

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“ WE LWOWIE, Z ZASIŁKIEM MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

NR. 10.

LWÓW, PAŹDZIERNIK 1923.

ROCZNIK VII.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

TREŚĆ Nr. 10: Stefan Marko: Garbarski instytut badawczy, str. 249. — A. Pomaski: O punktach krzepnięcia mieszanin stearyny technicznej i kalafonji, str. 253. — Prof. K. Smoleński: Studja techno-chemiczne nad małopolskimi ropami naftowymi, str. 257. — Polska bibliografia chemiczna, str. 274. — Ze spraw gospodarczych, handlowych i organizacyjnych, str. 276. — Członkowie Stowarzyszenia „Chemiczny Instytut Badawczy“, str. 279.

STEFAN MARKO.

GARBARSKI INSTYTUT BADAWCZY*).

Jeśli rzucimy okiem na rozwój jakiegokolwiek przemysłu spostrzeżemy, że rozkwit jego zaczyna się z chwilą, gdy przemysł ów zyskuje oparcie w naukowych badaniach. Pierwsze niejako próby współdziałania przemysłu z nauką datują się od 17 wieku, kiedy Colbert, urzeczywistniając swój system merkantylny zwołał Radę uczonych i polecił im zająć się przemysłem celem podniesienia go i ulepszenia produkcji. Dzięki tej inicjatywie pojawiło się pierwsze fachowe dzieło garbarskie, w którym autor usiłuje w sposób naukowy wyjaśnić proces garbowania. Mimo to aż do drugiej połowy 19 wieku przemysł garbarski pozostaje ciągle przemysłem domowym, a to dlatego, ponieważ brak mu oparcia o naukę, brak mu podstaw racjonalnie obmyślanych urządzeń i procesów. Dopiero wprowadzenie garbowania chromowego z równoczesnym zastosowaniem odpowiednich maszyn stawia garbarstwo w rzędzie wielkich przemysłów świata. Ten swój rozkwit zawdzięcza ono niewątpliwie

*) Pierwszy Zjazd Chemików Polskich w Warszawie, powziął niezwykle dla rozwoju rodzimego przemysłu garbarskiego ważną uchwałę, a mianowicie wyjednania u Rządu utworzenia przy katedrze chemii fizycznej U. J. w Krakowie instytutu naukowego dla przemysłu garbarskiego.

zapoczątkowanemu współdziałaniu nauki. Przemysł ów jednak napotyka w rozwoju swoim wciąż jeszcze na rozliczne trudności: ma się tu bowiem do czynienia z bardzo różnorodnym materiałem, to jest już to z surowcami, już to ze środkami pomocniczymi, już to wreszcie z rozmaitymi sposobami garbowania. Sama skóra surowa jest już materiałem, który w swoich chemicznych i fizykalnych właściwościach trudno daje się uchwycić. Skóry surowe różnego wieku, gatunku, a szczególnie różnego pochodzenia różnią się tak dalece od siebie, że rynek światowy liczy ich około 700 gatunków.

Wspomniałem o różnorodnym materiale pomocniczym; takiej różnorodności nie spotyka się w żadnym innym przemyśle i oczywiście nie ułatwia to opanowania techniki garbarskiej. Posługujemy się nadto najróżniejszymi metodami garbowania, które w swojej istocie nie są jeszcze dokładnie zbadane, a nieznanostwo ich utrudnia drogę dalszego rozwoju. Sam proces np. wapnienia tak ważny dla ostatecznego wyniku jest bardzo mało znany, byłoby zaś ważnem ze względu na ogólny wynik dowiedzieć się, jakiej to zmianie ulega skóra podczas wapnienia, często bowiem przypisuje się winę złego wyniku samemu garbowaniu, podczas gdy właściwy błąd leżał już w początkowym procesie wapnienia. Nie wątpię, że intensywne prace w tym kierunku dałyby dla całego przemysłu garbarskiego dodatnie wyniki, podobnie jak je osiągnięto przy bajcowaniu tzn. wytrawianiu skóry. Wiadomo, że bajcowanie nawozowe przy wielkim nawet zasobie doświadczenia i pilnej uwadze połączone jest z różnemi niespodziankami i naraża często na niepożądane wyniki. Dopiero wprowadzenie sztucznych wytraw przez Eitnera, Beckera i Wooda pozwoliło opanować cały proces dokładnie, umożliwiło kontrolę i wytwarzanie jednolitego produktu. Taksamo działalności amerykańskiego instytutu garbarskiego zawdzięczamy praktyczne garbowanie chromowe przez zastosowanie olejów emulsyjnych. To tłuszczenie jednak skóry chromowej, jako drugie stadium garbowania ma również doniosłe znaczenie dla ogólnego wyniku garbowania i wyprawy skór, i ulega ciągle jeszcze zmianom. Należałoby więc cały ten proces poddać systematycznemu badaniu, w ten sposób bowiem poznalibyśmy dokładne warunki najlepszych i najtańszych metod. Wiemy też jaki olbrzymi postęp wywołały w przemyśle syntetyczne barwki. Otóż spodziewać się należy, że również i syntetyczne garbniki przyniosą podobny postęp w przemyśle garbarskim i że będzie można sporządzać zapomocą tych produktów wszystkie rodzaje skóry począwszy od zamiszowch aż do podeszwowych.

W Polsce nie brak właśnie dobrych warunków dla wyrobu syntetycznych garbników. Posiadamy surowce jak węgiel i ropa, które mogą stać się z czasem doskonałą podstawą fabrykacji tego rodzaju produktów, dotąd jednak nie są one zgoła wyzyskane w tym kierunku. Syntetyczne garbniki są jak wiadomo, owocem pracy instytutów garbarskich; musimy i my poświęcić baczną uwagę tej kwestji ze względów państwowo gospodarczych. Sprawa

syntetycznych garbników jest też ważną z innego także powodu. Rozwiązanie jej pomyślnie stanowiłoby nowy krok naprzód na drodze do uniezależnienia się od świata organicznego, jak słusznie zaś zauważa Sombart, „każde uniezależnienie się od materji uorganizowanej, zastąpienie sił naturalnych sztucznymi, zastąpienie subiektywnych i jakościowych wrażeń przez rzeczowe i ilościowe badania, stanowi dla ludzkości wielki postęp“. Już garbowanie chromowe jako zastosowanie ciał nieorganicznych wywołało jak wspomniałem kolosalny przewrót w tym przemyśle, jednak praca w tym kierunku jeszcze nie jest ukończona. Nie ulega np. wątpliwości, że daleko większe znaczenie i korzyści miałyby garbowanie solami żelaza, gdyby metody posługiwania się nimi należycie udoskonalono. To też sądzę, że dla uzyskania ogólnego postępu w tej dziedzinie należy koniecznie stworzyć instytut garbarski, który miałby za zadanie rozwiązywać właśnie techniczne zagadnienia tego rodzaju o lokalnem często znaczeniu oraz przez intensywne prace współzawodniczyć z innymi państwami w rozwiązywaniu kwestyj obchodzących przemysł garbarski a temsamem przysparzać nie tylko przedsiębiorstwom ale i państwu materialnych korzyści.

Aby móc wszystkie skomplikowane kwestje rozwiązywać, wszystkie wątpliwości jakie się w przemyśle następują rozstrzygać, nie wystarcza prosta kalkulacja i doświadczenie. Jedno przedsiębiorstwo w swoim zakresie działania nie jest nawet w stanie tych wszystkich technicznych zagadnień ogarnąć i tym zadaniom podołać. Zagranica zrozumiała to dawno i prawie wszystkie państwa, oprócz nas, (nawet Rosja sowiecka) posiadają odpowiednie zakłady naukowe dla przemysłu garbarskiego. Szczególnie Niemcy dawno już przekonali się o znaczeniu kwestji garbarskiej i szukają jej rozwiązania na drodze naukowej, jak o tem świadczą nie tylko różne instytuty i szkoły garbarskie lecz i urzędy laboratoryjne fabryk chemicznych, które utworzono specjalnie w celu badania i ulepszania metod garbowania. W ostatnich czasach utworzono w Niemczech jeszcze dwa instytuty garbarskie przy wyższych uczelniach t. j. w Darmstademie dla garbarstwa mineralnego, chromowego i żelazowego i w Dreźnie dla garbarstwa roślinnego, pomimo że posiadają już instytut garbarski we Freibergu, nie mówiąc o instytutach prywatnych np. Jabłońskiego w Berlinie i Alena w Hamburgu. Wspominam głównie Niemców, albowiem jako nasi najbliżsi sąsiedzi stanowią oni dla nas poważną konkurencję zwłaszcza w dziale skór chromowych; niebezpieczeństwo jest tak wielkie, że grozi poważnej części fabryk zupełnem zastanowieniem ruchu w tym dziale. Grozi ono tembardziej, że jesteśmy przeważnie skazani na zakup środków pomocniczych zagranicą, gdzie przemysł ten dzięki właśnie wspomnianym instytutom ogromnie się rozwinął. Chciałbym również wspomnieć tu kilka słów o fabrykacji tych środków pomocniczych. Warunki rozwoju podobnego przemysłu u nas są nadzwyczajnie korzystne. Że jednak ów przemysł u nas się nie rozwinął, przypisuję to brakowi

inicjatywy w tym kierunku. A jednak jest to kwestja niezmierniej wagi, nie tylko dla przemysłu, ale i dla armji oraz i państwa, wraze bowiem zamknięcia importu garbarstwo byłoby skazane prawie że na zagładę. Stworzenie takiego przemysłu uniezależniłoby nas od zagranicy, pozwoliłoby nam rozwinąć się i stanąć pod względem jakości produktów i techniki produkcji na równi z zagranicą. Zadaniem więc instytutu garbarskiego byłoby zatem również obmyślenie środków, wiodących do stworzenia przemysłu pomocniczego.

Pole działania instytutu rozszerza się jak widzimy w każdym kierunku. Obejmuje ono nietylko wypracowanie nowych metod lecz i modyfikowanie dotychczasowych, ocenę innowacji i wynalazków, wypróbowanie materiałów stosowanych do fabrykacji, udzielanie porad we wszystkich wątpliwych wypadkach, i co szczególnie jest ważnem dla naszego przemysłu oraz gospodarki państwowej, kształcenie samodzielnych sił fachowych.

Każdy u nas w przemyśle polskim poszukuje zawsze ludzi gotowych, przez innych już wyszkolonych, nic jednak nie czyni się w tym kierunku, aby ludzi wychowywać samemu a nie dawać ich wychowywać innym. Zatrudniając zaś ludzi obcych traci nasz przemysł na charakterze narodowym. Tylko wtedy zdołamy stworzyć naszą własną wydoskonaloną organizację i stosować własne systemy oraz metody, gdy wykształcimy systematycznie ludzi odpowiednich w tym celu. Jak doniosłem jest kształcenie sił zawodowych zrozumieli przedewszystkiem amerykanie i na tem polega ich siła gospodarcza. Zdaniem mojem jest to jeden z najważniejszych czynników podniesienia wydajności gospodarczej każdego państwa. Trafnem jest powiedzenie wielkiego amerykanina Carnegiego: „Zabierzcie mi wszystkie fabryki i wszystkie pieniądze, zostawcie tylko mych ludzi i moją organizację, a w przeciągu krótkiego czasu zdobędę wszystko z powrotem“. Tylko ta jednostka przedstawia wartość w przemyśle, która zna przyczyny, przebieg i skutki danego procesu i dzięki swym wiadomościom fachowym może usunąć każdą nieprawidłowość fabrykacji, jaka się zdarzy. Jest rzeczą jasną, że dobrze wyposażony przemysł i ludzie uzdolnieni w nim zajęci stanowią gospodarczą wartość całego danego przedsiębiorstwa.

Z tego pobieżnego zestawienia problemów i zagadnień widocznem jest, jak rozległą mogłaby być działalność przyszłego instytutu. Jeśli przypomnimy sobie rezultaty, jakie osiągnęły już zagranicą podobne instytuty garbarskie, poczynszy od garbowania chromowego, udoskonalenia wytraw (bajc) aż do stworzenia syntetycznych garbników, i jako najnowszej zdobyczy, wynalazku elektro-osmotycznego sposobu garbowania, skracającego czas wyprawy skóry podeszwowej do 40 godzin przy równoczesnem uproszczeniu urządzenia i wielkiem zaoszczędzeniu materiału, jeśli zważymy dalej, że dzięki tym instytutom rozwinął się duży przemysł materiałów pomocniczych dla garbarstwa i że dzięki im zagranica posiada całe kadry sił fachowych, zrozumiemy jak rozliczne korzyści dawałby taki instytut garbarski Polsce, która posiada

tak wyjątkowo dobre warunki naturalne rozwoju przemysłu garbarskiego. Nie wolno nam w żaden sposób pozostać w tyle pod tym względem i musimy wszystkich sił dołożyć, aby dorównać zagranicy w usiłowaniach nad podniesieniem poziomu naszego przemysłu pod względem naukowym i technicznym. Do tego celu przyczynić się może niewątpliwie założenie specjalnego instytutu garbarskiego.

W interesie całego społeczeństwa leży podniesienie nauki i przemysłu to jest czynników, które są podstawami dobrobytu narodu, w interesie zaś wielkiego przemysłu leży wzmożenie i ustalenie produkcji oraz oparcie jej na głębszych, silniejszych podstawach. Podstawy te należy właśnie obmyśleć i opracować w instytucie garbarskim, o którym wyżej mowa.

Prace przygotowane w kierunku utworzenia instytutu garbarskiego rozpoczęto przy życzliwym poparciu profesorów U. J. Prof. Dr. K. Dziewońskiego i Prof. Dr. B. Szyszkowskiego.

A. POMASKI

O PUNKTACH KRZEPNIĘCIA MIESZANIN STEARYNY TECHNICZNEJ I KALAFONJI.

W roku ubiegłym w fachowych czasopismach zagranicznych były zapytania o możliwości zastosowania stearyny technicznej do wyrobu mydeł żywiczych i o sposobach racjonalnego przeprowadzenia procesu zmydlenia, następującego pewne trudności ze względu na małą rozpuszczalność stearynianu sodowego bądź to w czystej wodzie, bądź to w płynach wodnych słono-alkalicznych.

Rozwiązując powyższą kwestję, trafiłem na lukę, gdyż w literaturze nie znalazłem danych, pozwalających sądzić o zmianach punktu krzepnięcia stearyny w związku z dodatkiem różnych, coraz to wzrastających ilości kalafonji. Z tego powodu należało przede wszystkim wypełnić wspomnianą lukę, co też zostało uskutecznione w dwóch serjach doświadczeń.

Do doświadczeń użyto stearyny krajowej i kalafonji jasnej francuskiej.

Analiza stearyny dała wynik następujący: liczba zmydlenia 217, kwasowość 214; ogólna ilość kwasów tłuszczowych 99,27%, w tem kwasów tłuszczowych w postaci tłuszczu obojętnego 1,27%, substancji niezmydlających się 0,45%, wody 0,21%.

Kwasy tłuszczowe oleinowy, stearynowy i palmitynowy, zawarte były w powyższej próbce stearyny w takich ilościach: kwas oleinowy około 2—3%, kwas stearynowy około 10%, kwas palmitynowy 86—87%.

Kalafonja zawierała: kwasów żywiczych 90,66%, w tem 85% kwasów wolnych i 5,66% — w postaci bezwodników substancyj niezmydlających się 7,1%; liczba zmydlenia 175, kwasowość 164.

Sproszkowane substancje, wzięte w potrzebnych ilościach, stapiano w parownicy porcelanowej na kąpieli wodnej, ewentualnie w temp. 100—115° C, i punkt krzepnięcia otrzymanych mieszanin oznaczano w zwykłym aparacie Żukowa, bez próżni.

Doświadczenia powtórzone kilkakrotnie z udziałem p. P. Muszkata, za co składam mu na tem miejscu podziękowanie.

Wyniki przedstawione są w następującej tablicy:

TABLICA 1.

(Skład stearyny: 2—3% kwasu oleinowego, 10% kwasu stearynowego, 86—87% kwasu palmitynowego).

Punkt krzepnięcia ° C	% Stearyny	% Kalafonji	D e p r e s j a		D e p r e s j a na 1% kalafonji obliczona z*	
			ogólna Δ ° C	poszczeg. oznaczeń Δ ° C	Δ ° C	Δ_1 ° C
54.4	100	—	—	—	—	—
53.0	90	10	1.4	1.4	0.140	0.140
50.9	80	20	3.5	2.1	0.175	0.210
49.0	70	30	5.4	1.9	0.180	0.190
46.6	60	40	7.8	2.4	0.195	0.240
44.2	50	50	10.2	2.4	0.204	0.240
40.3	40	60	14.1	3.9	0.235	0.390
35.6	30	70	18.8	4.7	0.269	0.470
30.5	20	80	23.9	5.1	0.299	0.510
25.3	10	90	29.1	5.2	0.323	0.520

Dane powyższe gotowe już były do druku, gdy nadeszły z zagranicy naczynka Dewarowskie. Wobec tego powtórzone doświadczenia raz jeszcze, gdyż naczynka próżniowe gwarantują dokładniejsze wyniki oznaczeń. Niestety, wskutek braku pierwotnego materiału, do doświadczeń użyto innej stearyny i kalafonij, dla których otrzymano takie dane analityczne.

Stearyna: kwasów tłuszczowych 99.05%, w tem 2.80% w postaci tłuszczu obojętnego, substancyj niezmydlających się 0.70%, wody 0.1%; liczba zmydlenia 212, kwasowość 206.

Zawartość przybliżona poszczególnych kwasów tłuszczowych: kwasu oleinowego 2—3%, kwasu stearynowego około 30%, kwasu palmitynowego 66—67%.

Kalafonja: kwasów żywicznych 91.81%, w tem kwasów w postaci bezwodników 5.6%, substancji niezmydlających się 8.08%; kwasowość 168, liczba zmydlenia 179.

Zasadniczą różnicę skonstatowano jedynie dla stearyny, zawierającej o 20% kwasu stearynowego więcej, niż w próbce pierwszej (10%), i o tyleż mniej kwasu palmitynowego t. j. 66—67%, zamiast 86—87%.

Z tego powodu wyniki doświadczeń, przedstawione w tablicy drugiej, należy traktować odrębnie.

TABLICA 2.

(Skład stearyny: 2—3% kwasu oleinowego, 30% kwasu stearynowego, 66—67% kwasu palmitynowego).

Punkt krzepnięcia ° C	% Stearyny	% Kalafonji	D e p r e s j a		D e p r e s j a na 1% kalafonji obliczona z	
			ogólna Δ ° C	Poszczeg. oznaczeń Δ ° C	Δ ° C	Δ_1 ° C
54.25	100	—	—	—	—	—
52.9	90	10	1.35	1.35	0.135	0.135
51.25	80	20	3.0	1.65	0.150	0.165
49.6	70	30	4.65	1.65	0.155	0.165
47.6	60	40	6.65	2.0	0.166	0.200
44.8	50	50	9.45	2.8	0.189	0.280
40.9	40	60	13.35	3.9	0.223	0.390
35.6	30	70	18.65	5.3	0.266	0.530

Z danych, zawartych w tablicach 1 i 2 wynika, że dodatek kalafonji w ilościach stosowanych w mydlarstwie, t. j. do 50%, obniża punkt krzepnięcia stearyny o 9.45—10.2° C, czyli na 1% kalafonji o 0.2° C.

Kalafonja, wzięta w ilości do 30%, powoduje obniżenie p. k. stearyny najwyżej o 5.4° C, co stanowi 0.18° C na 1% kalafonji.

Dodatek kalafonji do stearyny w ilości ponad 50% nie ma praktycznego znaczenia, gdyż otrzymane mydło jest lepkie.

Depresja ogólna przy dodatku kalafonji od 10 do 70% waha się w granicach od 0.14° C do 0.269° C na 1% kalafonji, tymczasem depresja między

poszczególnymi oznaczeniami, przeliczona na 1% kalafonji, leży w granicach od 0.14°C do 0.47°C .

Ze wzrostem ilości kalafonji od 70 do 90% depresja na 1% wynosi już 0.515°C , jest to skutek wydzielania się mniejszych ilości ciepła utajonego z krzepnących, bardziej bogatych w kalafonję, mieszanin.

Wyniki tych doświadczeń dla mydlarstwa praktycznego są nie bez znaczenia, gdyż pozwalają racjonalnie wykorzystać tłuszcze bogate w kwasy twarde bez niepotrzebnego szafowania niemi.

Praktyka pod tym względem ma ustalone normy, które jednak mogą być znacznie rozszerzone.

Przy sposobności podaję depresje, spowodowane przez dodatek 30% kalafonji do kwasów tłuszczowych, otrzymanych z surowców najczęściej stosowanych w mydlarstwie:

	P. krzepnięcia kwasów tłuszczowych	P. krzepnięcia kwasów + 30% kalafonji	Δ ogólna	Δ na 1% kalafonji
Łój wołowy	43.9 ⁰	39.7 ⁰	4.2 ⁰	0.140 ⁰
Tłuszcz kostny	39.5 ⁰	35.4 ⁰	4.1 ⁰	0.136 ⁰
Oleina twarda	32.1 ⁰	28.25 ⁰	3.85 ⁰	0.128 ⁰
Olej kokosowy	22.45 ⁰	18.40 ⁰	4.05 ⁰	0.135 ⁰
Olej palmowy	40.95 ⁰	37.20 ⁰	3.75 ⁰	0.125 ⁰
Olej z ziarn palmowych	24.1 ⁰	20.3 ⁰	3.8 ⁰	0.126 ⁰
Olej arachinowy	27.30 ⁰	23.45 ⁰	3.85 ⁰	0.128 ⁰
Mowrah	41.2 ⁰	37.7 ⁰	3.5 ⁰	0.117 ⁰

W depresjach dla poszczególnych tłuszczów nie spostrzegamy znaczniejszych różnic, gdyż depresja ogólna leży w granicach od 3.5°C (mowrah) do 4.2°C (łój wołowy), co przeliczone na 1% kalafonji wynosi od 0.117°C do 0.14°C .

Wnioski.

Twardość mydła rdzennego kombinowanego nie jest zależna całkowicie od wysokości punktu krzepnięcia kwasów tłuszczowych osnowy.

Głównie tyczy się to mydeł, mających w osnowie duże ilości kwasu kokosowego, lub kwasu z ziarn palmowych.

Tłuszcz Mowrah daje dobre twarde mydło sodowe, gdy ilość kalafonji nie przenosi 25%.

W praktyce już dawniej nie polegano zbyt na mowrze, o czym uprzejmie poinformował mnie p. R. Hartmann, były pracownik firmy Sarg w Wiedniu.

Mydło żywiczno-stearynowe z dodatkiem 15—20% innych tłuszczów pieni się dość dobrze i w użyciu jest oszczędne.

PROF. K. SMOLEŃSKI.

STUDJA TECHNO-CHEMICZNE NAD MAŁOPOLSKIMI ROPAMI NAFTOWEMI.

PRACA I-sza. (Ciąg dalszy).

BADANIE t. zw. „EKSTRAKTU TOLUOLOWEGO“

(OPRACOWANE WSPÓLNIE Z PP. M. STRUSZYŃSKIM, R. DOBROWOLSKIM
I R. MAŁACHOWSKIM)

4. Nitrowanie ekstraktu.

Wszystkie próby nitrowania przeprowadzaliśmy w warunkach, możliwie zbliżonych do stosowanych przy fabrycznym otrzymywaniu nitrozwiązków aromatycznych, szczególnie nitrotoluoli. Poddawany nitrowaniu ekstrakt (w ilości zwykle 200 gr) umieszczano w kolbie z kulistym dnem, ustawionej w łaźni wodnej, która służyła, stosownie do potrzeby, bądź do ochładzania bądź do ogrzewania. Kolba zaopatrzona była: a) w chłodnicę zwrotną, b) w lejek rozdzielczy do wkraplania mieszaniny nitrującej i c) w mieszkadło śmigłowe, o znacznej liczbie obrotów (100—120 na minutę), uszczelnione zapomocą rtęciowego zamknięcia. Jako mieszaniny nitrującej, używano mieszaniny odpowiednio obliczonej ilości kwasu azotowego ($d = 1,48$) z różnemi ilościami kwasu siarkowego lub „oleum“, zależnie od tego, czy nitrowano na jedno-, dwu- czy trój-nitrozwiązki.

Z wielu wykonanych prób nitrowania podajemy następujące, których wyniki prowadzą do ogólniejszych wniosków.

Próbę I-szą wykonano z przysłanym początkowo z fabryki ekstraktem całkowitym, nierektyfikowanym.

Nitrowanie na jednonitrotoluol. Do 200 gr ekstraktu całkowitego, o zawartości 52% objętościowych, czyli 55,6% wagowych węglodorów aromatycznych, dodawano z wkraplacza, powoli w przeciągu 4-ch godzin, mieszaninę nitrującą z 90 gr NH_4NO_3 ($d = 1,50$) [co odpowiada 20% nadmiaru w porównaniu z teoretyczną ilością] i 90 gr H_2SO_4 ($d = 1,84$). Przez cały czas usilnie mieszano i oziębiano zimną wodą do temp. 15°. Następnie w przeciągu 4-ch godzin, mieszając w dalszym ciągu, ogrzewano stopniowo do 30° i w końcu do 40°. Przy ogrzewaniu powyżej 25°—30° zaczęły się wydzielać w niewielkiej ilości czerwone tlenki azotu. Po ukończeniu nitrowania i oziębieniu wiano do lejka rozdzielczego. Otrzymano dwie warstwy: górną — benzynowo-nitrozwiazkową i dolną — kwasową. Już z dawniejszych naszych doświadczeń nad nitrowaniem benzyn aromatycznych wiedzieliśmy, że przy nitrowaniu na jednonitrozwiazki warstwa kwasowa zawiera zaledwie ślady nitrozwiazków, które całkowicie zawarte są w roztworze

benzyny w warstwie górnej. Po oddzieleniu warstwy kwasowej, warstwę benzynowo-nitrozwiązkową starannie, wielokrotnie przemyto wodą, następnie roztworem wody i znów wodą.

Mycie wodą, roztworem sody i znów wodą musi być wykonane przy nitrowaniu ekstraktów, zawierających benzynę, wielokrotnie i bardzo starannie. W razie niedostatecznego przemycia przy następnej destylacji, w celu odpędzenia benzyny od nitrozwiązków, występują zjawiska rozkładu, które jak się o tem w początkowych doświadczeniach przekonaaliśmy, mogą doprowadzić przy oddestylowaniu resztek benzyny, w temperaturze np. powyżej 150° , do zesmolenia pozostałości, ewentualnie do gwałtownego rozkładu, przypominającego w y b u c h.

Z porównania rozmaitych prób przekonaaliśmy się, że ze względu na czystość otrzymywanych jednonitrozwiązków i przydatność ich do dalszego nitrowania, oraz ze względów bezpieczeństwa, lepiej jest odpędzać benzynę z pomocą pary wodnej, aniżeli przez bezpośrednie ogrzewanie.

Biorąc pod uwagę wskazówki dopiero co podane, oddestylowaliśmy benzynę z przemytej warstwy benzynowo-nitrozwiązkowej z pomocą pary wodnej, początkowo zwykłej, a następnie słabo przegrzanej do 120° — 130° . Odpędzenie benzyny prowadziliśmy aż do ukazania się w destylacie nitrozwiązków, pozbawionych prawie zupełnie benzyny, co poznawaliśmy przez to, że krople destylatu, które uprzednio pływają po wodzie, zaczynają szybko tonąć. W praktyce fabrycznej, przy operowaniu z dużemi masami, moment ten może być dokładnie oznaczony przez określanie ciężaru właściwego destylatu. Pozostałe w kolbie destylacyjnej nitrozwiązki w doświadczeniu n̄miej-szem destylowano dalej z parą wodną przegrzaną, początkowo do 170° — 180° , a ostatecznie do 200° .

W razie niedostatecznego przemycia nitrozwiązków lub też w razie niewłaściwego przeprowadzenia nitrowania (np. zastosowania zbyt wysokich temperatur, zbyt znacznego nadmiaru NH_4O_3) destylacja nitrozwiązków z parą mocniej przegrzaną staje się operacją niebezpieczną, mogącą spowodować rozkład nitrozwiązków o charakterze wybuchowym. Mieliśmy taki wypadek w jednym z początkowych doświadczeń. Należy więc odradzać w praktyce fabrycznej destylowania nitrozwiązków z parą wodną mocno przegrzaną; zresztą operacja ta, jak to zobaczymy z dalszych prób, przy prawidłowo prowadzonej robocie staje się zbyteczną i wystarczy odpędzenie benzyny z parą wodną słabo przegrzaną.

Po odpędzeniu nitrozwiązków z przegrzaną parą wodną pozostało w kolbie destylacyjnej około 10 gr „smoły“, zawierającej prawdopodobnie niewielkie ilości dwinitrozwiązków oraz produkty rozkładu.

Destylat w ilości 160 gr, po oddzieleniu wody i wysuszeniu z pomocą $CaCl_2$ (przy wstrząsaniu) poddano destylacji cząstkowej i otrzymano:

- 1) od 170°—200° — 6 gr (resztki benzyny)
- 2) „ 200°—210° — 10 gr
- 3) „ 210°—245° — 125 gr
- 4) pozostałość — 15 gr
- 5) straty — 4 gr

Z granic wrzenia uzyskanych jednonitrozwiązków widzimy, że oprócz nitrotoluoli zawierały one nitrobenzol i nitroksylole.

Nitrowanie jednonitrozwiązków na dwunitrozwiązki. 133 gr jednonitrozwiązków (frakcje 2-ga i 3-cia) nitrowano dalej na dwunitrozwiązki w sposób następujący. Dodawano z wkraplacza powoli w przeciągu 8 godzin, mieszając i stopniowo podnosząc temperaturę od 30° do 80°, mieszaninę nitrującą z 80 gr NHO_3 i 120 gr H_2SO_4 . Po znitrowaniu i oziębieniu utworzyły się dwie warstwy; wylano je razem na lód.

Warstwa dolna kwasowa zawiera nieznaczne ilości nitrozwiązków i może być (na gorąco) oddzielona od warstwy dwunitrozwiązkowej i odpowiednio dalej (do pierwszego nitrowania) użyta. Tak postępowaliśmy w dalszych doświadczeniach.

Przy wylaniu na lód dwunitrozwiązki wykrywały, tworząc rodzaj „masła“, które oddzielono, przemyto kilkakrotnie gorącą wodą, roztworem sody i znów wodą i wysuszono. Otrzymane, w postaci oleju (w pokojowej temperaturze), dwunitrozwiązki przy dłuższym staniu zakrywały, ale tylko częściowo, część zaś pozostała w pokojowej temperaturze ciekłą. Wydajność — 160 gr, czyli 90% teoretycznej ilości, licząc na wzięte do [nitrowania jednonitrozwiązki. Otrzymanie dwunitrozwiązków częściowo ciekłych świadczy o zanieczyszczeniu pierwotnego ekstraktu oprócz toluolu, jeszcze innymi węglowodorami aromatycznymi, głównie ksylołami.

Bezpośrednie nitrowanie całkowitego ekstraktu, wobec trudności rozdzielania i oczyszczania otrzymanych nitrozwiązków nie może być zalecane. Doświadczenie to było wykonane, zanim poznaliśmy dokładnie skład ekstraktu całkowitego.

Próba II-ga była przeprowadzona z fabrycznym ekstraktem, czyli z ekstraktem rektyfikowanym przez fabrykę jakoby w granicach 100°—125°, w rzeczywistości zaś, jak to wykazały nasze badania, w granicach daleko szerszych.

Do 200 gr ekstraktu 2) o zawartości 54,0% objętościowych, czyli 57,8% wagowych węglowodorów aromatycznych, dodawano powoli z wkraplacza w przeciągu 4-ch godzin mieszaninę nitrującą z 90 gr NHO_3 ($d = 1,50$) i 140 gr H_2SO_4 ($d = 1,84$). Ponieważ z poprzednich prób przekonano się, że podnoszenie temperatury nawet w granicach do 40° źle wpływa na jakość otrzymanych nitrozwiązków (kwas azotowy w wyższej temperaturze działa i na węglowodory niearomatyczne) przeto w tem i w dalszych doświadczeniach

utrzymywano temperaturę przy nitrowaniu możliwie niską, o ile pozwalała temperatura wody wodociągowej, a więc w granicach 10° — 12° , a to w przeciągu 7 godzin. Przez następne 3 godziny, wciąż mieszając, stopniowo podniesiono temperaturę do 25° , a w końcu do 30° . Przez użycie większej ilości H_2SO_4 i przedłużenie czasu nitrowania starano się powetować obniżenie temperatury.

Po ukończeniu nitrowania rozdzielono warstwy, a górną (benzynowo-nitrozwiązkową), jak i poprzednio, starannie przemyto wodą, wodą z sodą i znów wodą i odpędzono benzynę z parą wodną. Pozostałość w kolbie po wysuszeniu chlorkiem wapnia [waży ona 164 gr, co odpowiada 95,0% ilości teoretycznej] nitrowano dalej na dwunitrozwiązki. Dodano mieszaninę nitrującą z 90 gr NHO_3 i 140 gr H_2SO_4 powoli (w przeciągu 4 godzin), wciąż usilnie mieszając i podnosząc stopniowo temperaturę od 30° tak, że w końcu, po 10 godz. nitrowania, temperatura doszła do 90° . Po ukończeniu nitrowania otrzymano w lejku rozdzielczym nad dolną kwasową warstwą krystaliczną warstwę dwunitrozwiązków. Po spuszczeniu warstwy kwasowej warstwę dwunitrozwiązkową wielokrotnie przemyto gorącą wodą, roztworem sody i wodą i wysuszono. Otrzymano 190 gr, czyli 87,1% ilości teoretycznej względem jednonitrozwiązków lub 82,7% względem toluolu, produkt przy staniu zakryształizował za wyjątkiem nieznacznej części. Otrzymany dwunitrotoluol zawierał dwunitroksylole.

Próba III-cia miała dać odpowiedź na pytanie, czy można prowadzić nitrowanie ekstraktu na dwunitrozwiązki bez uprzedniego odpędzania benzyny od otrzymanego jednonitrozwiązku.

200 gr ekstraktu 2) przinitrowano na jednonitrozwiązki, jak w próbie II, i po oddzieleniu warstwy benzynowo-nitrozwiązkowej, nie myjąc jej i nie odpędzając z niej benzyny, nitrowano ją dalej na dwunitrozwiązki, według recepty podanej w opisie próby II. W czasie tego nitrowania, poczynając od temperatury 50° , a szczególnie w 60° — 70° nastąpiło obfite wydzielanie czerwonych tlenków azotu, które potem w 70° — 80° ustało. Po ukończeniu nitrowania i wiania do lejka rozdzielczego utworzyły się trzy warstwy: 1) dolna, kwasowa, 2) średnia, nitrozwiązkowa, z domieszką rozpuszczonej w niej benzyny i 3) górna, benzynowa z domieszką rozpuszczonych w niej nitrozwiązków. Warstwę średnią, która nie zdradzała tendencji do krystalizacji, przemyto jak zwykle i oddestylowano z niej z parą wodną benzynę. Pozostałość pomimo to nie krystalizowała nawet wtedy, kiedy przegrzaną parą wodną odpędzono z niej około 40 gr nitrozwiązków (najwidoczniej jednonitrozwiązków). Zjawiska, które wystąpiły w tej próbie, tłumaczymy sobie w sposób następujący: przy nitrowaniu na dwunitrozwiązki bez uprzedniego oddzielenia benzyny, w temperaturze wyższej (60° — 70°) kwas azotowy działa nie tylko na węglowodory aromatyczne, lecz również i na niearomatyczne (naftenowe, parafinowe), utleniając je czy nitrując. Wobec tego znaczna

część NHO_3 została użyta na te niepożądane reakcje i zabrakło go na donitrowanie do końca jednonitrozwiązków na dwunitrozwiązki; widać to choćby z tego, że w końcu nitrowania, w 80° i powyżej, ustało wydzielanie tlenków azotu, z powodu braku NHO_3 . Warstwa kwasowa była bardzo ciemna, czego nie było w innych przypadkach, i po rozcieńczeniu wodą wypadał z niej brunatny bezpostaciowy osad, czego również w poprzednich próbach nie zauważyliśmy. Z powodu braku NHO_3 część jednonitrozwiązków pozostała niedonitrowana, wobec czego dwunitrozwiązki nie zakrzystalizowały. Ażeby sprawdzić to przypuszczenie, dodano do otrzymanych uprzednio dwunitrozwiązków, w celu donitrowania ich, jeszcze 40 gr NHO_3 i 40 gr H_2SO_4 i nitrowano przez 4 godziny podnosząc temperaturę do 80° i przez 1 godz. w $80^\circ-90^\circ$. Tym razem otrzymano, jak w próbie II, górną warstwę w postaci krystalicznych nitrozwiązków.

Ta próba III nauczyła nas, że nie należy nitrować ekstraktu na dwunitrozwiązki bezpośrednio po otrzymaniu jednonitrozwiązków bez oddzielenia benzyny, ponieważ w ten sposób znacznie zwiększa się rozchód NHO_3 i otrzymuje się mniej czyste produkty.

Próbie IV dokonano już z właściwą frakcją toluolową ekstraktu, otrzymaną przez dwukrotną laboratoryjną rektyfikację, a wrzącą w granicach $100^\circ-120^\circ$. Frakcja ta zawierała 52,0% objętościowych, czyli 56,0% wagowych toluolu.

200 gr tej frakcji przenitrowano na jednonitrotoluol ściśle w ten sam sposób, jak to uczyniono w próbie II. Po odpędzeniu benzyny z parą wodną otrzymano 158 gr (co odpowiada 95,0% ilości teoretycznej) bardzo ładnego prawie bezbarwnego jednonitrotoluolu. Jednonitrotoluol nitrowano na dwunitrotoluol w sposób wskazany przy próbie II. Otrzymano ostatecznie 195 gr (co odpowiada 93% ilości teoretycznej względem jednonitrozw.), całkowicie krystalizującego prawie bezbarwnego dwunitrotoluolu, o p. t. $55,5^\circ$.

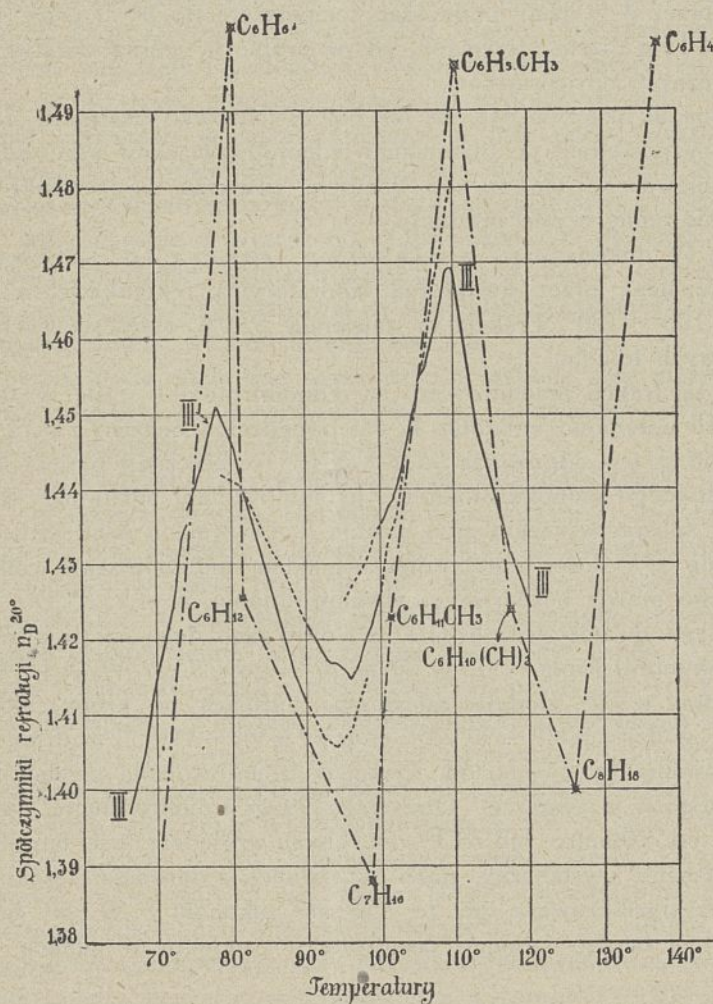
Część tego dwunitrotoluolu (100 gr) nitrowano dalej na trójnitrotoluol. Użyto 90 gr dwunitrotoluolu + 315 gr oleum 20%-ego + 75 gr NHO_3 ($d = 1,50$); zaczęto nitrować w 60° , dodając mieszaninę nitrującą po kropli, nitrowano 7 godzin: $2\frac{1}{2}$ godziny w $60^\circ-90^\circ$, $2\frac{1}{2}$ godziny w $90^\circ-120^\circ$ i 2 godziny w 120° . Produkt nitrowania wylano na lód. Krysztaly trójnitrotoluolu przemyto wodą i t. d. i wysuszono w suszarce. Otrzymano 99 gr trójnitrotoluolu, co odpowiada 88,7% od dwunitro- lub 78,3% od toluolu względem ilości teoretycznej. Produkt otrzymano krystaliczny, słabo zabarwiony, z odrobiną części olejistej; p. t. 76° . Przekrzystalizowano go ze 450 cm^3 alkoholu + 30 cm^3 benzolu; otrzymano 84 gr bardzo ładnego jasnożółtego produktu o punkcie krzepnięcia 79° .

Ta próba przekonała nas, że opracowane przez nas metody rektyfikacji ekstraktu i nitrowania dają możliwość otrzymania dobrego trójnitrotoluolu (trotylu).

5. Dalsza rektyfikacja ekstraktu. Badanie frakcji 90°—100° i 100°—106° po usunięciu węglowodorów aromatycznych.

a) III rektyfikacja frakcji wrzących do 120°.

W celu przekonania się, czy przez dalszą rektyfikację nie uda się osiągnąć znacniejszego stężenia toluolu, oraz w celu wyjaśnienia składu frakcji 90°—100°, przeprowadziliśmy z destylatami od II rektyfikacji jeszcze jedną III rektyfikację. Poddano rektyfikacji frakcje: do 80°, 80°—90°, do 90°, 90°—100°, 100°—110°



Wykres V-ty.

Trzecia rektyfikacja ekstraktu toluolowego.

i 110°—120°, według zasady wyłuszczonej w opisie II rektyfikacji, z tą tylko różnicą, że po osiągnięciu dla każdej frakcji jej granicznej temperatury, destylowano jeszcze pozostały „ogon“ dalej, póki pozwalała na to ilość pozostałości w kolbie. Ta rektyfikacja części „ogonowej“ frakcji pozwoliła nam dokładniej rozdzielić składniki zawarte w niej, na co zwracaliśmy już uwagę w rozdziale 3 a).

Rezultaty osiągnięte przez III rektyfikację zestawiamy na wykresach V i VI, z których pierwszy daje nam krzywą zależności refrakcji i temperatur, a drugi — krzywą zależności ilości frakcyj od temperatur. Na wykresie V linje całkowite dotyczą głównej frakcji, zaś kropkowane — przedgonów jej lub ogonów.

Wykres ten wskazuje nam:

1) że przez III rektyfikację osiągnęliśmy dalszy dokładniejszy rozdział składników, co zaznaczyło się w dalszem wypiętrzeniu krzywej refrakcji w temperaturach 80° i 110°, oraz w znacznym pogłębieniu „doliny“ między temi wierzchołkami;

2) że w granicach 90°—100° następuje przełamanie krzywych refrakcji w temperaturze 94°—96°, w których refrakcja osiąga minimum; przełamanie to z wielkiem prawdopodobieństwem może być przyjęte za punkt przejściowy od frakcji benzolowej do toluolowej;

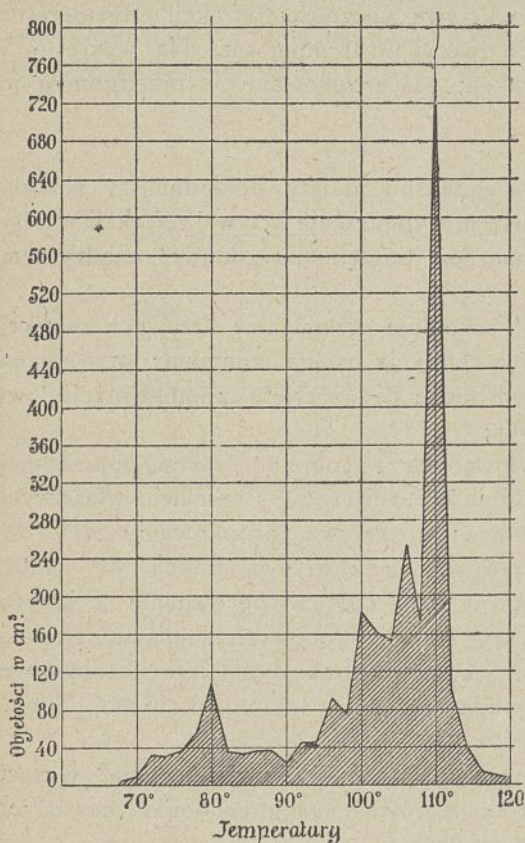
3) że we frakcjach, wydestylowanych z „ogona“ frakcji poprzedniej, następuje lepsze rozdzielanie składników, aniżeli we frakcjach właściwych następnych; ilustruje to bardzo dobrze: a) krzywa (kropkowana) 90°—98° z „ogona“ frakcji 80°—90° w porównaniu z krzywą frakcji 90°—100°; b) krzywa 100°—110° z ogona frakcji 90°—100° w porównaniu z krzywą frakcji 100°—110°. Osiągnęliśmy tu z frakcji ogonowych najniższą refrakcję w t. = 94° z $n_D^{20} = 1,4058$ oraz najwyższą refrakcję dla frakcji toluolowej w 110° z $n_D^{20} = 1,4816$, co odpowiada zawartości toluolu około 85% (objętościowych).

Na tym samym wykresie przeprowadziliśmy też krzywą „idealną“, łączącą między sobą punkty wskazujące refrakcję głównych węglowodorów, zawartych we frakcjach od 65° do 120°, a mianowicie:

n-heksanu,	z p. wrz.	∞ 68,5°	i	$n_D^{20} = 1,3754$
benzolu,	„	80,2°	„	= 1,5011
cykloheksanu,	„	∞ 81°	„	= 1,4258
n-heptanu,	„	98°—99°	„	= 1,3881
metrylocykloheksanu,	„	101°—102°	„	= 1,4230
toluolu,	„	110,5°	„	= 1,4962
1,3-dwumetrylocykloheksanu	„	118°—119°	„	= 1,4234
n-oktanu,	„	125,5°	„	= 1,4007 (15,1°)
ksyloli,	„	∞ 139°	„	= 1,4985 (14,7°)

Z rozpatrzenia wykresów I i V dochodzimy do wniosku, że w miarę coraz to dalej posuniętego rozdzielania składników krzywe refrakcji coraz to bardziej zbliżają się do krzywej idealnej.

Sądzymy, że wykresy podobne mogą często ułatwić: a) zorientowanie się w stopniu rozdzielania składników, osiągniętego przez rektyfikację, i b) wykrycie niektórych przynajmniej składników w złożonej mieszaninie



Wykres VI-ty.

Trzecia rektyfikacja ekstraktu.
Krzywa objętości destylatów.

(str. 236) wskazuje nam, że po III rektyfikacji ilości toluolu, zawarte we frakcji 100° — 110° wynoszą 85% od całej jego ilości, we frakcji 96° — 100° : 6,5%, we frakcji 110° — 120° : 8,6%. Ogólne stężenie toluolu we wszystkich toluolowych frakcjach wynosi ok. 52%, we frakcji 108° — 110° (51% całego toluolu) — 67%. (Porównaj także wykres VII, na str. 266).

poddanej rektyfikacji. Tak np. wykresy nasze pozwoliłyby z całą pewnością przypuścić istnienie określonych związków chemicznych w temperaturach: 80° , 110° , około 140° , związków o wysokim współczynniku refrakcji, oraz w granicach 93° — 96° związku o niskim współczynniku refrakcji. Dotyczy to oczywiście przypadku, kiedy składniki nie tworzą mieszaniny o maksimum lub minimum prężności pary.

Sądząc z przebiegu krzywej frakcji toluolowej możnaby zapewne przez wielokrotną, starannie wykonaną rektyfikację dojść do czystego toluolu. Inna rzecz, czy opłaciłoby się to pod względem technicznym; prawdopodobnie — nie.

Wykres VI daje nam krzywą zależności ilości destylatów od temperatury. Widzimy tu znaczne zwiększenie się frakcji 108° — 110° , czyli najbardziej stężonego toluolu.

Tablica VII, (str. 265), ułożona analogicznie do tablicy V,

TABLICA VII.

Obliczenie ilości toluolu, zawartej w poszczególnych frakcjach ekstraktu od 96° do 120°, po III rektyfikacji.

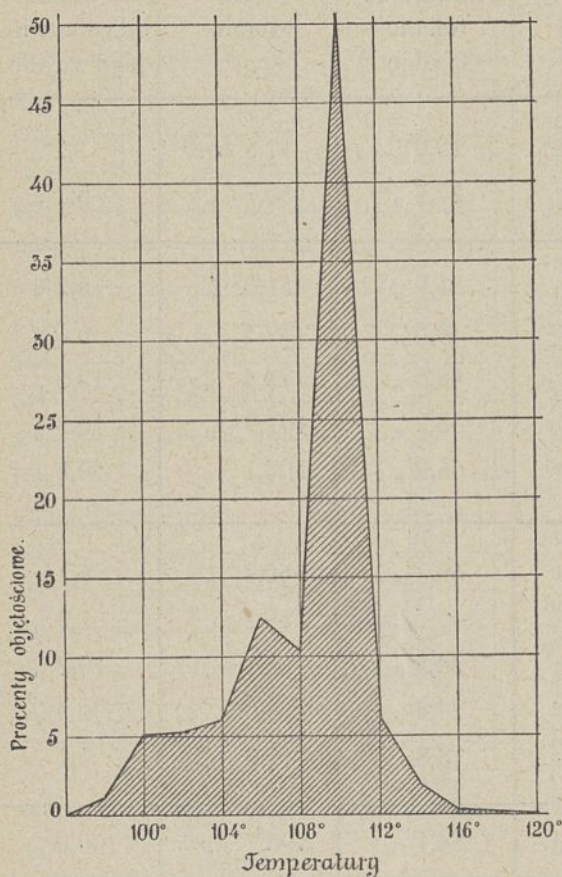
Nr. frakcji	Granice wrzenia frakcyj	Ilość frakcyj, cm^3	Zawartość toluolu, % objęt.	Ilość toluolu, cm^3	% toluolu od całkowitej jego zawart.
1	96°—98°	77 cm^3	15,0%	11,5 cm^3	1,2%
2	98°—100°	183 „	27,7 „	50,7 „	5,1 „
3	100°—102°	161 „	31,9 „	51,3 „	5,2 „
4	102°—104°	153 „	38,8 „	59,3 „	6,0 „
5	104°—106°	255 „	48,8 „	124,4 „	12,5 „
6	106°—108°	173 „	58,9 „	101,9 „	10,3 „
7	108°—110°	752 „	66,9 „	503,1 „	50,8 „
8	110°—112°	100 „	60,7 „	60,7 „	6,1 „
9	112°—114°	42 „	45,7 „	19,2 „	1,8 „
10	114°—116°	12 „	34,5 „	4,1 „	0,3 „
11	116°—118°	12 „	24,4 „	3,0 „	0,2 „
12	118°—120°	5 „	18,8 „	1,0 „	0,1 „
Ogółem:		1924 cm^3	54,1%	990,2 cm^3	100,0%

b) Badanie frakcji 90°—100° i 100°—106° po usunięciu węglowodorów aromatycznych.

Badanie ekstraktu uzupełniliśmy przez próbę określenia węglowodorów niearomatycznych, zawartych we frakcjach 90°—100° i 100°—106°.

Początkowo chodziło nam głównie o stwierdzenie we frakcji 90°—100° obecności czy nieobecności dwumetylopentametylenów, których obecność na zasadzie wykresów refrakcji i ilości destylatów po II rektyfikacji skłonni byliśmy przypuszczać w temperaturach ok. 94°.

Później, kiedy jak to zobaczymy dalej, obecność dwumetylopentametylenów stała się wątpliwą, zajęliśmy się stwierdzeniem obecności *n*-heptanu i metylocykloheksanu i próbę obliczenia ich względnej zawartości we frakcjach 90°—100° i 100°—106°. Zdawało się nam bowiem na zasadzie określić, przytoczonych na str. 229, że ekstrakt Edeleanu powinien zawierać więcej



Wykres VII-my.

Trzecia rektyfikacja ekstraktu.
Ilość toluolu w %% od ogółu.

W celu uwolnienia frakcyj 90°—95° i 95°—100° od węglowodorów aromatycznych poddano je, każdą z osobna, działaniu dymiącego kwasu siarkowego o 2¹/₂% SO₃, dwa razy, za każdym razem z połową objętości kwasu, starannie przytem w przeciągu półgodziny wstrząsając.

Po przemyciu wodą, roztworem sody, znów wodą i wysuszeniu wyde-

węglowodorów naftenowych w stosunku do parafinowych w porównaniu z benzyną wyjściową, czyli że ciekły SO₂ jest lepszym rozpuszczalnikiem dla węglowodorów naftenowych niż dla parafinowych.

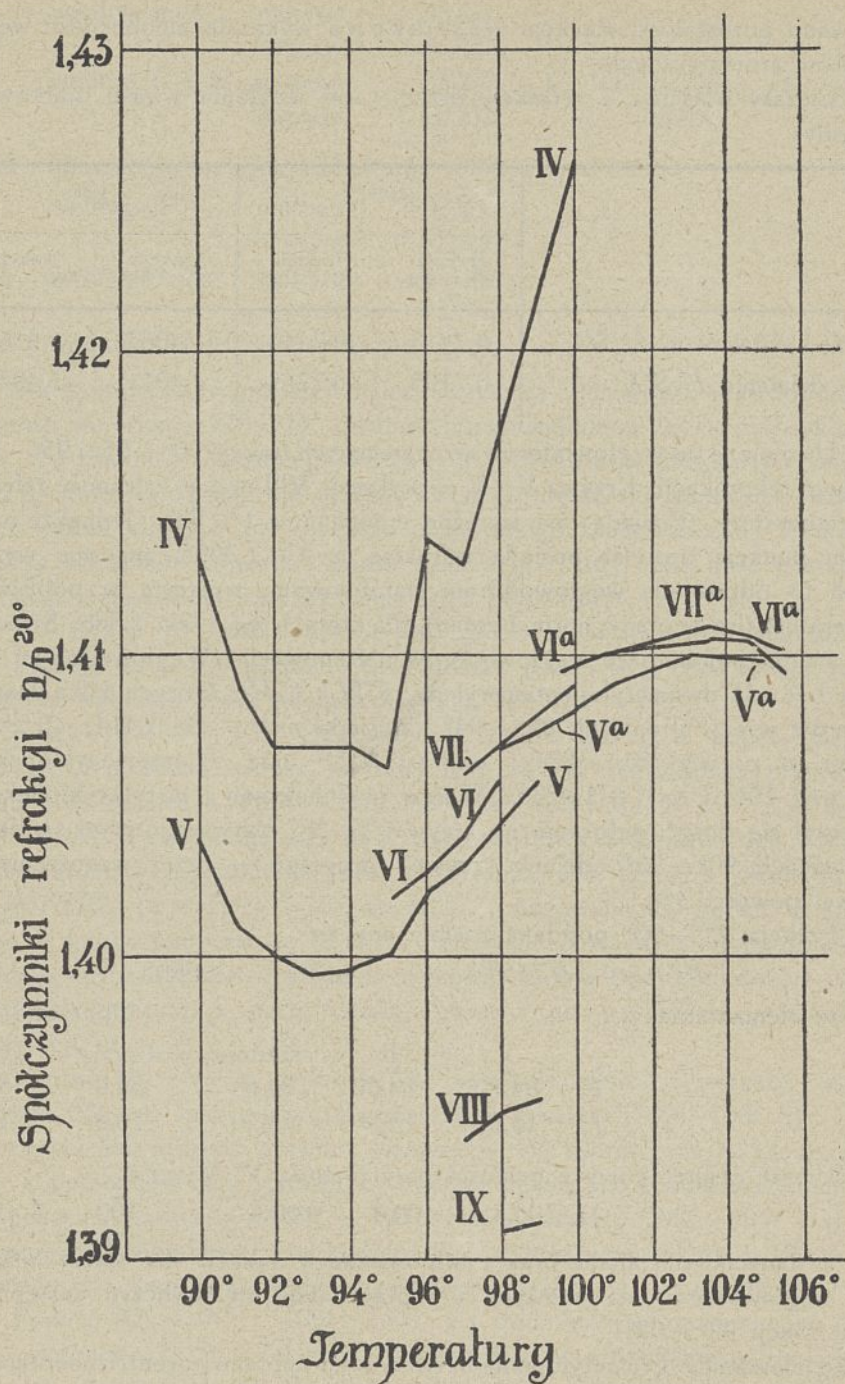
Rozpoczęliśmy od dalszej (IV z kolei) rektyfikacji wszystkich zebranych uprzednio destylatów wrzących w granicach 90°—100°.

Z ogólnej ilości 420 cm³ otrzymaliśmy:

- frakcji poniżej 90°— 70 cm³
- „ 90° do 95°— 90 „
- „ 95° do 100°—160 „
- „ powyż. 100°— 70 „

Skurczyła się więc frakcja 90°—95° znacznie, dając zaledwie 2,2% od ekstraktu wyjściowego.

Na wykresie VIII (s. 267) krzywa IV—IV wskazuje nam zależność refrakcji od temperatury. Krzywa ta posiada minimum w granicach temperatur, 92°—95°, podobnie jak przy rektyfikacji III.



Wykres VIII-my.

Krzywe refrakcji przed usunięciem i po usunięciu węglowodorów aromatycznych.

stylowano pozostałość. Reakcja Nastjukowa wykazała nieobecność węglowodorów aromatycznych.

Ciężary właściwe i refrakcje przed i po działaniu kwasu siarkowego wynosiły:

	$d^{20}_D/40$		n_D^{20}	
	frakcja 90°—95°	frakcja 95°—100°	frakcja 90°—95°	frakcja 95°—100°
Przed działaniem H_2SO_4 :	0,7313	0,7440	1,4087	1,4167
Po działaniu H_2SO_4 :	0,7195	0,7265	1,4011	1,4049

Uwolnione od węglowodorów aromatycznych frakcje 90°—95° i 95°—100° poddano rektyfikacji. Krzywa V—V na wykresie VIII podaje zależność refrakcji od temperatury. Posiada ona wyraźne minimum w $t = 93^\circ$. Jednakże nawet w tym punkcie destylat posiada refrakcję $n_D^{20} = 1,3995$, znacznie wyższą, aniżeli to odpowiada węglowodorom parafinowym, wrzącym w pobliżu tej temperatury (izo-heptany, norm. heptan), dla których $n_D = \text{ok. } 1,388$. Świadczy to o znacznej domieszce węglowodorów naftenowych. Węglowodorami tymi mogą być: 1) dwumetylopentametyleny, $(CH_2)_2 C_5H_8$, których kilka znanych izomerów wre w granicach 89°—94° i posiada $n_D^{20} = \text{ok. } 1,414$; 2) cykloheksan, o p. wrz. 81°—82° i $n_D^{20} = 1,4258$ oraz 3) metylocykloheksan, o p. wrz. 101° i $n_D^{20} = 1,4230$. Wpływ cykloheksanu i metylocykloheksanu zaznaczył się dosyć widocznie na krzywej V—V: pierwszego przez spadający w granicach 90°—93° odcinek krzywej, drugiego — przez wznoszenie się krzywej powyżej 93°.

Frakcja 92°—93° poddana została analizie:

$$d^{20}_D/40 \quad 0,7154 \quad n_D^{20} \quad 1,3995.$$

Analiza elementarna:

				Obliczono dla	
	I	II	średnio	C_7H_{16}	C_7H_{14}
C	84,70	84,60	84,65	84,0	85,7
H	15,22	15,38	15,30	16,0	14,3

Ciężar cząsteczkowy z gęstości pary metodą V. Meyer'a:

1)	100,4	100,9	100,6	100	98
----	-------	-------	-------	-----	----

Z danych tych analiz oraz z odpowiednich danych dla wyżej wskazanych węglowodorów naftenowych i heptanu daje się wyliczyć następujący skład frakcji 92°—93°:

a) jako mieszaniny dwumetylopentametylenów i n-heptanu (ewent. izoheptanów):

według $d^{20}_D/40$:	naftenu	43,5%
	heptanu	56,5%

według n_D^{20} :	naftenu	43,7%	
	heptanu	56,3%	
według C i H :	naftenu	38,3% (z C)	lub 41,2% (z H)
	heptanu	61,7%	58,8%

b) jako mieszaniny metylocykloheksanu i n-heptanu:

według $d^{20}/_40$:	naftenu	32,8%
	heptanu	67,2%
według $d^{20}/_40$:	naftenu	37,0%
	heptanu	63,0%

według C i H , jak wyżej pod p. a).

Na zasadzie tych obliczeń należy uznać za jednakowo prawdopodobną obecność we frakcji 92° — 93° dwumetylopentametylenu czy metylocykloheksanu. Z rozpatrzenia przebiegu krzywej V—V również określonego wniosku w tej sprawie wyciągnąć nie można. Rozstrzygnięcia tej sprawy spodziewać by się można dopiero po zbadaniu chemicznego zachowania się tej frakcji, np. przy utlenianiu zapomocą kwasu azotowego; zbyt mała ilość posiadanej substancji niepozwoliła nam wykonać tego badania.

We frakcji 92° — 93° możliwą jest też obecność jednego z izoheptanów.

Frakcja 95° — 100 poddane były jeszcze jednej (VI) rektyfikacji, zaznaczonej na wykresie przez odcinek krzywej VI—VI.

Frakcja 100° — 106 . Odpowiednio wrzące frakcje z poprzedniej rektyfikacji III poddane zostały, w ilości 560 cm^3 , IV rektyfikacji, przy której zebrano w granicach 100° — 103° : 430 cm^3 destylatu o $d^{20}/_40 = 0,7859$ i $n_D^{20} = 1,4417$, zawierającego 40% węglowodorów aromatycznych. Węglowodory aromatyczne usunięto przez nitrowanie. Do 400 cm^3 frakcji dodano 140 gr NHO_3 ($d = 1,48$) i $210\text{ gr H}_2\text{SO}_4$, nitrowano 10 godz., doprowadzając w końcu temperaturę do 30° . Otrzymano 3 warstwy: dolną-kwasową, środkową-nitrozwiązkową i górną-benzynową. Z warstwy środkowej i górnej odpędzono benzynę z parą wodną, poczem po wysuszeniu poddano ją rektyfikacji.

Krzywa Va—Va na wykresie VIII wskazuje zależność refrakcji od temperatury. Główna ilość destylatów przeszła w granicach 97° — 100° (ok. 65%). Na krzywej Va widzimy powolne wznoszenie się refrakcji aż do temperatury 103° , a potem powolny spadek, co zgadza się dobrze z obecnością metylocykloheksanu, wrzącego w 101° — 102° . Frakcje wrzące 100° — 105° poddano następnej (VI) rektyfikacji, uwidocznionej na wykresie przez krzywą VIa—VIa. Wskazuje ona jeszcze wyraźniej maksimum refrakcji w $t = \text{ok. } 103^{\circ}$.

Frakcje 97° — 100° i 100° — 105° , po dodatkowym oczyszczeniu zapomocą stężonego H_2SO_4 (w celu usunięcia śladów nitrozwiązków) rektyfikowano raz jeszcze (VII-my). Rezultaty rektyfikacji uwidaczniają krzywe VII—VII i VIIa—VIIa. (Krzywa VIIa położona jest pomiędzy krzywami Va i VIa).

Główne ilości przeszły: a) w granicach 97° — $99,5^{\circ}$ (110 cm^3) oraz 101° — 103° (24 cm^3).

Frację 101° — 103° poddano analizie:

	$d^{200}/40$	0,7390	n_D^{200}	1,4101
		I	II	średnio
C		85,08	85,00	85,04
H		14,96	15,08	15,02
Ciężar cząsteczkowy		106	105	—

Z analiz tych obliczyć się dają zawartości metylocykloheksanu i n-heptanu:

według $d^{200}/40$:	naftenu	64,5%	
	heptanu	35,5%	
według n_D^{200} :	naftenu	63,2%	
	heptanu	36,8%	
według C i H:	naftenu	61,2% (z C) lub 57,7% (z H)	
	heptanu	38,8%	42,3%

Wysoka cyfra ciężaru cząsteczkowego zdaje się wskazywać na obecność oktanu (izooktanu, wrzącego od 106° — 107° ?)

Główna ilościowo frakcja 97° — 99° posiadała:

$d^{200}/40$	0,7306	n_D^{200}	1,4060
--------------	--------	-------------	--------

skąd skład jej daje się wyliczyć jako:

metylocykloheksanu	52,5%	n-heptanu	47,5%
--------------------	-------	-----------	-------

Z podobnych obliczeń wynika, że frakcja ekstraktu, wrząca 90° — 105° , po usunięciu węglowodorów aromatycznych, zawiera ok. 50% węglowodorów naftenowych i 50% parafinowych, a głównie: n-heptan i metylocykloheksan, w małych ilościach: izo-heptany, izo-oktan cykloheksan; dwumetylopentametyleny pozostają pod znakiem zapytania.

W jednej z dalszych prac zajmujemy się sprawą składu frakcji benzyny 90° — 120° , a szczególnie stosunkową zawartością w niej węglowodorów naftenowych.

Próby otrzymania czystego n-heptanu. Z frakcji 97° — $99,5^{\circ}$ o $n_D^{200} = 1,4070$, zawierającej, według obliczeń, analogicznych do wyżej przytoczonych, ok. 48% n-heptanu i 52% metylocykloheksanu, spróbowano usunąć węglowodory naftenowe i izo-parafinowe, w celu otrzymania czystego n-heptanu. Zastosowano w tym celu przedewszystkiem metodę, wskazaną dawno przez Markownikowa, t. j. działanie dymiącego kwasu azotowego. Próby przedwstępne wykazały, że działanie takiego kwasu ($d = 1,5$) na zimno jest bardzo powolne i niecałkowite, na gorąco zaś kwas, działając bardzo energicznie i burzliwie, z wydzieleniem kłębow NO_2 , niszczy również i n-heptan. Wybrano wtedy następującą metodę postępowania. Do 100 cm^3

frakcji 97°—99,5° dodano porcjami po 40—50 cm³ ogółem 500 cm³ kwasu azotowego ($d = 1,5$), lekko nagrzewając i wstrząsając dopóki reakcja nie ustaje. Pozostałość benzyny od reakcji, przemyta, wysuszona i przedestylowana przeszła od 97,5° do 99,5°. Ilość = 70 cm³ o $n_D^{20} = 1,4030$, a więc o zawartości naftenu jeszcze ok. 43%.

Przez dalsze działanie 350 cm³ kwasu azotowego w temp. 50°, otrzymano 25 cm³, wrzących 97°—99° o $d^{20}/40 = 0,7007$ i $n_D^{20} = 1,3944$. (Wykres VIII, krzywa VIII).

Przez działanie na ten produkt 50 cm³ NH_4OH w przeciągu 6 dni na zimno i bez mieszania, otrzymano wreszcie 17 cm³ węglowodoru o $n_D^{20} = 1,3910$, a więc o zawartości n-heptanu ok. 92%. (Wykres VIII, krzywa IX).

Prócz tego wypróbowano działanie na wskazaną frakcję 97°—99,5° o $n_D^{20} = 1,4070$ kwasu chlorosulfonowego, który według J o u n g'a¹⁾, A s c h a n'a²⁾ i inn., posiada właściwość usuwania węglowodorów naftenowych i izo-parafinowych, na które energicznie działa, z wydzieleniem HCl , oszczędzając jednocześnie węglowodory parafinowe. Próby nasze wykazały, że działanie kwasu chlorosulfonowego w pokojowej temperaturze zachodzi bardzo energicznie i prowadzi do zesmolenia, dając mieszaninę nieodpowiednią do dalszego badania. Zesmolenia dało się unikać, traktując benzynę kwasem chlorosulfonowym w temp. — 5° do — 10°. Pozostała benzyna miała $n_D^{20} = 1,3992$, a więc zawierała już ok. 86% n-heptanu.

Próba ta zdaje się świadczyć o tem, że kwas chlorosulfonowy może oddać dobre usługi przy oczyszczaniu normalnych węglowodorów parafinowych od naftenowych i izo-parafinowych.

6. Badanie frakcji ksyłolowej. Otrzymanie czystego m-ksyłolu.

Wyżej już wskazywaliśmy na wysoką zawartość węglowodorów aromatycznych (ok. 70% objęt.) we frakcji ksyłolowej ekstraktu. Wiedząc, że czyste ksyłole, a szczególnie m-ksyłol, znajdują zastosowania techno-chemiczne (m-ksyлідyna, trójnitro-m-ksyłol) spróbowaliśmy otrzymać z ekstraktu ksyłole w czystej postaci.

W tym celu wybraliśmy znaną już i stosowaną w technice metodę otrzymywania kwasów sulfonowych ksyłoli i następnego (po rozcieńczeniu wodą mieszaniny sulfonacyjnej) rozkładu ich przez destylację na ksyłole i kwas siarkowy. Przez zachowanie odpowiedniego postępowania przy sulfonowaniu i destylacji można przytem zgrubsza rozdzielić mieszaninę ksyłoli na m-ksyłol, o- i p-ksyłol. Mianowicie przez sulfonowanie zwykłym stężonym kwasem siarkowym przy umiarkowanym ogrzewaniu przeprowadzamy w kwasy

¹⁾ Ch. Centralbl. 1899 I, 665 i 825.

²⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 31, 180.

sulfonowe m- i o- ksyloł, pozostały nieprzesulfonowany p-ksyloł sulfonujemy dalej za pomocą dymiącego H_2SO_4 ,

Wzięto do badania 250 cm^3 frakcji 130° — 140° ekstraktu „toluolowego“, o $n_D^{20^\circ} = 1,4700$ i zawartości węglowodorów aromatycznych = 67% objętość. Sulfonowano 250 cm^3 stężon. H_2SO_4 w 30° — 40° przez 5 godz., energicznie przez cały czas mieszając. Przeszło do mieszaniny sulfonacyjnej 142 cm^3 , czyli $57,0\%$ od objętości ekstraktu. Po sulfonowaniu dodano do warstwy kwasowo-sulfonowej 150 cm^3 wody i destylowano, dodając wody w miarę ubywania. Destylacja szła przez cały prawie czas w temp. 140° — 150° , podnoszącej się dopiero w końcu do 180° — 200° . Po oddzieleniu wody od destylatu, wymyciu i wysuszeniu otrzymano warstwy węglowodorowej 130 cm^3 (cz. 52% od ekstraktu). Przy rektyfikacji główna część (ok. 90%) przeszła w granicach $136,5$ — $139,5$. $n_D^{20^\circ} = 1,4961$.

Z ksyloli tych otrzymano w zwykły sposób trójnitroksyloł, który po przekrystalizowaniu z alkoholu dał p. t. = 179° , co wskazuje na to, że otrzymane ksylole są technicznie czystym m-ksylolem.

W następnych pracach powrócimy do sprawy ścisłego badania frakcji ksylołowej naszych rop naftowych i wykazania w nich obecności m-, p- i o-ksyloli oraz etylobenzolu.

Pracę niniejszą wykonano w drugiej połowie r. 1920.

STRESZCZENIE.

Ropa naftowa, zdaniem autora, ma dużo danych potemu, ażeby w nie-dalekiej przyszłości stać się jednym z podstawowych surowców dla przemysłu chemicznego syntetyczno-organicznego.

1) Praca I-sza poświęcona jest badaniu t. zw. ekstraktu toluolowego, otrzymanego fabrycznie według metody Edeleanu, przez ekstrakcję małopolskiej benzyny aromatycznej ciekłym bezwodnikiem siarkawym. Ekstrakt ten, w czasie wojny, stosowany był w Austrii do otrzymywania nitrotoluoli.

2) Tablica II-ga podaje zestawienie określeń analitycznych, dokonanych nad wyjściową benzyną, ekstraktem całkowitym, frakcją fabryczną ekstraktu „do 100° “, frakcją „ 100° — 125° “, pozostałością od rektyfikacji, i benzyną oczyszczoną. Zawartość węglowodorów aromatycznych w wyjściowej benzynie = $13,2\%$ objętość., w ekstrakcie całkowitym = $51,8\%$. Ekstrakcja węglowodorów aromatycznych ciekłym SO_2 zachodzi prawdopodobnie według prawa rozdziału substancji między dwoma rozpuszczalnikami: ciekłym SO_2 i oczyszczoną benzyną. Procentowa zawartość węglowodorów aromatycznych w ekstrakcie obliczona być może w przybliżeniu według wyprowadzonego wzoru, uwzględniającego współczynnik rozpuszczalności węglowodorów niearomatycznych w ciekłym SO_2 ; ceteris paribus, zależy ona głównie od $\%$ -wej zawartości węglowodorów aromatycznych w pierwotnej benzynie.

3) Rozdzielenie ekstraktu całkowitego i frakcji fabrycznej „100°—125°“ na frakcje przez dwukrotną rektyfikację wykazało, że dają one pewną ilość destylatu do 90°, zawierającego benzol, oraz znaczną ilość destylatu 120°—150°, zawierającego ksylol. Rezultaty rektyfikacji zestawione są w tablicach: III, IV, V i VI oraz na wykresach: I, II, III, IV, wskazujących zależność ilości destylatów oraz współczynników refrakcji od temperatur wrzenia. Wykresy te poglądowo ilustrują wnioski, do których prowadzą rezultaty rektyfikacji. Jako frakcję toluolową, nadającą się do przerobu na czyste nitrotoluole, należy uważać frakcję 100°—120°, zebraną po starannej rektyfikacji; zawiera ona ok. 53,0% objęt. toluolu i wynosi ok. 9% od benzyny wyjściowej.

4) Nitrowanie frakcji toluolowej ekstraktu daje się skutecznie z dobrą wydajnością i dostateczną dla celów technicznych jakością nitrotoluoli, w warunkach zbliżonych do stosowanych w fabryce przy nitrowaniu czystego toluolu, według metody następującej. Przy nitrowaniu na jednonitrotoluol należy unikać działania wyższej temperatury, cały czas usilnie chłodząc, a ogrzewając dopiero w końcu nitrowania do 30°—40°; po ukończeniu nitrowania i oddzieleniu warstwy kwasowej — przemyć dokładnie warstwę nitrotoluolową i oddestylować z niej benzynę z parą wodną. Pozostałość od destylacji (jednonitrotoluole) nitrować dalej na dwu- i trój-nitrotoluole według zwykłych metod fabrycznych. Otrzymany w ten sposób trójnitrotoluol po jednorazowej krystalizacji posiada punkt krzepnięcia 79°.

5) Dalsza, trzecia rektyfikacja ekstraktu dała rezultaty, uwidocznione na wykresach V, VI i VII oraz w tablicy VII. Badanie frakcji 90°—110° i 100°—106°, po usunięciu z nich węglowodorów aromatycznych przez sulfonowanie i nitrowanie, doprowadziło do wniosku, że frakcje te składają się głównie z n-heptanu i metylocykloheksanu, którego ilość wynosi ok. 50% objęt. Przez działanie nadmiaru dymiącego kwasu azotowego w $t = 40^{\circ}$ —50° lub kwasu chlorosulfonowego w $t = -5^{\circ}$ do -10° z mieszaniny n-heptanu i metylocykloheksanu można otrzymać prawie czysty n-heptan. (Porównaj wykres VIII).

6) Z frakcji ksylolowej ekstraktu (130°—140°), zawierającej 65% objęt. ksyloli, przez sulfonowanie i rozkład mieszaniny sulfonacyjnej przez destylację po rozcieńczeniu jej wodą, otrzymano z dobrą wydajnością technicznie czysty m-ksylol.

Warszawa, Politechnika, w lutym 1923 r.

Z ZAKŁADU TECHNOLOGJI OGÓLNEJ ORGANICZNEJ.

POLSKA BIBLIOGRAFIA CHEMICZNA.

B. CZASOPISMA.

1. Aparatura.

— Przerabianie alkoholomierzy samoczynnych z wiadrowych na litrowe. *Techn. gorzeln.* **2**, 84—86.

Polaczek T. inż. Kilka słów o gazomierzach mokrych i suchych. *Przeł. gaz. wod.* **3**, 144—146, 234—236.

2. Chemja ogólna i fizykalna.

Hrynakowski K. Forma kryształu jako funkcja energii powierzchniowej i jej gęstości. *Roczn. chemji.* **2**, 287—290.

6. Chemja nieorganiczna.

Chodkowski Jerzy Stan. Dynamika utleniania kwasu arsenowego kwasem bromowym. *Roczn. chemji.* **2**, 183—270.

Zawadzki Józef. O katalitycznym utlenianiu amonjaku i cyjanowodoru. I. Wstęp. *Roczn. chemji.* **2**, 145—157.

— i **Wolmer Jan.** O katalitycznym utlenianiu amonjaku i cyjanowodoru. II. Część doświadczalna. *Roczn. chemji.* **2**, 158—182.

9. Metalurgia i metalografia.

Konrad Hugo inż. Separacja żużla. *Przeł. gaz. wod.* **3**, 236—239.

Kuczewski Władysław. Nowe metody wytopienia żelaza z rud. *Przeł. gór. hut.* **15**, 760—766.

10. Chemja organiczna.

Dominikiewicz Mieczysław. Spostrzeżenia nad zależnością pomiędzy budową i barwą barwników azowych. *Roczn. chemji.* **2**, 314—335.

Korczyński A. O wrażliwości na światło niektórych uretanów. *Roczn. chemji.* **2**, 279—286.

Korczyński A. Studja nad powstawaniem rodanek na drodze reakcji dwuazowej. *Roczn. chemji.* **2**, 271—278.

Szperl Ludwik. O działaniu siarki na związki organiczne VI. *Roczn. chemji.* **2**, 291—313.

11. Biochemja.

Kaplan A. W. dr. Przyczynek do badania czynnościowego nerek. *P. gazeta lek.* **2**, 653—655.

Królikowski Janusz. Wpływ wprowadzanych w organizm zwierzęcy związków chemicznych na wydzielniczość mleka. *Rolnik.* **55**, 608—609.

Landau Anastazy. dr. Kilka uwag o przebiegu duru powrotnego, leczonego w zimie r. 1921/1922 zapomocą neosalwarsanu i soli bizmutowych. *P. gazeta lek.* **2**, 665—668.

12. Materiały spożywcze.

Rogoziński F. i Starzewska M. Kasztany jako pasza dla krów mlecznych. *Gazeta Roln.* **63**, 810—811.

Trapczyński Przemysław. Przeróbka mleka dla celów leczniczych. *Gazeta mlecz.* **4**, 87—89.

13. Ogólna chemja przemysłowa.

— Technika cieplna. Międzynarodowy Kongres gospodarki opalowej w przemyśle. *Przegl. Techn.* **61**, 371—372,

14. Woda, wody ściekowe i ich czyszczenie.

C. O. inż. Petrosulfit vel „Petrosulfit“, preparat do strącania kamienia kotłowego. *Przegl. techn.* **61**, 412—413.

Kozłowski A. Kamień kotłowy i środki do oczyszczania wody zasilającej. *Przegl. techn.* **61**, 407—409.

15. Gleba i nawozy sztuczne.

Olszański Z. Doświadczenia nawozowe z azotniakiem pod owies. *Gazeta roln.* **63**, 826—829.

16. Przemysł fermentacyjny.

Kołodziejski Zygmunt. Przerabianie pulpy na spirytus i osiągnane przytem korzyści. *Techn. gorzeln.* **2**, 87—89.

22. *Ropa naftowa, gaz ziemny, wosk ziemny, asfalt; wytwory suchej destylacji drewna.*

Szaynok Wład. inż. Wyrób sadzy z gazu ziemnego. *Mechanik.* **5**, 189—190.

24. Materiały wybuchowe i gazy bojowe.

— Nowe materiały wybuchowe. (Dopuszczone do użycia w górnictwie polskim). *Przegl. gór. hut.* **15**, 784—785.

31. Organizacja, statystyka, polityka przemysłowa, higiena.

— Kursy dla gazmistrzów. *Przegl. gaz. wod.* **3**, 242—248.

— IV Międzynarodowy Kongres Farmaceutyczny w Londynie. *Wiad. Farm.* **50**, z. 35. 9—10, z. 37. 8—9.

— Oplata za analizy. *Wiad. Farm.* **50**, z. 36. 10—11.

— Spis wystawców przemysłu chemiczno-technicznego, farmaceutycznego, perfum

- i kosmetyków na III. Targach Wschdnych we Lwowie. *Drogerzysta*. **5**, 462, *Kupiec* **17**, 938.
- Spożycie węgla polskiego w miesiącu maju r. 1923-go. *Przeł. gór. hut.* **15**, 830—834.
- Spożycie węgla polskiego w miesiącu czerwcu r. 1923-go. *Przeł. gór. hut.* **15**, 835—839.
- Uchwały Rady Głównej Związku Zawodowego Techników Gorzelniczych. *Techn. gorzeln.* **2**, 91—102.
- Wydobywanie węgla na kuli ziemskiej (w milionach ton). *Przeł. gór. hut.* **15**, 806.
- Wydobywanie węgla w Polsce w kwietniu r. 1923-go. *Przeł. gór. hut.* **15**, 788—796.
- Wydobywanie węgla w Polsce w maju r. 1923-go. *Przeł. gór. hut.* **15**, 797—805.
- Zjazd aptekarzy polskich w Wilnie. *Czasop. Aptek.* **48**, 40—41.
- Zużycie węgla kamiennego w Państwie Polskiem w kwartale I-szym r. 1923-go. *Przeł. gór. hut.* **15**, 841—842.
- Przemysł chemiczny na III Targach Wschodnich. *Drogerzysta*. **5**, 461—462. *Kupiec* **17**, 936.
- Rz. B.** Rozwój cen węgla. *Przeł. gór. hut.* **15**, 772—775.
- T. C.** Kursy gorzelnicze. *Techn. gorzeln.* **2**, 83—84.
- W. R.** Zestawienie statystyczne mocy oraz produkcji elektrowni w Polsce. *Przeł. elektrotechn.* **5**, 332.
- Bartoszewicz Stefan.** dr. Przemysł naftowy w I-szym półroczu 1923. *Przem. i handel.* **4**, 581—582.
- Ciesielski Kazimierz.** dr. Polski przemysł skórnicy w dobie powojennej. *Kupiec.* **17**, 914—916.
- Czopowski Henryk.** prof. Przemysł a nauka. *Przeł. techn.* **61**, 385—386.
- Doktorowicz - Hrebicki Stanisław.** Sprawozdanie z działalności stacji geologicznej w Dąbrowie Górniczej w pierwszej połowie r. 1923-go. *Przeł. gór. hut.* **15**, 741—744.
- Gólkowski A.** Zagadnienia. (zawodu drogeryjnego). *Drogerzysta*. **5**, 487, 496.

ZE SPRAW GOSPODARCZYCH, HANDLOWYCH I ORGANIZACYJNYCH.

Ostatnie zarządzenia nadzwycz. komisarza do walki z drożyzną. — Sprawa impregnowania progów kolejowych. — Z prasy. — Ze spraw organizacyjnych Związku Zawodowego Wielkiego Przem. Chem. P. P.

W ciągu ostatniego okresu czasu przemysł polski — nietylko chemiczny — miał i ma zresztą przed sobą do zwalczenia poważne trudności, wynikające z braku gotówki. Nad środkami, zmierzającymi do zaradzenia złemu, zastanawialiśmy się już w poprzednim zeszycie „Przemysłu Chemicznego“ i, jako jedną z mających przed sobą widoki urzeczywistnienia koncepcyj, wysunęliśmy

możność zainteresowania zagranicy przemysłem polskim, czego konsekwencją byłoby przyciągnięcie kapitałów zagranicznych.

W tym też kierunku poszło już parę przedsiębiorstw chemicznych, a dotychczasowa współpraca cudzoziemców pozwala stawiać jaknajlepsze na przyszłość horoskopy.

Niekiedy jednak brak zrozumienia zasadniczych podstaw rozwoju ekonomicznego kraju ze strony, niestety, czynników rządowych, znacznie utrudnia tę współpracę.

Przykładem tego jest jedno z zarządzeń nadzwyczajnego komisarza do walki z drożyzną. W ostatnich dniach sierpnia r. b. z polecenia komisarza opieczętowano w kilku miastach Rzeczypospolitej magazyny fabryczne największej w Polsce, na nowoczesnych metodach i urządzeniach opartej wytwórni mydła, pracującej z pomocą kapitałów zagranicznych. Motywem opieczętowania była „wstrzemięźliwość w sprzedaży“ i magazynowanie towarów; tem samem, pod znakiem zapytania postawiono konieczność posiadania składów fabrycznych przez wytwórnie jakiegokolwiek gałęzi przemysłu.

Z zarządzeń nadzwyczajnego komisarza wywnioskować możnaby, że fabryka winna wytworzyć tylko pewien kontyngens towarów, niezbędny do nasycenia rynku w chwili bieżącej; poczem, nie chcąc, czy nie mogąc magazynować swych wytworów, musi produkcji zaniechać, wznawiając ją znów po pewnym czasie, gdy podaż tych towarów okaże się równa zero. Oczywiście, taka koncepcja gospodarza jest nie do pomyślenia; przemysł, normalnie—systemem ciągłym—pracujący, musi magazynować przedmioty swej wytwórczości, wypuszczając je na rynek w miarę zapotrzebowania.

Nielogiczność postępowania państwowych organów wykonawczych, dusząca w zarodku rozwój przemysłu polskiego, okazała się, jak w danym wypadku, nader zgubną w dalszych jeszcze konsekwencjach.

W opieczętowanych składach zmagazynowane były, prócz towarów własnej produkcji fabryki, również towary konsygnacyjne głównych jej dostawców — jednego z największych i najpoważniejszych przedsiębiorstw holenderskich. I oto w chwili, gdy przemysł nasz usilnie zabiega o ściągnięcie do Polski kapitałów zagranicznych, gdy współdziałanie takie udało się po wielu trudach i zabiegach uzyskać w tej gałęzi przemysłu chemicznego — która korzysta z wydatnej pomocy firmy Amsterdamskiej — szkodliwe i niecelowe kroki władz państwowych, miast godzić w spekulantów, podrywają zaufanie zagranicy do przemysłu polskiego.

Po ostatnich zarządzeniach nadzwyczajnego komisarza, firma holenderska, o której mowa, zamierza przystąpić do zrewidowania dotychczasowej umowy z polskim przemysłem tłuszczowym, importującym, jak wiadomo, większość surowców z zagranicy.

Podobne stawianie sprawy przez władze rządowe nietylko zniechęcić może kapitał cudzoziemski; może ono podważyć — z racji nierozumnych posunięć gospodarczych — normalny rozwój przemysłu chemicznego, który przecież winien potężnieć coraz bardziej, opierając się na szeregu bogactw naturalnych Polski.

Zwłaszcza duże, jako ważny surowiec chemiczny, znaczenie posiada wśród skarbów przyrodzonych kraju naszego węgiel kamienny, którego wielkie ilości są destylowane w koksowniach górnośląskich. Otrzymane stąd, między innymi, ciężkie, t. zw. kreozone, oleje są, jak wiadomo, doskonałym środkiem impregnacyjnym dla drzewa. Zdawałoby się więc, że znaleźć winny

szerokie i, dodać trzeba, racjonalne zużytkowanie przy nasycaniu podkładów kolejowych. Stosowanie progów nieprzesyconych, jak to w kraju naszym ma miejsce dotychczas, jest nader niepożądane: drzewo surowe ulega procesowi gnilnemu w znacznie krótszym okresie czasu. Dlatego też konserwacja podkładów opłaca się w gospodarce kolejowej — pod jednym jednak zasadniczym warunkiem: by była ona prawidłowa i skuteczna.

Środkiem konserwacji drzewa, wypróbowanym od lat wielu i dającym niezawodne rezultaty, są właśnie oleje kreozotowe, inne natomiast środki, jak na przykład chlorek cynku, sole żelaza, miedzi i t. d., jakkolwiek w niektórych wypadkach tańsze, są jednak o tyle mniej skuteczne, że w ostatecznym wyniku nie opłaca się ich używanie*).

To też w interesie nie tylko ogólnej gospodarki kraju, który olei kreozotowych posiada pod dostatkiem, lecz również dobrze zrozumianej gospodarki kolejowej jest przesycać progów temi olejami.

Innego jednak zdania jest Ministerstwo Kolei Żelaznych: zawarło ono długoletni kontrakt z grupą przemysłowców cudzoziemskich, którzy zamierzają przesycać drzewo „Aczol'em“, środkiem, fabrykowanym zagranicą, a w najlepszym razie, wytwarzanym w Polsce z surowców importowanych — kraj nasz bowiem nie rozporządza większymi ilościami surowców, niezbędnych do wyrobu Aczolu.

Z punktu widzenia państwowego bilansu handlowego, poczynania takie nazwać trzeba szkodliwymi: posiadając na miejscu surowce do napawiania drzewa, sprowadza się inne, do tego samego celu służące, z zagranicy.

Gdyby preparaty, z nich wytwarzane, przedstawiały większą wartość, jako środek impregnacyjny, sprawa cała nie byłaby może tak groźna. Badania jednak techniczno-doświadczalne, literatura fachowa i stosowanie tego preparatu w praktyce (w Niemczech) przekonały o zupełnej bezcelowości napawiania nim drzewa.

Decyzja więc Min. Kolei Żelaznych, powzięta mimo kilkakrotnych interpelacyj i wyjaśnień fachowych ze strony Związku Zawodowego Wielkiego Przemysłu Chemicznego Państwa Polskiego, narazić może Polskę na nieobliczalne straty, tem większe, że zupełna bezskuteczność impregnacji Aczol'em ujawnić się może dopiero po latach kilku, gdy wszystkie już podkłady kolejowe na terenie Rzeczypospolitej zakonserwowane rzekomo będą tym właśnie nieskutecznym preparatem.

Na konieczność bliższego, niż to dotychczas miało miejsce zainteresowania Rządu rodzimym przemysłem chemicznym, zainteresowania, którego brak prowadzić może do tak przykrych, jak wyżej cytowana pomyłek, wskazuje również w ostatnim zeszycie „Przemysłu i Handlu Chemicznego“ artykuł: „W sprawie kredytów rządowych dla przemysłu chemicznego“. Autor, wychodząc z założenia, że bilans handlowy państwa stanowi jedną z najważniejszych pozycji bilansu płatniczego, dochodzi do wniosku, że polityka

*) Tak np. trwałość słupów telegraficznych, wykonanych z drzewa surowego i impregnowanego różnymi sposobami przedstawia się wg. Christiani'ego, jak następuje:

drzewo nienapojone	7,7 lat,
„ napojone $CuSO_4$	11,7 „
„ nap. $HgCl_2$	13,7 „
„ „ ol. kreoz.	20,6 „

eksportowa winna być — w dziedzinie przemysłu chemicznego — szczególnie gorąco przez państwo popierana. Osiągnąć się to uda przy odpowiednio wielkim rozwoju przemysłu chemicznego, produkującego nie tylko na nasyconie rynku wewnętrznego, lecz również na wywóz, co jest uzależnione od udzielenia kredytów rządowych, odpowiednio zwaloryzowanych.

„Ostatnie daleko idące kroki Rządu — czytamy — wskazują, jak poważne znaczenie należy przypisać faktowi otrzymywania dewiz od eksporterów na pokrycie zapotrzebowania własnego. Jednak tenże Rząd nie przyjął pod uwagę, że zwiększenie dopływu dewiz jest ściśle uzależnione od zwiększenia eksportu, który nie będzie możliwy, o ile przemysł nie uzyska kapitału na rozszerzenie produkcji na eksport. Toteż popieranie rozwoju przemysłu chemicznego powinno wyrazić się w udzieleniu poważnych kredytów inwestycyjnych długoterminowych, celem dostosowania produkcji do wymagań rynków wewnętrznych, jak i zagranicznych w sensie konkurencyjnym“.

I dalej: „Stałe powiększenia emisji akcji przez Towarzystwa Akcyjne rozmija się z celem, gdyż niepotrzebnie rozwadnia kapitały akcyjne, a sumy, tą drogą osiągnięte, są zbyt małe, aby móc racjonalnie przeprowadzić niezbędne inwestycje. Pozostaje wobec tego jedyna droga — kredyty rządowe“.

Trudno nie zgodzić się z powyższymi wywodami.

Artykuł omawiany ukazał się, jak już podaliśmy, w czasopiśmie „Przemysł i Handel Chemiczny“. Jest ono wydawane naskutek prywatnej inicjatywy jednej z firm handlowo-przemysłowych, mianowicie Wschodniego Towarzystwa Chemicznego. Przystąpienie Towarzystwa tego do Związku Zawodowego Wielkiego Przemysłu Chemicznego powiększyło ilość jego członków do 55.

* * *

Dnia 3 lipca b. r. odbędzie się Nadzwyczajne Walne Zebranie członków Związku Zawodowego Wielkiego Przemysłu Chemicznego, połączone jednocześnie z obchodem 100-letniej rocznicy założenia firmy Kijewski, Scholze i Ska. Prócz obrad, związanych ze sprawami organizacyjnymi Związku, porządek dzienny zgromadzenia obejmuje dwa odczyty, łączące się z jubileuszem. Mianowicie, prof. politechn. warsz., Dr. J. Zawadzki mówić będzie „O dawnych i współczesnych metodach otrzymywania kwasu siarkowego“; dyrektor J. Pietruszewski „Sto lat fabrykacji kwasu siarkowego w zakładach „Kijewski, Scholze i Ska“.

Inż. Tadeusz Zamojski.

CZŁONKOWIE STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“.

(Ciąg dalszy)

Na fundusz budowy gmachów „Chemicznego Instytutu Badawczego“ złożyli w dalszym ciągu:

102. Pęski W., Warszawa, 25.000 Mp.

103. Żaboklicki J., Warszawa, 5.000 Mp.

104. Ottmann A., Kołomyja, 25.000 Mp.
105. Koziciński E., Rypin, 13.000 Mp.
106. Ładuński P., Chrubieszów, 20.000 Mp.
107. Ostrowski G., Kulików, 10.000 Mp.
108. Piłsudski S., Warszawa, 20.000 Mp.
109. Misky E., Żółkiew, 10.000 Mp.
110. Majewski A., Szydłów, 21.000 Mp.
111. Uhma K., Żabie, 10.000 Mp.
112. Sochanowski H., Sokołów - Podlaski, 50.000 Mp.
113. Miąsik L., Rozwadów, 50.000 Mp.
114. Zatoryb L., Augustów, 20.000 Mp.
115. Kobielski F., Piotrków, 92.600 Mp.
116. Friedman J., Sołotwina, 20.000 Mp.
117. Karpiński A., Poręba, 20.000 Mp.
118. Koczvara, Brodnica, 10.000 Mp.
119. Wdówka G., Milówka, 5.000 Mp.
120. Kraushar A., Warszawa, 30.000 Mp.
121. Żołędziowski K., Warszawa, 30.000 Mp.
122. Polski Bank Handlowy, Warszawa, 250.000 Mp.
123. Bank Przemysłowców, Poznań, 500.000 Mp.
124. Wydział Powiatowy Sejmiku, Jędrzejów, 500.000 Mp.
125. Dajnowski Michał, Warszawa, 100.000 Mp.
126. Bank Zachodni, Warszawa, 1,000.000 Mp.
127. Tow. „Tehate“, Warszawa, 200.000 Mp.
128. Zakład Gazowy miejski, Lublin, 500.000 Mp.
129. Krygier St., Dobrzyń n/W., 100.000 Mp.
130. Wydział Powiatowy Sejmiku, Krzemieniec, 3,000.000 Mp.
131. Wydział Powiatowy Sejmiku, Pinczów, 50.000 Mp.
132. Pachol Antoni, Różana, 100.000 Mp.
133. Górka Władysław, Stanisławów, 10.000 Mp.
134. Pisarczyk Wincenty, Tuchów, 10.000 Mp.
135. Wydział Powiatowy, Tomaszów - Lubelski, 250.000 Mp.
136. Wydział Powiatowy Sejmiku, Będzin, 1,000.000 Mp.
137. Wydział powiatowy Sejmiku, Opoczno, 3,000.000 Mp.
138. Weydal Emil, Warszawa, 100.000 Mp.

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy“ (dawniej „Metan“) Lwów.
Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
pod zarządkiem Józefa Ziemińskiego.