potem właściwe garbowanie posiada już charakter czysto chemiczny i przebiega znacznie szybciej: substancja garbnika zetknięwszy się, dzięki fizycznemu procesom przyciągania ze substancją włókna, łączy się z nią, ulega kondensacji t. j. reakcji chemicznej, której towarzyszy wydzielanie się wody i utworzenie nowego połączenia złożonego. W wytworzeniu się wody bierze udział substancja skóry, odszczepiając zdaje się, wodór podczas gdy garbnik dostarcza zapewne tlenu.

O ile więc Stiasny przyjmuje w procesie garbowania jedynie tylko zmianę istoty samego garbnika, według Fahriona przemianie takiej ulegają oba czynniki przy garbowaniu w grę wchodzące, zarówno garbnik jak i substancja skóry, i to w ten sposób, że oba te ciała tworzą z sobą wspólnie nowy związek o charakterze złożonym.

Poglądy powyższe na istotę procesu garbowania dotyczą głównie zjawisk zachodzących przy garbowaniu skór t. zw. garbnikami roślinnymi t. j. zjawisk, któremi się dotąd głównie zajmowano, jako procesami garbarstwa o najogólniejszem znaczeniu niemniej dadzą się one (z pewnemi zmianami) zastosować również i do innych typów garbowania, w szczególności do garbowania mineralnego, zwłaszcza zaś chromowego. Przy garbowaniu chromowem rolę garbników spełniają sole zasadowe chromu. Zgodnie z poglądem Stiasny'ego można przyjąć że w pierwszym stadium garbowania zachodzi i tu także najpierw absorbcja zasadowej soli chromowej przez włókna skóry surowej. W okresie następnym sól ta przechodzi ze stanu rozpuszczonego w wodzie (hydrosolu) w stan strącony (hydrogelu), przyczem wskutek oddziaływania chemicznego wody i substancji włókna zachodzi dalsza hydroliza soli chromowej i wzmaganie się jej charakteru zasadowego jako wynik podstawienia stopniowego reszt kwasowych w jej drobinie grupami wodorotlenoweni. Zmianie tej towarzyszy więc przejście ostateczne soli chromowej w postać najbardziej zasadową i najtrudniej rozpuszczalną w wodzie t. j. w stadium nieodwracalne chromowego procesu garbowania.

¹⁾ W. Fahrion. „Neuere Gerbmethoden und Gerbtheorien. 1915, st. 31.

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

Z Drukarni Zakładu Narodowego imienia Ossolińskich we Lwowie
pod zarządem Józefa Ziemińskiego.