

ARSS II

BIBLIOTEKA
Instytutów Chemicznych
Uniwersytetu i Politechniki
we WROCLAWIU

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XIV

5 LUTY 1930

ZESZYT 3

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Krakovanie nasyconych węglowodorów gazowych.

Le cracking des hydrocarbures saturés gazeux.

W. J. PIOTROWSKI i J. WINKLER.

Laboratorium chemiczne rafinerji „Galicja“ w Drohobyczu.

(Nadeszło 29 listopada 1929).



Przez nasycone węglowodory gazowe, rozumieć należy węglowodory, znajdujące się w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia, w stanie gazowym. Należą więc tutaj metan, etan, propan i butan. Powyżej wymienione węglowodory spotykamy w potężnych ilościach przedewszystkiem w naturze, bądźto w postaci t.zw. suchych gazów ziemnych (prawie wyłącznie metan), bądźto w towarzystwie cięższych węglowodorów a więc ropy, względnie nawet w podkładach węglowych (metan). Mniejsze ilości nasyconych gazowych węglowodorów, tworzą się przy termicznej przeróbce węglowodorów a więc zwłaszcza przy dystalacji rozkładowej, występują jednak wówczas, już w towarzystwie węglowodorów nienasyconych będących tak samo w stanie gazowym (etylenu, propylenu i butylenu) a nawet wodoru. Również przy suchej dystalacji węgla kamiennego i brunatnego spotykamy je w znacznych ilościach a to przedewszystkiem, pierwszy człon tego szeregu, metan. Sumaryczna ilość tych węglowodorów będących do naszej dyspozycji jest ogromna, lecz niestety, przedewszystkiem z powodu swego stanu gazowego, nie jest w tej mierze użytkowana, jak dalsze człony tej grupy, które w normalnych warunkach są już cieczami. Trudnem i nieekonomicznem jest bowiem magazynowanie znacznych ilości gazów posiadających nawet pod znacznem ciśnieniem mały użyteczny ciężar.

Wobec tego mają one lokalne znaczenie t. zn. znajdują przedewszystkiem użytkowanie w bliskim sąsiedztwie, bądźto miejsca

występowania, bądźto urządzenia fabrycznego produkującego je we większych ilościach. Lecz nawet wówczas prawie wyłącznie służą do celów opałowych, w mniejszym zaś stopniu stosuje się je jako materiał napędny dla motorów spalinowych (gazowych), wykorzystujących bardziej ekonomicznie zawartą w nich energję. Przesyłaniu na dalsze odległości przeszkadza wielki koszt inwestycyjny rurociągów gazowych, opłacających się tylko w gęsto zaludnionych i silnie uprzemysłowionych polaciach kraju¹).

Polska, jak wiercenia w ostatnich latach wykazały, rozporządza olbrzymimi ilościami gazów ziemnych przy stosunkowo, jak dotychczas, skąpem występowaniu cenniejszej ropy. Jednak główne centra przemysłowe kraju są tak oddalone od źródeł produkcji, że w najbliższych latach nie możemy się spodziewać szerszego użytkowania naszych zasobów węglowodorów gazowych. Tymczasem coraz bardziej rozwijający się przemysł automobilowy i lotniczy a z tem związane zapotrzebowanie: 1) materiałów napędnych (benzyn) 2) olejów smarowych, 3) wyższych alkoholi i chlorowcopochodnych (do lakierów), stawiają coraz natęczywiej sprawę przemiany gazów ziemnych na produkty wyżej wymienione.

Dotychczasowe liczne badania naukowe wykazały w ogólnych zarysach teoretyczną możliwość otrzymywania wszystkich tych pro-

¹ Porównaj H. M. Stanley, „Natural” and „Cracking” Gas — J. Inst. Petroleum Tech. 15. 516. (1929).

duktów z gazów ziemnych. W Ameryce i w Niemczech osiągnięto w tym kierunku poważne już wyniki praktyczne¹⁾ i jak literatura naftowa z ostatnich lat wskazuje, problem utylizacji gazów ziemnych stoi na pierwszym planie naftowych tematów technologicznych. Z tego to powodu powyższy temat jest i u nas studjowany od kilku lat, przyczem dotychczas, jak wiadomo²⁾ zajmowaliśmy się użytkowaniem gazów krakowych, zawierających węglowodory nienasycone w kierunku ich przemiany na cenne materiały płynne: wyższe alkohole. Pomyślnie rozwiązanie tego tematu będącego w stadjum realizacji przemysłowej, zachęciło nas do zajęcia się pokrewnym tematem: przemianą n a s y c o n y c h

węglowodorów na bardziej wartościowe produkty.

Jedną z wielu dróg prowadzących do celu jest piroliza (kraking) gazowych węglowodorów nasyconych i w tym kierunku poszły przedewszystkiem nasze usiłowania. Z tego zakresu zajmowaliśmy się dotychczas następującymi tematami: 1) krakowanie frakcji propano-butanowej, 2) krakowanie odgazolinowanego gazu boryslawskiego, 3) krakowanie gazu z dystalacji wysoko-ciśnieniowej „Cross”.

Wszystkie powyższe tematy miały na celu znalezienie optymalnych warunków, otrzymania przedewszystkiem węglowodorów nienasyconych, na dalszym zaś planie węglowodorów aromatycznych i sadzy.

I. Krakowanie frakcji propano-butanowej*).

Propan i butan nie występują samoistnie w przyrodzie, lecz znajdują się w zmiennej ilości w t.z.w. gazach mokrych³⁾, t.j. złożonych z całego szeregu homologicznego od metanu do mniejwięcej nonanu. Już od dawna gazy te są cennym materiałem wyjściowym do otrzymywania gazoliny t.j. węglowodorów, będących cieczami w zwyczajnych warunkach, a więc złożonych z węglowodorów od C_5 — C_9 . Uskutecznia się to odgazolinowanie, jak wiadomo, na kilku drogach, więc przedewszystkiem olejami chłonnymi. Efektem końcowym jest na drodze kompresji z równoczesnym chłodzeniem, dalej węglem aktywnym, lub przez mycie uzyskanie z jednej strony fazy płynnej, właśnie pożądanej gazoliny, z drugiej zaś pozostaje t.z.w. odgazolinowany gaz który już powinien się składać z gazowych tylko węglowodorów, więc od metanu do butanu. Miałoby to miejsce przy idealnej przeróbce, jednakże w normalnych warunkach, zwłaszcza przy sposobie kompresyjnym, pewna część propanu i butanu wykrapla się pod ciśnieniem razem z gazoliną, reszta zaś pozostaje w gazie. W ten

sposób technicznym źródłem propanu i butanu jest albo surowa techniczna gazolina, albo odgazolinowany gaz¹⁾.

Ponieważ propan i butan są gazami w normalnych warunkach, obecność ich w handlowej, gazolinie jest niepożądana, powoduje bowiem znaczne straty przy magazynowaniu i równocześnie kryje w sobie niebezpieczeństwo pożaru. Z tego powodu już w zaraniu przemysłu gazolinowego, wyłonił się problem usuwania tych składników z gazoliny t.j. jej stabilizowania²⁾. Nie wchodząc w kwestję pierwszeństwa stosowania tego procesu, zaznaczamy tylko, że w krajach produkujących znaczne ilości gazoliny stosuje się od dłuższego czasu stabilizowanie, przyczem jako produkt odpadowy otrzymuje się właśnie frakcję propano-butanową zwaną w Ameryce „Skell gas” u nas zaś wprowadzoną od roku w handel przez towarzystwo „Gazolina S.A.” pod nazwą „Gazolu”.

Frakcja ta ma już obecnie dosyć dużą skalę zastosowań, a mianowicie jest sprzedawana w stanie skroplonym, w żelaznych cylindrach, do celów opałowych i świetlnych, służy do karburowania uboższego gazu³⁾, wreszcie butan znalazł zastosowanie do chłodziarek

¹⁾ Porównaj n.p.: Krauch, Proceedings of Second International Conference on Bituminous Coals at Pittsburg 1928. I. 32.

²⁾ Przemysł Chem. 13. 185, 209, 455, (1929).

³⁾ Chem. Zentr. 1924. II. 135.

^{*)} Streszczenie referowano 12/X. na III. Zjeździe Naftowym w Drohobyczu por. Przemysł Naft. 4. 588 (1929).

[¹⁾ Chem. Zentr. 1923. IV. 965. i Chem. Zentr. 1924. II. 1301.

²⁾ Kaye „Refiner” 1. 71. (1929).

³⁾ Chem. Zentr. 1928, I. 993..

jako medjum chłodzące¹). W Polsce tymczasowo „Gazol” prawie wyłącznie do pierwszego celu bywa sprzedawany i zwiększonemu zbytowowi stoi na przeszkodzie zdaje się, brak znacznej ilości owych cylindrów żelaznych, jakoteż pewna obawa drobnych małoświadomych konsumentów przed manipulowaniem palnym materiałem, stojącym pod ciśnieniem w „bombach”.

Na materiale tym postanowiliśmy przeprowadzić pierwszą serję doświadczeń z tego powodu, ponieważ jak wynikało z dat znalezionych w literaturze, ulegał on stosunkowo najłatwiej z węglowodorów gazowych pirolizie. Zachęcała nas do tego jeszcze jego stosunkowa taniość i możliwość wyprodukowania w razie potrzeby większych ilości z gazu boryslawskiego. W ten sposób dodatni rezultat nawet tych wstępnych badań (t.j. możliwość przemiany znacznych ilości „Gazolu” na węglowodory nienasycone względnie alkohole wyższe) nie byłby już pozbawiony praktycznego znaczenia.

W badaniach nad tym tematem dotychczasowi autorzy²) używali jako materiału wyjściowego albo: zupełnie czystych pojedynczych węglowodorów uzyskanych na drodze syntetycznej albo analogicznego, jak w naszym wypadku, materiału wyjściowego, więc technicznej mieszaniny.

Pierwsza grupa badań ma już chociażby dlatego raczej znaczenie naukowe, zwłaszcza, że inne warunki pracy jak: kwarcowe rury reeakcyjne, długi czas reakcji, drogie katalizatory i t. d. nawet w razie dodatnich wyników trudno pozwoliłyby wyciągać praktyczne i dające się wcielić technicznie, wnioski. Druga grupa miała już warunki pracy zbliżone do naszych t.j. liczyła się z wymogami ewentualnego zrealizowania technicznego. Przy omawianiu naszych wyników wrócimy do powyżej wspomnianych prac.

Część doświadczenia.

Badania nasze miały na widoku przede wszystkim praktyczny cel, i z tego punktu widzenia postanowiono już pierwsze badania przeprowadzić w takich warunkach, jakie przy dzisiejszym stanie techniki dadzą się łatwo na wielką skalę zrealizować. Z tego to powodu, posługiwano się tanim materiałem wyjściowym (więc „Gazolem”) i skonstruowano piec metalowy (stal, chrom-nikiel) o stosunkowo znaczniejszych wymiarach.

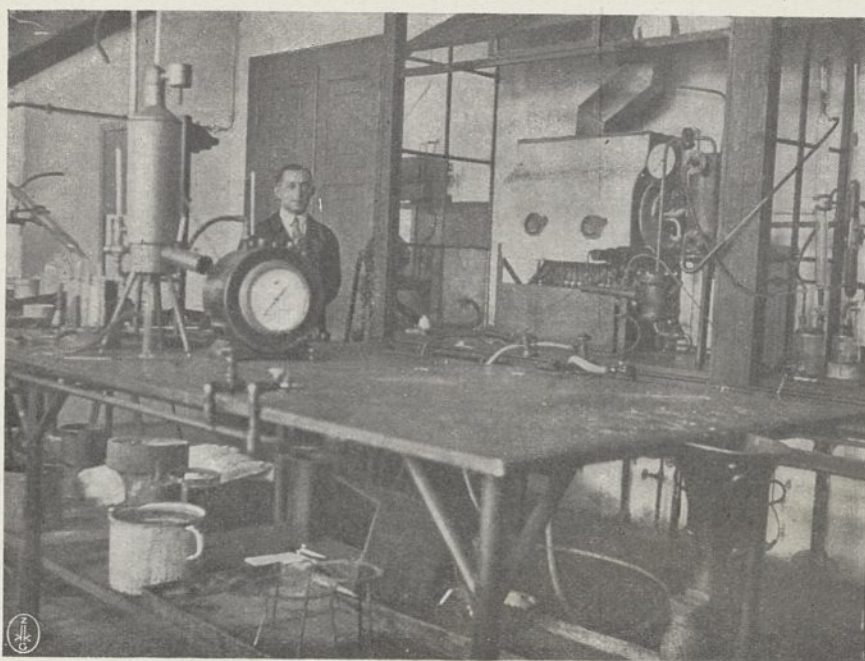
Budowa pieca krakowego. Jeszcze przed przystąpieniem do niniejszych badań, zdaliśmy sobie sprawę, że dodatni rezultat zależy w głównej mierze od tego, w jaki sposób uda się nam rozwiązać zasadniczą kwestję t.j. sposób pirolizy „Gazolu”. Mianowicie piec krakowy musiał spełniać następujące wymogi: 1) Zagrzać możliwie szybko i równomiernie cały gaz idący do reakcji i utrzymać go przy tej temperaturze przez żądany czasokres. 2) Nie powodować przegrzań lokalnych. 3) Pozwolić na dokładną regulację temperatury i jej pomiar. 4) Nie ulegać łatwo zniszczeniu i zarazem pozwolić na szybkie i wygodne wyczyszczenie z wydzielonych w niem produktów reakcji (sadzy). 5) W razie potrzeby umożliwić pracę z katalizatorami. 6) Musiał być zbudowany z technicznie tanich i wytrzymałych materiałów.

Konstrukcja tego pieca jest uwidoczniiona na rysunku 1 i 2 oraz na rycinach 3 i 4. Opiszemy tylko jego istotną część, a mianowicie sferę ogrzewania. Jak widać na rysunku 5, sfera ogrzewania składa się z wewnętrznej 4 służącej do podgrzania gazu (obj. = 1/2 l) i sfery zewnętrznej 5 (tak zwanej właściwej sfery krakowania), w której się przez żądany czasokres w znanej temperaturze gaz krakuje (obj. = 1.0 l). W sferze 4 znajduje się ponadto siatka żelazna zwinięta celem powiększenia powierzchni sfery (objętość wolna, w obecności siatki = 0,4 l).

Celowość stosunku obu sfer (2:5) została ustalona we wstępnych badaniach. Cała podwójna rura reakcyjna znajdowała się w zamkniętej zewsząd łaźni wypełnionej oliwą, zaś z obu końców dawała się zamknąć szczelnymi flanszami. Flansa lewa (na rys. 5) zawierała pochewkę stalową na piometr i sięgający do połowy rury wewnętrznej, zaś prawa była połączona z rurą wewnętrzną, z którą

¹) Chem. Zentr. 1923. II. 456.

²) Bone i Coward J. Chem. Soc. 93. 1197. (1908); Zanetti i Leslie, Ind. Eng. Chem. 8. 674 (1916); Padgett i Humphrey, Ind. Eng. Chem. 7. 180 (1915); Williams-Gardiner, Fuel 4. 430 (1925); Frey i Smith, Ind. Eng. Chem. 20. 948 (1928); Pease, J. Am. Chem. Soc. 50. 1779, (1928); Hague i Wheeler, J. Chem. Soc. 114. 378. (1929).



Rys. 3.

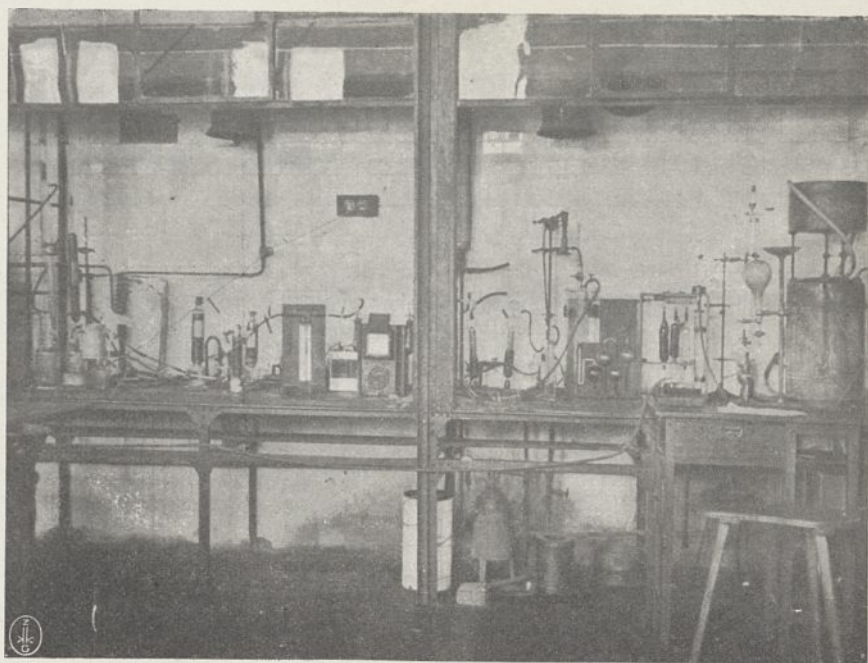
W ten sposób wszystkie składniki gazolu były w stanie gazowym i wobec tego nie następowało jego frakcjonowanie w ciągu doświadczenia. Mieszanina gazów, wychodząca z bomby przechodziła do aparatury (rysunek 5) przez dwa wentyle regulujące Le Rosignola 32 ogrzewała się w węzownicy 2 w przeciwprądzie gorącymi gazami reakcji następnie w łaźni ołowianej 3 ogrzanej do temp. 330°. Gaz o tej temperaturze wchodził do sfery wewnętrznej pieca 4 dalej zewnętrznej 5, stąd skrakowany uchodził do chłodnika powietrznego 2, odsmałacza 14, chłodnika węzowego wodnego 15, kondensatora 16, chłodnicy zwrotnej, zaopatrzonej w odpylacz elektryczny 19, jeszcze do dwóch kondensatorów i dwóch chłodnic 15—17, z których ostatnia była chłodzona mieszaniną lodu i śniegu. Tak schłodzony do około 0° gaz wchodził do czterech ważonych wież z węglem aktywnym 21, dalej przechodził przez anemometr

22 i gazomierz 23, stąd dzielił się na dwie odnogi; jedna prowadziła przez cztery płóczki (dwie z 85% H_2SO_4 , dwie z wodą bromową) 24, i spalała się w palniku 26, drugą odnogą ustawicznie wchodził gaz do gazometru 25 wypełnionego solanką. Trzecia odnoga 21 służyła do nabierania próbek gazu do analizy.

Szybkość przepływu: Jak wynika z doświadczeń, olbrzymi wpływ na wynik doświadczenia ma czas nagrzewania t.j. czas przebywania gazu w sferze reakcyjnej 5. Czas nagrzewania jest

uwarunkowany szybkością przepływu gazu idącego do reakcji przez piec. Szybkość tę regulowano wspomnianymi wentylami Le Rosignola na podstawie wskazań wycechowanego manometru 12, i równocześnie anemometru 22. Również kontrolą czasu przepływu była ilość gazu ($B-A$) wyrażona w litrach, która przereagowała w całym czasie doświadczenia. Dokładność regulacji $\pm 10\%$.

Temperatura doświadczeń: Tem-



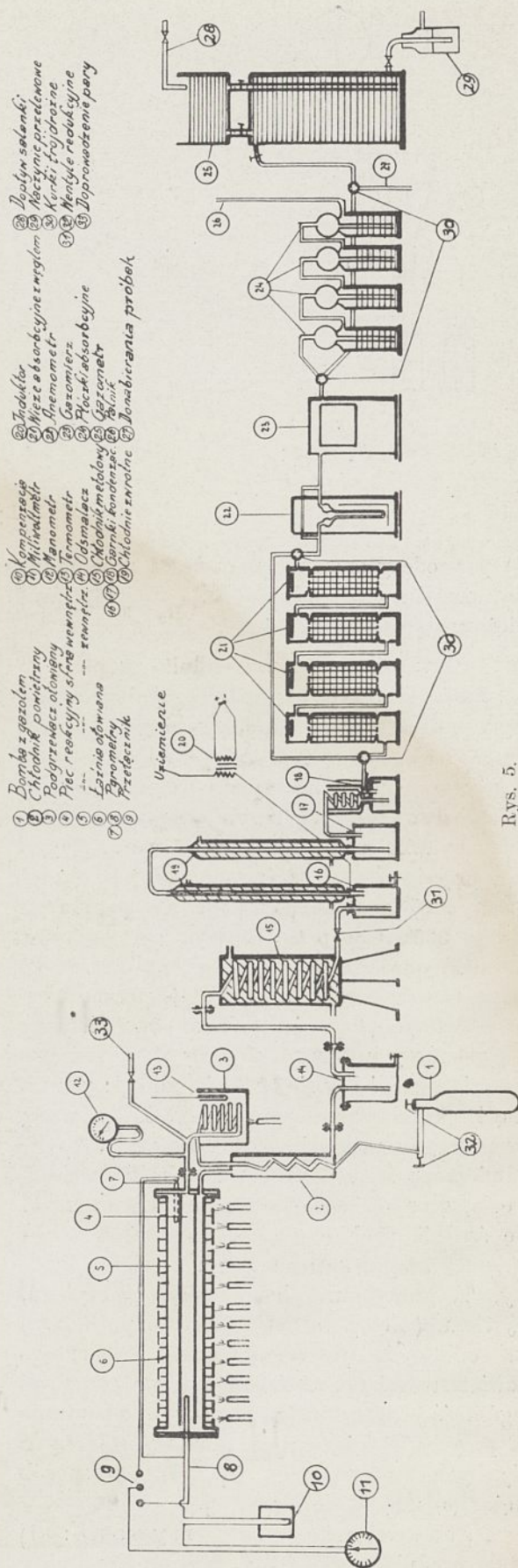
Rys. 4

peraturę krakowania mierzono jak podano dwoma pirometrami 7 i 8 połączonymi przełącznikiem 9 z kompensatorem 10 zanurzonym w lodowej wodzie i miliwoltmetrem 11. Pirometry były dostarczone i wycechowane przez firmę Heraus w Hanau i co pewien czas kontrolowane, dla temperatur do 700° dwoma naszymi kwarcowymi cechowanymi termometrami, zaś powyżej 700° zapasowymi termoelementami i innym miliwoltmetrem. Jak się przekonano, działanie łaźni ołowianej było tak korzystne (z wykluczeniem lokalnych przegrzań lub nierównomierności rozłożenia temperatury na całej długości rury), że różnica odczytu pirometru I i II była nie większa jak 5—10°.

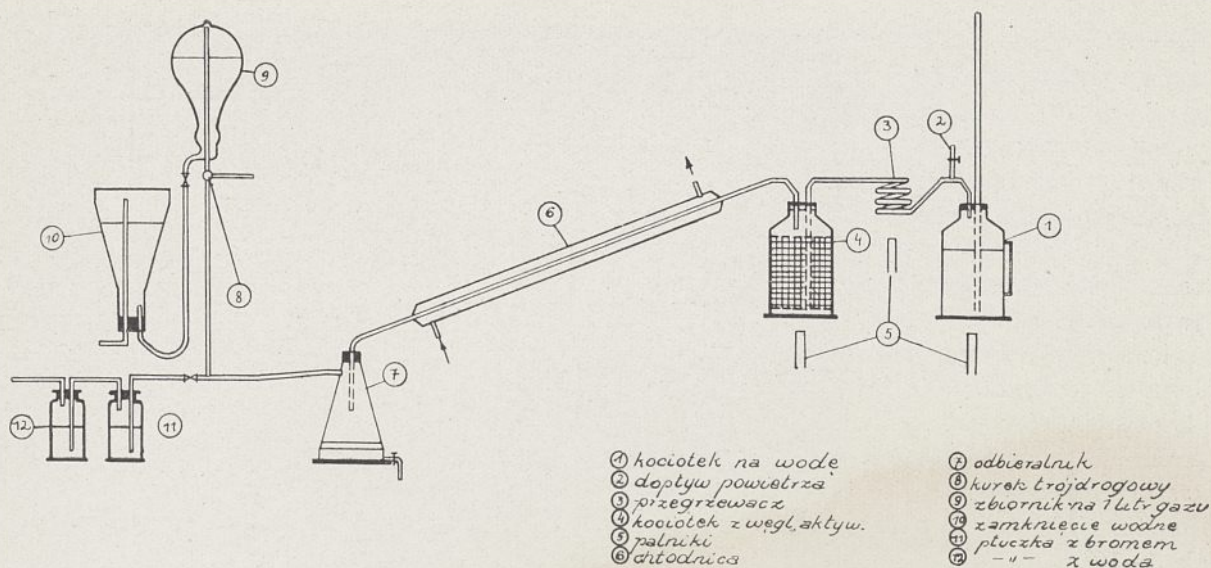
Wobec tego jako temperaturę pracy uważano odczyt pirometru I. Błąd podanej temperatury pracy, uwzględniając wszystkie wpływające na to czynniki i wliczając wahania temperatury podczas doświadczenia, wynosił najwyżej ± 8°.

Co się tyczy pewnych szczegółów doświadczenia, należy wspomnieć jeszcze następujące:

Z początku doświadczenia pierwszych 50 l poreakcyjnego gazu spalano całkowicie w palniku 26 i nie odbierano odpowiedniej części do gazometru 25 (przeplókiwano aparaturę). W dalszym ciągu podczas całego doświadczenia po każdym 50 l przepuszczonego gazu odczytywano temperatury: (t_1, t_2, t_3, t_4), manometr, anemometr, czas i nabierano próbkę gazu do oznaczenia gęstości i analizy na 1) popylen i homologi i 2) etylen. W razie zaobserwowania mgły (miało to dopiero miejsce powyżej 700°) załączano odpylacz elektryczny 19 i 20. Po skończeniu doświadczenia gaszono piec (i równocześnie rozluźniano śruby przy flanszach, aby się nie zapiekły) i pozwalano mu ostygnąć. Po ostygnięciu otwierano go: wydobywano ilościowo ewentualnie osadzoną sadzę i następnie czyszczono do czysta stalowymi szczotkami i papierem szmirglowym. Równocześnie wypróżniano wszystkie odbieralniki i czyszczono. Wieże z węglem aktywnym ważono ponownie i przyrost ciężaru dawał nam zaabsorbowany gaz + płynne węglowodory c. W ten sposób ze znanej ilości gazolu (B—A) otrzymywano: 1) sadzę lub koks = a. 2) płynną maź (smoła z odbieralników) = b. 3) Gaz + płynne węglowodory we węglu aktywnym = c.



Rys. 5.



Rys. 6.

4) gaz odczytany na gazomierzu przeliczony na normalne warunki i wyrażony na podstawie ciężaru gatunkowego w gramach = d .

$$a + b + c + d + \text{straty} = A - B.$$

Straty z powodu nieszczelności aparatury były minimalne i dochodziły rzadko do 0.5%.

Przeróbka nasyconego węgla aktywnego: Nasycony węgiel aktywny z wież, zawierał całe utworzone plynne węglowodory + ciężar pochłoniętego gazu. Węgiel ten przesypywano szybko do naczynia w regeneratorze 4 uwidocznionego na rysunku 6. Tutaj przegrzana para, dającym się regulować strumieniem, wchodziła do miernie ogrzanego regeneratora i wypędzała gaz + plynne węglowodory + powietrze z aparatu. Plynne węglowodory kondensowały się w 7, zaś gaz i powietrze dzieliły się na dwie odnogi: główna część przechodziła przez płóeczki z wodą bromową i uchodziła na zewnątrz, druga, odmierzona średnia próbka z całej regeneracji węgla, gromadziła się w naczyniu litrowym 9. Tę średnią próbkę gazu + powietrza analizowano, przyczem oznaczano: 1) ciężar litrowy, % propylenu i homologów, % etylenu, % tlenu (więc zarazem zawartość powietrza) Po odliczeniu w znany sposób zawartego powietrza, miano własności czystego gazu, zaś jego ilość w gramach (c_2) obliczano, odejmując od przyrostu ciężaru wież ciężar wykroplonych plynnych węglowodorów (c_1). W ten sposób ciężar (c) składał się z $c_1 + c_2$.

Ostatecznie otrzymywano: 1) Stałe produkty (sadza) = a . 2) plynne produkty

(smola + plynne węglowodory) = $b + c_1$
 3) gazowe produkty $c_2 + d$. Wszystkie te produkty z każdego doświadczenia analizowano.

Metody badania: 1) Produkty stałe: Sadzy względnie koksu nie badano specjalnymi metodami analitycznymi, określano tylko wygląd, zaś przy dobrych wzorkach otrzymanej sadzy porównywano ją orientacyjnie z handlową sadzą. (Produkcja sadzy będzie tematem innej publikacji).

2) Produkty plynne: Maż i węglowodory plynne z węgla aktywnego, po zważeniu, zlewano razem, (niekiedy je osobno przerabiano) i wielokrotnie frakcjonowano. Otrzymano ostatecznie: 1) frakcję do 80° (wysocze nienasycone węglowodory), 2) czysty benzen wrzący przy 80°, 3) czysty naftalen wrzący przy 215—218°, 4) surowy olej antracenyowy wrzący od 280—360°, 5) surowy olej fenantrenowy wrzący od 360—380°.

Wszystkie te frakcje obliczano w procentach i identyfikowano w znany sposób.

3) Produkty gazowe: Jak gaz (c_3) badano, wspomniano już poprzednio. Główny gaz (c_1) ze średniej próbki w gazomierze, analizowano następująco: 1) Ciężar litrowy, tak samo aparatem Bunsena — Schillinga, i przeliczano na normalne warunki (ciśnienia i temperatury: 0°, 760 mm). 2) Acetylen odczynnikiem Lebeau i Damiena¹¹⁾. 3) Propylen i homologi i następnie etylen metodą

¹¹⁾ Lebeau i Damien. Ann. Chim. 7. 240—248 (1917).

Tropscha i Philippowicha; więc pierwsze 87% wymywano H_2SO_4 , etylen zaś wodą bromową. 4) Wartość kaloryczną aparatem Junkersa.

Wreszcie po wszystkich doświadczeniach, przerabiano utworzone alkohole z gazu (d) w płóczkach 24 a,b, osobno bromki z gazu (c₂) z płóczek 11, 12. (rys. 5) i bromki z gazu (d) z płóczek 24, c d. O tem później.

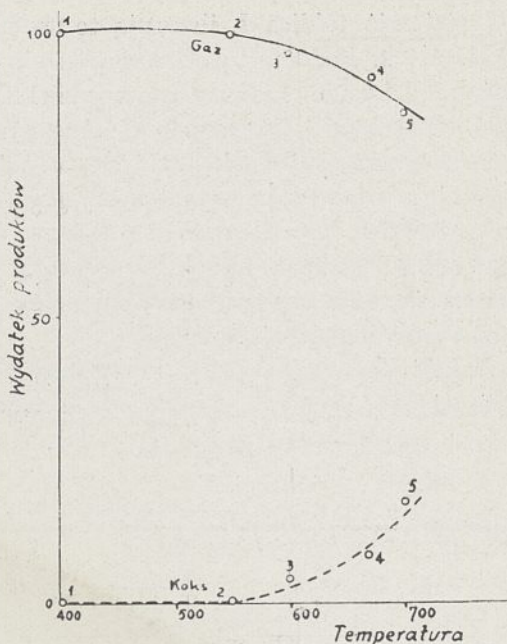
Własności materiału wyjściowego: Stosowany „gazol”, frakcjonowany z mieszaniny stałego CO_2 i eteru w przez nas zmontowanym aparacie na wzór aparatu Tropscha i Dittricha¹⁾ wykazał następujący skład średni: propanu = 39%, butanów = 50%, pentanów = 11%

Inne własności: — ciężar litrowy (d)=2.4 g, (W) wartość kaloryczna górna = 28.140 kal.

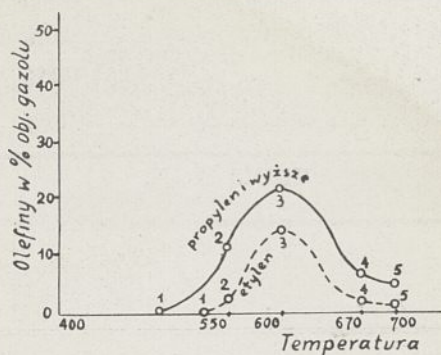
Własności materiału wyjściowego kontrolowano co pewien czas i skonstatowano, że tylko nieznacznie ulegały zmianie.

Wyniki doświadczeń: Pierwszą serję doświadczeń przeprowadzono przy bardzo małych szybkościach, a więc przy długim czasie nagrzewania. Czas przepływu jest 1.2 l/min co przy objętości całej sfery ogrzewania (a+b)=1.4 l i przyjmując 1/2 sfery 4 za wystarczające do nagrzania do pożądanej temperatury, da nam czas nagrzania = okrągło 60 sek. Serja ta miała na celu sprawdzenie, jakie są ostateczne produkty reakcji przy długotrwałym nagrzewaniu:

¹⁾ Brennstoff-Chem. 6. 169 (1925).



Rys. 7.
Wykres 1.



Rys. 8.
Wykres 2.

TABLICA I.

Temperatura w piecu	Wydatek w procentach wagowych				Własności gazu (a)				Wydatek olefin w procentach materiału wyjściowego (gazolu)			
	Gaz (a)	Płynnych węglowodorów nie oznaczano	Sadza (koks)	Straty	Ciężar litrowy (d)	Górna wartość kaloryczna (W)	% obj. olefin o C > 2 (b ₁)	% objętościow. etylenu (b ₂)	olefiny o C > 2		etylen	
									% wagowe	% objętościowy	% wagowe	% objętościowy
400°	99 %		0 %	1 %	2,4	28,080	0%	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
550°	99 %		0 %	1 %	2,16	25,200	10%	1,5%	9,6%	11,0%	0,9%	1,6%
600°	96,5%		3,5%	0,5%	1,60	18,650	15%	10 %	19,0%	21,7%	7,6%	14,4%
670°	94,5%		8,0%	0,5%	1,07	12,500	3%	0,6%	5,4%	6,2%	0,7%	1,2%
700°	82,5%		17,0%	0,5%	0,93	10,800	2%	0,3%	3,7%	4,3%	0,7%	0,7%

Wydatek wagowy węglowodorów nienasyconych o C > 2, obliczono ze wzoru $W_1 = \frac{ab_1}{100 d} \cdot 2.1$, gdzie 2.1 jest ciężarem litrowym mieszaniny 70% propylenu i 30% butylenu, frakcjonowanie bowiem bromków i alkoholi dało taki mniej więcej stosunek. Dla etylenu będzie analogicznie $W_2 = \frac{ab_2}{100 d} \cdot 1.26$.

Wydatek objętościowy dla węglowodorów nienasyconych o C > 2 będzie $A_1 = \frac{ab_1}{100 d} \cdot 2.4$, zaś dla etylenu $A_2 = \frac{ab_2}{100 d} \cdot 2.4$, gdzie 2.4 jest podanym poprzednio ciężarem litrowym „gazolu”.

Lepiej niż tablica I. ilustrują te stosunki wykres 1 i 2. Podczas tego doświadczenia zauważono działanie katalityczne wydzielonego węgla. Zachodzi ono zupełnie charakterystycznie od około 610°. Objawia się to, mimo dokładnie utrzymywanej temperatury gwałtownym spadkiem procentu węglowodorów nienasyconych i ciężaru litrowego w ciągu doświadczenia, zaś piec po otwarciu pełny był wydzielonej delikatnej sadzy.

Wyniki dla temperatury krytycznej 610° i wyższej 650° przy tym samym czasie nagrzania (60 sek) podają tablice II i III.

TABLICA II.
temperatura 610°

	(d) ciężar litrowy	nienas. $C > 2$	etylen
po 16 l przepuszcz. gazu	1,53	12 %	5 %
„ 70 l „ „	1,50	10,2%	3,2%
„ 217 l „ „	1,19	4,0%	0,7%
„ 290 l „ „	1,08	3,2%	0,6%

Uwaga: piec wypełniony sadzą = 10%.

TABLICA III.
temperatura 650°

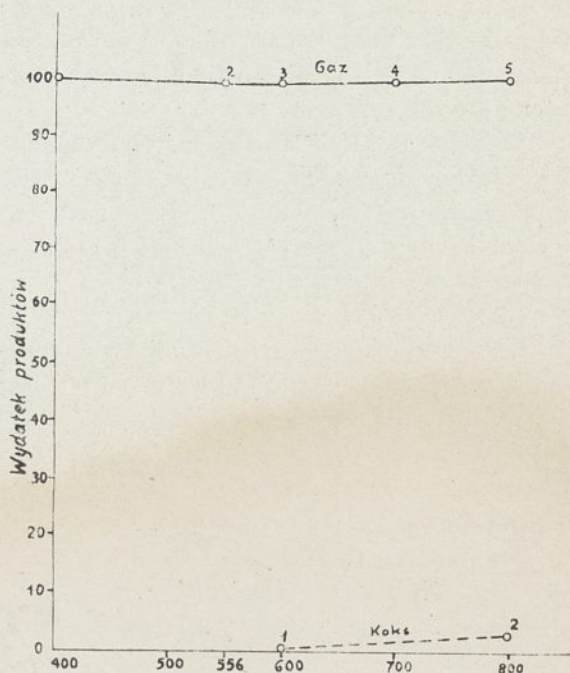
	(d) ciężar litrowy	nienas. $C > 2$	etylen
po 34 l przepuszcz. gazu	1,28	7 %	7,5%
„ 80 l „ „	1,09	1,5%	7 %
„ 170 l „ „	0,92	1,2%	1,5%

Uwaga: Musiano przerwać, bo piec zupełnie zakoksowany; koksu = 27%.

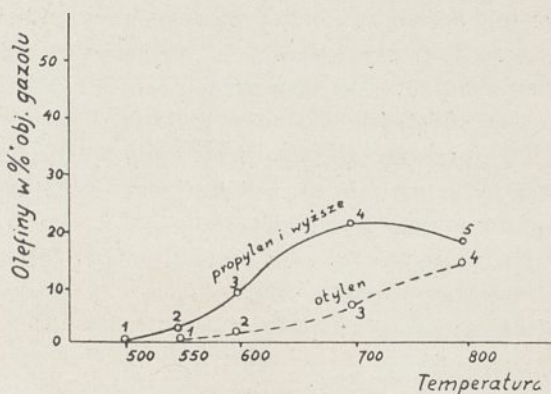
Następna tablica IV podaje nam wyniki dla bardzo wielkich szybkości około 20 l/min, t. j. czas nagrzania około 4 sek.

TABLICA IV.

Temperatura pieca	Wydatek w procentach wagowych				Własności gazu (a)				Wydatek olefin w procentach materiału wyjściowego (gazolu)			
	Gaz (a)	Płynnych węglowodorów nie oznaczano	Sadza (koks)	Straty	Ciężar litrowy (d)	Górna wartość kaloryczna (A)	% obj. olefin o $C > 2$ (b ₁)	% objętościowy etylenu (b ₂)	olefiny o $C > 2$		etylen	
									% wagowe	% objętościowe	% wagowe	% objętościowe
400°	99,5%		0 %	0,5%	2,4	28,100	0%	0%	0%	0%	0%	0%
550°	99,3%		0 %	0,7%	2,38	27,600	1,5%	0%	1,3%	1,5%	0%	0%
600°	99 %		0 %	1%	2,32	26,900	8 %	1,4%	7,2%	8,2%	0,8%	1,4%
700°	99 %		śląd	1%	2,0	24,100	17	5 %	17,7%	20,2%	3,2%	5,9%
800°	96 %		3,0%	0,5%	1,6	18,720	12	10	5,1%	17,3%	7,6%	14,4%

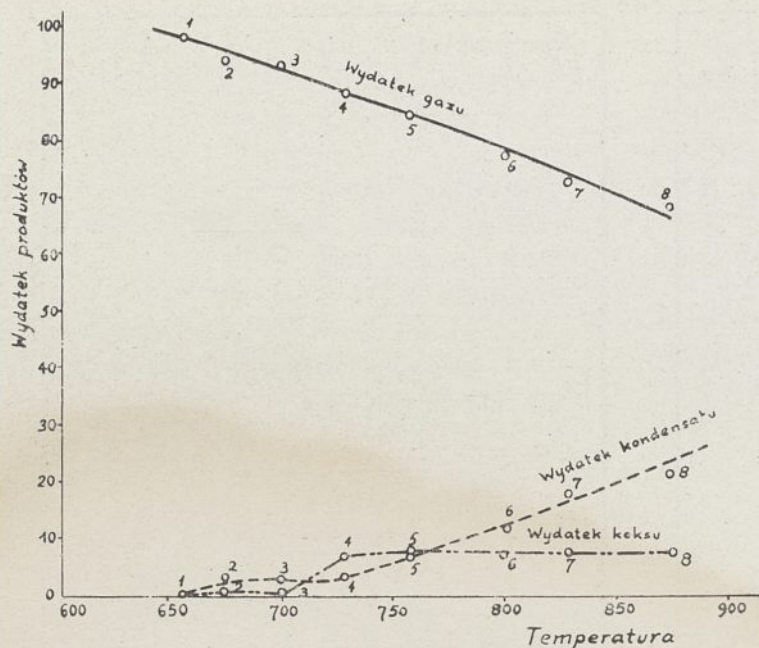


Rys. 9.
Wykres 3.



Rys. 10.
Wykres 4.

Dokładne przestudjowanie tablic III i IV prowadzi do wniosku, że czas nagrzewania (około 60 sek) był za długi tak, że rozkład został już daleko posunięty w kierunku H_2 i C ,



Rys. 11.
Wykres 5.

zaś czas nagrzania (około 4 sek) jest stosunkowo za krótki, tak, że rozkład, potrzebujący pewnego czasu, nie zaszedł w całej masie gazu równomiernie.

Najważniejszym jest poniższe doświadczenie, gdyż po całym szeregu prób zostało ono wykonane przy optymalnym czasie nagrzania. Szybkość przepływu 10 l/min, t.j. czas nagrzania około 8 sek. Wyniki ilustrują tablice V. i VI. i wykresy: 5, 6, 7, 8, 9.

Jak podano, główny strumień gazu przechodził przed spaleniem w palniku przez cztery płóczki, z których dwie pierwsze były napełnione 85%-wym H_2SO_4 . Znaczniejszą ilość tego kwasu wysyconego, z szeregu doświadczeń, razem przerobiono na alkohole wyższe: propylowy, butylowy i t. d. Sposób przeróbki podano już w jednej z poprzednich prac¹⁾. Ostatecznie otrzymano w stanie czystym: 1) alkohol izopropylowy w ilości około 70%, 2) alkohol butylowy drugorzędny w ilości około 30% całkowitej ilości uzyskanych alkoholi, 3) drobne ilości alkoholi amyłowych (pozostałość przy frakcjonowaniu).

¹⁾ Przemysł Chem. 13. 209, (1929).

Przeróbka bromków z absorbcyjnej wody bromowej.

Mieliśmy do przeróbki dwójakiego rodzaju bromki z absorbcyjnej wody bromowej. 1) Z gazu suchego (d) dwie ostatnie płóczki 24 c, d, ze schematu 5, 2) Z gazu pochodzącego z regenerowanego węgla (c_2) (patrz rysunek 6).

1) Pierwsze bromki (zawierające jeszcze wolny brom) myto kilkakrotnie NH_4HCO_3 lub $NaHCO_3$ na zimno, celem rozłożenia bromu, i osuszone neutralnym $CaCl_2$ frakcjonowano wielokrotnie. (Przy przeróbce bromków pracowano według metody Callingeartha¹⁾, stosowanej przy podobnej pracy, (krakowanie pentanów) i dla tego

nie opisuje się sposobu postępowania).

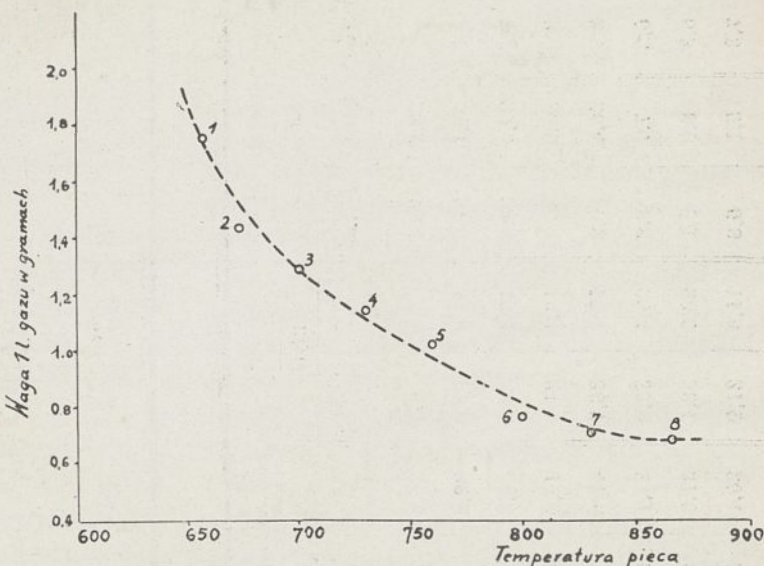
Ostatecznie wydzielono i zidentyfikowano następujące bromki:

1. Powstały z etylenu $CH_2Br.CH_2Br$, 1,2-dwubromoetan.

Wydatek = 40% (całkowitej ilości bromków).
Znal. t.w. = 128°—132°. (teor. t.w. $_{745} = 129.5^\circ$).
znal. $d_4^{20} = 2,22$ (teor. $d_4^{20} = 2.2132$).

2. Powstały z propylenu $CH_3.CHBr.CH_2Br = 1,2$ - dwubromopropan.

¹⁾ Callingearth, J. Am. Chem. Soc. 45. 130—135, (1923).



Rys. 12.
Wykres 6.

TABLICA V.

Temperatura pieca	Gaz suchy (d)						Gaz z węgla (c ₂) wolny od powietrza				Kondensaty z węgla (c ₁)			Maź (smoła) (b)						Sadza (kos) (a)		Straty % wagi
	% wagi	Ciężar litrowy (d)	Wartość kaloryczna górna W	Acetylen % objętościowe	Olefiny o C > 2 % objętościowe	Etylen % objętościowe	% wagi	Ciężar litrowy (d)	Olefiny o C > 2 % objętościowe	Etylen % objętościowe	% wagi	Frakcja wrząca do 80° % wag.	Benzen % wagi	% wagi	Benzen % wagi	Naftalen % wagi	Antra-cen % wagi	Fenan-tren % wagi	U w a g a	% wagi	U w a g a	
660°	88,8	1,67	15,960	śląd	19,5	4,5	10,5	2,68	22,5	6	0,5	0,5	—	0	—	—	—	—	—	0	Słaby nalot	0,2
675°	86,5	1,36	13,590	1	17,8	14,1	9,1	2,22	35	15	3,2	3,2	śląd	0	—	—	—	—	—	0,6	delikatna sadza	0,6
700°	85,0	1,20	11,650	1,8	17,0	17,5	9,9	2,00	36,4	3,5	2,7	2,7	„	0	—	—	—	—	lekka mgła	1,5	sadza	0,9
730°	78,5	1,02	10,110	1,8	16,0	17,2	11,5	1,83	34,0	10	3,2	1,6	1,6	śląd	śląd	śląd	—	—	mgła biaława	6,5	twarda sadza	0,3
760°	80,8	0,95	9,250	1,8	13,8	18,2	5	1,75	29,5	11,5	7	2,0	5	0,5	0,5	„	—	—	biała mgła	7,0	twarda sadza	0,2
800°	76,0	0,73	6,910	2,5	3,5	15,5	3,4	1,58	6	11	8,9	1,0	7,9	2,7	2,0	0,7	—	—	silna mgła	7,4	sadza+koks	0,4
830°	72,5	0,69	6,250	2,5	3,5	15,0	2	1,25	5,5	9	10	1,0	9	8	3	4,5	0,5	—	zółta mgła	7,5	„ „	0,0
870°	67,0	0,67	5,780	3,0	2,9	9,0	3	1,13	3,0	9	10,8	1,0	9,8	11,4	2	8	1	0,4	brązowa mgła	7,6	koks	0,2

TABLICA VI.

Temperatura pieca	Sumaryczne płynne węglowodory (b+c ₁)						Sumaryczny gaz (c ₂ +d)					Węglowodory nienasycone obl. w % „gazolu“						Suma nienasyconych w % „gazolu“	
	% wagi	Frakcja wrząca do 80°	Benzen	Naftalen	Antra-cen	Fenan-tren	% wagi	Ciężar litrowy (d)	Acetylen % objętościowe	Olefiny o C > 2 % objętościowe	Etylen % objętościowe	Acetylen		Olefiny o C > 2		Etylen		% wagi	% objętościowe
												% wagi	% objętościowe	% wagi	% objętościowe	% wagi	% objętościowe		
660°	0,5	0,5	—	—	—	—	99,3	1,77	śląd	19,7	4,7	—	—	23,2	26,4	3,4	6,3	26,6	32,7
675°	3,2	3,2	—	—	—	—	95,6	1,44	1	19,4	14,2	0,8	1,6	27,1	31,0	11,9	22,6	39,8	55,2
700°	2,7	2,7	—	—	—	—	94,9	1,28	1,8	19,0	16,0	1,5	3,2	29,6	33,8	15,4	28,5	46,5	65,5
730°	3,2	1,6	1,6	śląd	—	—	90,0	1,12	1,8	18,3	16,3	1,7	3,5	30,9	35,1	16,4	31,2	49,0	69,8
760°	7,5	2,0	5,5	„	—	—	85,8	1,00	1,8	14,7	17,9	1,8	3,7	26,4	30,2	19,3	36,7	47,5	70,6
800°	11,6	1	9,9	0,7	śląd	—	79,4	0,76	2,5	3,5	15,5	3,0	6,2	7,7	8,8	20,4	38,9	31,1	53,9
830°	18	1	12	4,5	0,5	śląd	74,5	0,70	2,5	3,6	14,9	3,0	6,3	8,0	9,1	20,0	38,1	31,0	53,5
870°	22,2	1	11,8	8	1	0,4	70	0,69	3,0	2,4	9,0	3,5	7,3	5,1	5,8	11,5	21,9	20,1	35,0

Wydatek = 38% (całk. ilości bromków)
Znal. t.w. = 138°—143°, (teor. t.w.₇₆₀ = 141.6°)
znal. $d_4^{20} = 1.942$ (teor. $d_4^{20} = 1.9333$)

3. Powstały z butylenu

$CH_3CH_2CHBr.CH_2Br = 1,2$ -dwubromobutan.

Wydatek 13% (całk. ilości bromków)
Znal. t.w. = 164—167° (teor. t.w.₇₆₀ = 166°)
Znal. $d_4^{20} = 1.815$ (teor. $d_4^{20} = 1.8204$)

4. Powstały z izobutyleny : 1,2 dwubromo-2-metylopropan. Wydatek 1% (całk. ilości bromków) Wykryto w pierwszej frakcji; znal. t.w. = 70—75° (teor. t.w. = 72°).

5. Pozostalej reszty w ilości około 8% pozostałości przy frakcjonowaniu do 170° nie zidentyfikowano. Prawdopodobnie dalsze stopnie bromowania węglowodorów nienasyconych.

2) Dalej mieliśmy do dyspozycji bromki pochodzące z gazu (c_2), które już po przemyciu słabym amoniakiem lub NH_4HCO_3 wykazały obecność krystalicznych składników, które rzeczywiście wydzielono, przemyto absolutnym zimnym alkoholem i oczyszczono przez kilkakrotne wykrystalizowanie z gorącej benzyny wzorcowej (normalnej). Charakterystyczna temperatura topliwości i oznaczenie procentu bromu metodą *Carusa* pozwoliły je zidentyfikować jako 1, 2, 3, 4-tetrabromobutan, który mógł powstać tylko z butadienu. Wydatek około 30% całkowitej ilości bromków.

Znaleziono: teoretycznie:

dla $CH_2Br.(CHBr)_2CH_2Br$

t.t. = 116° 117° — 118°

% Br = 84.3% 85.5%

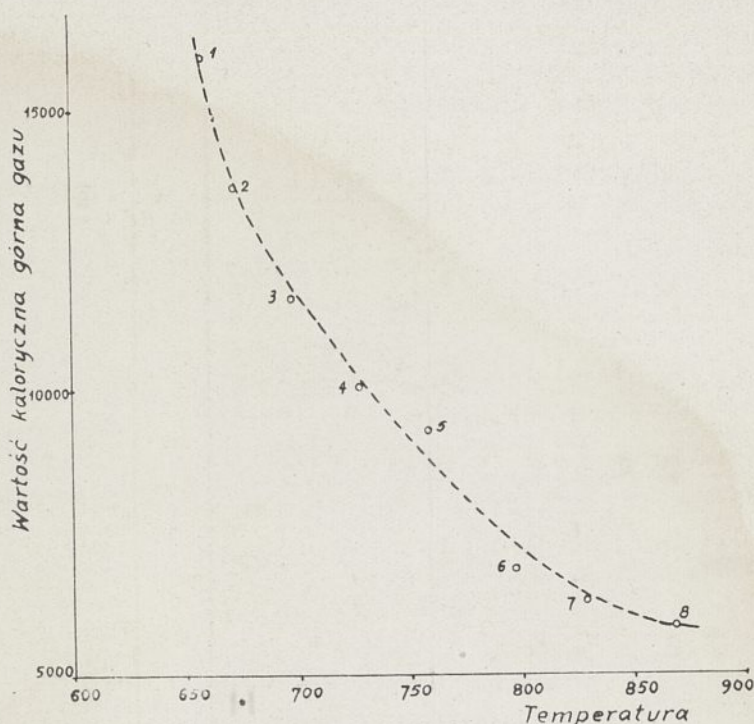
W płynnych bromkach znaleziono jeszcze około 10% drugiej modyfikacji 1,2,3,4-tetrabromobutanu o własnościach znal. t.t. = 35° (teor. t.t. = 37 — 41°)¹⁾.

Reszty bromków płynnych (60%) dotychczas nie zidentyfikowano.

O m ó w i e n i e w y n i k ó w :

Podane poprzednio w tablicach I—VI i wykresach 1—9 wyniki pozwalają wyciągnąć tymczasowo następujące najważniejsze wnioski :

Długotrwałe nagrzewanie (60 sek) frakcji propano-butanowej w żadnym interwale temperatury nie daje dodatniego rezultatu t.j. pirolizy w kierunku tworzenia się w głównej masie węglowodorów nienasyconych. Względnie jeszcze najlepszy rezultat otrzymuje się, jak widzimy z tablicy I, około 600°, jednakże i tę ilość należy uważać za niewystarczającą do jakiegokolwiek technicznego projektu. Wynika więc, że przy długotrwałym nagrzewaniu reakcja przebiega w kierunku całkowitego rozkładu na najprostsze trwałe w tych warunkach

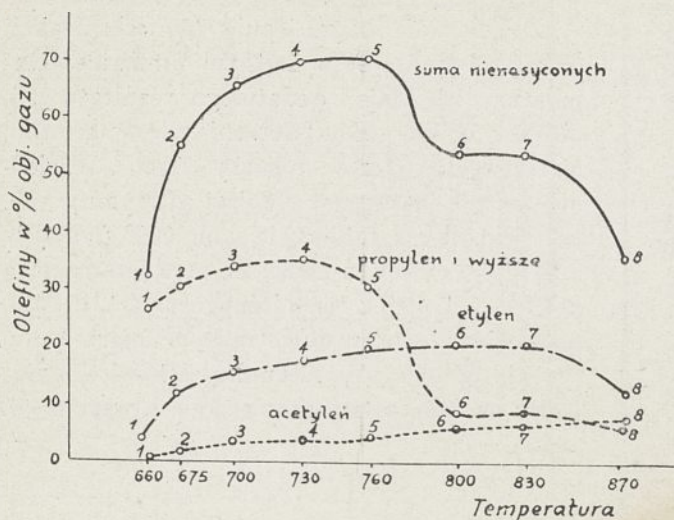


Rys. 13.
Wykres 7.

składniki, więc metan, wodór i węgiel. Wydzielony węgiel, zwłaszcza we formie sadzy, powyżej 610° przy dłuższym kontakcie z ogrzewanymi węglowodorami katalizuje ich rozkład w kierunku wydzielania coraz to większych ilości delikatnej sadzy (tablica II i III). Również zbyt krótki czas nagrzewania nie jest korzystny, gdyż jak wynika z tablicy IV, piroliza nie jest zupełna i dlatego i w tym wypadku wydatki węglowodorów nienasyconych nie są dostateczne.

Po szeregu dalszych prób udało się wyśrodkować optymalny czas nagrzewania, leżący w wypadku tego „gazolu” przy około 8 sek. Dla tego czasu nagrzania przeprowadzono cały

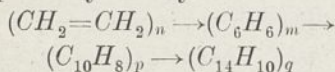
¹⁾ Ciamician. Ber. 20. 3064. (1887).



Rys 14.
Wykres 8.

szereg skrupulatnych doświadczeń, których poszczególne rezultaty pozwolimy sobie obszernie omówić.

Jak widzimy z tablicy V i VI i przynależnych wykresów 5, 6, 7, 8, 9 ze wzrostem temperatury następuje coraz dalej idący rozkład materiału wyjściowego. Wynika to ze spadku ciężaru litrowego gazów reakcyjnych d , wartości kalorycznej W i tem samym coraz większej objętości wyprodukowanego gazu. Równocześnie wydatek wagowy gazu maleje na korzyść innych tworzących się produktów stałych (sadzy) i węglowodorów płynnych. Sadza zaczyna się tworzyć dopiero około 675° i jej ilość rośnie ze wzrostem temperatury. Zarazem wygląd jej zmienia się z wysokością temperatury, mianowicie z delikatnej struktury przechodzi na koks. Węglowodory płynne tworzą się ze wzrostem temperatury w coraz większej ilości, osiągając nawet wydatek 22.2% wagowych przy 870°. Równocześnie zachodzi ich aromatyzacja, mianowicie podczas gdy do 700° składają się one z wysoce nienasyconych węglowodorów, to powyżej tej temperatury występuje coraz obficie benzen, który z kolei, przy jeszcze wyższej temperaturze, ustępuje miejsca naftalenowi i antraceniowi. Ogólnie biorąc ze wzrostem temperatury mamy:



Uderzającym jest brak alkilowanych pierścieni, więc przede-

wszystkiem toluolu, co jest bardzo charakterystyczne, gdyż pozwalałoby przypuścić tworzenie się pierścieni z rodników $CH \equiv$.

Węglowodory nienasycone.

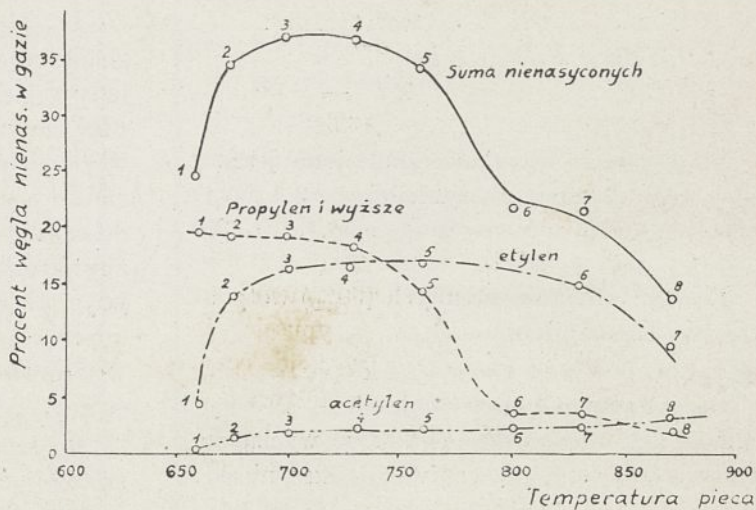
Ich zawartość w uchodzącym gazie w % obj. zależnie od temperatury podaje tablica VI rubryka 2 ($c_2 + d$) i wykres 8.

Widzimy tam, że w stosunku do objętości gazu najwięcej węglowodorów nienasyconych o $C > 2$ mamy od 675–730°, zaś etylenu około 760°. Acetylenu wogóle jest bardzo mało na całej tej przestrzeni temperatury, co wyklucza jego teoretycznie możliwą rolę przy tworzeniu się węglowodorów aromatycznych. Dostaniemy jednak lepszy obraz ilości utworzonych węglowodorów nienasyconych, gdy

przeliczymy je bądźto na procenty wagowe „gazolu” (czyli na gramy węglowodorów nienasyconych ze 100 g „gazolu”) lub procenty objętościowe (t. j. na litry ze 100 l gazolu, wszystko przy 0° i 760 mmHg).

Stwierdzimy wtedy, że najwięcej węglowodorów nienasyconych o $C > 2$ powstaje około temperatury 730°, zaś etylenu około 800°. Świadczy to, że ze wzrostem temperatury tworzy się trwalszy etylen z tego samego produktu wyjściowego, tak, że przy optimum dla etylenu (800°) zawartość propylenu i homologów jest już bardzo mała.

Jeśli weźmiemy pod uwagę wszystkie węglowodory nienasycone w sumie, to na przestrzeni od 700–760° mamy ich największą ilość. W ten sposób zależnie od temperatury



Rys. 15.
Wykres 9.

możemy wytwarzać te węglowodory nienasycone, dla których w danej chwili mamy zainteresowanie.

Na podstawie uzyskanych dat dadzą się więc ustalić pewne wnioski co do mechanizmu krakowania w zależności od temperatury i czasu nagrzania.

Przy rozkładzie propanu i n-butanu są możliwe następujące reakcje pierwszego stopnia:

Propan.

- 1) $CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2 + CH_4$
- 2) $CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH=CH_2 + H_2$

n-Butan.

- 1) $CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH=CH_2 + CH_4$
- 2) $CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH=CH_2 + H_2$
- 3) $CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2 + CH_3CH_3$

Jak widać z wyników, przy niższych temperaturach przebiegają w głównej mierze reakcje: 2 dla propanu i 1, 2 dla butanu, dopiero zaś powyżej 730° ustępują na korzyść 1 dla propanu i 3 dla butanu. Przy jeszcze wyższych temperaturach, powyżej 800°, zachodzą już reakcje drugorzędne, a to rozkład przedewszystkiem utworzonych w pierwszym stadium węglowodorów nienasyconych według ogólnych reakcyj:

Etylen.

- 1) $nCH_2=CH_2 \rightarrow nH_2 + 2nCH\equiv$
- 2) $CH_2=CH_2 \rightarrow CH_4 + H_2$
- 3) $CH_2=CH_2 \rightarrow 2C + 2H_2$

Propylen.

- 1) $nCH_3CH=CH_2 \rightarrow nCH_4 + 2nCH\equiv$
- 2) $CH_3CH=CH_2 \rightarrow CH_4 + 2C + H_2$
- 3) $CH_3CH=CH_2 \rightarrow 3C + 3H_2$

Butylen.

- 1) $CH_3CH_2CH=CH_2 \rightarrow 2CH_4 + 2C$
- 2) $nCH_3CH_2CH=CH_2 \rightarrow nC_2H_6 + 2nCH\equiv$
- 3) $CH_3CH_2CH=CH_2 \rightarrow CH_4 + 3C + 2H_2$
- 4) $CH_3CH_2CH=CH_2 \rightarrow 4C + 4H_2$

Ponieważ, jak znaleziono, spadek zawartości węglowodorów nienasyconych idzie równolegle ze wzrostem osadzania węgla, tworzeniem się węglowodorów aromatycznych i równoczesnym gwałtownym zmniejszaniem się ciężaru litrowego (*d*), należy przypuścić, że wszystkie powyżej wymienione reakcje, oczywiście w nieznanym nam jeszcze stosunku, zachodzą równocześnie. Interesującym będzie porównać jeszcze nasze wyniki z rezultatami uzyskanymi poprzednio przez wspomnianych na wstępie autorów.

I tak praca Zanetti'ego i Leslie¹⁾, mimo że jest najstarszą ze względu na materiał wyjściowy (gazol amerykański), jest najbardziej zbliżoną do niniejszej. Również i ci autorzy stwierdzają daleko idący rozkład tej frakcji przy ogrzewaniu, przyczem przy szybkości przepływu 0.45 stopy sześciennego/godz (13 l/godz) i temperatury optymalnej 700° znajdują oni w gazie 38.5% węglowodorów nienasyconych i to tylko etylen(!)

Widać więc, że zgodność jest mała, gdyż przy tak małej szybkości przy temperaturze 700° już dawno nastąpiłby całkowity rozkład na metan i elementy. Także niewytłumaczonym jest, dlaczego autorzy nie znajdują propylenu, który przecież naogół przeważa w gazach.

Zanetti i Leslie, znajdują tak samo benzen i naftalen w produktach reakcji, jednakże również wykrywają i toluen, którego my w żaden sposób nie mogliśmy wykryć.

Prace innych autorów ze względu na swój czysto naukowy charakter i syntetyczne materiały wyjściowe, trudno porównać z naszą. Nie mniej jednak n. p. Hague i Wheeler²⁾ na podstawie swoich prac nad termicznym rozkładem poszczególnych czystych węglowodorów od metanu do heksanu dochodzą w ogólnych zarysach do tego samego, co my wyniku co do interwału optymalnej temperatury i schematu przypuszczalnej reakcji. Również Frey i Smith³⁾ znajdują dla propanu jako podstawową, następującą reakcję: $C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$.

R. N. Pease⁴⁾ tłumaczy to tem, że rozrwanie wiązania C—C wymaga tylko 72,000 kal/mol podczas gdy C—H zużywa już 92,000 kal/mol, a więc przy tych samych warunkach demetanacja ma we większej mierze miejsce, niż dehydrogenizacja.

Pozostaje nam wreszcie ustalić, czy termiczna obróbka frakcji propano-butanowej, w znalezionych przez nas optymalnych warunkach, może mieć praktyczne znaczenie. Na to pytanie można nawet obecnie już

1) loc. cit

2) loc. cit.

3) loc. cit.

4) loc. cit.

twierdząco odpowiedzieć. Widzieliśmy bowiem, że wystarczy zachować tylko optymalne warunki temperatury i czasu nagrzewania aby uzyskać stosunkowo znakomity wynik, gdyż ze 100 g gazolu uzyskuje się średnio do 50 g węglowodorów nienasyconych, cennych materiałów do syntez bez porównania droższych produktów (wyższych alkoholi, glikoli, chlorhydryny, i t. d.), zaś jako produkt uboczny pozostaje 3 g płynnych węglowodorów, 6 g sadzy, i reszta gazu, z której tylko część będzie potrzebna do opalania aparatu krakowego.

Bliższa kalkulacja rentowności tego procesu, jakoteż projekt odpowiedniego przemysłowego urządzenia do tego celu, przekracza już niestety ramy tej publikacji, tak, że w swoim czasie pozwolimy sobie do tej kwestji jeszcze raz powrócić.

Reasumcję najważniejszych wyników podaje się w łączności z Cz. II i III niniejszej pracy.

W tem miejscu uważamy jeszcze za naszą miłą obowiązek podziękować Panu M. Stankowi i abs. polit. za pełną zrozumienia współpracę w głównej części podanych doświadczeń.
(D. c. n.).

Zanikanie dobrego masła.

Pourquoi la bonne beure disparaît-elle de la marché ?

Z Państwowego Zakładu badania żywności w Łodzi.

Na łamach „Przemysłu Chemicznego” ukazał się w zeszycie styczniowym b. r. artykuł pod nagłówkiem: „W sprawie wskaźnika margaryny”, napisany przez pana Dra Henryka Ruebenbauer a. Autor tego artykułu powołuje się na notatkę p. t. „Margaryna”, wyrażającą wątpliwość, czy olej logowy (sezamowy) nadaje się jako dodatek celem rozpoznawania margaryny. Jakkolwiek autor przyznaje notatce pewną słusność, uważa jednak olej logowy za wskaźnik niedostateczny.

1) Na zarzuty, czy „olej logowy, produkt zagraniczny, stosunkowo bardzo drogi”, odpowiada naszym warunkom, należy odpowiedzieć, że tłuszcze, wyrabiane w kraju i sprzedawane jako tłuszcze jadalne, są również produktami zagranicznymi; krajowe tłuszcze widocznie nie mogą narazie konkurować z tłuszczami importowanymi, jak na przykład z tłuszczem kokosowym. Z tego też powodu jest dla nas niemal zupełnie obojętne, czy fabrykant dodaje do ogólnego składu tłuszczów 10% oleju logowego, droższego coś o 5% od tłuszczu kokosowego, czy też sam olej kokosowy. Olej zatem logowy, otrzymany za pomocą wyciśnięcia nasion sezamu bez ogrzewania, na zimno, posiada wiele składników zdrowotnych, nie posiada ich natomiast, o ile brak wyraźnej reakcji furfurołowej wskazuje na rafinowany, czyli czyszczony olej logowy, dodawany do surogatów w celu większego zysku.

2) Na pytanie, czy „olej logowy przyczynia się do konsystencji mazistej, oleistej, lub jest

w użyciu niesmaczny”, należy odpowiedzieć, że w obiegu mamy różne rodzaje tłuszczów jadalnych, które, choć zawierają olej sezamowy, nie dają się łatwo odróżnić od masła krowiego, smakowo, jak i pod względem swoistości.

3) Na pytanie, czy „olej logowy nie zawsze daje się z łatwością wykazać próbą furfurołową, zwłaszcza przy użyciu starych tłuszczów”, należy odpowiedzieć, że czysty świeży olej logowy, otrzymany właśnie przez wytłaczanie na zimno i dodany do świeżych zasadniczych tłuszczów, niezależnie od gatunku odnośnych barwników, zawsze daje wyraźną reakcję, według przepisu, podanego w rozporządzeniu w Dzienniku Ustaw z roku 1928, Nr. 25 poz. 217. Tu właśnie należy podkreślić, iż brak wyraźnej reakcji jest tylko dowodem używania tłuszczów wraz z olejem logowym poprzedniego gatunku, pozbawionego nie tylko wszelkich i tak już w małych ilościach ciał zdrowotnych, lecz wskazuje również na obecność produktu szkodliwego dla zdrowia.

4) Na pytanie, czy „reakcja furfurołowa wymaga pewnych zabiegów: stopienia i odsączenia masła”, albo pozostawienia w cieplarni, niekoniecznie odsączając, na pewien czas dla oddzielenia tłuszczu od ciał białkowych, należy odpowiedzieć, że manipulacje te są nieznaczne w stosunku do „całego szeregu metod jak liczbą kwasów lotnych, rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych we wodzie, liczbą kwasu masłowego, liczbą kwasu kaprylowego, liczbą kwasu laurynowego, liczbą zmydlenia, ciężar

drobinowy kwasów nietlonych, liczba kwasów nierozpuszczalnych, oznaczenie cholesteryny względnie fitosteryny i punktu topliwości ich octanów, wreszcie przy pomocy polarymetru i lampy kwarcowej". Wszystkie te piękne sposoby, któreby można jeszcze uzupełnić, mimo woli kierują naszą uwagę na działalność gospodarczą: ilu też chemików musiałoby pracować w zakładach dla badania masła, aby móc przeprowadzić analizy, masowo, na bardzo szeroka skalę. Autor owego artykułu miał niewątpliwie na względzie badanie jedynie takich prób, które bezsprzecznie wymagają specjalnego dochodzenia.

5) Na zarzut, czy zaś „manipulacja z kwasem solnym i furfurolem jest stosunkowo nieprzyjemna” dla chemika, poświęcającego się badaniom praktycznym, należy punkt ten przekazać z powrotem do powtórnego rozpatrzenia autorowi.

Reakcja wskaźnika jest koniecznie potrzebna nie tylko dla personelu pomocniczego i kontrolującego, ale i dla chemików specjalistów. Nie tylko ciąży odpowiedzialność na tych chemikach, lecz chemikowi specjaliście często służy reakcja ta do rozstrzygnięcia, czy próbę należy poddać powyżej wskazanym badaniom szczegółowym.

Autor wspomnianego artykułu przychylił się w końcu do możliwie najłatwiejszego badania masła i przytacza też znany sposób ze skrobią kartoflaną.

Co do pierwszego punktu, autor ma słuszność: mączka jest bardzo tanim produktem krajowym, oczywiście w stosunku do ilości i ceny oleju łogowego. Należy przyznać słuszność również co do punktów drugiego, trzeciego i czwartego, jakkolwiek olej łogowy swymi zaletami nie ustępuje skrobi. Na punkt natomiast niewymieniony, czy stosowanie skrobi przy badaniu masła nastęrcza jakieś trudności, należy odpowiedzieć negatywnie. „Użyciu skrobi kartoflanej, jako wskaźnika, stoi na przeszkodzie tylko jeden (lecz bardzo ważny) wzgląd, a mianowicie, że sprytni fałszerze mogliby topić margarynę i zlewać odstały tłuszcz od osiadłej skrobi, przez co usunęliby wskaźnik”. Czy autor artykułu stykał się dostatecznie ze sprytnymi handlarzami i z armią jeszcze sprytniejszych fałszerzy producentów? Czy słyszał od chemika specjalisty, jakich pomysłowych środków używają, nie

tylko dla wyłudzenia pieniędzy z kieszeni, ale i dla podkopania zdrowia nieświadomych konsumentów? Nie jest tak, jak autor twierdzi, że „zdarzyć się to może jednak tylko wyjątkowo, a (rzekome) korzyści, wypływające z dodatku skrobi kartoflanej i nie stojące (według autora) w żadnym stosunku z tą jedną małą wadą”, okazałyby się w rezultacie zasługą niedźwiedzia.

Dlatego byłoby bardzo wskazane, aby odnośne rozporządzenie zostało w tym kierunku zaostrome. Zaostrome powinno być rozporządzenie o sprzedaży detalicznej tłuszczów jadalnych. Laikowi mianowicie trudno sobie wyobrazić, jak chytrze postępują sprytni producenci i handlarze. Większość konsumentów, łakomiąc się na kilka groszy, kupuje umiejętnie przechowane „masło”, nawet w opakowaniach z napisem: „Wyborowe śmietankowe masło” i nie może rozpoznać sprytnie zafalszowanego masła, gdyż smakowo zafalszowanie daje się rozpoznać jedynie przez wytrawnych znawców.

Z tego punktu widzenia pożądane są jasne, bezwzględne rozporządzenia, które wyraźnie wypowiadają się o handlu masłem i tłuszczami jadalnymi. Tłuszcze jadalne w detalicznej sprzedaży powinny być wystawiane tylko w opakowaniach przepisanych, tylko w paczkach (od 50 do 500 g) z opaskami barwnymi i z odpowiednimi napisami. Zakazana powinna być wszelka sprzedaż namiastek (surogatów) z brył, waniek lub beczek, gdyż taka sprzedaż detaliczna pomaga tylko oszustom. Hurtowa sprzedaż powinna dać możliwość każdorazowej kontroli i badania rachunków przez władze.

Z powyższego należy wyciągnąć o wiele dalej idące wnioski, a mianowicie: podnieść wyrób masła na wysoki poziom produkcji! Nie tylko należy uświadamiać publiczność na podstawie celowej reklamy, o wartości dla zdrowia prawdziwego krowiego masła, ale należałoby jednocześnie produkować masło masowo. Masowa produkcja masła może dopiero dać gwarancję, że spożywamy zdrowy i tani produkt pierwszej potrzeby. Wobec jednak krzykliwego zachwalania surogatów, jak i braku uświadczenia wśród publiczności, a przede wszystkim wobec braku należytej reklamy dla masła krowiego, zagwarantowanego, da się narazie stwierdzić zanikanie w handlu dobrego i zdrowego masła.

Dr. B. Koenig.

Z Chemicznego Instytutu Badawczego.

Séance du Curatorium de l'Institut de Recherches Chimiques à Varsovie.

Dnia 10 stycznia 1930 r. odbyło się posiedzenie budżetowe Kuratoriumu Chemicznego Instytutu Badawczego. W posiedzeniu, które zaszczylił swoją obecnością Pan Prezydent Rzeczypospolitej Ignacy Mościcki, wzięli udział pp. Kuratorowie Instytutu:

Zagleniczny Jan, przewodniczący, były minister i prezes Związku Cukrownictwa; członkowie: inż. Benedek Czesław, naczelnik Wydziału Ministerstwa Przemysłu i Handlu, inż. Ciszewski Aleksander, generalny dyrektor S-ki Akc. „Hohenlohe”, Czikiel Józef, em. gen. W. P., inż. Lewalski Antoni, generalny dyrektor S-ki Akc. „Huta Pokoju”, Dr. Ossowski Stefan, były minister, inż. Rudowski Szymon, naczelnik wydziału województwa śląskiego.

Usprawiedliwili swoją nieobecność pp. Kuratorowie: Dr. Górecki Roman, prezes Banku Gospodarstwa Krajowego, inż. Kwiatkowski Eugenjusz, minister Przemysłu i Handlu, inż. Markiewicz Piotr, dyrektor kopalń Tow. Czeładz i Dr. Williger Gustaw, generalny dyrektor Tow. Akc. „Katowice”.

Z ramienia Instytutu wzięli udział w posiedzeniu członkowie Wydziału Czynnego pp.: Dr. Martynowicz Zenon, dyrektor Chemicznego Instytutu Badawczego, oraz Dr. Czochralski Jan, Dr. Kling Kazimierz, Dr. Świętosławski Wojciech, profesorowie Politechniki Warszawskiej.

Posiedzenie zagał przewodniczący p. Zagleniczny Jan, witając Pana Prezydenta Rzeczypospolitej.

Po odczytaniu i przyjęciu do wiadomości protokołu z ostatniego posiedzenia, przewodniczący udzielił głosu dyrektorowi Dr. Zenonowi Martynowiczowi, który przedstawił projekt preliminarza budżetowego na rok 1930 jak następuje:

Dzisiejsze posiedzenie ma za zadanie uchwalić preliminarz budżetowy na rok 1930. Ustalenie preliminarza budżetowego dla instytucji społecznej, której dochody z natury rzeczy nie są stałe, nie jest rzeczą prostą i taki preliminarz w najlepszym nawet razie będzie nieco odbiegał od rzeczywistości.

Tegoroczny nasz preliminarz budżetowy

oparliśmy na doświadczeniach dwu lat poprzednich, a zwłaszcza na preliminarzu na rok 1929, który, jak doświadczenie roku ubiegłego nas uczy, był ułożony tak, że rzeczywistość potwierdziła jego racjonalność.

Przystępując do rozważania preliminarza budżetowego na rok 1930, pragnąłbym najpierw w kilku słowach podać do wiadomości Pp. Kuratorów nasze zamierzenia i plany, co pozwoli na lepsze zorientowanie się w projektowanym budżecie.

Cały nasz plan rozbudowy Instytutu ułożyliśmy w ogólnych zarysach jeszcze przed laty, kiedy przekształcaliśmy S-kę Metan na Chemiczny Instytut Badawczy.

Z biegiem lat, w miarę możliwości, oraz stosownie do wskazań potrzeb życia staramy się ten plan nasz realizować, starając się jednak nigdy nie przekraczać naszych możliwości finansowych.

Że tego rodzaju polityka jest w warunkach naszego istnienia jedynie racjonalną, na to wskazuje fakt, że operując stosunkowo niedużymi środkami materialnymi potrafiliśmy, oprócz wzniesienia kilku budynków, równocześnie rozbudować pracę twórczą Instytutu, do czego potrzeba było oprócz budynków jeszcze kosztownej bardzo aparatury.

W roku 1928 Instytut posiadał 3 działy: Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego, Węglowy i Analizy Paliwa Stałego.

W roku 1929 przystąpiliśmy do organizacji Działu IV Naftowego, dla pomieszczenia którego wzniesiliśmy oddzielny budynek, oraz do przekształcenia działu III na dział ogólnie analityczny.

W roku 1930 przystępujemy do organizacji działu metalurgicznego, dla pomieszczenia którego specjalny dla powyższego celu powołany Komitet Budowy, buduje osobny pawilon.

Pragnąc również doprowadzić do celu naszą ideję stworzenia własnej fabryki aparatury chemicznej, wydzieliliśmy w roku 1929 nasze warsztaty mechaniczne w osobną jednostkę przemysłowo-handlową p. n. „Centrala Dostaw Aparatury dla Laboratorjów i Przemysłu”, oraz przystąpiliśmy do budowy specjalnego budynku na pomieszczenie tej instytucji.

Preliminarz budżetowy nasz na rok 1930 uwzględnia właśnie te wszystkie nasze poczynania i jest do nich przystosowany, naturalnie z uwzględnieniem możliwości finansowych.

Przystępując do kolejnego omawiania pozycji budżetowych, zauważymy następujące zmiany:

Dział Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego Zł. 180.000.—

W dziale powyższym zwiększamy w porównaniu z ubiegłym rokiem pozycję wydatków o 5.000 zł. do wysokości 180.000 zł. Dział ten wydał w 11 miesiącach roku ubiegłego 191.000 zł., przypuszczamy jednak, że wobec wydajnego już zaopatrzenia działu w aparaturę, wystarczy w zupełności na jego potrzeby kwota preliminowana.

Dział Węglowy Zł. 300.000.—

W dziale Węglowym zwiększamy wydatki o 60.000 zł. Dział powyższy rozwija swoje prace coraz bardziej, w związku z czem zajdzie potrzeba przeprowadzenia kosztownych prób w skali półtechnicznej, co spowoduje konieczność zakupienia kosztownej aparatury oraz ewentualnego powiększenia składu osobowego. Dział powyższy musi również wysyłać swych pracowników za granicę dla utrzymania ścisłego kontaktu z pracownikami węglowemi, na który to cel również potrzebuje pewnych funduszy.

Dział Analityczny Zł. 100.000.—

Dział paliwa stałego po ukończeniu prac nad monografią węgla przekształcamy na dział ogólno-analityczny. Dział powyższy będzie obsługiwał pracą swą nie tylko inne działy Instytutu, lecz także będzie wykonywał analizy dla przemysłu. Przypuszczamy, że w dziale tym wydatki będą się równoważyły z wpływami za dokonywane prace analityczne.

Dział Naftowy Zł. 60.000.—

Dział Naftowy w r. 1930 zakończy swe stadjum organizacyjne i przystąpi do prac normalnych. Preliminowane więc kwoty w wysokości 60.000 zł. są dostosowane ściśle do normalnych prac tego działu.

Dział Metalurgiczny Zł. 50.000.—

Dział ten znajduje się w organizacji. Jest on przewidziany w ogólnej rozbudowie Instytutu i dla niego też rozpoczęto budowę spe-

cialnego gmachu, którą zajmuje się osobny dla tego celu powołany Komitet Budowy.

Administracja Zł. 200.000.—

Obejmuje koszty utrzymania biura, biblioteki, magazynu, samochodów. Zawarte w niej są również pobory Dyrektora i członków Wydziału Czynnego oraz służby pomocniczej, jak interdenta, stróżów i t.d. i t.d. Na pokrycie powyższych wydatków preliminarzujemy jak i w roku poprzednim kwotę zł. 200.000.—

Przemysł Chemiczny Zł. 100.000.—

Preliminowane kwoty na organ Instytutu „Przemysł Chemiczny” przewidują niedobór zł. 20.000. Niedobór powyższy jest spowodowany zbyt małą ilością prenumeratów — czego niestety uniknąć się nie da z powodu zbyt słabego rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce.

Koszty techniczne Zł. 40.000.—

Obejmują utrzymanie biura konstrukcyjnego oraz utrzymanie personelu obsługującego centralne urządzenie Instytutu, jak kotłownię, instalacje elektryczne i t. d. Na pokrycie powyższych wydatków preliminarzujemy jak i w roku zeszłym kwotę zł. 40.000.—

Koszty patentowe i licencje Zł. 35.000.—

Powyższa pozycja obejmuje opłaty taks patentowych zagranicznych i krajowych, wypłaty statutowego procentu wynalazcom i pracownikom, oraz wypłaty należące się firmom z tytułu zawartych umów.

Konserwacja budynków i instalacyj Zł. 15.000.—

Utrzymanie powyższej pozycji jest koniecznym ze względu na potrzebę utrzymania budynków Instytutu w stanie świeżości.

Propaganda Zł. 10.000.—

Poważnej redukcji uległy preliminarzowane wydatki na propagandę, która w roku 1929 pochłonęła w związku z Powszechną Wystawą Krajową w Poznaniu powyżej 30.000 zł. Wydatki na powyższy cel w r. 1930 przewidujemy w wysokości zł. 10.000.

Biblioteka Zł. 20.000.—

Podwyższyliśmy pozycję na Bibliotekę, która w miarę rozwoju Instytutu się rozrasta. Wydatki na Bibliotekę w roku 1929 wyniosły

powyżej 23.000.— wobec preliminowanych 16.000 zł. W związku z zakończeniem reorganizacji tejże przypuszczamy, że wydatki na ten cel nie przekroczą w 1930 r. sumy 20.000.—

Procenty od pożyczek Zł. 15.000.—
 Powyższa pozycja obejmuje procenty płacone od pożyczki Banku Gospodarstwa, zaciągniętej na budowę domu mieszkalnego oraz inne drobne kwoty, wpływające z tytułu operacji wekslowych.

Subwencje Zł. 10.000.—
 Chemiczny Instytut Badawczy udziela Zrzeszeniu pracowników subwencji na prowadzenie stołowni, co wobec oddalenia Instytutu od miasta jest koniecznością.

Utrzymanie ogrodów i terenów Zł. 25.000.—
 Tereny Instytutu, obejmujące 22 morgi, doprowadza się kolejno do stanu ogrodowego. Niestety przeprowadzenie piaszczystej wydmy w ogród wymaga dużych nakładów.

Wyjazdy i dyjety Zł. 10.000.—
 Pozycja powyższa jest preliminowana w wysokości zeszłorocznej.

Budowa nowych obiektów Zł. 200.000.—

W preliminarzu na rok 1930 przewidzieliśmy także kwotę zł. 200.000.— na budowę nowych obiektów. Przypuszczamy, że kwota ta zostanie całkowicie wyczerpaną. W związku z późnym rozpoczęciem robót budowlanych w r. 1929 mogliśmy z preliminowanej na ten cel kwoty zł. 250.000.— wydać tylko zł. 40.000.— Wydatki na budowę Instytutu Metalurgicznego, które wyniosły około 100.000 zł. są umieszczone w bilansie Komitetu Budowy Instytutu Metalurgicznego i do bilansu Ch. I. B. nie weszły.

Utrzymanie domu mieszkalnego Zł. 20.000.—

Powyższa pozycja służy na pokrycie wydatków, związanych z utrzymaniem domu mieszkalnego dla pracowników Ch. I. B. Kwota ta zostaje prawie w całości pokrytą czynszem mieszkalnym, który wplacają pracownicy za zajmowane mieszkania.

W dochodach Instytutu widzimy następujące pozycje:

Dział I Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego Zł. 170.000.—
 Dochody powyższego działu składają się z wpłat

Ministerstwa Spraw Wojskowych, Ministerstwa Robót Publicznych, opłat za ekspertyzy, wpłat na zakupno specjalnej aparatury i t. d.

Dział II Węglowy Zł. 325.000.—
 Powyższy dział czerpie swe dochody z umów zawartych z Górnośląskim Związkiem Przemysłowców Górniczo-Hutniczych oraz Krakowsko-Dąbrowską Konwencją Węglową.

Dział III Analityczny Zł. 100.000.—
 Kwota powyższa stanowi wpływ z opłat za analizy wykonywane już to na zlecenie poszczególnych działów, już to na zlecenie firm przemysłowych.

Dział IV Naftowy Zł. 20.000.—
 Dochody tego działu przewiduje się z opłat za ekspertyzy oraz porady techniczne.

Subwencje ogólne Zł. 425.000.—
 Na powyższą sumę składają się subwencje, jakie corocznie otrzymuje Instytut od Syndykatu Hut, Państwowej Fabryki Związków Azotowych w Chorzowie, Ministerstwa Przemysłu i Handlu, Banku Gospodarstwa Krajowego oraz szeregu spółek akcyjnych.

Współpraca Zł. 180.000.—
 Pozycja ta obejmuje wpłaty, jakie Instytut otrzymuje z powyższego tytułu od S-ki Akc. Zieleniewski w Krakowie, Państwowej Fabryki Związków Azotowych w Chorzowie, Państwowego Monopoli Spirytusowego. Z powyższych tytułów otrzymał Instytut w roku zeszłym 150.000 zł. Mamy nadzieję, że w roku bieżącym współpraca nasza rozszerzy się i na inne przedsiębiorstwa i z tego powodu powiększamy preliminowaną sumę o 30.000 zł.

Przemysł Chemiczny Zł. 80.000.—
 Mamy nadzieję osiągnięcia powyższej kwoty z wpływów z prenumeraty, ogłoszeń oraz subwencji, jakie dla naszego pisma otrzymujemy.

Dochód z patentów i licencji Zł. 50.000.—

Pozycja powyższa obejmuje kwoty wplacane corocznie Instytutowi przez S-kę Akc. Gazolina oraz Państwową Fabrykę Olejów Mineralnych w Drohobyczu z tytułu korzystania z patentów Instytutu.

Czynsz mieszkalny Zł. 18.000.—
 Kwota powyższa obejmuje czynsz za lokale mieszkalne wynajmowane pracownikom Instytutu w domu mieszkalnym.

Dochód z ogrodów Zł. 1.500.—
Jedną część naszych terenów zamieniamy na ogród warzywny, z którego dochód preliminujemy w wysokości powyższej.

Procenty Zł. 500.—
Nasze rachunki w P. K. O. i Bankach przynoszą nam pewien nieduży procent, do wysokości 500 zł.

Składki Członków Wspierających Zł. 20.000.—
Pozycja powyższa obejmuje składki członków wspierających tak fizycznych jak i prawnych. Ponieważ składka członka wspierającego prawnego wynosi 1000 zł., przeto pozyskanie 20 członków powinno leżeć w granicach możliwości.

Ramy preliminowanych kwot wobec żywotności i stałego rozwoju Instytutu mogą ulec pewnym zmianom, jednakże, sądząc z dotychczasowej praktyki budżetowej Instytutu, wprowadzając w gospodarce Instytutu planowość, a co za tem idzie i celowe gospodarowanie funduszem rozporządzalnym.

Po przemówieniu Dr. Martynowicza

wywiązała się dłuższa dyskusja, w rezultacie której na wniosek p. generalnego dyrektora Ciszewskiego Kuratorjum zatwierdziło projekt preliminarza budżetowego na rok 1930 z tą zmianą, że w dziale wydatków zwiększono pozycje działu węglowego o 25.000 zł. t. j. do wysokości 325.000 zł. oraz zmniejszono pozycje na administrację o 25.000 zł. t. j. do 175.000 zł.

Po zatwierdzeniu preliminarza budżetowego, Kuratorjum jednogłośnie zatwierdziło uchwałę Wydziału Czynnego z dnia 16 kwietnia 1929 r. powołującą prof. Dr. Jana Czochrańskiego na członka Wydziału Czynnego Instytutu.

W końcu w wolnych wnioskach p. generalny dyrektor A. Lewalski podał do wiadomości Kuratorjum, że Bank Dyskontowy Warszawski zadeklarował na budowę Instytutu Metalurgicznego kwotę 10.000 zł.

Po wyczerpaniu porządku dziennego Pan Prezydent Rzeczypospolitej udał się wraz z pp. Kuratorami do pawilonu naftowego, gdzie oglądał świeżo uruchomioną instalację dla dystrybucji ropy naftowej, oraz zwiedził budowę Instytutu Metalurgicznego.

Preliminarz Budżetowy na rok 1930 Chemicznego Instytutu Badawczego.

Wydatki:

Wpływy:

	Zł.			Zł.	
		gr.			gr.
Dział I: Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego	180.000	—	Dział I: Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego	170.000	—
Dział II: Węglowy	325.000	—	Dział II: Węglowy	325.000	—
Dział III: Analityczny	100.000	—	Dział III: Analityczny	100.000	—
Dział IV: Naftowy	60.000	—	Dział IV: Naftowy	20.000	—
Dział V: Metalurgiczny	50.000	—	Subwencje ogólne	425.000	—
Administracja	175.000	—	Współpraca	180.000	—
Przemysł Chemiczny	100.000	—	Przemysł Chemiczny	80.000	—
Koszty techniczne	40.000	—	Dochód z patentów i licencji	50.000	—
Koszty patentowe i licencje	35.000	—	Czynsz mieszkalny	18.000	—
Konserwacja budynków i instalacyj	15.000	—	Dochód z ogrodów	1.500	—
Propaganda	10.000	—	Procenty	500	—
Biblioteka	20.000	—	Składki Członków Wspierających	20.000	—
Procenty od pożyczek	15.000	—			
Subwencje	10.000	—			
Utrzymanie ogrodów i terenów	25.000	—			
Wyjazdy i dyjety	10.000	—			
Budowa nowych obiektów	200.000	—			
Utrzymanie domu mieszkalnego	20.000	—			
	1.390.000	—		1.390.000	—

Ze Sprawozdań Polskiej Akademji Umiejętności.

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

Na posiedzeniu zwyczajnem Wydziału matematyczno-przyrodniczego w dniu 6 maja 1929 Czł. L. Marchlewski przedstawił pracę wykonaną wspólnie z p. B. Skarżyskim p. t.: *Absorbacja nadfioletowego światła przez niektóre hormony i ciała pokrewne.*

Zbadano efedrynę, adrenalinę, tyroksynę i porównano ich widma z widmami pyrokatechiny, tyrozyny i o-hydroksytyrozyny. Naogół można stwierdzić, że w pochodnych pyrokatechiny widmo absorbcyjne jest podobne do widma substancji macierzystej, a w widmie pochodnych tyrozyny przebija się widmo tyrozyny. Efedryna natomiast ma widmo swoiste.

Dalej Czł. L. Marchlewski przedstawia pracę, wykonaną z p. L. Kwiecińskim, p. t. *Absorbacja światła nadfioletowego przez benzen.*

Absorbację tego ciała badano już kilkakrotnie. Ostatnie pomiary odmiennymi metodami wykonali z jednej strony Henri, z drugiej Marchlewski i Moroz. Wyniki tylko w części się zgadzały. Mianowicie zgodne były maksyma czterech wewnętrznych smug, a niezgodnie maksyma dwu zewnętrznych. Niezgodność tę należało jeszcze raz zbadać. Stosując bardzo starannie oczyszczony benzen, autorowie stwierdzili, że smuga najmniej załamana ma maksimum, podane przez Henri'ego, a smuga najsilniej załamana posiada maksimum, podane przez Marchlewskiego i Moroz. Maksyma wszystkich smug przedstawiają się jak następuje:

Smuga: $A: \lambda 2684 \text{ \AA}$, $B: \lambda 2608 \text{ \AA}$, $C: \lambda 2546 \text{ \AA}$,
 $D: \lambda 2490 \text{ \AA}$, $E: \lambda 2433 \text{ \AA}$, $F: \lambda 2390 \text{ \AA}$.

Na temże posiedzeniu Czł. K. Dziewoński przedstawia pracę p. R. Małachowskiego p. t. *O budowie kwasu anhydrotrójkarballylowego.*

Wypowiedziany już dawniej przez Bone'a i Sparkling'a, ale niedostatecznie przez powyższych autorów uzasadniony pogląd na budowę anhydrokwasu trójkarballylowego $C_6H_6O_5$ (p. t. 133^o), jako pochodnej bezwodnika bursztynowego, znajduje potwierdzenie w pracy niniejszej. Z anhydrokwasu (p. t. 133^o) otrzymano najpierw działaniem dwuazometanu anhydroester $C_7H_8O_5$ (p. t. 56—60^o), ten zaś drogą hydrolizy przeprowadzono w α -jednometylowy ester kwasu trójkarballylowego $C_7H_{10}O_6$ (p. t. 111—112^o). Położenie grupy estrowej w pozycji α wynika niewątpliwie stąd, że ten sam jednoester powstaje przez katalityczne uwodornienie α -jednoestru metyloвого kwasu trans-akonitowego.

Kwestja istnienia izomerycznego anhydrokwasu o pierścieniu sześcioczołkowym pozostaje nadal otwartą, reakcja bowiem odwodnienia kwasu trójkarbally-

lowego daje wyłącznie i prawie ilościowo anhydrokwas o p. t. 133^o.

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że bezwodniki akonitowe nie ulegają katalitycznej redukcji w obecności czerni platynowej, natomiast kwasy akonitowe i ich estry łatwo się redukują do odpowiednich związków trójkarballylowych.

Na temże posiedzeniu Czł. Wł. Szafer przedstawia pracę p. F. Poznńskiego p. t. *O reakcji azotynowej i dwuazowej Raciborskiego w zastosowaniu do badania błon komórkowych u roślin.*

Przedmiotem badań autora były reakcje azotynowa i dwuazowa, wprowadzone przez M. Raciborskiego (Bull. de l'Acad. d. Sc. et d. L. de Cracovie 1906) do mikrochemji botanicznej, a w szczególności zastosowanie ich do rozpoznania substancji organicznych, występujących w błonach komórkowych różnych grup roślin. Różne połączenia chemiczne mogą powodować powyższe reakcje, nie można ich więc używać za specyficzne dla ciał białkowych lub ich pochodnych. Pozytywną reakcję dwuazową wykazywały zawsze błony zdrewniałe i skorkowaciałe (wzgl. skutylinizowane), nadto często błony celulozowe. Nie jest to więc specjalna reakcja ligninowa, jak twierdzili niektórzy badacze (Ungar 1914, van Wisselingh 1925). Reakcję azotynową próbowano na kilkuset gatunkach z różnych grup roślinnych, przyczem reagowały również stale błony zdrewniałe i skorkowaciałe, a czasem błony celulozowe. Rodzaj reakcji okazał się charakterystyczny dla pewnych grup systematycznych. W wypadkach pozytywnej reakcji barwę brunatną wykazywały błony celulozowe roślin dwuliściennych i palm, barwę czerwoną błony roślin dwuliściennych. Przedmiotem szczegółowych badań były rośliny jednoliścienne, a wyniki tych badań zestawiono z innymi, dotyczącymi ważniejszych systemów roślin, przyczem okazało się, że obecność substancji dotychczas nieznanych w błonach komórkowych da się stwierdzić reakcją azotynową. Reakcja ta może też służyć dla określenia cech organicznych i tem samem posiada pewne znaczenie dla systematycznej anatomji roślin.

Na posiedzeniu zwyczajnem Wydziału Matematyczno-przyrodniczego w dniu 10 czerwca 1929 r. Czł. T. Pieńkowski przedstawia pracę p. W. Kapuścińskiego p. t. *O promieniowaniu rezonansowem pary srebra.* (Wiadomość wstępna).

Autor stwierdził występowanie promieniowania rezonansowego pary srebra przy naświetlaniu jej światłem iskry o elektrodach srebrnych. Para srebra emituje w tych warunkach oba swe prążki rezonansowe

3280,66 Å i 3382,86 Å, przyczem natężenie ich wzrasta wraz z gęstością pary, począwszy od ciśnienia około 10^{-4} mm, przy którym pojawiają się pierwsze ślady promieniowania rezonansowego.

Na temże posiedzeniu czł. S. Pieńkowski przedstawia pracę p. J. Starkiewicza p. t. *O fluorescencji benzolu w temperaturze — 180°, wzbudzonej promieniowaniem jednobarwnem.*

Rozkład natężeń promieniowania w widmach fluorescencji roztworów organicznych nie zależy od długości fali promieniowania wzbudzającego, z wyjątkiem roztworów o dużej lepkości, w których utrudnione jest występowanie antstokesowskiej części widma. Zjawisko to przypisywano dotychczas zderzeniom międzycząsteczkowym.

W celu zdania sobie sprawy z istotnego znaczenia owych zderzeń autor badał fluorescencję roztworów stałych, a przede wszystkim stałego benzolu w temp. — 180°, wzbudzając takową częściami widm prążkowych. Warstewka benzolu znajdowała się na metalowej podkładce, zanurzonej swą dolną częścią w ciekłym powietrzu. Naświetlano badaną warstewkę jednobarwnem promieniowaniem prążków iskrowych cynku i kadmu, a fluorescencję obserwowano poprzez kwarcowe okienka w naczyniu Dewara przy pomocy małego spektrografu kwarcowego.

Autor otrzymał fotografie widm fluorescencji benzolu, składających się z dość ostrych prążków, regularnie ułożonych. Porównanie widm wzbudzonych promieniowaniem o różnych długościach fali nie wykazało żadnych widocznych różnic. Na tej podstawie można wnioskować, iż niezależność rozkładu natężeń w widmach fluorescencji jest zjawiskiem, związanem prawdopodobnie z mechanizmem wewnątrzcząsteczkowym, a nie ze zderzeniami, których znaczenie w badanym przypadku było bardzo znacznie ograniczone.

Na tem samem posiedzeniu czł. K. Dziński przedstawia pracę, wykonaną wspólnie z p. M. Russockim, p. t. *Z chemji dwufenyloaminy.*

Przy sulfonowaniu dwufenyloaminy tworzą się jako główne produkty reakcji kwasy jedno i dwusulfonowy. Stosując jako czynnik sulfonujący kwas chlorosulfonowy i sulfonując dwufenyloaminę w roztwornym nitrobenzenowym, otrzymuje się, jak stwierdzili autorzy, stosunkowo najlepsze wyniki co do wydajności kwasu dwufenylamino-jednosulfonowego. Dla charakterystyki obu tych wspomnianych produktów sulfonowania nadają się najlepiej pewne, nieopisane dotąd pochodne, jak np. sole Mg, Ca i anilinowa.

Położenie grup sulfonowych w układach drobinowych obu wspomnianych kwasów udało się określić, poddając je nitrowaniu. Wprowadzając mianowicie stopniowo coraz większą ilość grup nitrowych w ich drobinę, uzyskuje się jużto przez podstawienie niemi grup SO_3H , jużto przez odszczepienie grup tych w połączeniach pochodnych nitrowania kwasów dwufenylaminosulfonowych dokładne wskazówki budowy drobinowej badanych związków. Na podstawie tego rodzaju przemian ustalono, że zarówno grupa sulfonowa w kwasie dwufenylaminojednosulfonowym, jak i obie grupy sulfonowe w związku, pochodnym dwusulfonowym dwufenyloaminy, zajmują położenie para względem grupy iminowej układu macierzystego.

Również i reakcje bromowania obu tych połączeń pozwoliły uzyskać wskazówki cenne dla bliższego poznania ich natury chemicznej.

Praca zawiera opis pochodnych nitro- i bromosulfonowych, wielonitrowych oraz wielobromowych dwufenyloaminy, związków uzyskanych w ciągu doświadczeń autora nad przemianami kwasów dwufenyloamino-sulfonowych.

Na temże posiedzeniu czł. K. Klecki przedstawia pracę pp. M. Gatty-Kostyła i M. Obtułowicza p. t. *O synergizmie mieszanin niektórych glikozydów grupy naparstnicy w świetle teorii Bürgiego.*

Mieszaniny niektórych środków leczniczych wywołują działanie albo sumaryczne, albo spotęgowane. Różnice w działaniu tłumaczy teoria Bürgiego:

Jeżeli dwa środki lecznicze o równoznacznem działaniu posiadają te same punkty zadziałania, to mieszanina ich wywoła sumaryczne działanie; jeżeli zaś ich punkty zadziałania są różne, to wypadkowa działania będzie najczęściej spotęgowaną.

Badania, przeprowadzone przez autorów, nad wartością działania mieszanin niektórych glikozydów grupy naparstnicy wykazały słuszność teorii Bürgiego w odniesieniu do działania wymienionych związków farmakologicznie równoznacznych i mających ten sam punkt zadziałania.

Badania wykonano z mieszaninami nalewki strofantusowej i konwaljowej, strofantyny, cymaryny i digitoksyny.

Przypuszczenia autorów, że t. zw. substancje balastowe, zawarte w preparatach galenowych, potęgują działanie wyosobnionych glikozydów (np. nalewka strofantusowa + strofantyna), nie okazały się słusznymi.

Oznaczenia, dotyczące wymienionych badań, wykonano na samcach żaby trawiastej (*Rana temporaria*) zapomocą metody Strauba.

Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

Związek Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej.

Dnia 22. lutego b. r. o godzinie 18 w Gmachu Chemji Politechniki Warszawskiej, Ulica Polna 3, odbędzie się zebranie Konstytuujące „Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej”.

Poniżej przedstawiamy cele i zadania nowo organizującego się Związku:

a) Obrona praw, godności, tytułu i interesów członków; b) pośrednictwo pracy, organizowanie i niesienie pomocy materialnej członkom oraz popieranie ich położenia materialnego i społecznego; c) zbliżenie swych członków i utrzymanie między nimi zawodowej i towarzyskiej łączności; d) interwencja w sprawach wynikłych ze stosunków służbowych; e) organizowanie wycieczek naukowo-technicznych i ogólnie kształcących w kraju i zagranicą; f) branie udziału w rozważaniu problematów techniki i przemysłu chemicznego, ułatwienie swym członkom korzystanie z bibliotek, pracowni naukowych, zawiązywanie stosunków z pokrewnymi stowarzyszeniami w kraju i zagranicą; g) w razie potrzeby organizowanie kursów i zakładów chemicznych; h) popieranie pracy twórczej swych członków w dziedzinie wiedzy chemicznej i udzielanie im w miarę możliwości bezpłatnie porady zawodowej; j) zakładanie i popieranie spółdzielni członków.

Cele i zadania podane wyżej świadczą dobitnie o konieczności powstania takiego Związku.

Niżej podpisany Komitet Organizacyjny prosi uprzejmie, ze względu na ważność sprawy o jak najlichnější udział w Zebraniu Konstytuującym Inżynierów Chemików, tak z Politechnik krajowych, jak i zagranicznych.

W razie niemożności przybycia na Zebranie Konstytuujące prosimy o łaskawe pisemne zgłoszenie przystąpienia do Związku.

Za Komitet Organizacyjny:

Zarząd „Związku Inżynierów Chem. byłych Wychowańców Politechniki Warszawskiej”, oraz za Komisję Organizacyjną Inżynierów Chem. absolwentów Politechniki Lwowskiej
Dr. Inż. W. Dominik, Inż. Borkowski, Dr. Inż. J. Hawliczek, Inż. B. Nartowski, Dr. Inż. S. Pawlikowski, Dr. Inż. A. Sachnowski, Dr. Inż. Z. Tomasiak, Dr. Inż. A. Tychowski, Dr. Inż. D. Wandycz, Inż. Z. Zalewski.

Informacji udziela oraz przyjmuje zgłoszenia: Zarząd „Związku Inżynierów Chem. b. Wychowańców Politechniki Warszawskiej”.

Warszawa, Ulica Polna 3 oraz: Komisja Organiz. Inżyn. Chem. absolw. Politechniki Lwowskiej na ręce Dr. Inż. W. Dominika, Warszawa, Ul. Rakowiecka 8.

Światowe znaczenie Chibińskich apatytów. (Z. f. d. *Kunstdünger-Industrie*. z. 21 (1929). W ciągu ostatnich lat pojawiły się w prasie sowieckiej

mniej lub więcej pewne wiadomości o olbrzymich złożach apatytowych, występujących w półn. wschodniej części Europy, mianowicie na półwyspie Kola. Jak wiadomo, półwysep Kola jest obłany od południa przez morze Białe, a północna część półwyspu t. j. wybrzeże Murmańskie położone jest nad oceanem Lodowatym. W ostatnim czasie informacje prasy zostały w znacznej części potwierdzone i obecnie wiadomym się stało, że najbogatsze złoża apatytowe znajdują się w półn. zachodniej części tego półwyspu t. j. bliżej granicy Norwegji oraz na wybrzeżu Murmańskim.

Zdaniem rosyjskich geologów miąższość złożów apatytowych na wybrzeżu Murmańskim jest większą od wszystkich dotąd znanych pokładów tego minerału. Do znacznej wysokości wznosząca się płyta Chibińska, niedaleko stacji kolei Murmańskiej Kandałaska, nie zawiera apatytu w formie zwietrzałej, ziemistej, tylko występuje tu on w połączeniu z nefelinem jako skała. Ponieważ nefelin jest glinokrzemianem sodowym z którego można otrzymać glin, połączenie obu tych minerałów przedstawia materiał technologicznie bardzo cenny. Potężne, do 250 m grubości dochodzące warstwy chibińskich apatytów są nie tylko źródłem soli fosforowych, lecz również dzięki obecności w nich pozostałych składników, w tym rzędzie nefelinu, są wogóle bardzo bogate. Następnie apatyt nefelinowy zawiera metaliczny tytan w nefelinie i połączenie magnezytu z tytanem w apatycie, a oprócz tego stront i szereg t. zw. rzadkich ziem.

Wysoka zawartość kwasu fosforowego i niezwykle pomyślna możliwość, mimo położenia nad oceanem Lodowatym, transportu okrętami sprawiają, że apatyty chibińskie staną się produktem, o który będzie się starać większość fabryk superfosfatu. Głównie odczują konkurencję chibińskich apatytów fosforyty z Marokko i innych części Afryki, stanowiące dotąd jedynych dostawców fabryk superfosfatu w Europie. Wyższa zawartość fosforu i równie niedrogi przewóz drogą wodną (odległości Marokko-Hamburg i Murmań-Hamburg wynoszą jednakowo 1600 mil morskich) apatytów chibińskich, przemawiają za ich użyciem. Należy dodać, że złoża nefelinowo-apatytowe są bardzo duże, gdyż ukończone w małym promieniu wiercenia stwierdziły obecność 20 milionów t apatytu, a powierzchniowe badania już w dalszym zasięgu pozwalają przypuszczać istnienie dalszych 500 milionów t, ponieważ płyta Chibińska jest bardzo rozległa. Dzięki wynalezieniu tych pokładów, zbytecznym się okaże przywóz do Rosji fosforytów z Marokko. Rozpoczynając wydobywanie fosforytów na półw. Kola, przedstawiających ogólną wartość 3—5 miliardów rubli, narazie zbudowano szosę samochodową, łączącą miejsce wydobywania z przystankiem Biely kolei Murmańskiej. Pierwszy transport 1000 t apatytów ma być drogą morską skierowany z portu Murmańskiego do Niemiec, gdzie apatyty będą podane odpowiednim badaniom.

Br. Ch.