

Pomiary niektórych stałych fizycznych kilku węglowodorów i ich izomerów strukturalnych¹⁾

Les mesures de certaines constantes physiques de quelques hydrocarbures et de leurs isomères géométriques

Mieczysław WOJCIECHOWSKI

National Bureau of Standards, Washington, D. C. — Politechnika Warszawska.

Nadeszło 4 marca 1939

I. Wstęp.

W poprzednich artykułach wykazałem że w serii homologicznej normalnych węglowodorów nasyconych (22), normalnych alkoholi alifatycznych (23) i octanów normalnych alkoholi alifatycznych (24), począwszy od przedstawiciela serii zawierającego co najmniej kilka atomów węgla (w przypadku octanów począwszy od pierwszego człona) dodanie grupy CH_2 do normalnej grupy alkilowej, w wyniku którego powstaje następną wyższą grupą normalną alkilowa, wywołuje wzrost współczynnika dt/dp dla ciśnienia normalnego w przybliżeniu o $0,0029^\circ\text{C}$ na milimetr słupa rtęci. Ponieważ wielkość tego wzrostu okazała się niezależna od natury chemicznej związku, upoważniło to autora do postulowania addytywności efektu grupy CH_2 na współczynnik dt/dp . Jedynie n-nonan, który posiada temperaturę wrzenia $150,81^\circ\text{C}$. i współczynnik dt/dp równy $0,0497^\circ\text{C}$ na milimetr słupa rtęci, wykazuje pewne odchylenie od tego prawa.

Dla dalszego potwierdzenia wyżej postulowanego prawa, bardzo ważne jest zbadanie szeregu izomerów strukturalnych.

W artykule niniejszym opisane są pomiary współczynnika dt/dp pięciu izomerycznych heksanów: n-heksanu, 2-metylopentanu, 3-metylopentanu, 2,3-dwumetylobutanu, i 2,2-dwumetylobutanu; sześciu izomerycznych heptanów n-heptanu, 2,3-dwumetylopentanu, 2,2-dwumetylopentanu, 3-etylopentanu, 3-metyloheksanu i 2,2,3-trójmetylobutanu; dwu izomerycznych oktanów: n-oktanu i 2,2,4-trójmetylopentanu;

dwu izomerycznych nonanów: n-nonanu i 2,5-dwumetyloheptanu, oraz trzech izomerycznych ksylenów. Poza tym dla porównania podane są dane uzyskane przy użyciu tej samej metody pomiarów przez E. R. Smitha w National Bureau of Standards w Waszyngtonie dla izomerycznych nonanów 2-metylooktanu, 3-metylooktanu, 4-metylooktanu i 2,6-dwumetyloheptanu. W pracy niniejszej podane są również wyniki uzyskane na temperatury wrzenia wyżej wymienionych związków oraz temperatury krzepnięcia izomerycznych heksanów.

II. Metody pomiarów.

Do oznaczania temperatur wrzenia zastosowano technikę ebulliometryczną W. Świątosławskiego (15) i porównawczą metodę z użyciem wody jako substancji wzorcowej. Szczegóły dotyczące wykonania oznaczenia temperatury wrzenia i współczynnika dt/dp podane były zwięźle w poprzednich publikacjach (22;2). Do obliczania normalnej temperatury wrzenia stosowano równanie (22).

$$t_s = t'_s + \frac{\Delta t_s}{\Delta t_w} (100 - t_w') \quad \dots (1)$$

W równaniu tym t_s oznacza normalną temperaturę wrzenia badanej substancji, t'_s temperaturę wrzenia substancji uzyskaną bezpośrednio w pomiarze, t'_w temperaturę wrzenia wody uzyskaną przez pomiar pod tym samym ciśnieniem pod jakim wykonany był pomiar substancji badanej. Stosunek $\Delta t_s / \Delta t_w$ dla ciśnienia normalnego obliczono z temperatury wrzenia substancji badanej i temperatury wrzenia wody pod tym samym ciśnieniem, trochę poniżej i trochę powyżej ciśnienia 1 atmosfery.

¹⁾ Praca przedstawiona przez National Bureau of Standards, Department of Commerce, Washington, D. C., Amerykańskiej Akademii Nauk.

Temperatury wrzenia otrzymane przez bezpośredni pomiar korygowano przy pomocy ekstrapolacji, aby zmniejszyć wpływ zanieczyszczeń stosowano metody ekstrapolacji uprzednio opisane (22;25).

Wszystkie pomiary temperatury wykonalem przy pomocy termometru oporowego platynowego i mostka Muellera, kalibrowanych w National Bureau of Standards w Waszyngtonie.

III. Substancje użyte.

Izomeryczne heksany użyte w niniejszej pracy były to preparaty otrzymane na drodze syntetycznej. Preparatów tych łaskawie użyczyli mi pp. L. Cramer i M. J. Mulligan (6) z General Motors Corporation. Każdy z preparatów zbadany był na czystość w ebulliometrze znormalizowanym typu W. Świątosiawskiego (15). Próba ebulliometryczna, która oparta jest na pomiarze różnicy Δt pomiędzy temperaturą wrzenia cieczy i skraplania się pary badanej substancji wykazała wysoką czystość użytych preparatów. Wszystkie substancje były piątego lub czwartego stopnia czystości według skali czystości wprowadzonej przez W. Świątosiawskiego.

Izomeryczne heptany otrzymałem od p. G. Calingaerta z Ethyl Gasoline Corporation. Chociaż preparaty te nie były najwyższego stopnia czystości, były jednak dość dobre do precyzyjnych pomiarów współczynnika dt/dp gdyż stała ta jest mało wrażliwa na wpływ niewielkich ilości zanieczyszczeń. Próbka 2,2-dwumetylopentanu użyzona łaskawie przez p. F. W. Rose, Jr., z American Petroleum Institute, Research Project 6, była preparatem piątego a więc najwyższego stopnia czystości.

Próbkę n-nonanu, otrzymałem od p. S. T. Schicktanza, a izomeryczne ksyleny od pp. J. D. Whitea i F. W. Rosego, Jr., pracowników badawczych American Petroleum Institute (A. P. I.). Dane przytoczone w niniejszej pracy dla 2,2,4-trójmetylopentanu zaczerpnięte są z niedawnej publikacji E. R. Smitha i H. Mathesona (14).

IV. Wyniki pomiarów i wnioski.

I. Izomeryczne heksany. Dane uzyskane dla izomerycznych heksanów podane są w tablicy 1, w której dla każdej substancji podałem różnicę między temperaturą wrzenia cieczy i skraplania się pary, normalną temperaturę wrzenia, wartość współczynnika dt/dp czyli wzrost temperatury wrzenia badanej cieczy odpowiadający zmianie ciśnienia o 1 mm słupa rtęci przy ciśnieniu 1 atm. oraz wartość współ-

czynnika dt_s/dt_w to jest stosunek zmiany temperatury wrzenia substancji badanej do temperatury wrzenia wody wywołanych przez niewielkie zwiększenie lub zmniejszenie ciśnienia; stosunek dt_s/dt_w otrzymuje się bezpośrednio w wyniku pomiaru porównawczego.

Wartość dt/dp dla n-heksanu obliczono ze stosunku dt_s/dp_w podanego w poprzednim artykule (21) przy założeniu wartości 0,036858°C na mm słupa rtęci na współczynnik dt/dp wody, podanej przez Beattie i Blaisdell (1). Liczba ta używana była do obliczania współczynnika dt/dp wszystkich zbadanych w niniejszej pracy węglowodorów.

TABLICA 1
Dane dotyczące izomerycznych heksanów

Substancja		dt_s/dt_w	Temp. wrzenia wody °C	dt/dp $p=760$ °C/mm
Δt °C	normalna temp. wrzenia °C			
2-Metylopentan				
0,002	60,26 ₇	1,1261	100,888	0,0414
		1,1236	100,000	
		1,1182	98,022	
3-Metylopentan				
0,005	63,25 ₆	1,1374	100,961	0,0418
		1,1354	100,000	
		1,1319	98,334	
2,3-Dwumetylobutan				
0,004	58,02 ₂	1,1346	101,091	0,0417
		1,1311	100,000	
		1,1286	98,428	
2,2-Dwumetylobutan				
0,009	49,80 ₄	1,1188	101,137	0,0411
		1,1163	100,000	
		1,1129	98,503	
n-Heksan				
0,005	68,73 ₃	1,1383	101,075	0,0419
		1,1363	100,000	
		1,1324	97,948	
Średnio				0,0416

Dane na stosunek dt_s/dp_w pozwalają obliczyć poprawkę na normalną temperaturę wrzenia substancji przy pomocy równania 1, w granicach ciśnień wyrażonych przez temperaturę wrzenia wody, lub nawet przy zastosowaniu ekstrapolacji dla cokolwiek większych różnic ciśnień. W przypadku stosowania ekstrapolacji dokładność wyników maleje ze wzrostem różnicy ciśnień. Liczby uzyskane na stosunek dt_s/dt_w mogą być również użyte do obliczeń wartości współczynnika dt/dp odpowiadającego dowolnemu ciśnieniu w podanych granicach ciśnień. Do tego celu służy następujące równanie (15):

$$\left(\frac{dt}{dp}\right)_s = \frac{dt_s}{dt_w} \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)_w \dots (2)$$

Czystość preparatów izomerycznych heksanów użytych w niniejszej pracy potwierdziło badanie krzywych krzepnięcia.

Krzywa krzepnięcia 2-metylopentanu była praktycznie płaska. Wzrost krzywej krzepnięcia obserwowano jedynie na samym początku pomiaru, po zaszczepieniu cieczy kryształami, a bardzo słaby spadek temperatury zanotowano jedynie przy końcu pomiaru, gdy mieszanina cieczy z kryształami była tak lepka, że mieszanie substancji było niemal niemożliwe. Oczywiście w tych warunkach wymiana ciepła nie była dość dobra aby równowaga cieplna mogła się ustalić. Kształt krzywej krzepnięcia 2-metylopentanu wskazuje na wysoką czystość badanego preparatu. Więcej niż dwie trzecie próbki krystalizowało w stałej temperaturze ok. 0,003°C. Wynik ten jest w całkowitej zgodności z próbą ebuliometryczną która wykazała różnicę między temperaturą wrzenia cieczy i skraplania pary wynoszącą zaledwie 0,002°C, co również pozwala zaklasyfikować badany preparat jako bardzo czysty.

Płaski kształt krzywej krzepnięcia dowodzi, że badana substancja zawiera jedynie drobne ilości zanieczyszczeń, które mogą być usunięte drogą frakcjonowanej krystalizacji. Mała różnica pomiędzy temperaturami wrzenia cieczy i skraplania się pary mierzona w ebuliometrze różnicowym wskazuje, że preparat badany zawiera jedynie drobne ilości zanieczyszczeń, które mogą być usunięte przez destylację. Ponieważ bardzo małe jest prawdopodobieństwo istnienia zanieczyszczeń mających zarówno temperatury wrzenia jak i temperatury krzepnięcia niemal takie same jak i substancja badana, przeto można twierdzić, że preparat 2-metylopentanu użyty do pomiarów był istotnie bardzo czysty, a wartość -153,71°C znaleziona na temperaturę krzepnięcia zdaje się być pewna.

Temperatury krzepnięcia 3-metylopentanu nie można było oznaczyć ze względu na przechładzanie się substancji do takiego stanu, że ciecz stawała się bardzo lepka, co uniemożliwiało mieszanie. Wszystkie wysiłki wywołania krystalizacji przez zaszczepienie lub przez miejscowe silne oziębienie pozostały bez pożądanego wyniku.

U 2,3-dwumetylobutanu i 2,2-dwumetylobutanu zaszczepienie krystalizacji było również bardzo trudne, z tego powodu temperatury krzepnięcia tych związków -132,7 ± 1°C i -102,0 ± 1°C nie mogą być podane z większą dokładnością jak ± 1°C.

Biorąc pod uwagę wysoką czystość badanych substancji, z wyjątkiem 2,2-dwumetylobutanu, należy przypuszczać, że podane temperatury wrzenia nie powinny odbiegać więcej niż o 0,01°C od rzeczywistych temperatur wrzenia tych związków.

Wartości na dt/dp mogą być bardzo

nieznacznie zmienione przez zanieczyszczenia, a możliwe jest że jedynie dane dla 2,2-dwumetylobutanu z tego powodu mogą być obciążone błędem przekraczającym błąd samego oznaczenia.

Dane tablicy 1 wskazują na to, że wartość współczynnika dt/dp dla izomerycznych heksanów znajdują się w pobliżu wartości średniej 0,0416°C/mmHg, przytem odchylenia spowodowane prawdopodobnie przegrupowaniem łańcucha nie przekraczają ± 1%.

Dane autora uzyskane dla izomerycznych heksanów porównane są w tablicy 2 z danymi z literatury.

TABLICA 2
Porównanie danych dla izometrycznych heksanów

A u t o r	normalna temp. wrzenia °C	temp. krzepn. °C	dt/dp $p=760$ °C/mm
2-Metylopentan			
Chavanne (5)	60,2	—	—
Maman (12)	60,5	—	—
Bruun i Hicks-Bruun (4)	60,4	-143 ± 0,5	—
Edgar i Calingaert (8)	60,2	—	—
Crammer i Mulligan (6)	60,22 do 60,26	—	—
Wojciechowski	60,26 ₇	-153,7 ₁	0,0414
3-Metylopentan			
Chavanne (5)	63,2	—	—
Maman (12)	62,7	—	—
Bruun i Hicks-Bruun (4)	63,3	-118 ± 0,5	—
Edgar Calingaert (8)	63,2	—	—
Cramer i Mulligan (6)	63,16 do 63,21	—	—
Wojciechowski	63,25 ₆	—	0,0418
2,2-Dwumetylobutan			
Chavanne (5)	49,7	—	—
Maman (12)	52,9	—	—
Cramer i Mulligan (6)	49,80 do 49,82	—	—
Wojciechowski	49,80 ₄	-102,0	0,0411
2,2-Dwumetylobutan			
Chavanne (5)	58,1	—	—
Maman (12)	58,2	—	—
Bruun i Hicks-Bruun (4)	58,0	-135 ₁	—
Edgar i Calingaert (8)	58,1	—	—
Cramer i Mulligan (6)	57,82 do 58,02	—	—
Wojciechowski	58,02 ₂	-132,7 ₇	0,0417

2. I z o m e r y c z n e h e p t a n y. Dane uzyskane dla pięciu izomerycznych heptanów podane są w tablicy 3. Dane na temperatury wrzenia zawarte w tablicy 3 są wynikami uzyskanymi w pomiarach przeprowadzonych z precyzją do ± 0,001°C, jednak dokładność przytoczonych liczb jest znacznie niższa ze względu na dość duży wpływ znacznych ilości zanieczyszczeń jakie znajdowały się w badanych próbkach. Zanieczyszczenia te spowodowały względnie duże wartości na Δt , różnicę między

TABLICA 3
Dane dla izometrycznych heptanów

Δt °C	Normalna temp. wrzenia °C	dt_s / dt_w	Temperatura wrzenia wody °C	dt/dp $p=760$ °C/mm
2,2-Dwumetylopentan				
0,002	79,21 _o	1,1951	100,759	0,0439
		1,1920	100,000	
		1,1875	97,755	
2,3-Dwumetylopentan				
0,127	89,94 ₂	1,2198	100,670	0,0449
		1,2170	100,000	
		1,2130	97,972	
3-Etylopentan				
0,040	93,36 ₈	1,2179	100,726	0,0448
		1,2156	100,000	
		1,2123	97,884	
3-Metyloheksan				
0,029	91,87 ₉	1,2105	100,746	0,0445
		1,2078	100,000	
		1,2040	97,838	
2,2,3-Trójmetylobutan				
0,090	80,96 ₁	1,2174	100,041	0,0448
		1,2154	100,000	
		1,2126	97,948	
n-Heptan (14)				
0,001	98,41 ₃	1,2179	100,034	0,0448
		1,2168	100,000	
		1,2128	98,018	
Średnio				0,0446

temperaturami wrzenia cieczy i skraplania pary, jak np. 0,127°C w przypadku 2,3-dwumetylopentanu. Z tego też powodu przytoczone dane na temperatury wrzenia mogą się różnić od rzeczywistych temperatur wrzenia badanych substancji o kilka setnych stopnia lub więcej. Jedynym wyjątkiem jest preparat 2,2-dwumetylopentanu, którego Δt wynosiło zaledwie 0,002°C, a to wskazuje na jego wysoką czystość, i dlatego podana liczba na jego temperaturę wrzenia 79,210°C może się różnić od rzeczywistej temperatury wrzenia 2,2-dwumetylopentanu nie więcej jak o kilka tysięcznych stopnia. F. W. Rose, Jr. użył mi łaskawie drugiego preparatu 2,2-dwumetylopentanu, który wykazał Δt równe 0,003°C, a który miał temperaturę wrzenia 79,208°C. Zgodność danych uzyskanych na temperatury wrzenia dwu preparatów o różnym pochodzeniu jest również dowodem ich wysokiej czystości.

Najprawdopodobniej preparaty zanieczyszczone są izomerycznymi węglowodoraми a w tym przypadku zanieczyszczenia mają jedynie nieznaczny wpływ na współczynnik dt_s / dt_w , a tym samym i na współczynnik dt/dp , aczkolwiek mogą znacznie

wpływać na temperaturę wrzenia badanej substancji. Oczywiście jest, że badane preparaty izomerycznych heptanów są dość czyste, aby można było przeprowadzić na nich precyzyjne pomiary współczynnika dt/dp_x .

Wyniki pomiarów umieszczone w tablicy 3 dowodzą że w przypadku izoheksanów, podobnie jak i w przypadku izoheptanów, współczynnik dt/dp różni się stosunkowo niewiele od wartości średniej wynoszącej w tym przypadku 0,0446°C/mmHg. Różnica pomiędzy średnimi wartościami na współczynnik dt/dp dla heptanów i heksanów równa jest 0,0030°C/mm, przy tym wartość ta jest charakterystyczna w porównaniu z różnicami spotykanymi w poszczególnych grupach izomerów.

W tablicy 4 porównane są wyniki autora z danymi uzyskanymi przez innych.

TABLICA 4
Porównanie danych dla izomerycznych heptanów

A u t o r	Normalna temperatura wrzenia	dt/dp $p=760$
2,2-Dwumetylopentan		
Edgar i Calingaert (8) . . .	78,9	—
Brooks, Cleaton i Carter (3)	79,23	0,0445
Wojciechowski	79,21 _o	0,0439
2,3-Dwumetylopentan		
Edgar i Calingaert (8) . . .	89,7	—
Wojciechowski	89,9	0,0449
3-Etylopentan		
Edgar i Calingaert (8) . . .	93,3	—
Wojciechowski	93,37	0,0448
3-Metyloheksan		
Edgar i Calingaert (8) . . .	91,8	—
Wojciechowski	91,88	0,0445
2,2,3-Trójmetylobutan		
Edgar i Calingaert (8) . . .	80,9	—
Wojciechowski	80,96	0,0448

3. I z o m e r y c z n e o k t a n y. Wyniki pomiarów temperatur wrzenia i współczynników dt/dp dla n-oktanu i 2,2,4-trójmetylopentanu ogłoszone były w poprzednich publikacjach (22;14). Dane dotyczące ich temperatur wrzenia i współczynnika dt/dp dla porównania przytoczone są w tablicy 5. Różnica między współczynnikami dt/dp oktanów i heptanów wynosi 0,0024°C/mmHg, jest więc charakterystyczna w porównaniu z odchyleniami od wartości średniej spotykanymi w ramach poszczególnych grup izomerów.

4. I z o m e r y c z n e n o n a n y. Przeprowadzone zostały pomiary temperatur wrzenia i współczynnika dt/dp dla n-nonanu i 2,5-dwumetyloheptanu. Do pomiarów

TABLICA 5

Dane na temperatury wrzenia i współczynniki dt/dp dla 2,2,4-trójmetylopentanu i n-oktanu

Δt	Normalna temperatura wrzenia	dt_s / dt_w	dt/dp $p=760$
2,2,4-Trójmetylopentan (14)			
0,001	99,234	1,2619	0,0465
n-Oktan (22)			
0,008	125,658	1,2887	0,0475
Średnio			0,0470

użyto dwu preparatów n-nonanu o różnej czystości, co umożliwiło obliczenie przy pomocy ekstrapolacji temperatury wrzenia czystego n-nonanu. Preparat 2,5-dwumetyloheptanu użyczony był łaskawie przez p. J. D. White'a, który oddzielnie ogłosił dane na jego temperaturę wrzenia (21).

Dane dotyczące izomerycznych nonanów podane są w tablicy 6. Wartości liczbowe podane dla 2,6-dwumetyloheptanu, 2-metylooktanu, 3-metylooktanu i 4-metylooktanu uzyskane zostały przez E. R. Smitha²⁾.

TABLICA 6

Dane dotyczące izomerycznych nonanów

Δt	Normalna temp. wrzenia	d_s / d_w	Temperatura wrzenia wody	dt/dp $p=760$
n-Nonan				
0,016	150,81 ³⁾	1,3515	100,924	0,0497
		1,3498	100,000	
		1,3460	97,902	
2,5-Dwumetyloheptan				
0,033	135,208	1,3276	100,623	0,0489
		1,3265	100,000	
		1,3238	98,445	
2,6-Dwumetyloheptan				
0,024	135,21	1,329	100,000	0,0490
2-Metylooktan				
0,044	143,26	1,342	100,000	0,0495
3-Metylooktan				
0,028	144,18	1,346	100,000	0,0496
4-Metylooktan				
0,013	142,49	1,334	100,000	0,0492
Średnio				0,0493

Aczkolwiek preparatów n-nonanu nie można zaklasyfikować jako substancji o wysokim stopniu czystości, gdyż według skali Świątosławskiego należały do czwartego lub trzeciego stopnia czystości, jednak moż-

liwe było i w tym przypadku ekstrapolowanie temperatur wrzenia w sposób poprzednio opisany (25). Tą drogą otrzymana wartość 150,81°C na temperaturę wrzenia n-nonanu niepewna jest w drugim znaku dziesiętnym; różni się ona stosunkowo nieznacznie od liczby 150,6°C podanej przez Edgara i Calingaerta (8). Niepewność co do temperatury wrzenia 2,5-dwumetyloheptanu 135,21°C znajduje się w granicach kilku setnych stopnia.

Współczynniki dt/dp prawdopodobnie są lekko zmienione przez zanieczyszczenia, ale bezwątpienia nie w takim stopniu, aby różnica pomiędzy danymi na tę stałą dla obu izomerycznych nonanów poddanych badaniu mogła wynosić 0,0008°C/mmHg. Różnicę tę należy przede wszystkim przypisać wpływowi konstytucyjnym. Pomimo to, w przybliżeniu charakterystyczna wartość współczynnika dt/dp tak jak w przypadku serii izomerycznych heksanów, heptanów lub oktanów, obserwowana jest i w przypadku nonanów. Różnica 0,0023°C/mmHg pomiędzy średnimi wartościami dla nonanów i oktanów jest charakterystyczna w porównaniu do indywidualnych odchyłeń od wartości średniej obserwowanych dla poszczególnych izomerów. Różnica pomiędzy najmniejszą wartością 0,0489 dla nonanów i większą daną 0,0475 z liczb uzyskanych dla oktanów jest równa 0,0014, a więc jest dostatecznie duża, w porównaniu do odchyłeń w poszczególnych seriach, aby uznać ją za charakterystyczną.

5. Izomeryczne ksyleny. Przeprowadzone również pomiary temperatur wrzenia i współczynników dt/dp dla trzech izomerycznych ksylenów. Sposób preparowania i oczyszczania tych związków opisali J. D. White i F. W. Rose, Jr. (20). Preparaty użyte w niniejszej pracy były czwartego i trzeciego stopnia czystości według skali Świątosławskiego. Dane na temperaturę wrzenia skorygowano na wpływ zanieczyszczeń. W tablicy 7 zawarte są dane dla trzech izomerycznych ksylenów.

Ze względu na to, że temperatury wrzenia korygowane były przez ekstrapolację, aby zmniejszyć wpływ zanieczyszczeń znajdujących się w badanych preparatach na uzyskane wyniki, przytoczone dane na temperatury wrzenia prawdopodobnie nie różnią się więcej jak o jedną setną stopnia od rzeczywistych temperatur wrzenia ksylenów. Dane liczbowe odnoszące się do m-ksylenów m-ksylenu są oznaczone dokładniej niż dla pozostałych gdyż preparat użyty do pomiarów był czwartego stopnia czystości.

Współczynnik dt/dp w przypadku ksylenów ma również charakterystyczną war-

²⁾ Dane te ogłoszone są w artykule: J. D. White i A. R. Glasgow, Jr. (19).

³⁾ Liczba otrzymana przez ekstrapolację

TABLICA 7

Dane odnoszące się do trzech izomerycznych ksylenów

Δt	Normalna temp. wrzenia	Temp. wrzenia skorygowana	dt_s/dt_w	Temp. wrzenia wody	dt/dp $p=760$
o-Ksylen					
0,034	144,466	144,5 _o	1,3510	101,001	0,0497
			1,3499	100,000	
			1,3483	98,503	
m-Ksylen					
0,009	139,091	139,1 _o	1,3344	100,633	0,0491
			1,3331	100,000	
			1,3304	98,821	
			1,3267	96,757	
p-Ksylen					
0,036	138,402	138,4 ₄	1,3349	101,979	0,0491
			1,3328	100,806	
			1,3316	100,000	
			1,3297	98,793	
Średnio 0,0493					

tość. Dane dla m- i p-ksylenów są takie same i równe 0,0491°C/mmHg, podczas gdy liczba dla o-ksyleny jest cokolwiek wyższa. Warto jest podkreślić, że średnia z wartości stosunku dt/dp dla ksylenów, wynosząca 0,0493°C/mmHg, jest większa od danej dla toluenu a równej 0,0463°C/mmHg, o tę samą wielkość, która wydaje się być charakterystyczną różnicą między sąsiednimi grupami izomerów w szeregu alifatycznym.

W tabelicy 8 porównane są dane autora z danymi zaczerpniętymi z literatury.

W tabelicy 9 zestawione są dane na temperatury wrzenia i współczynniki dt/dp uzyskane i przedyskutowane w niniejszej pracy. Analiza danych na współczynnik dt/dp dla serii izomerycznych węglowodorów zestawionych w tabelicy 9 prowadzi do wniosku że przegrupowaniu cząsteczki towarzyszy zmiana wartości współczynnika dt/dp , jednak bardzo mała w porównaniu z charakterystyczną różnicą ob-

TABLICA 9

Zestawienie uzyskanych temperatur wrzenia i współczynników dt/dp

Substancja	Temperatura wrzenia °C	dt/dp °C/mm
Izomeryczne heksany		
n-Heksan	68,73	0,0419
2-Metylopentan	60,26 ₇	0,0414
3-Metylopentan	63,25 ₆	0,0418
2,2-Dwumetylobutan	49,80 ₄	0,0411
2,3-Dwumetylobutan	58,02 ₂	0,0417
Izomeryczne heptany		
n-Heptan	98,41 ₃	0,0448
2,2-Dwumetylopentan	79,21	0,0439
2,3-Dwumetylopentan	89,9	0,0449
3-Etylopentan	93,3 ₇	0,0448
3-Metyloheksan	91,8 ₈	0,0445
2,2,3-Trójmetylobutan	80,9 ₆	0,0448
Izomeryczne oktany		
n-Oktan	125,65 ₈	0,0475
2,2,4-Trójmetylopentan	99,23 ₄	0,0465
Izomeryczne nonany		
n-Nonan	150,8 ₁	0,0497
2-Metylooktan	143,2 ₆	0,0495
3-Metylooktan	144,1 ₈	0,0495
4-Metylooktan	142,4 ₉	0,0492
2,5-Dwumetyloheptan	135,2 ₁	0,0489
2,6-Dwumetyloheptan	135,2 ₉	0,0490
Izomeryczne ksyleny		
o-Ksylen	144,50	0,0497
m-Ksylen	139,10	0,0491
p-Ksylen	138,44	0,0491

serwowaną między dt/dp dla jednej grupy izomerów oraz następnej, wyższej. Niewielkie odchylenia od wartości uzyskanych dla odpowiednich związków normalnych spowodowane są wpływami konstytucyjnymi. Wniosek powyższy jest również słuszny i w przypadku trzech izomerycznych ksylenów, które traktowane były

TABLICA 8
Porównanie danych dla ksylenów

Autor	o-Ksylen		m-Ksylen		p-Ksylen	
	normalna temperatura wrzenia °C	dt/dp °C/mm	normalna temperatura wrzenia °C	dt/dp °C/mm	normalna temperatura wrzenia °C	dt/dp °C/mm
Mathews (13)	142,6 do 142,8		139,3 do 139,4		138,4	
Int. Crit. Tables (10)	144					
Huffman, Parks i Daniels (9)	144,5		139,0			
White i Rose (20)	144,4		139,15		138,4	
Timmermans i Martin (17)					138,40	0,041 do 0,042
Timmermans i Henaut-Roland (16)			139,30	0,049		
Wojciechowski	144,50	0,0497	139,10	0,0491	138,44	0,0491

jako przedstawiciele węglowodorów aromatycznych.

Wyniki niniejszej pracy w dalszym ciągu potwierdzają w pierwszym przybliżeniu a d d y w n o ś ć w s p ó ł c z y n n i k a dt/dp , postulowaną już w poprzednich pracach (22;23).

Powyższe dane pozwalają wyciągnąć dalsze wnioski. Wiadomo, że reguła Troutona (18) nie jest słuszna. Odchylenia dla różnych związków są tak duże, że trudno jest uważać za wielkość stałą stosunek L_m/T , molowego ciepła parowania do temperatury bezwzględnej, nawet w pierwszym przybliżeniu. Rezultaty przytoczone w niniejszej pracy wskazują, że stosunek ten, przedstawiający entropię parowania, ma niemal stałą wartość w przypadku izomerów strukturalnych. Istotnie w równaniu

$$\frac{L_m}{T} = \frac{V_p - V_{cz}}{dt/dp}$$

prawa strona ma tę samą wartość dla związków izomerycznych, gdyż ich współczynniki dt/dp są niemal takie same a objętości molowe pary i cieczy dla izomerów są również niemal identyczne. Na tej podstawie można twierdzić, że entropia parowania izomerów strukturalnych ma wartość stałą.

Autor pragnie podziękować Dr. E. R. Smithowi za łaskawe interesowanie się niniejszą pracą, oraz Funduszowi Kultury Narodowej w Warszawie za pomoc finansową.

Streszczenie.

Zmierzono temperatury wrzenia i współczynniki dt/dp dla serii izomerycznych węglowodorów, oraz temperatury krzepnięcia dla izomerycznych heksanów. Uzyskane dane potwierdzają postulowane w poprzednich artykułach prawo addytywności współczynnika dt/dp . W niniejszej pracy wykazane jest, że przegrupowanie cząsteczki ma jedynie niewielki wpływ na współczynnik dt/dp , a to upoważnia do twierdzenia, że entropia parowania izomerów strukturalnych ma tę samą wartość.

SUMMARY.

Some Physical Constants of a Few Hydrocarbons and Their Structural Isomers.

Boiling points and rates of change of boiling points with pressure of a series of isomeric hydrocarbons and the freezing points of some isomeric hexanes were measured. The data confirm the rule postulated in a previous paper

that the coefficient dt/dp is approximately an additive property and show that the rearrangement of a molecule does not greatly affect the magnitude of the dt/dp coefficient. From this latter fact, the entropies of vaporization of structural isomers have substantially the same value.

LITERATURA.

1. J. A. Beattie i B. E. Blaisdell, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **71**, 361 (1937);
2. N. Bekkedahl, L. A. Wood i M. Wojciechowski, J. Research Natl. Bur. Standards **17**, 883 (1936) RP. 951; India-Rubber J. **92**, 648 (1937); Rubber Chem. and Tech. **10**, 451(1937);
3. D. B. Brooks, R. B. Cleaton i F. R. Carter, J. Research Natl. Bur. Standards **19**, 324 (1937);
4. J. H. Bruuni M. M. Hicks-Bruun, J. Research Natl. Bur. Standards **5**, 933 (1930) RP 239;
5. G. Chavanne, Bull. Soc. Chim. Belg. **31**, 331 (1922).
6. P. L. Cramer i J. M. Mulligan, J. Am. Chem. Soc. **58**, 373 (1936);
7. G. Edgar, Ind. Eng. Chem. **19**, 145 (1927);
8. G. Edgari G. Calingaert, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1546 (1929);
9. H. M. Huffman, G. S. Parks i A. C. Daniels, J. Am. Chem. Soc. **52**, 1548 (1930);
10. Int. Crit. Tables **1**, 219;
11. B. J. Mair, J. Research Natl. Bur. Standards **9**, 457 (1932) RP. 482;
12. A. Maman, Compt. rend. **198**, 1323 (1934);
13. J. H. Mathews, J. Am. Chem. Soc. **48**, 569 (1930);
14. E. R. Smith i H. Matheson, J. Research Natl. Bur. Standards **20**, 641 (1938) RP 1097;
15. W. Świętosławski, Ebulliometry, Chemical Publishing Co., New York, 1937; polskie wydanie: Kasa im. Mianowskiego Warszawa, 1935;
16. J. Timmermans i Hennaut-Roland, J. chim. phys. **27**, 402 (1930);
17. J. Timmermans i F. Martin, J. chim. phys. **23**, 747 (1926);
18. F. T. Trouton, Phil. Mag. **5**, 18 (1884);
19. J. D. White i A. R. Glasgow, J. Research Natl. Bur. Standards **19**, 423 (1937) RP 1033;
20. J. D. White i F. W. Rose, J. Research Natl. Bur. Standards **9**, 711, (1932) RP 501;
21. J. D. White i F. W. Rose, J. Research Natl. Bur. Standards **17**, 943 (1936) RP 955;
22. M. Wojciechowski, J. Research Natl. Bur. Standards **17**, 453 (1936) RP. 921;
23. M. Wojciechowski, J. Research Natl. Bur. Standards **17**, 721 (1936) RP 940;
24. M. Wojciechowski i E. R. Smith, J. Research Natl. Bur. Standards **18**, 499 (1937) RP 989; Roczniki Chem. **17**, 118 (1937);
25. M. Wojciechowski i E. R. Smith, Nature **138**, 30 (1936);

Słoma i włókno lnu

Sur le chaume et la fibre de lin

W. KRASZEWSKI i S. GINSBURG

Zakład Chemii Technicznej Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie

Nadeszło 14 stycznia 1939

Obszar uprawy lnu w pięcioleciu 1931—1935 wynosił 106 000 ha. Średnie zbiory w tym okresie czasu dały siemienia 52 000 i włókna 32 000 ton, a Polska zajmowała pod względem produkcji piąte miejsce.

Uprawa lnu, zwłaszcza na kresach wschodnich pozostawia jeszcze dużo do życzenia, zarówno wydajność z ha jak również i jakość lnu polskiego nie może współzawodniczyć na razie naprzykład z lnem belgijskim, którego cena jest dwu, a niekiedy nawet czterokrotnie większa, niż polskiego. Można mieć nadzieję, że dzięki pracy Wileńskiego Towarzystwa Lniarskiego zarówno wydajność jak i jakość polskiego lnu wkrótce się podniesie.

Przygotowanie słomy lnianej do wyosobniania włókien odbywa się przeważnie na drodze fermentacyjnej, znanej już w czasach starożytnych. Fermentację przeprowadzają w różny sposób; przez roszenie, moczenie białe—w wodzie bieżącej, żółte—w dołach, niebieskie—w szlamie ze zmianą wody i czarne—w szlamie bez zmiany wody. Główną ujemną stroną procesu fermentacyjnego jest długi okres trwania i wobec tego starano się go zastąpić sposobami, które by przyspieszyły rozpad związków zlepiających w łyku poszczególne włókna. W tym celu zastosowano przede wszystkim wyższą temperaturę, a następnie różne związki chemiczne jak: nadmanganian potasowy, siarczan amonowy, wodorotlenki, szczawian sodowy, mydło itp. Ale i związki chemiczne mają swoje ujemne strony, ponieważ w większym lub mniejszym stopniu osłabiają wytrzymałość mechaniczną włókna.

Zbadane przez nas próby słomy, łyka i włókien otrzymaliśmy z Lniarskiej Centralnej Stacji Doświadczalnej w Wilnie.

Nr 1. Słoma gat. I, plon z 1936 r. z maj. Budy. Gleba zbielicowana glina, przedplon owies, nawożenie: superfosfat azotniakowany 150 kg, soli potasowej 200 kg na ha.

Nr 2. Słoma gat. II, plon z 1935 r. z Zakł. doświadczalnego Topola—Błonie. Gleba średnio zwięzła, bielica spiaszczona, przedplon marchew pastewna na oborniku, nawożenie: 40 kg P_2O_5 w supertomasynie 30%-owej, 60 kg K_2O w kainicie 10%-owym i 20 kg N w azotniaku 21%-owym na ha.

Nr 3. Słoma gat. III, len wołożyński, plon z 1935 r. Zakład doświadczalny Hanusowszczyzna. Gleba bielica nadrzeczna, przed-

plon ziemniaki, nawożenie: 30 kg P_2O_5 w 30%-owej supertomasynie, 30 kg K_2O w 10%-owym kainicie i 15 kg N w 20%-owym azotniaku.

Nr 4. Słoma gat. IV, len wołożyński, plon z 1935 r. Zakład doświadczalny Kończewice. Gleba gliniasto-piaszczysta, przedplon buraki cukrowe na oborniku 1 q, superfosfatu 16%-owego 6 q, kainitu 10%-owego 90 kg, siarczanu amonowego 21%-owego, 1 q saletrzaku 15,5%-owego i saletry wapniowej 15,5%-owej 50 kg. Nawożenie na ha: 80 kg 27%-owej supertomasyny, 400 kg 10%-owego kainitu, 100 kg azotniaku i 150 q wapnia defekacyjnego.

Nr 9. Łyko lniane, dekortykowane, plon z 1936 r, maj. Budy. Gleba zbielicowana glina, przedplon owies, nawożenie na ha: 150 kg superfosfatu azotniakowanego, 200 kg soli potasowej.

Nr 24. Wyczeski moczone, plon z r. 1935, materiał mieszany z działu przeróbki L. C. S. D. Słoma moczona w basenach z ciepłą wodą o temperaturze 26—28° międłona na międlarce na sześć par walców, trzepana na trzepakach mechanicznych, czesana na grzebieniach angielskich.

Nr 25. Wyczeski słane, plon z 1935 r. materiał mieszany z działu przeróbki L. C. S. D. Słoma moczona w basenach z ciepłą wodą o temperaturze 26—28°, międłona na międlarce na sześć par walców, trzepana na trzepakach mechanicznych, czesana na grzebieniach angielskich.

Nr 26. Włókno lniane czesane, plon z 1935 r. materiał mieszany z działu przeróbki L. C. S. D., słoma moczona w basenach z ciepłą wodą o temp. 26—28°, międłona na międlarce na sześć par walców, trzepana na trzepakach mechanicznych, czesana na grzebieniach angielskich.

Nr 21. Włókno lniane syrec, plon z 1936 r. pole doświadczalne w Berezwezu. Gleba szczerk mocny, przedplon ziemniaki, nawożenie na ha: 40 kg K_2O w soli potasowej 23%-owej, 30 kg P_2O_5 w 16%-owej supertomasynie i 15 kg N w saletrzaku. Słane na łące od 8/VII do 25/VII, międłone na międlarce na sześć par walców.

Nr 22. Włókno lniane—targan moczony, pole doświadczalne Berezwezu, plon z 1936 r. Gleba szczerk, przedplon ziemniaki, nawożenie na ha: 40 kg K_2O , 30 kg P_2O_5 i 25 kg N z saletrzaku.

Nr. 23. Targan słany, pole doświadczalne Berezwech. Gleba szczerk mocny, przedplon pszenica, nawożenie na ha: 40 kg K₂O, 30 kg P₂O₅ i 25 kg N. Słany na łące od 8/VII do 25/VII.

Wszystkie próby były badane w sposób jednaki. Pentozany oznaczaliśmy metodą Tollensa, ligninę metodą König-a, celulozę metodą Cross-Bevana. Po oznaczeniu wyciągu benzenowo-alkoholowego, pozostałość była dzielona na dwie części i suszona w temperaturze pokojowej. W jednej był oznaczony wyciąg wodny przez ługowanie w ciągu 45 minut na łaźni wodnej 200 cm³ wody, w drugiej wyciąg 1%-owym ługiem w taki sam sposób. Wyniki przeliczono w stosunku do pierwotnego produktu.

Jeżeli rozpatrzemy zestawienie składu chemicznego słomy lnianej nr 1, 2 i 3, które były ocenione jako I, II, i III gatunek, to przede wszystkim rzuca się w oczy fakt, że ze wzrostem zawartości celulozy spada ilość wyciągu benzenowo-alkoholowego, natomiast wzrasta ilość wyciągu wodnego, ługowego i ligniny. Jeżeli by to spostrzeżenie zostało potwierdzone na obszerniejszym materiale, to można by wysnuć wniosek, że lepsze gatunki słomy lnianej zawierają

więcej związków zlepiających włókna i ligniny, która odgrywa rolę środka usztywniającego. Ale już nr 4 stanowi wyjątek, na podstawie składu chemicznego należało by go zaliczyć do gatunku trzeciego.

Prócz lnu przeznaczonego do wyrobu włókna, którego nasienie, jako nie dojrzałe, nadaje się tylko do wyrobu oleju, jest uprawiany len nasienny, który zbiera się dopiero po zupełnym dojrzeniu nasion. Łodygi takiego lnu są rozwidłone, dają krótsze i grubsze włókno i nie nadają się do przetworzenia sposobem fermentacyjnym, ponieważ proces rozkładu związków zlepiających odbywa się nierównomiernie. Słoma lnu nasiennego nie jest wyzyskiwana, chociaż przedstawia wartościowy surowiec. W krajach produkujących len nasienny słoma jego jest uważana jako bezwartościowy odpadek i przeważnie spalana. W 1923 r. spalono w Stanach Zjedn. milion ton.

Angielska firma M. Gibb, posiadająca fabrykę wyrobów lnianych, zainteresowała się słomą lnu nasiennego i po pięcioletnich próbach opracowała sposób wyosobniania włókien, nadających się do przedzenia. Według A. H. Kridela¹⁾ przerób słomy metodą

¹⁾ A. H. Kridel, Chimie & Industrie 37, 224 (1937).

ZESTAWIENIE WYNIKÓW.

Słoma i lylko	Nr 1 gat. I	Nr 2 gat. II	Nr 3 gat. III	Nr 4 gat. IV	Nr 9 —
Wilgoć	8,36%	8,65%	9,13%	9,44%	8,34%
Popiół	2,46 „	2,75 „	2,30 „	3,85 „	2,77 „
Wyciąg benzenowo-alkoholowy	2,97 „	3,64 „	4,32 „	4,79 „	7,15 „
Wyciąg wodny	12,67 „	10,57 „	8,86 „	9,02 „	7,93 „
Wyciąg 1%-owym ługiem	24,19 „	23,02 „	18,89 „	23,96 „	16,05 „
Pentozany	18,68 „	18,66 „	18,23 „	19,61 „	15,49 „
Lignina	24,04 „	22,52 „	19,21 „	18,71 „	14,45 „
Celuloza czysta	45,26 „	40,57 „	38,83 „	40,15 „	51,42 „
Pentozanów w celulozie	13,02%	14,64%	15,10%	15,10%	7,85%
Popiołu „	0,76 „	0,40 „	0,87 „	0,74 „	0,55 „

Włókno i wyczeski	Nr 21	Nr 22	Nr 23	Nr 24	Nr 25	Nr 26
Wilgoć	8,36%	8,40%	8,25%	7,83%	7,87%	7,54%
Popiół	1,31 „	1,12 „	1,60 „	0,95 „	1,33 „	1,00 „
Wyciąg benzenowo-alkoholowy	3,81 „	5,31 „	4,40 „	3,94 „	4,43 „	3,19 „
Wyciąg wodny	3,17 „	2,59 „	2,48 „	1,40 „	2,93 „	6,18 „
Wyciąg 1%-owym ługiem	14,57 „	16,46 „	16,02 „	9,02 „	12,78 „	10,49 „
Pentozany	14,32 „	16,57 „	11,68 „	4,07 „	4,03 „	4,57 „
Lignina	13,88 „	18,46 „	17,77 „	3,98 „	8,09 „	5,43 „
Celuloza szysta	51,72 „	53,22 „	51,34 „	85,77 „	75,18 „	82,08 „
Pentozanów w celulozie	8,12%	8,88%	9,79%	0,00 „	0,00 „	2,39%
Popiołu „	0,34%	0,18 „	0,34 „	0,49 „	0,36 „	0,50%

Gibba odbywa się w sposób następujący: suchą słomę lnu nasiennego, albo innego wprowadza się między dwa walce gładkie, które spłaszczają łodygi. Następnie spłaszczona słoma dostaje się między system walców z miękkiej stali, żłobkowanych, których żłobkowanie jest stopniowane w taki sposób, że części zdrewniałe łodyg łamią się na krótkie kawałki.

Z tej części maszyny łodygi przesuwają się między walce, pokryte kauczukiem i zaopatrzone w zaczep i sprężynę przeciwdziałającą. Urządzenie takie powoduje miarowy ruch boczny, niezależnie od ruchu obrotowego. Dzięki takiemu urządzeniu skruszone zdrewniałe cząsteczki słomy zostają usunięte. Następnie łodygi dostają się pod szczotkę spiralną z drutu stalowego, obracającą się z większą szybkością, niż cylindry przed i za nią. Szczotka ta wyczesuje rozdrobnione cząstki zdrewniałych części i przenosi włókna na grzebień, z którego dostają się na gręplarkę.

Oczyszczone od części zdrewniałych włókna przechodzą następnie do zbiorników zamkniętych, zaopatrzonych w przewody parowe; w zbiornikach tych włókno znajduje się pod ciśnieniem. W pierwszym zbiorniku znajduje się specjalny środek emulgujący, stanowiący sekret wynalazcy. Z tego zbiornika, w którym zostaje usunięta większa część związków zlepiających, włókno przechodzi do następnego, w którym zostaje usunięta reszta tych związków. W trzecim zbiorniku odbywa się mycie włókna, a w czwartym nasywanie specjalną emulsją, która zastępuje wosk usunięty podczas poprzednich zabiegów z włókien.

Nasycone emulsją włókno dostaje się następnie między dwa cylindry, pokryte płótnem, które wyciskają nadmiar wody. Z cylindrów tych włókno spada na przesyłacz, który doprowadza je do suszarni, zaopatrzonej w pasy bez końca. Jednocześnie włącza się do suszarni powietrze, które porywa wysuszone włókno i kieruje na powierzchnię cylindra, na której włókno rozpada się na oddzielne fibryle. Jeżeli włókno ma służyć do wyrobu papieru, to w zbiorniku trzecim umieszcza się płyn bielący, a w czwartym kwas. Włókno, otrzymane tym sposobem, nie jest osłabione i może służyć do wyrobu przędzy.

Kora i naskórek słomy lnianej zawierają do 10% wosku, tylko od 0,5 do 2,5%. W pyłe odpadającym przy czesaniu włókna zawartość wosku dochodzi do 6% i przy ilości 100 ton rocznie opłaca się jego wyosobnienie²⁾. Wosk ten jest zbliżony do wosku pszczelnego, topi się w 67,3—70°, posiada liczbę kwasowości 17,5 do 23,8 i związków niezmydlających się powyżej 20%.

W handlu spotyka się wosk z lnu: irlandzki, holenderski, rosyjski i kanadyjski.

ZUSAMMENFASSUNG.

Verfasser geben eine Zusammenstellung der Resultate von Untersuchungen an Stroh, Bast und Fasern verschiedener Flachsproben und weisen darauf hin, dass eine Isolierung des Wachses aus grösseren Mengen des beim Hecheln der Flachsfasern abfallendes Staubes lohnend sein könne.

Wilno. Institut für technische Chemie der Stefan Batory Universität

²⁾ J. Wiertelak Arch. Chem. Farm. II, 27 (1934).

Termiczny rozpad metanu oraz warunki pirogenetycznej jego kondensacji na węglowodory wyższe¹⁾

La décomposition thermique du méthane et le régime nécessaire à la condensation en hydrocarbures plus lourds

WALDEMAR LEEG

Zakład Chemii Fizycznej U. J. K. we Lwowie

Nadeszło 31 stycznia 1939

Już w dawnej literaturze chemicznej znajdujemy wzmianki, że przy termicznym rozpadzie metanu na węgiel i wodór występują małe ilości węglowodorów nienasyconych.

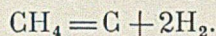
Berthelot²⁾ w r. 1862 podaje, że

¹⁾ Referat wygłoszony na III Zjeździe Chemików we Lwowie 24—26 czerwca 1933.

²⁾ Berthelot. Compt rend. 54. 515 (1862).

w rurze kwarcowej dopiero w temperaturze 1300—1350° metan rozkłada się w 98,39% na węgiel C i wodór H i że powstają przy tym małe ilości węglowodorów nienasyconych. Tenże autor podaje, że przy powolnym przepływie metanu przez rury ogrzane do czerwonego żaru powstają małe ilości benzenu i naftalenu. Przypuszczał on, że benzen i naftalen powstały z acetyleny, a ten ostatni powstał z metanu.

Zachowanie się metanu w podwyższonej temperaturze było badane przez Mayera i Altmayera³⁾. Stwierdzili oni, że metan przepuszczany przez ogrzane rury z prędkością $v = 0,2-0,3 \text{ cm}^3/\text{min}$, w szczególności przy użyciu takich katalizatorów jak Ni, Co, Fe, rozpada się podług równania



Wyniki doświadczeń Mayera i Altmayera:

t°C	300	400	500	600	700	800	850	1000
% CH ₄	96,9	86,2	62,5	31,7	11,9	4,4	1,6	0,38
% H ₂	3,1	13,8	37,5	68,3	88,9	95,6	98,4	99,62

Autorzy ci dochodzą do następującego doświadczalnie stwierdzonego równania na stałą równowagi;

$$\log K = \log \frac{p(\text{CH}_4)}{p^2(\text{H}_2)} = \frac{4050}{T} - 3,027 \log T - 0,0006424 T + 4,617$$

Zastosowanie twierdzenia Nernsta prowadzi, jak później zobaczymy do zbliżonych rezultatów.

Bone i Covard⁴⁾ ogrzewali metan, w czasie od 1—60 minut. Stwierdzili oni, że nienasycone węglowodory tworzyły się w tych warunkach tylko wtedy, gdy końcowe stężenie metanu przekraczało 60%. Stąd wnioskowano, że przez odpowiednie skrócenie czasu ogrzewania można niedopuszczyć do całkowitego rozpadu metanu a zatem doprowadzić do możliwego łączenia się grup CH₃, CH₂, CH ze sobą. Z grup tych drogą kondensacji powstałyby produkty złożone z wyższych węglowodorów.

Reasumując to widzimy, że prędkość przepływu gazu, a zatem czas działania podwyższonej temperatury oraz jej wysokość stanowiąc mogą o wydajności i jakości pirogenetycznie skondensowanych drobin.

Fischer⁵⁾ wspólnie z H. Pichlerem, K. Mayerem i H. Kochem, w r. 1928 prowadzili podobne doświadczenia w różnych temperaturach i z różnymi prędkościami przepływu. Przy prędkości przepływu od 4—70 litrów na godzinę w temperaturze 900—1160° otrzymywali oni produkty ciekłe, których skład w procentach ciężarowych przedstawiał się następująco: W temp. $t = 1100^\circ$ i prędkości przepływu $v = 68$ litrów/godz. ciekły produkt powstały składa się z 7,8% połączeń nienasyconych reagują-

cych z Br 61,1% benzenu, 12,6% toluenu 3,9% ksylenu i 14,6% naftalenu.

W produktach fazy gazowej stwierdzono obecność acetylenu zaś węgiel C wydzielony w rurze okazywał cechy grafitu. W pracy tej zauważono też, że rozcieńczenie metanu innymi gazami jak CO, CO₂, N₂ wymagało wyższej temperatury ażeby doprowadzić metan do tego samego stopnia rozkładu. Stwierdzono nadto, że dostateczna wydajność ciekłych produktów uzależniona jest od stosowania wysokiej temperatury, a mianowicie w granicach 900—1160°. Ze wzrostem temperatury wydzielanie się węgla szybko wzrastało, jednak wydzielanie to można zmniejszyć przez odpowiednie zwiększenie prędkości przepływu gazu.

R. Wheeler i W. Wood⁶⁾ 1928 stwierdzili, że rozpad metanu w danej temperaturze postępuje z początku bardzo prędko, potem coraz to wolniej. Przy metodzie cyrkulacyjnej zauważono to samo. Ciekłe produkty powstawały tylko w początkowych minutach. Przy doświadczeniach z przepływającym metanem były warunki pracy podobne jak u Fischera. Prędkość przepływu była tutaj znacznie mniejsza. Przebywanie metanu w rurze reakcyjnej waha się między 1,3 do 20 sekund. Poniżej 875° nie występowały żadne ciekłe produkty. Najlepsze wyniki otrzymano w temp. $t = 1050^\circ$, z 1 m³ metanu powstało 50 g ciekłych produktów co wynosi 7%. Różnicy przy użyciu rur kwarcowych i porcelanowych nie zauważono. Rury miedziane wywierały bardzo mały wpływ na rozpad metanu w kierunku reakcji $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$, rury żelazne miały tak wielki wpływ na rozpad metanu na węgiel C i wodór H, że produkty ciekłe wogóle nie tworzyły się. Rozcieńczenie metanu azotem nie przeszkadzało w tworzeniu się produktów ciekłych, rozcieńczenie natomiast wodorem zmniejszało ich ilość. Przy zawartości 30% wodoru otrzymano tylko czwartą część ciekłych produktów, z tej samej ilości metanu przy 50% wodoru ilość tychże spada do 0,05. Doświadczenie powyższe zgadza się z doświadczeniem Fischera. Autor zaznacza, że przy rozcieńczeniu metanu wodorem powstają małe ilości kondensatu ciekłego, ale można je zwiększyć przez podniesienie temperatury.

Kurt Peters i Karol Mayer⁷⁾ zastosowali jeszcze wyższe temperatury i krótsze czasy ogrzewania. Czysty metan w temperaturze od 1110—1550° przy czasie ogrzewania $\tau =$ od 0,25 do 0,004 sek. zamienia się na acetylen C₂H₂ w ilości 11—36% me-

³⁾ Ber. 40. 2134 (1907).

⁴⁾ J. Chem. Soc. 93. 1197. (1908).

⁵⁾ Brennstoff-Chem. 9. 309 (1928).

⁶⁾ Chem. Zentr. I. 1559 (1929).

⁷⁾ Brennstoff. Chem. 10. 324 (1929).

tanu. Przy wyższych temperaturach sięgających do 3 000° i jeszcze krótszych czasach ogrzewania $\tau = 0,0001$ sek. wzrasta procent wytworzonego acetyleny do maksymalnej wartości 66,5%. Zastosowanie zmniejszonego ciśnienia nie ma specjalnego znaczenia, jedynie przy czystym metanie zapobiega osadzeniu się węgla na rozgrzanych częściach aparatury.

Literatura termicznego rozpadu metanu jest więc bardzo rozległa. Co do wyników ostatecznych—niema tu zgodności. Pochodzi to stąd, że tak prędkość rozpadu jak i równowaga pomiędzy metanem i wodorem w wysokiej mierze zależne są od rodzaju aparatury w której przeprowadza się reakcje oraz od warunków przepływu gazu przez przestrzeń reakcyjną.

Ostatecznie jednak można przyjąć, że wyjściowymi stadiami następczych kondensacji są produkty pierwotnej pirolizy metanu według czterech głównych przypadków jego rozpadu:

1. $2\text{CH}_4 = 2\text{C} + 4\text{H}_2 - 42000$ gkal
2. $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 - 91000$ gkal
3. $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2 - 56000$ gkal
4. $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 - 14000$ gkal

Każda reakcja chemiczna jest zależna z dwóch względów od temperatury; 1) zarówno co do przesunięcia stanu równowagi wyrażającej się wartością stałej

$$K = \frac{[A_1']^{n_1} [A_2']^{n_2}}{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2}}$$

która jest funkcją temperatury określoną równaniem izochory $q = -RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$ oraz

2) ze względu na prędkość, z jaką równowaga w danej temperaturze się ustala, tj. współczynników obustronnych szybkości reakcji k_1 i k_2 .

Ażeby zorientować się, która z wymienionych powyżej reakcji endotermicznych ma w danej temperaturze największe szanse przesunięcia się na stronę prawą równania chemicznego porównajmy wartości liczbowe stałych K w różnych temperaturach, obliczone teoretycznie z ciepła reakcji za pomocą twierdzenia Nernsta⁸⁾. Z twierdzenia tego mamy do obrachowania powyższych reakcji następujące wyrażenia:

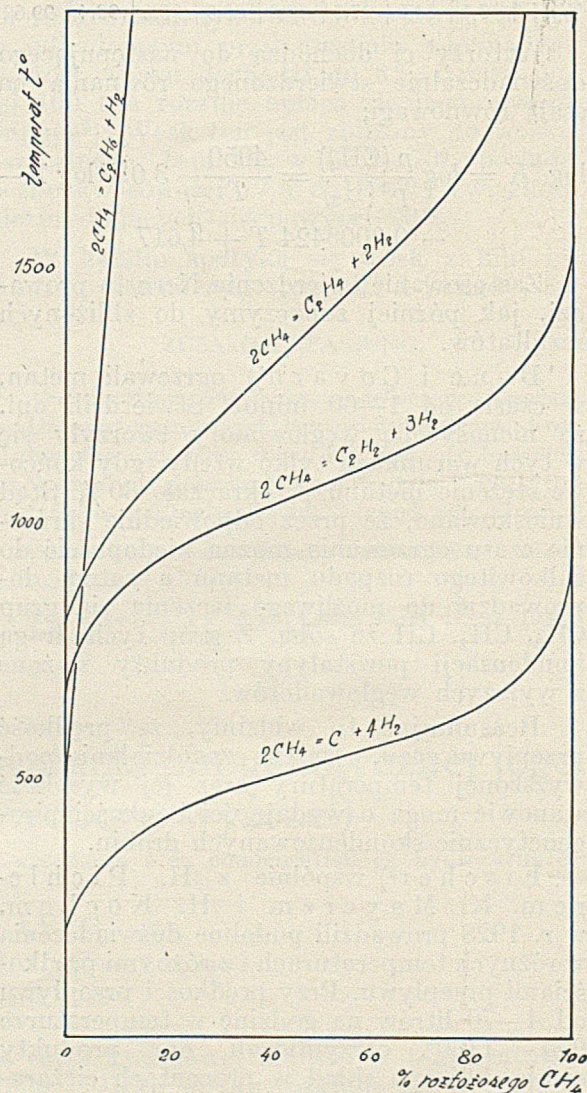
$$\log K_{1p} = \log \frac{[\text{CH}_4]^2}{[\text{H}_2]^4} = \frac{9190}{T} - 3,5 \log T - 1,4$$

$$\log K_{2p} = \log \frac{[\text{CH}_4]^2}{[\text{C}_2\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{19912,5}{T} - 3,5 \log T - 3$$

$$\log K_{3p} = \log \frac{[\text{CH}_4]^2}{[\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{H}_2]^2} = \frac{12253,7}{T} - 1,75 \log T - 1$$

$$\log K_{4p} = \log \frac{[\text{CH}_4]^2}{[\text{C}_2\text{H}_6] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{3063}{T} + 0,9$$

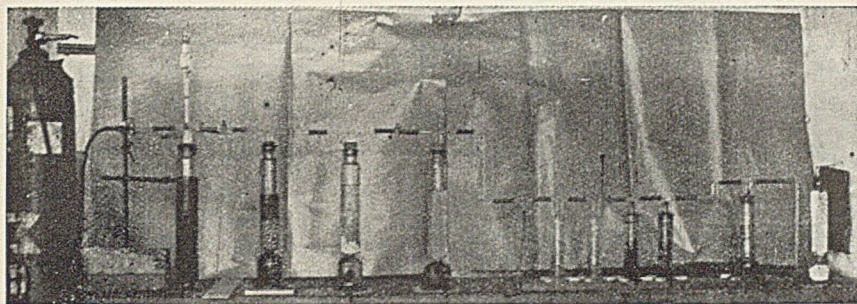
Z zestawienia na tablicy widać, że przede wszystkim będą zachodziły te reakcje, których stałe równowagi K mają wartości najmniejsze. A zatem w temperaturze 300—900° będzie metan rozpadał się na węgiel C i wodór H, w temperaturze 700—1500° powstaje acetylen C_2H_2 , od 800—2600° powstaje etylen C_2H_4 , w temperaturach najwyższych mogłby powstawać etan C_2H_6 .



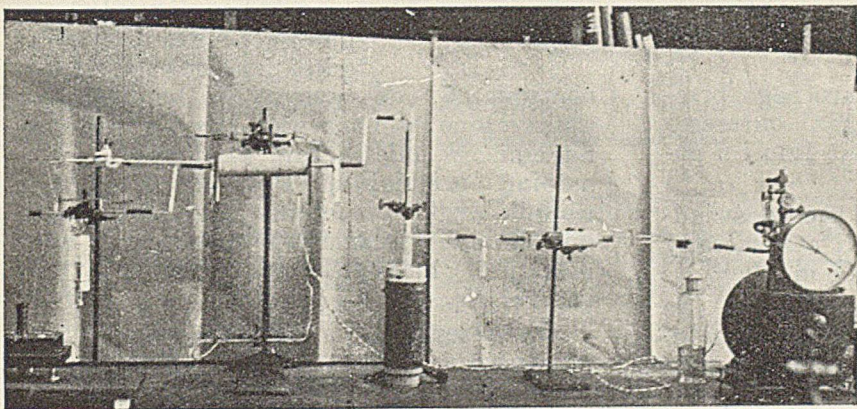
Rycina 1.
Zależność stopnia dysocjacji metanu od temperatury.

Na umieszczonym powyżej wykresie widzimy związek jaki zachodzi pomiędzy stopniem dysocjacji termicznej metanu a temperaturą dla wyżej wymienionych reakcji.

⁸⁾ Nernst. *Theoretische Chemie*. 12—15 Wyd. Stuttgart 1926 str. 813.



Rycina 2. Oczyszczanie metanu do doświadczeń w temperaturze 400–900°.



Rycina 3. Aparatura I. do doświadczeń w temperaturze 400–900°.

TABLICA 1
Zestawienie stałych równowagi K w temperaturze =
= 300 — 3000°

Temperatura	K_1	K_2	K_3	K_4
300°	96942			1762000
400°	227,47			
500°	2,401			72945
600°	0,06742		616140000	25620
700°	0,003864	33200000		
800°	0,0003612	91300	130760	5675,5
900°	0,0000492	1706		
1000°	0,0000089	60,98	1557	2023
1100°	0,00000205			1352
1200°		0,2701	59,52	952,8
1400°		0,00417	4,822	538,3
1509°		0,0006951		
1600°		0,0001506	0,6536	343,2
1800°		0,00004027	0,1280	238,6
2000°		0,00000105	0,03288	175,7
2200°			0,0104	137,6
2400°			0,00386	111,2
2600°			0,001633	92,47
2800°			0,0007661	78,84
3000°				68,525

Część doświadczalna.

1). Opis aparatury do doświadczeń w temp. $t = 400-900^\circ$ metodą jednorazowego przepływu.

Pierwsze doświadczenia wykonałem w temperaturach niskich i średnich tzn. 400—900° metodą jednorazowego przepływu. Me-

tan używany do doświadczeń oczyszczano przepuszczając przez baterię płuczek z wodą bromową, ługiem potasowym, pirogallolem, kwasem siarkowym i osuszano w wieży z chlorkiem wapnia jak widać na rycinie 2.

Metan do doświadczeń pobierano z bomby, regulując przepływ wentylem redukcyjnym. Gaz przechodził przez ciągłomierz (Strömungsmesser) i wchodził do rury reakcyjnej (z masy Phytagorasa) o średnicy otworu 5 mm. Rura ta była ogrzewana na długości 180 mm. za pomocą elektrycznego piecyka oporowego. Temperaturę przestrzeni reakcyjnej mierzono termoelementem umieszczając styk termoelementu w środku tej przestrzeni. Z rury reakcyjnej gaz wchodził do aparatu elektrostatycznego dla chwytania kondensatów, poczem przechodząc przez naczynie z węglem aktywnym, wchodził do zegara mierzącego ilość przepuszczonego gazu w litrach. (Rycina 3).

Prędkość przepływu v wynosiła 5 litrów na godz. Tworzenia się produktów ciekłych w tych temperaturach nie zauważono. Analizy gazów wykonano na aparacie zestawionym przez W. K e m u l e w jego pracy nad fotochemiczną kondensacją węglowodorów⁹⁾.

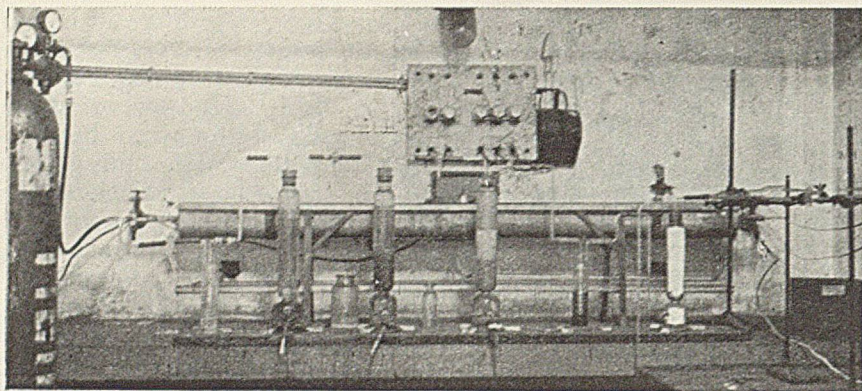
Wyniki pomiarów z doświadczeń w temperaturze 400—900° metodą jednorazowego przepływu zestawiono w tablicy 2.

TABLICA 2

Warunki doświadczenia	Skład procentowy uchodzącego gazu							
	CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄	H ₂	CO	C ₂ H ₆	CH ₄	N ₂
Gaz nieograny	0,00	1,42	0,00	0,95	0,00	0,95	95,24	1,42
Gaz ograny do	400°	0,00	0,83	0,00	6,25	0,00	92,09	0,83
	600°	0,00	1,34	0,00	11,61	0,00	86,61	0,44
	800°	0,39	1,56	0,00	17,58	0,00	80,08	0,39
	900°	0,88	1,75	0,00	28,51	0,00	69,2	0,88

Doświadczenia w wyższych temperaturach (1000° — 1300°) wykonałem metodą

⁹⁾ Roczniki chem. 10. 275. (1920).



Rycina 4. Aparatura do oczyszczania metanu do doświadczeń w temperaturze 1000—1300°.

nie jednorazowego, lecz wielokrotnego przepływu w ten sposób, że gaz okresowo przepływał przestrzeń reakcyjną tam i z powrotem.

Metan CH_4 używany do tych doświadczeń pobierany był z bomby i oczyszczany metodą, podaną przez W. Kemulę¹⁰⁾.

Rycina 4 przedstawia urządzenia do oczyszczania metanu wyżej wskazaną metodą. Składa się ono z pieca elektrycznego oporowego, w którym ogrzewano do temperatury 360° rury z tlenkiem miedzi CuO i zredukowaną siatką miedzianą Cu . Zanieczyszczenia metanu, węglowodory wyższe i nie-

naczynia N , do wymrażania kondensatów, umieszczone w naczyniu Dewara celem zanurzenia w mieszaninie oziębiającej. Mieszaninę oziębiającą stanowił stały bezwodnik węglowy z eterem. Temperatura tej mieszaniny wynosiła -80° . Następnie znajdowały się manometr M , naczynko z P_2O_5 i kurki K_1, K_2, K_3 i K_4 .

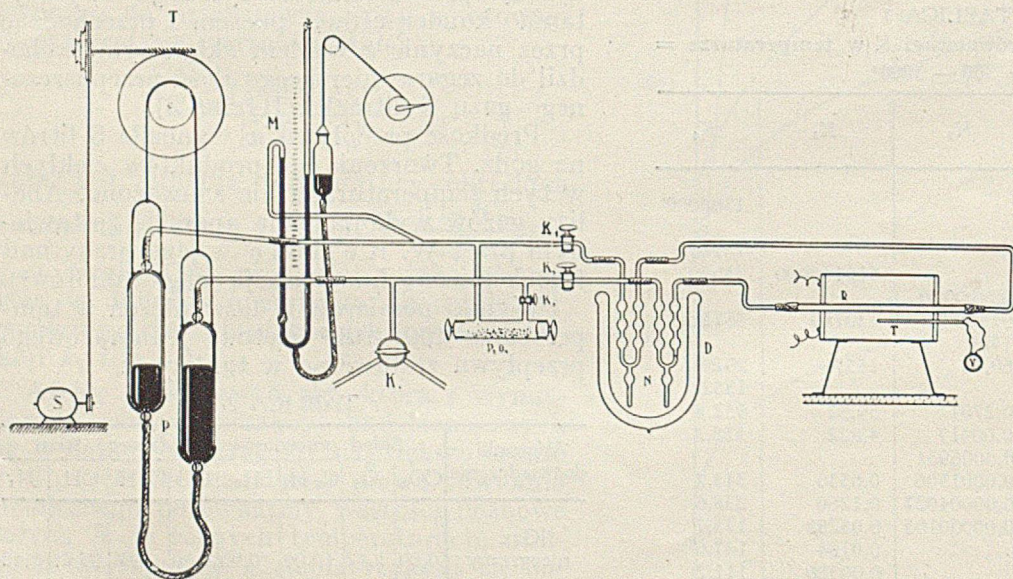
Urządzenie do wielokrotnego zwrotnego przepuszczania gazu przez przestrzeń reakcyjną składało się z dwu pipet P , jak na rycinie 5, o pojemności 1000 cm^3 każda, zawieszonych na wale poruszonym motorem elektrycznym S . Jako cieczy zamykającej używaliśmy czystej rtęci.

Średnica otworu rury reakcyjnej wynosiła $s = 0,5 - 0,57$ cm. długość przestrzeni reakcyjnej = 20 cm. Pojemność objętościowa aparatury wynosiła $V = 1378 \text{ cm}^3$.

Pierwsze doświadczenia w wysokich temperaturach robilem z prędkością przepływu $v = 30$ l/godz.

Czas ogrzania gazu wynosił $\tau = 0,47$ sek. Temperatura reakcji wynosiła $t = 1000 - 1300^\circ$.

Doświadczenia zestawione są w tablicach 3 i 4. Z tablicy 3 widać, że ze wzrostem temperatury ilość wodoru H_2 , w fazie gazowej rośnie, ilość zaś metanu CH_4 maleje. Widoczne więc, że coraz to większa ilość metanu dysocjuje.



Rycina 5. Schemat aparatury do doświadczeń. Wydajności kondensatu w granicach temperatur 1000—1300°.

nasycone, spalały się w tych warunkach, tlen chwytła zredukowana siatka Cu . Następnie gaz przechodził przez płuczki z ługiem potasowym, gdzie pozbywał się dwutlenku węgla i był osuszany kwasem siarkowym, chlorkiem wapnia i w końcu P_2O_5 . Tak oczyszczony metan zawierał tylko małe ilości azotu N_2 .

¹⁰⁾ W. Kemula: Przemysł Chem. 12. 411 (1928).

T A B L I C A 3

Zestawienie wyników z doświadczeń w temperaturze 1000 — 1300°C (faza gazowa)

Nr doświadcz.	Czas ogrzania gazu w sek.	Temperatura ogrzania gazu	Ciśnienie początkowe	Ciśnienie końcowe	% wzrostu ciśnienia	Czas trwania doświadczenia w min.	Skład fazy gazow. przed doświad.		Skład fazy gazowej po doświadczeniu			
							% CH ₄	% N ₂	% C ₂ H ₄	% H ₂	% CH ₄	% N ₂
55	0,47	1000	744	895	120,3	2940	97,59	2,41	1,88	47,58	48,39	2,15
49	0,47	1050	690	870	126,1	1260	96,99	3,01	1,39	64,07	32,87	1,68
51	0,47	1100	753	1003	133,7	720	96,17	3,83	0,81	70,32	25,61	3,25
6	0,47	1200	762	1121	147,1	420	97,28	2,72	0,63	77,14	20,00	2,22
46	0,47	1300	787	1292	164,3	180	97,20	2,79	0,32	80,38	17,37	1,93
57	0,47	1000	939	1103	117,4	1890	98,00	2,00	1,46	47,62	49,82	1,10
54	0,47	1100	804	1046	130,0	510	96,52	3,48	1,42	65,25	29,79	3,54
59	0,94	1000	724	855	118,1	1260	97,03	2,97	1,64	45,72	50,00	2,63
65	0,94	1050	739	924	125,0	890	98,23	1,77	1,58	55,56	41,27	1,58
61	0,94	1100	743	975	131,2	540	97,91	2,09	1,96	69,93	28,68	0,32
63	0,94	1100	990	1287	130,0	245	99,02	0,98	1,74	61,32	36,59	0,34

UWAGA: Za azot uważano resztę pozostałą po spaleniu węglowodorów.

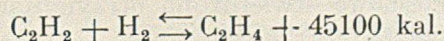
T A B L I C A 4

Zestawienie wyników z doświadczeń w temperaturze 1000 — 1300° (faza ciekła)

Nr. doświadcz.	Ilość gazu użytego do doświad. w g.	Destylat w temp. do 170°C część ciekła					Pozostałość stała			% wydajności kondensatu
		Ilość w g.	Skład procentowy		Ciężar drobinowy M	Gęstość d ₁₇	Ilość w g.	Skład procentowy		
			% C	% H ₂				% C	% H ₂	
55	1,791	0,2807	91,57	8,43	78,26	0,8717	0,0228	92,48	7,53	16,94
49	1,660	0,2958	91,92	8,08	80,20	0,8637	0,0749	92,66	7,34	22,33
51	1,811	0,4590	91,98	8,02	76,46	0,8870	0,0675	93,33	6,67	29,07
46	1,893	0,2843	92,22	7,78	77,64	0,8521	0,0696	93,91	6,09	18,70
57	2,259	0,3489	92,09	7,91	78,37	0,8489	0,0609	92,71	7,29	18,14
54	1,954	0,3066	92,17	7,83	78,25	0,8574	0,1111	93,33	6,67	21,64
59	1,742	0,2095	92,82	7,18	76,66	0,8566	0,0399	93,10	6,90	14,31
65	1,778	0,4323	91,95	8,05	79,40	0,8707	0,0870	93,45	6,55	29,21
61	1,787	0,4628	91,91	8,09	82,63	0,8666	0,0771	93,39	6,61	30,20
63	2,381	0,5094	91,94	8,06	74,76	0,8447	0,1349	93,44	6,56	27,06

W fazie gazowej wykryto też małe ilości etylenu C₂H₄. Ilość etylenu ze wzrostem temperatury również maleje, z czego można by wnioskować, że powstaje on przez uwodornienie acetylenu: C₂H₂ + H₂ = C₂H₄.

Reakcja ta jest egzotermiczna a więc należy wnioskować, że równowaga jej w wyższej temperaturze przechyli się na stronę acetylenu.



$$\log = \frac{[\text{C}_2\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_4]} = \frac{45100}{4,57 T} + 1,75 \log T + 3,2 + 2,2 - 2,8$$

Acetylenu w fazie gazowej nie wykryto, co tłumaczyć należy tym, że skondensował się on na benzen C₆H₆ (patrz skład fazy ciekłej w tablicy 4).

Postęp reakcji wobec niezmiennie zachowanej objętości aparatury V ujawniał się przyrostem początkowego ciśnienia całkowitego

tego p_t tj. złączonych ze sobą przestrzeni reakcyjnej i reszty aparatury. Im temperatura doświadczenia t^o była wyższa tym ten przyrost ciśnienia p_t z postępem reakcji w czasie był większy, czyli ogólnie

$$P_{1000} < P_{1300}$$

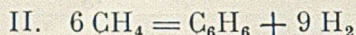
Czas trwania doświadczenia aż do ustalenia się równowagi maleje z temperaturą t^o bardzo szybko. W temperaturze 1000° wynosił τ = 2940 minut w temperaturze t = 1300° zaledwie 180 minut a więc z 49 godzin na 3. Zauważono też, że ze wzrostem temperatury wzrasta ilość wydzielonego węgla C.

Wybór temperatury reakcji. Ażeby stwierdzić, która temperatura jest najodpowiedniejsza dla otrzymania największej wydajności kondensatu, przy jak najmniejszym wydzielaniu się węgla, uwzględnić należy co następuje:

W grę wchodzi tu dwie rywalizujące ze sobą możliwe reakcje.

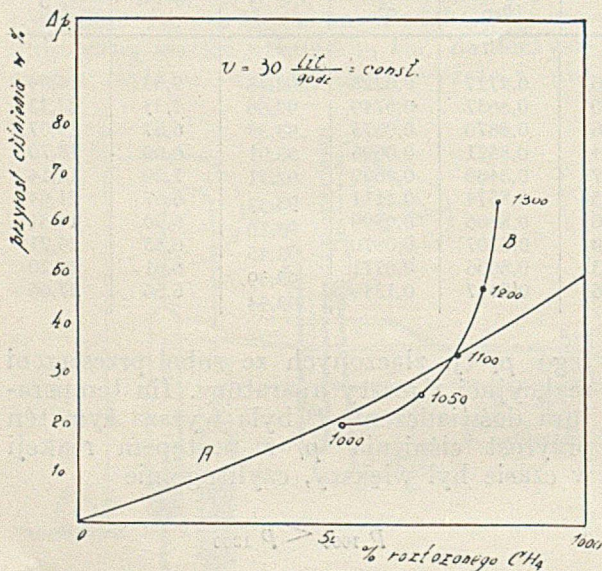


1 obj. — 2 obj.



i obj. — 1,5 obj.

Dla pierwszej reakcji z 1 objętości gazu wytwarza się 2 objętości produktu gazowego, dla drugiej zaś 1 objętość po wykropleniu C_6H_6 daje 1,5 objętości. A zatem dla wzmożenia reakcji II, należy dobrać warunki reakcyjne takie przy których dylatacja fazy gazowej jest możliwie najmniejsza. Umieszczony poniżej wykres (rycina 6) wskazuje, że temperatura $t=1100^\circ$ odpowiada najwydatniejszej ilości kondensatu, przy możliwym jak najmniejszym wydzielaniu się węgla, przy czym prędkość przyływu $v = 30$ l./godz. Krzywa A przedstawia teoretycznie obliczony związek między procentem rozłożonego metanu według reakcji II, a wzrostem ciśnienia. Krzywa B wykreślona jest z danych tablicy 3. Widoczne stąd, że optimum wydajności kondensatu C_6H_6 przypada tu na temperaturę 1100° .



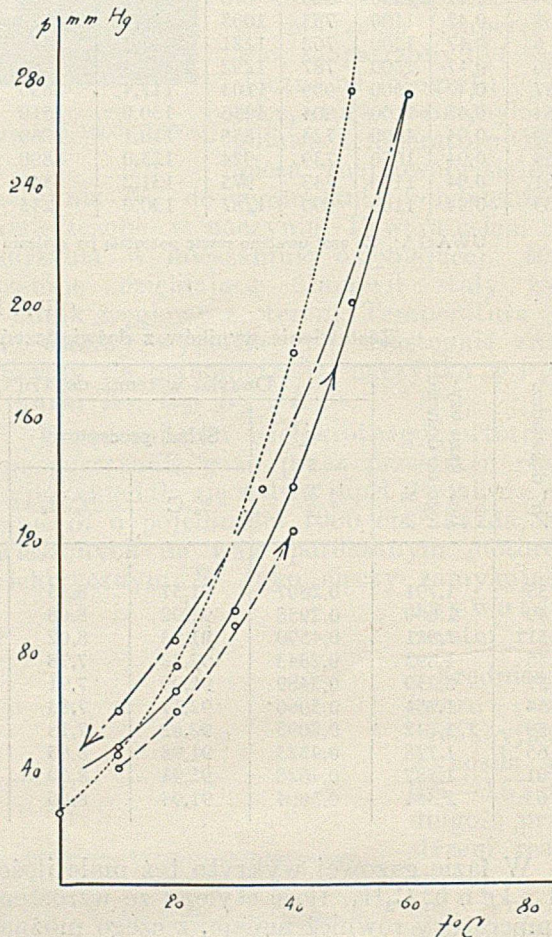
Rycina 6.

Zestawienie wyników z doświadczeń w temperaturze $1000 - 1300^\circ$ (faza ciekła).

Ciekłe węglowodory wymrażano w U rurkach, zakończonych u dołu zbiornikiem na kondensat, zanurzonych w mieszaninie stalego bezwodnika węglowego z eterem. Po skończonym doświadczeniu zbiorniki z kondensatem odtapiano. Kondensaty rozdestylowywano; 1) na produkty ciekłe do temperatury 170° 2) i na pozostałość stałą.

Produkty ciekłe powtórnie destylowane przechodziły w temperaturze 80° —

100° do kalibrowanych objętościowo i zwazonych rureczek i oznaczano w ten sposób ich gęstość. Następnie dzielono je na kilka części i oznaczano: 1) skład procentowy % C i % H przez spalanie, 2) ciężar drobinowy M metodą Wiktora Mayera, 3) prężność pary nasyconej p , oznaczano w przyrządzie opisanym przez W. Kemulę¹¹⁾. Wyniki pomiaru prężności par nasyconych przedstawiono na rycinach 7, 8, 9 i 10.



Rycina 7.

Krzywe prężności par nasyconych p kondensatu z doświadczenia Nr 51.

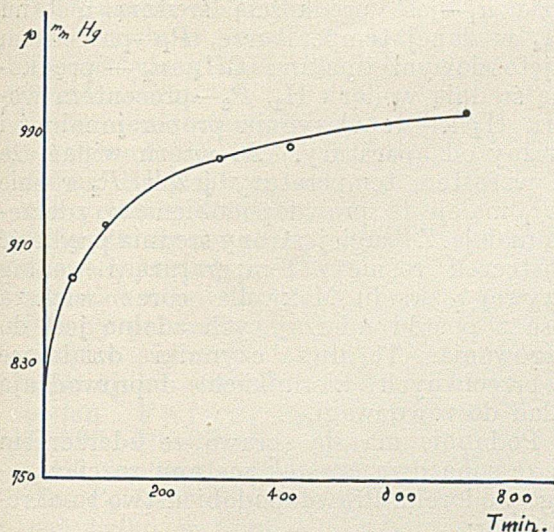
Z danych w tablicy 4 widać, że ciekła część kondensatu odpowiadała benzenowi co też jakościowo stwierdzono otrzymując zeń nitrobenzen.

Pozostałość stałą spalano celem oznaczenia składu procentowego C i H. Odpowiada on naftalenowi C_{10}H_8 .

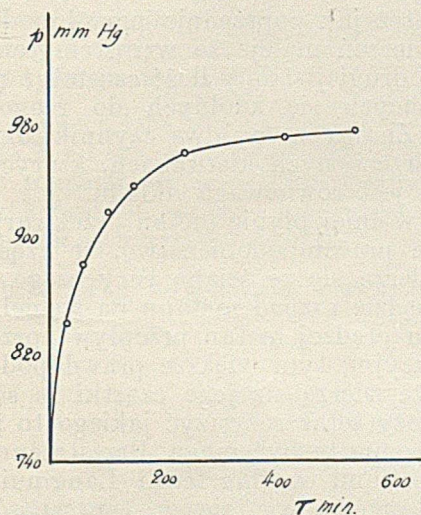
Z tablicy 4 widać, że ilość naftalenu C_{10}H_8 rośnie z temperaturą. Ilość benzenu C_6H_6 z początku rośnie przy temperaturze 1100° osiąga optimum wydajności, potem maleje.

Doświadczenia prowadzone z prędkością przepływu $v = 18,75$ l./godz. czyli czasie

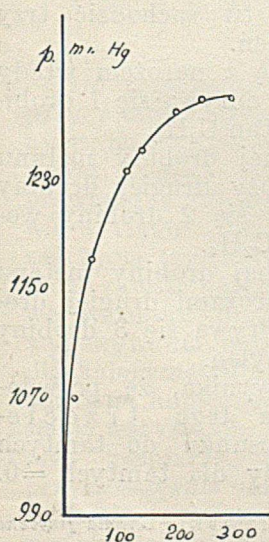
¹¹⁾ W. Kemula. patrz: *Dysertacja*, Lwów, 1927.



Rycina 8.
Przyrost ciśnienia gazu p z postępem reakcji
w doświad. Nr 51.



Rycina 9.
Przyrost ciśnienia gazu p z postępem reakcji
w doświad. Nr 61.



ogrzania gazu $\tau=0,94$ sek., wykazują, że równowaga ustala się prędzej przy mniejszej prędkości przepływu. Tu daje się też zauważyć, że przy powolnym ruchu gazu tworzy się znacznie więcej naftalenu.

Podwyższenie ciśnienia w temperaturze 1000° mało wpływa na ilość zdysocjowanego metanu.

Rycina 10.
Przyrost ciśnienia gazu p
z postępem reakcji w dośw.
Nr 63.

Ilość kondensatu pozostaje ta sama. Zwiększa się jednak ilość naftalenu. W wyższych temperaturach jednak gdy koncentracja wodoru przekracza 50% w stosunku do metanu ciśnienie zwiększone przeszkadza dysocjacji i kondensacji metanu.

TABLICA 5

Szczegółowe dane z niektórych doświadczeń wykonanych metodą wielokrotnego przepływu

	Czas w min.	Ciśnienie w mm Hg	U w a g i
Nr 55 temp. 1000° prędkość prze- pływu 30 l/h	0	744	Kondensat barwy jasno żółtej
	85	751	
	180	769	
	300	792	
	360	801	
	480	817	
	780	838	
	900	847	
	1320	860	
	1860	876	
Nr 49 temp. 1050° prędkość prze- pływu 30 l/h	0	690	Kondensat barwy żółtej
	15	692	
	90	711	
	210	772	
	330	791	
	385	809	
	510	823	
	750	840	
Nr 51 temp. 1100° prędkość prze- pływu 30 l/h	0	753	Kondensat barwy czer- wonej
	15	800	
	30	847	
	60	894	
	120	934	
	180	949	
	240	958	
	300	972	
	480	987	
	660	1001	
780	1003		
Nr 46 temp. 1300° prędkość prze- pływu 30 l/h	0	787	Kondensat barwy ciem- no czerwonej
	15	989	
	30	1168	
	60	1252	
	90	1281	
	120	1287	
	180	1292	

TABLICA 6.

Prężności par nasyconych p_t w temperaturze $10-60^{\circ}$ kondensatu (część ciekła) z doświadczenia Nr 51.

Ogrzewanie		Oziębienie		Ogrzewanie po odpompowaniu	
$t^{\circ}\text{C}$	p_t	$t^{\circ}\text{C}$	p_t	$t^{\circ}\text{C}$	p_t
10	47	10	59	10	41
20	67	20	85	20	60
30	94	35	137	30	90
40	137			40	123
50	201				
60	271				

Omówienie wyników

1. Pierwszy ogólny wniosek z powyższych doświadczeń jest ten że potwierdzają one w zupełności dane, które dawniejsza literatura przedmiotu podaje co do działania wysokiej temperatury na metan CH_4 . W szczególności stwierdziłem, że szybkość rozpadu metanu początkowo największa maleje aż do ustalenia się równowagi pomiędzy nierozłożonym a powstałym z niego wodorem. A więc po pewnym czasie metan w danej temperaturze przestaje się rozkładać: rozkład ten jednak można posunąć dalej przez podniesienie temperatury.

2. Z pracy Fischera widzimy, że rozcieńczenie metanu za pomocą obojętnych dłań gazów, jak CO , CO_2 , czy też N_2 także działa hamująco na rozpad i kondensację metanu.

Dalej widzimy z prac Mayera i Altmayera, że metan przepuszczany bardzo powoli przez ogrzane rury, wtedy kiedy to cząsteczki metanu mają jak największą możliwość zetknięcia się ze ścianami rury, rozpada się na węgiel C i wodór H_2 . Metan przepuszczany przez ogrzane rury szybko, wtedy gdy zderzenia drobin metanu ze ścianami rury są znacznie rzadsze, daje acetylen C_2H_2 (praca Kurt-Petersa i Karla Mayera), względnie przy powolniejszym przepływie ten ostatni kondensuje się na benzen C_6H_6 . Z powyższych danych wynika wniosek, że cząsteczki metanu wtedy ulegają zmianie czyli reagują, gdy zderzają się same ze sobą lub też ze ścianami naczyń i zderzenia te mają odpowiednio wielką energię kinetyczną. Zderzenia cząstek metanu CH_4 z cząstkami H_2 , CO_2 , CO , i N_2 nie dają w temperaturach do 1550° żadnego rezultatu.

3. Metan zamknięty w naczyniu czy też płynący przez rury w zwyczajnej temperaturze nie ulega zmianie, bo choć cząsteczki jego zderzają się ze sobą i ze ścianami naczyń jednak ich energia kinetyczna jest za mała do ich aktywacji. Jeżeli jednak podniesimy temperaturę, energia kinetyczna cząstek wzrośnie i te z nich, które według krzywej rozkładu prędkości Maxwella mają już dostateczną prędkość czyli odpowiednio wielką energię kinetyczną te mogą ze sobą reagować. Na skutek tej reakcji metan rozcieńcza się wydzielającym się wodorem i prawdopodobieństwo, że cząsteczka metanu zderzy się z drugą cząsteczką metanu lub ze ścianą naczyń, maleje. Prawdopodobieństwo, że cząsteczka metanu rozcieńczonego wodorem zderzy się ze ścianą naczyń określa wzór:

$$W_t = \frac{u_1 P_1}{u_1 P_1 + u_2 P_2} \cdot k_1$$

gdzie u_1 —jest prędkością średnią metanu CH_4 w danej temperaturze, P_1 —procentem objętościowym metanu CH_4 , u_2 —prędkością średnią wodoru H_2 , P_2 —procentem wodoru H_2 , k —współczynnik proporcjonalności zależny od aparatury. Ze wzoru widać, że ze wzrostem temperatury jeżeli P_2 rośnie a P_1 maleje to prawdopodobieństwo zderzenia maleje. Z drugiej strony średnia prędkość cząsteczek rośnie z temperaturą i według krzywej rozkładu Maxwella coraz większa ilość z pośród uderzających zdolna jest do reagowania. Te dwa czynniki działające w przeciwnych kierunkach doprowadzają układ do równowagi.

Podobnie ma się sprawa ze zderzeniem się ze sobą dwu cząstek metanu rozcieńczonego wodorem. Prawdopodobieństwo to określa wzór:

$$W_t = \frac{u_1^2 P_1^2}{(u_1 P_1 + u_2 P_2)^2} \cdot k_2$$

Tu też jak poprzednio prawdopodobieństwo zderzeń maleje ze wzrostem temperatury, z drugiej strony ilość cząstek z pośród zderzających się zdolnych do reagowania rośnie. Znowu mamy dwa czynniki działające w przeciwnych kierunkach, których wynikiem jest równowaga układu.

Im wolniej płynie metan przez rury tym większe prawdopodobieństwo, że cząsteczki jego zderzą się ze ścianą rury czego wynikiem będzie rozpad metanu na węgiel i wodór. Im prędzej metan przepływa przez rurę reakcyjną tym większe prawdopodobieństwo, że zderzą się jego cząstki ze sobą.

Należy teraz rozważyć jakiego to rodzaju zderzenia te być mogą. Przestrzenna budowa metanu według teorii Langmuira-Levisa¹²⁾ przedstawia się w ten sposób, że atom węgla znajduje się w środku czworoszczanu umiarowego a na jego narożach znajdują się atomy wodoru, które mają pewną sferę działania. Mogą tu zachodzić trzy główne przypadki zderzeń.

1) Naroże zderzy się z narożem wtedy od dwu drobin metanu odrywa się 1 drobina wodoru i powstaje etan C_2H_6 .

2) Para naroży jednej drobin metanu zderzy się z parą naroży drugiej drobin metanu; wtedy odrywa się 2 drobin wodoru i powstaje etylen C_2H_4 .

3) Trzy naroża jednej drobin metanu zderzą się z trzema narożami drugiej drobin metanu; wtedy odrywa się 3 drobin wodoru i powstaje acetylen.

Z zasad mechaniki wynika, że prawdopodobieństwo zderzenia tego trzeciego rodzaju w stosunku do tamtych dwóch = 1, podczas gdy dla tamtych = 0.

¹²⁾ Patrz: W. Świętosławski—*Chemia fizyczna* Tom IV.

A zatem zderzenia się drobin metanu ze sobą powinno prowadzić zawsze do powstania acetylenu C_2H_2 , co jest zgodne z doświadczeniem.

Istnienie rodników CH_3 , CH_2 i CH w temperaturach do 1300° jest mało prawdopodobne. Bo jeżeli ogrzewamy gaz czyli wkładamy weń pewną ilość energii, to energia ta rozkłada się na: energię kinetyczną, rotacyjną, oscylacyjną i elektronową. Aby mogły powstać rodniki, to energia oscylacyjna musiałaby przekroczyć energię wiązania $C-H$, co stać się może w temperaturze o wiele wyższej bo wartość wiązania $C-H$ według badań Fajansa¹²⁾ i innych wynosi 70 000—100 000 kal.

Z rozumowania powyższego wynika, że etan C_2H_6 z rodników CH_3 mógłby powstawać tylko w bardzo wysokich temperaturach np. ok. 2000° zgodnie z twierdzeniem Nernsta.

Niniejszym wyrażam serdeczne podziękowanie p. Prof. Dr Wiktorowi Kemuli za liczne rady i wskazówki udzielane mi podczas wykonywania tej pracy.

Streszczenie wyników.

1) Metan w temperaturach od $300-900^\circ$ rozpada się na węgiel C i wodór H_2 przy której to reakcji wpływ katalityczny mają ściany naczyń.

¹²⁾ M. Trauts. *Lehrbuch d. Chemie*, Berlin, 1922 str. 964.

2) W temperaturach od $900-1300^\circ$ przy szybkim przepływie, kiedy ten wpływ katalityczny ścian jest do pewnego stopnia usunięty, metan kondensuje się w pierwszym rzędzie na acetylen C_2H_2 .

3) Acetylen kondensuje się na benzen C_6H_6 ($3 C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$) lub naftalen $C_{10}H_8$ zależnie od prędkości przepływu.

4) Małe ilości etylenu C_2H_4 są wynikiem wtórnej reakcji uwodornienia acetylenu ($C_2H_2 + 2 H \rightarrow C_2H_4$).

5) Otrzymanie wyższych węglowodorów alifatycznych w temp. od $300-1300^\circ$ na drodze ich pirogenyzy z metanu nawet przy użyciu katalizatorów nie jest prawdopodobne.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die thermische Zersetzung von Methan und die Bedingungen der Rekondensation der Spaltstücke zu höheren Kohlenwasserstoffen.

1) Methan zerfällt bei Temperaturen von $300-900^\circ$ zu C und H_2 . Bei dieser Reaktion ist der katalytische Einfluss der Gefäßwände merkbar.

2) Bei Temperaturen von $900-1300^\circ$ und bei schnellem Durchfluss der Gase, wodurch der katalytische Einfluss der Gefäßwände behindert ist, kondensieren sich die Methanspaltstücke in erster Linie zu Acetylen.

3) Acetylen kondensiert sich zu Benzen oder Naphtalen je nach der Durchflussgeschwindigkeit.

4) Kleine Mengen Aethylen stammen von der Nebenreaktion $C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$.

5) Die Entstehung von höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen von $300-1700^\circ$ auf diesem pyrogenetischen Wege ist auch bei Benutzung von Katalysatoren unwahrscheinlich.

O pomiarach kalorymetrycznych. Sposoby spalania ciał stałych i cieczy.

Mesures calorimétriques. Les méthodes de combustion des substances solides et des liquides.

TADEUSZ JERZY KALIŃSKI i CZESŁAW FIJAŁKOWSKI

Chemiczny Instytut Badawczy. Dział Analityczny.

Komunikat 109.

Nadeszło 5 kwietnia 1939

Do najczęściej wykonywanych oznaczeń przy analizowaniu paliw i materiałów pędnych należy pomiar ciepła spalania. Już nawet niezbyt duża pracownia analityczna prowadząca u siebie ten dział badań wykonywa w ciągu roku tysiące oznaczeń. Tętno zaś życia przemysłowego i handlowego narzuca zawsze każdej pracowni dwa podstawowe warunki: dużą dokładność i szybkość wykonywania pomiarów. Stąd wyłania się dla kalorymetrii w analizie technicznej nieodzowna konieczność gruntownego przemyślenia wszystkich czynności wykonywanych przy pomiarze, usprawnienia i celowego przystosowania urządzeń kalorymetrycznych, by zachodzące procesy fizyko-chemiczne posiadały jaknajbardziej sprzyjające warunki

prawidłowego przebiegu, co w konsekwencji pozwoli na skrócenie czasu trwania pomiaru do istotnej konieczności. Oczywiście, więc że jakość aparatury, gra tu ważną rolę. Szczególnie praktyczne i sprawne w użyciu okazują się nowoczesne precyzyjne bomby kalorymetryczne, całkowicie wykonane ze stali nierdzewnej, ręcznie zakręcane bez użycia kluczy na gwint o dużym skoku. Pozwalają one na mechaniczne przyspieszenie wykonywania oznaczenia, co daje się odczuć zwłaszcza przy analizach seryjnych. Setki pomiarów przeprowadzone w Dziale Analitycznym Ch. I. B. na tym typie bomb wykazały duże ich zalety.

Szybkie wykonywanie pomiarów w żadnym wypadku nie może zmniejszać ich do-

kładności. Nawet przy najszybciej wykonywanej pracy rozbieżność równoległych oznaczeń nie może przekroczyć 30 kal. Przy prawidłowo działającej aparaturze i dobrym opanowaniu przez analityka znaczna większość równoległych pomiarów zgadza się między sobą w granicach do 10 kalorii. Czas wykonywania pojedynczego pomiaru waha się od 30 do 60 minut, z tym jednak zastrzeżeniem, że spalaniu w bombie podlega materiał stały. Ciecze wymagają znacznie dłuższego czasu, średnio dwukrotnie dłuższego, ze względu na żmudne czynności przygotowawcze.

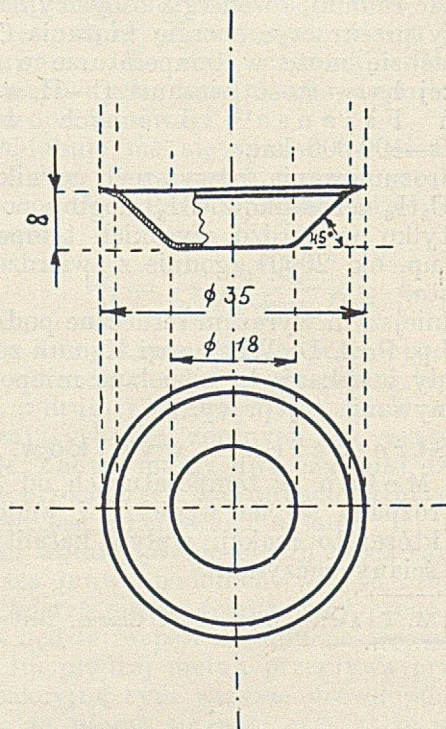
Podane wyżej liczby dotyczące zgodności równoległych oznaczeń i czasu trwania pojedynczego pomiaru nie dają jeszcze pojęcia o sprawności kalorymetrii. Miarą sprawnego działania jest jaknajmniejszy odsetek nieudanych pomiarów. Najczęstszą przyczyną tych niepowodzeń jest nie całkowite spalanie się substancji analizowanej, co łatwo daje się rozpoznać już po specyficznym zapachu spalin, i po pozostałości w bombie.

Dość ważną rolę przy spalaniu odgrywa tygiel, niezależnie czy dokonujemy pomiaru ciepła spalania cieczy czy też ciała stałego. Nie spełnia on wprawdzie funkcji, jakie pełni ruszt w palenisku, jednak forma jego winna być tak dobrana, by nie tamowała dostępu świeżego tlenu w miarę spalania się substancji badanej. Tygły znajdujące się w handlu najczęściej nie odpowiadają temu zasadniczemu celowi. Ich smukły i głęboki kształt ma zabezpieczać przed ewentualnym rozpryskiwaniem się ciała spalanego; a przecież istotę procesu, zachodzącego na tyglu bomby, stanowi spalanie. Tygiel więc musi być przystosowany przede wszystkim do tego celu.

Rycina 1 podaje w naturalnej wielkości przekrój tygielka; kształt jego jest kolisty. Płaska, możliwie szeroka forma, boki rozchylone pod kątem 45° świetnie umożliwiają dopływ tlenu w miarę spalania się ciała. W bombie umieszczony on jest na pierścieniu przymocowanym do jednej z elektrod. Jako materiał na tygielki najbardziej nadają się metale; do spalania ciał stałych stop chromoniklowy; dla cieczy — platyna.

Pomiar ciepła spalania ciał stałych daje się przeprowadzić bez większych trudności, stosunkowo szybko i z dużą dokładnością. Bomba kalorymetryczna — jak wiadomo — szczególnie nadaje się właśnie do tego typu spalań. Najprościej jest spalać substancje odpowiednio rozdrobnione (dla paliw — 1000 oczek/cm²) w stanie luźnym — niesprasowanym. Spalanie ciała pod postacią pastylki i to lekko sprasowanej stosujemy z konieczności w tych jedynie wypadkach,

gdy ilość substancji niezbędna do pomiaru wypełnia znaczną część tygla wskutek swego małego ciężaru objętościowego. Pastylkowanie bowiem wszystkich ciał do spalania posiada dużo stron ujemnych, a żadnej prawie zalety. Przede wszystkim wymienić należy znaczną stratę czasu tak samo na pastylkowanie jak i na czyszczenie pastylkarki, dla każdej nowej substancji. Nawet po bardzo dokładnym wyczyszczeniu



Rycina 1.

istnieje wciąż możliwość wprowadzenia mimo to zanieczyszczeń. Dla uzyskania więc zupełnej pewności wyłania się konieczność żmudnego „oskrobania” całej powierzchni każdej pastylki tuż przed ważeniem, by usunąć ewentualne zanieczyszczenia. Przy codziennych seryjnych pomiarach kalorymetrycznych, pastylkowanie może spowodować daleko groźniejsze następstwa, a mianowicie pomieszenie pastylek różnych prób. Małeńka choćby nieuwaga sporządzającego pastylki wystarcza, by próba X została spalona jako Z. Już ten wzgląd stanowi całkowicie dostateczny powód do zarzucenia pastylkowania ciał. A przecież to nie wszystko. Sprasowanie substancji bynajmniej nie ułatwia spalania. Jak wykazały liczne doświadczenia równoległe, pastylki spalają się znacznie gorzej niż substancja luźna, gdyż posiadają zmniejszoną powierzchnię spalania pozbawione są wskutek sprasowania odpowiedniej przestrzeni między cząstkami paliwa stałego, koniecznej dla dopływu tlenu, ułatwiającego spalanie,

i wreszcie, co najważniejsze, bardzo często pękają w czasie spalania. Jeżeli odprysk pastylki spadnie z tygla, pociąga to za sobą nieuchronne zepsucie pomiaru, o czym dowiadujemy się dopiero po rozkręceniu bomby. Używanie głębokich tygli nie zabezpiecza przed rozrzutem, gdyż pęknięcie zachodzi dość gwałtownie.

Te wszystkie niedogodności i ewentualne źródła błędów dają się łatwo ominąć przez spalanie ciał w stanie luźnym. W tym wypadku znaczne usługi oddaje możliwie cienki woreczek kolodionowy oczywiście dokładnie uwolniony od resztek eteru, alkoholu i wody. Ciało spalane odważamy wprost w woreczku o znanym ciężarze. Woreczek musi być cały, bez dziur. Ilość ciała do spalania tak dobieramy by przyrost temperatury układu kalorymetrycznego był zbliżony do przyrostu jaki zaszedł w czasie cechowania bomby wzorcowym kwasem benzoowym (około 1,5°C). Znajomość zawartości wilgoci i popiołu w paliwie ułatwia orientację co do wielkości naważki. Po naważeniu zawiązujemy woreczek drucikiem do zapalania (platynowy, chromoniklowy, żelazny o \varnothing 0,25 mm) i umieszczamy wraz z tygłem w bombie, końce zaś drucika przymocowujemy do starannie oczyszczonych (każdorazowo) końców elektrod. (Rycina 2.) Sprawdzamy czy woreczek leży na tygłach, gdyż w przeciwnym wypadku następuje rozrzut po zapaleniu. Tuż przed zakręceniem bomby przekłuwamy woreczek w górnej części—umożliwia to dostęp tlenu w czasie ładowania.

Podany tu sposób postępowania przy spalaniu ciał stałych został wypróbowany przy doświadczalnym przestudiowaniu wszelkich możliwych w tej dziedzinie metod. Tablica I podaje dla ilustracji wyniki szeregu równoległych spalań przeprowadzonych w sposób wyżej opisany.

TABLICA 1.

Rodzaj paliwa	I pomiar Kal/kg	II pomiar Kal/kg	Różnica Kal/kg
Antracyt	8 246	8 217	29
Koks	6 932	6 924	8
"	7 482	7 490	8
"	7 724	7 728	4
Półkoks	6 449	6 461	12
Węgiel	5 923	5 916	7
"	6 472	6 480	8
"	6 595	6 596	1
"	6 624	6 627	3
"	6 951	6 942	9
"	6 948	6 948	0
"	7 168	7 164	4
"	7 694	7 694	0
"	7 772	7 794	22
"	7 804	7 792	12
Torf	4 607	4 608	1
Węgiel brun.	5 365	5 385	20
Łupek	5 780	5 781	1
"	1 721	1 739	18

Oznaczenie ciepła spalania cieczy w bombie kalorymetrycznej połączone jest ze znacznymi trudnościami tak natury technicznej jak i teoretycznej. O ile trudności techniczne w ten lub inny sposób dają się pokonać, to teoretyczne zawsze powodować będą pewną niedokładność pomiaru. Ciecz spalana umieszczona w bombie paruje wolniej lub szybciej zależnie od prężności pary. Wprawdzie ciśnienie wytwarzane tlenem w bombie zmniejsza wydatnie szybkość parowania, to jednak nie uniemożliwia go zupełnie. Już twórca bomby kalorymetrycznej, Berthelot¹⁾, zauważył, że pary cieczy spalają się według innych równań stechiometrycznych niż same ciecze. W. Świątowski²⁾ wskazuje, że gazy spalają się prawidłowo przy teoretycznej domieszce tlenu bądź nieznacznym jego nadmiarze. Przy dużej domieszce tlenu spalanie gazów nie jest zupełne i tworzące się mogą również produkty spalania niedające się jasno zdefiniować. W tych warunkach uzyskanie absolutnej dokładności jest wykluczone.

Tworząca się nad cieczą spalaną faza gazowa może być źródłem innej jeszcze niedokładności. Jeżeli zasięg jej wyjdzie poza sferę objętą stożkiem płomienia cieczy spalanej, to spalanie jej nie nastąpi, chyba że utworzy się z niej mieszanka palna. W tym ostatnim wypadku spalanie nastąpi, podobnie jak to zachodzi w cylindrach silnika spalinowego. Badania Zubowa³⁾ wykazały, że nawet tak łatwo palne gazy jak wodór w dużym rozcieńczeniu tlenem po za sferą stożka płomienia nie podlegają spalaniu. Mając powyższe na uwadze, różni uczeni dążyli do ograniczenia powstających stąd niedokładności i do opanowania trudności natury technicznej różnymi sposobami. Trudności techniczne sprowadzają się: do opanowania strat przez parowanie od chwili zważenia porcji cieczy; do zmniejszenia możliwości wytwarzania się zbyt obfitej fazy gazowej w bombie wreszcie do umożliwienia zapalenia się i całkowitego spalania cieczy badanej.

Według metody Berthelota¹⁾, ulepszonej następnie przez Th. W. Richardsa⁴⁾ ciecz badana podlega spalaniu w szklanej ampulce z zatopioną, możliwie krótką szybką. Rozsądzenie ampulki przeprowadza się przy pomocy dodatkowej małej pastylki jakiegoś ciała stałego o dokładnie znanym ciepłe spalania (parafiny, cukru i tp.). W momencie pęknięcia ampulki następuje

¹⁾ *Traité pratique de calorimétrie chimique*. Paris 1909
290.

²⁾ *Termochemie* Lipsk 1928, 74

³⁾ *Z. rus. fiz.-chem. obszcz.* 38, 1123, (1906).

⁴⁾ *J. Am. Chem. Soc.* 31, 281, (1909)

eksplozja która grozi nie zupełnym spalaniem jeżeli ciecz przyśnie na zimne ściany bomby.

Inny sposób spalania również pomysłu *Berthelota*¹⁾ zmodyfikowany przez *Zubowa*⁵⁾ polega na spalaniu w platynowym tygielku z bocznym tubusem zamykanym szczelnie koreczkiem platynowym. Tubus służy do wprowadzenia cieczy; wierzch tygielka zamyka się uprzednio hermetycznie przyklejając cienką płytką z kolodium, którą się przekłuwa tuż przed skróceniem bomby. Przygotowanie tygielka jest żmudne; całkowite uwolnienie kolodium od eteru, alkoholu i wody trwa kilka dni. W razie nieszczelności wprowadza się poprawkę na ciecz wyparowaną. W przypadku spalania mieszanin oczywiście przede wszystkim ułatwiać się będzie najbardziej lotny składnik.

*Keller*⁶⁾ spala ciecze o wysokiej prężności par w specjalnych rurkach szklanych z wtopionym drucikiem platynowym.

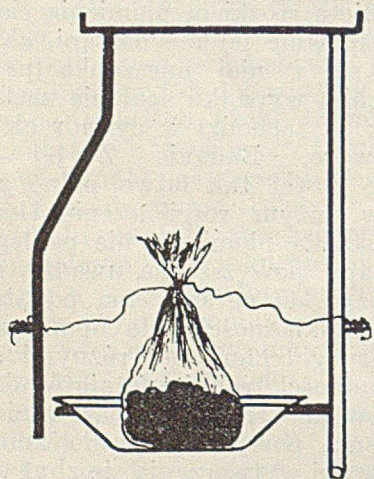
*W. A. Roth*⁷⁾ a następnie *P. E. Verkade*⁸⁾ przeprowadzają spalanie w szklanych ampułkach o długich włoskowatych niezatopionych szybkach, zamkniętych jedynie kropelką oleju parafinowego.

stygłą parafiną zapobiega uchodzeniu par cieczy.

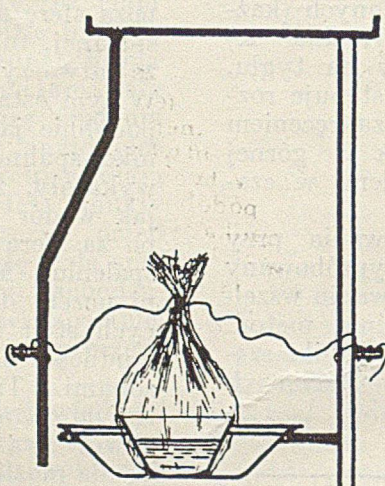
Według *M. Richtera* i *Marg. Jaeschke*¹⁰⁾ sposób spalania cieczy w kapslach żelatynowych¹¹⁾ posiada swe strony ujemne. Obaj ci autorzy podają metodę spalania w tyglu platynowym z wrębem. Po nalaniu cieczy spalanej otwór tygla zamykają cienką błoną kolodionową, przewiazaną i przymocowaną do tygielka, poniżej wrębu drutem do spalań.

Jak widać z tego pobieżnego przeglądu różnych sposobów spalania cieczy, sprawa nie jest tak prosta, jakby to mogło się wydawać.

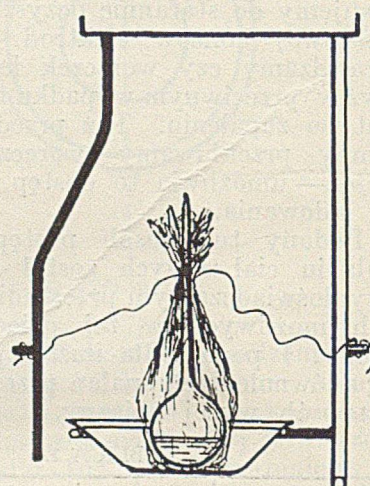
Spalanie cieczy wysokowrzących da się przeprowadzić stosunkowo łatwo w naczynku szklanym lepiej platynowym o stożkowo rozchylających się na zewnątrz pod kątem 45° ściankach. Naczynko kształtem tworzy odwrócony stożek ścięty. Do naczynka nalewamy potrzebną do spalania ilość cieczy i umieszczamy ostrożnie w odważonym, bezwzględnie całym, woreczku kolodionowym. Woreczek po zmarszczeniu u góry, zawiązujemy mocno drucikiem do spalań



Rycina 2.



Rycina 3.



Rycina 4.

*H. Starczewska*⁹⁾ modyfikuje sposób *Verkadego*, stwierdzając, że nadaje się on jedynie do pomiarów ciepła spalania cieczy mało lotnych. Zamiast ampulek z długimi kapilarami używa ampulek z krótkimi (2—4 mm) szybkami, które zamyka kropłą roztopionej parafiny absolutnie wolnej od ciał lotnych i o dokładnie znanym cieple spalania. Zamknięcie za-

o znanym ciężarze i zawieszamy całość na haczyku szalki wagi analitycznej. Po zważeniu pozostawiamy woreczek na wadze przez 5—10 minut i ponownie dla kontroli ważymy. Jeżeli ciężar nie uległ zmianie, bądź ewentualna zmiana nie przekracza 0,5 mg to możemy uważać, że woreczek jest szczelny. Zdejmujemy z wagi i szybko, jednak ostrożnie by nie wylać cieczy z naczynka, umieszczamy woreczek z zawartością na tygielku bomby. Dalsze postępowanie analogiczne jak przy spalaniu ciał stałych.

¹⁰⁾ *Angew. Chem.* 10, 146 (1938)

¹¹⁾ *Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette* 1933 str. 83 i *Lunge Berl., Chemisch-technische Untersuchungsmethoden* 1933, Berlin.

⁵⁾ *Z. rus. fiz. chim. obszcz.* 30, 926, (1898)

⁶⁾ *Chemiker Ztg.* 49, 677, (1925)

⁷⁾ *Ginsberg i Lasse, Z. Elektrochem.* 30, 417. (1924)

⁸⁾ *P. E. Verkade i J. Coops. Rec. Trav. chim. Pays. Bas.* 45, 545, (1926)

⁹⁾ *Przemysł chem.* 14, 457 (1930)

Rycina 3 ilustruje sposób spalania cieczy wysokowrzących. Podany sposób jest bardzo prosty i pozwala na osiągnięcie dobrych wyników, gdyż woreczek chroni przed stratami i uniemożliwia dyfuzję par cieczy do atmosfery tlenu. Przy cieczach trudno zapalnych — tuż przed skręceniem wylewamy nieco cieczy z naczynka do woreczka.

Tablica 2 podaje wyniki szeregu spalań przeprowadzonych opisanym sposobem.

TABLICA 2.
Ciepło spalania olejów napędowych.

Nr oleju	Pomiar I Kal/kg	Pomiar II Kal/kg	Różnice Kal/kg
1	10 772	10 779	7
2	10 602	10 627	25
3	10 626	10 623	3
4	10 173	10 143	30
5	8 805	8 815	10
6	9 063	9 065	2
7	11 192	11 202	10
8	10 867	10 869	2
9	10 320	10 320	0
10	7 760	7 755	5
11	10 867	10 869	2
12	10 320	10 320	0
13	7 760	7 755	5

Jeżeli przez kilkakrotne zmiany woreczka nie uzyskano szczelności i kontrolne ważenia wykazują stratę na ciężarze, wówczas albo uwzględniamy poprawkę na straty przez wyparowanie w czasie od zważenia do skręcenia bomby, albo, co pewniejsze, zmieniamy metodę spalania.

Spalanie takich cieczy daje się skutecznie w cienkościenniej kulistej ampulce z włoskowatą szyjką niezbyt długą (1—2 cm). Trudność stanowi tu przygotowanie odpowiedniej ampulki. Pojemność jej winna być 3—4 razy większa od objętości cieczy spalanej; ścianki odpowiednio cienkie; szkło ampulki musi być przejrzyste, wolne od jakichkolwiek wzdęć, chropowatości i skaz, gdyż są to zwykle miejsca uprzywilejowane do tworzenia się mikro-otworków. Ciecz spalaną wprowadzamy ostrożnie do odważonej ampulki, po czym szyjkę wystawioną przez otworek osłonowej płytki azbestowej zatapiamy dokładnie małym płomieniem. Przy bardzo lotnych cieczach czynności te wykonujemy bez dotykania rękami gdyż cienkie ścianki ampulki łatwo mogą pęknąć nawet od tak słabego ogrzania. Zatopioną ampulkę kładziemy wprost na szalce wagi i ważymy (dla kontroli szczelności pozostawiamy przez 10 minut na szalce i znów ważymy). Ampulkę umieszczamy w zważonym woreczku kolodionowym (rycina 4) szyjką ku górze, zawiązujemy woreczek drucikiem do spalań i umieszczamy na ty-

gielku platynowym w bombie. Zależnie od mocy ścianek ampulki pęka ona podczas ładowania tlenem już przy 4—10 atm. Przy zginiataniu ampulki przez ciśnienie tlenem działanie sił jest dośrodkowe; z drugiej strony przed ewentualnym rozpryskiem cieczy zabezpiecza również woreczek kolodionowy. Gdy tylko nastąpi zginięcie ampulki, co przeważnie daje się słyszeć, możliwie szybko uzupełniamy tlen do 25 atmosfer, by w ten sposób zmniejszyć lotność substancji spalanej co utrudni powstawanie zbyt obfitej fazy gazowej. Dalej postępujemy normalnie.

Tablica 3 podaje szereg spalań.

TABLICA 3.

Ciecz	Pomiar I Kal/kg	Pomiar II Kal/kg	Różnice kal/kg.
Benzyna . . .	11 602	11 583	19
Alkohol etyl. . .	7 070	7 039	31
Aceton	7 376	7 391	15
Mieszanka lek- ka	8 858	8 864	6
Alkohol met. . .	5 366	5 352	14
Eter etylowy . .	8 706	8 719	13
Benzen	10 118	10 131	13

Streszczenie

Po ogólnych uwagach o pomiarach ciepła spalania paliw w bombie kalometrycznej przy analizie technicznej, opisano sposoby spalania ciał stałych i ciekłych.

Najlepsze wyniki przy spalaniu ciał stałych osiągnęto przez ważenie i spalanie w woreczku kolodionowym w stanie luźnym — niespastylkowanym (rycina 2).

Spalanie cieczy wysokowrzących przeprowadzono w małym naczynku szklanym lub platynowym umieszczonym w woreczku kolodionowym o całych ściankach. Woreczek zawiązany jest szczelnie (u góry) drucikiem do spalań (Rycina 3).

Ciecze niskowrzące (łatwo lotne) spalane są w cienkiej ampulce szklanej zatopionej, która pęka pod ciśnieniem już przy 4—10 atm. podczas ładowania bomby tlenem. Dośrodkowe działanie sił przy zginiataniu ampulki oraz woreczek, zabezpieczają przed rozpryskiem cieczy (Rycina 4).

ZUSAMMENFASSUNG

Ueber kalorimetrische Messungen.

Nach einigen allgemeinen Bemerkungen über die technische Bestimmung der Verbrennungswärme in der kalorimetrischen Bombe werden einige Verfahren der Verbrennung von festen und flüssigen Stoffen beschrieben.

Die besten Ergebnisse bei festen Stoffen wurden erhalten, wenn Wägung und Verbrennung in einem Kolodionbeutelchen und zwar in Pulverform, nicht in Form von

Pastillen ausgeführt wurden. Die Verbrennung von schwer flüchtigen Stoffen wurde in einem winzigen Glas-oder Platingefäß vorgenommen.

Dieses befand sich in einem ganzwandigen Kollodiumbeutel der oben mit Verbrennungsdraht dicht zugebunden war (Fig. 3).

Leichtflüchtige Stoffe werden in eine sehr dünnwan-

dige und sehr kleine Phiole eingebracht und verschmolzen. In der Bombe brechen diese Phiolen bereits unter einem Aussendruck von 4–10 atü beim Laden der (Bombe mit Sauerstoff) zusammen. Die nach innen gerichteten Kräfte, welche die Phiole zerdrücken, sowie der Kollodiumbeutel, in welchem sie sich befindet, verhüten ein Verspritzen der Flüssigkeit.

O odwracalnych parach soli

Sur les paires reversibles de sels¹⁾

(Komunikat tymczasowy)

TADEUSZ KUCZYŃSKI

Nadeszło 3 kwietnia 1939

W mojej publikacji pod tym samym tytułem¹⁾ wspomniałem przy końcu o możliwości konwersji azotanu potasowego z siarczanem magnezowym na azotan magnezu i siarczan potasowy, względnie sole podwójne.

Układ powyższy czteroskładnikowy opracował szczegółowo Benrath²⁾.

Z badań Benratha wynika, że trwała parą soli w tym układzie jest siarczan magnezu i azotan potasowy, natomiast nie trwała azotan magnezu i siarczan potasowy.

Eksperymentując w małej skali otrzymałem przed rokiem rezultaty, które wskazywały na wynik przeciwny, że trwała parą soli jest raczej azotan magnezu obok siarczanu potasu, względnie soli podwójnej.

Powód otrzymanych przeze mnie wyników wynikał z faktu zauważonego już uprzednio przez Benratha, szczególnej zdolności przesycaenia się roztworów soli dwuwartościowych, a specjalnie azotanu magnezu; wreszcie w tym układzie, krzywe współegzystencji azotanu potasu i szenitu przebiegają nieco anormalnie. Wskutek tego przy eksperymentowaniu w małej skali w krótkich przeciągach czasu, uzyskiwano ogromne przesycaenia, powodujące wytrącanie się następcze azotanu magnezu.

Przy przejściu obecnie do badań ściślejszych w termostacie w większych ilościach okazało się, że stany równowag trudno zresztą osiągalne, odpowiadają przynajmniej jakościowo doświadczeniom Benratha. Wprawdzie mogłoby się udać pracować w fałszywym stanie równowag, układ nawet „przewrócić”, to jednak wobec powyższego faktu, nie możnaby osiągać w sposób prosty 100 %-owej wydajności konwersji azotanu

potasowego z siarczanem magnezowym, ale wprost przeciwnie pracując w tym układzie możnaby konwertować w sposób ilościowy azotan magnezu z siarczanem potasowym na saletrę potasową i siarczan magnezu, stosując izotermiczną, opanowaną krystalizację.

Sprawa ta wymaga jednak dokładnego zbadania, przede wszystkim na skutek łatwo występujących przesyceń i całego szeregu drobnych trudności eksperymentalnych.

Pomimo trudności eksperymentowania, praca ta przedstawia pewną wartość i podjęto ją dla dokładnego opracowania.

Konwersja ta jest interesująca w technice jak to wynika z licznych patentów³⁾.

Stosunki polskie są nieco inne, nie posiadamy bowiem czystych pokładów magnezytowych. Wprawdzie firma *Tesp* przerabiając langbeinit według pat. pol. 19402 otrzymuje siarczan potasowy i technicznie czysty tlenek magnezu wolny od szkodliwych zanieczyszczeń, nadający się do fabrykacji azotanu magnezu, to jednak produkcja ta mało zresztą rentowna dopiero w przyszłości może dojść do cyfr poważniejszych, uprawniających do myślenia o nowych rynkach zbytu siarczanu potasu i tlenku magnezu.

Siarczan magnezu także nie jest produkowany jeszcze w Polsce według znanych sposobów⁴⁾, pomimo dość znacznego jego zapotrzebowania do najrozmaitszych celów technicznych.

Opracowanie zatem szczegółowe powyższej konwersji azotanu magnezowego z siarczanem potasowym z uniknięciem kosztów odparowania przy pomocy krystalizacji opanowanej może mieć pewne znaczenie dopiero ewentualnie w dalszej przyszłości.

¹⁾ Przemysł chem. 22, 425, 1938.

²⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 184, 4, 1929; 189, 1, 1930; 197, 2, 1931.

³⁾ Np. Pat. am. 2024370 z 12.IV. 1932, 17.XII. 1935; Pat. niem. 573429 z r. 1934 Pat. ang. 377131 z r. 1934

⁴⁾ Z. Stanisław, Przemysł chem. 24, 25 (1934)

TORF AZOTOWANY

Sur la tourbe azotée

Mgr JERZY SZNAJDER

Nadeszło 9 lutego 1939

Działanie nawozów organicznych, jak obornik, guano mączka mięsna itp. polega na tym, że poza dostarczeniem glebie składników odżywczych, zmieniają one jej własności fizyczne i fizyko-chemiczne. Cena ich jednak kilkakrotnie przewyższa cenę nawozów azotowych nieorganicznych, co w znacznej mierze ogranicza ich szersze zastosowanie. Względnie dobre wyniki daje stosowanie taniego torfu. Używa się tu torf nizinny, o wysokim stopniu rozkładu, w którym zawartość azotu, szczególnie dla torfowisk polskich dochodzi do 3% i który zawiera poza tym niewielkie ilości innych ważnych dla gleby składników jak K, P i Ca. Torf stosowany łącznie z nawozami mineralnymi, dzięki wielkiej zawartości humusu spulchnia glebę i zwiększa jej chłonność i porowatość.

Skuteczność jednak torfu, jako nawozu azotowego w porównaniu z obornikiem o takiej samej zawartości azotu jest 3 do 4 razy mniejsza. Dzieje się to wskutek tego, że znaczna część azotu zawartego w torfie występuje w postaci związków nierozpuszczalnych w wodzie, a te ulegają daleko trudniej procesowi nityfikacji. Azot zaś związków organicznych staje się przyswajalnym dopiero po nityfikacji, to jest zamianie azotu amonowego i amidowego w azotanowy, naskutek biologicznego działania bakterii nityfikacyjnych. Według S. W. Souci,¹⁾ w torfie azot rozpuszczalny znajduje się w białku, lub w produktach jego rozkładu hydrolytycznego, jak: alanina, leucyna, asparagina, kwas asparaginowy, kwas glutaminowy, prolina, histydyna, tyrozyna i lizyna; azot zaś nierozpuszczalny, prawdopodobnie w kwasach humusowych pod postacią pięcio-, lub sześcioczłonowych pierścieni w rodzaju pirydyny lub pirolu, te ostatnie związki są nadzwyczaj odporne na działanie mikroorganizmów; wreszcie pod postacią aminokwasów i amidów.

Skloniło to instytucje naukowe i wielu badaczy do szukania metod, które pozwoliłyby chemicznie zwiększyć w torfie zawartość azotu przyswajalnego i stworzyć w ten sposób tani i wysokowartościowy nawóz organiczny. Artykuł niniejszy ma na celu właśnie zwrócenie uwagi na badania i wyniki osiągnięte przez autorów zagranicznych; winno to zachęcić do podjęcia podobnych prac na terenie Polski.

Większość opatentowanych metod polegała na bezpośrednim działaniu amoniaku na torf surowy, wysuszony na powietrzu. Różniły się te metody przeważnie warunkami procesu, a więc temperaturą, ciśnieniem i stężeniem amoniaku. Fenstal i Bayers stosowali np. wodny roztwór amoniaku ogrzewając z nim torf w autoklawach. B. Tanzi²⁾ mokre bryły torfu poddawał działaniu amoniaku gazowego, względnie na suszony i mielony torf działał wodnym amoniakiem w zamkniętych kotłach zaopatrzonych w mieszadła. Wilgotną masę przechowywano kilka dni w silosach w celu dojrzwania. Następowo wtedy całkowite związanie amoniaku i następnie dopiero produkt suszono. Podobne warunki stosowali S. O. Wolf-

kowitsch, S. S. Dragunow i A. N. Rosnowskaja³⁾, a później S. S. Dragunow i A. N. Sasedatelewa⁴⁾. Ci ostatni zauważyli, że gdy proces działania amoniaku na torf jest prowadzony pod zwykłym ciśnieniem, to wiąże się trochę więcej amoniaku aniżeli to wypada z zawartości kwasów humusowych. Przy zwiększeniu zaś ciśnienia, ilość związanego amoniaku odpowiada zawartości grup COOH i OH razem. J. J. Susser⁵⁾ stosował ciśnienie 14 atm. i temperaturę 200°. Nie dawało to jednak wymaganej zawartości N. Działaniem NH₃ na torf w piecu elektrycznym w temp. 280–300° bez dopływu powietrza otrzymał on po 3 godz. ogrzewania zawartość 8% azotu. Przy takim samym czasie działania i przy dopływie powietrza, osiągnięta została zawartość 17% N w ostatecznym produkcie. C. Ehrenberg⁶⁾ używał prócz amoniaku kwasu węglowego, względnie kwasu węglowego i gazów, lub roztworów zawierających NH₃, stosując wysokie temperatury i ciśnienie. Franc i Caro⁷⁾ przed działaniem amoniaku poddawali torf utlenianiu. Ehrenberg i Heyman⁸⁾ używali mieszaniny NH₃ z gazami zawierającymi tlen, stosując przy tym ciśnienie 50 atm i temperaturę 200–250°.

Właściwie zagadnienie azotowania torfu dopiero w należyty sposób postawili i przypuszczać należy już całkowicie technologicznie rozwiązały badacze amerykańskiego Laboratorium Gleboznawczego w Waszyngtonie: W. S. Scholl, R. O. E. Dawis, R. R. Miller, L. B. Howard, L. A. Pink, G. E. Hilbert. W badaniach rozpoczętych przez W. S. Scholla i R. O. E. Davisa⁹⁾ stosowano amoniak ciekły. Z różnych stosunków ilościowych NH₃ do torfu, najlepszym okazał się stosunek 1:1. Temperaturą optymalną było 200° ciśnieniem 60 atm, a czas ogrzewania 4 godziny. Zauważono, że większy wpływ na proces azotowania torfu ma temperatura i wilgotność torfu, aniżeli ciśnienie.

W metodzie tej otrzymywano produkt o zawartości 7–20% azotu. Głównym składnikiem części rozpuszczalnej w wodzie był mocznik, gdyż warunki stosowane tutaj podobne były do warunków niezbędnych przy syntezie mocznika¹⁰⁾. Mamy tu bowiem działanie powstającego z rozkładu kwasów humusowych CO₂ na NH₃, co powoduje tworzenie się karbaminianu amonowego—produktu początkowego do syntezy mocznika. Nasunęło to autorom myśl aby zwiększyć procent mocznika w produkcji azoto-

³⁾ pat. rosyjski 39783 (1933).

⁴⁾ Narodny Komisariat ciężkiej Promyselnosti S. S. R. Trudy naucz. Inst. Udobrenijam Insektofungisidam 127, 53 (1936).

⁵⁾ Trudy naucz. Inst. Udobrenijam Insektofungisidam 127, 62 (1936).

⁶⁾ Pat. niem. 581558 (1933)

⁷⁾ Pat. niem. 689041, (1930) pat. angielski 347641, 349041, 1931.

⁸⁾ Pat. niem. 507320 (1929)

⁹⁾ Ind. Eng. Chem. 25, 1074 (1933).

¹⁰⁾ Ind. Eng. Chem. 22, 289 (1930).

¹⁾ Die Chemie des Moores. 1938. F. Enke, Stuttgart.

²⁾ B. Tanzi, pat. włoski 319545 (1933)

wania przez dodatek gotowego karbaminianu do produktów początkowych¹¹⁾.

Do mieszaniny torfu z ciekłym NH_3 dodawano więc karbaminianu amonowego i ogrzewano w autoklawie do temperatury 179–181° w ciągu 4 godzin. Otrzymano wtedy produkt zawierający 20–38% N na suchą substancję, w czym ilość mocznika dochodziła do 70%. Większa część związanego azotu powstawała w postaci związków rozpuszczalnych w wodzie. Największą wydajność mocznika otrzymywano w temperaturze wyższej. Podwyższenie temperatury ze 155° do 180° zwiększa wydajność mocznika z 38% do 63% przy nadmiarze amoniaku dochodzącym do 270%. Produkt zawierający mniejszy procent mocznika był sypki, a przy zawartości 67–70% należało go już przed rozsiaaniem kruszyć i mleć. Już z tak pobieżnego opisu metody widać, że jej technologiczne zastosowanie miałyby znaczne trudności do pokonania.

Skloniło to L. B. Howarda, L. A. Pinka i G. E. Hilberta¹²⁾ do dalszych prób. Miały one na celu ustalenie warunków, jakie sprzyjają wiązaniu azotu w postaci związków rozpuszczalnych, warunków łatwiejszych do zastosowania w przemyśle od poprzednich. Wielkim ulepszeniem metody było użycie 29,1%-owego wodnego amoniaku w miejsce uprzednio stosowanego ciekłego, co obniżyło niewiele wydajność. Stosowanie zaś zmiennej czasu ogrzewania, poza ustaleniem najlepszej wydajności, pozwoliło wyjaśnić częściowo przebieg reakcji zachodzących w procesie opisywanym.

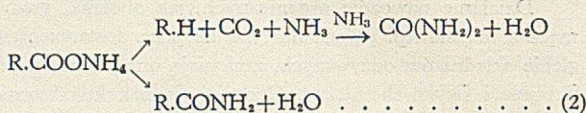
Na torf działano taką samą wagowo ilością 29,1%-owego NH_3 , ogrzewając w autoklawie 4 godziny w temperaturze 180°. Produkt otrzymany suszono na powietrzu a następnie w próżni. Część produktu poddawano analizie, resztę zaś poddawano ponownemu działaniu NH_3 w warunkach jak uprzednio, lecz w ciągu 24 godzin. Wyniki otrzymane z obu prób podaje poniższa tablica:

Próba	Ogólny N związany	N roz- pusz- czalny	N soli amono- wych	N moc- znika	N zwią- ków ami- dowych oprócz mocznika
	w % na torf	w % na ogólny N			
I	7,9	17,5	9,8	1,2	2,3
II	10,5	17,7	3,7	7,6	3,9

Widzimy więc, że z dłuższym czasem ogrzewania wzrasta trochę procent ogólnej zawartości azotu, lecz głównie dzięki zwiększeniu się ilości azotu nierozpuszczalnego, procent azotu rozpuszczalnego pozostaje prawie bez zmiany. Azot rozpuszczalny w wodzie oznaczano na zimno, aby uniknąć hydrolizy. Jeśli dłuższy czas ogrzewać azotowany torf z 20%-owym HCl , to ilości azotu rozpuszczonego wynoszą odpowiednio 44,7% i 38,3% dla obu próbek.

Przy dłuższym czasie ogrzewania wzrasta procent mocznika i N amidowego (poza mocznikiem), wzrost ten jest równoważony spadkiem zawartości N w postaci soli amonowych. Z wyników tych autorzy wnioskuje, że powstawanie mocznika i innych amidów poprzedzane jest przez powstawanie soli amonowych kwasów humusowych według

reakcji (1), które następnie przy dłuższym ogrzewaniu dopiero się rozkładają według reakcji (2) drogą dekarboksylacji z dalszym tworzeniem się mocznika lub przez odszczepianie wody, co prowadzi do amidów innych, niż mocznik. Ta druga reakcja ma większe znaczenie.



Ślusność tego wnioskowania potwierdza również fakt, że produkt otrzymany z próby I po dłuższym staniu wykazuje mocny zapach NH_3 , w próbie II zaś zupełnie tego nie zauważono. Wynika to stąd, że sole amonowe kwasów humusowych, jako sole bardzo słabych kwasów, łatwo odszczepiają NH_3 . Widzimy więc, że chcąc otrzymać większą wydajność mocznika musimy proces prowadzić dłuższy czas, co sprzyja przejściu soli amonowych w amidy; unikamy przez to również strat NH_3 przy magazynowaniu nawozu. Przedłużony czas ogrzewania prowadzi jednak do zwiększenia procentu azotu nierozpuszczalnego, w wyniku skomplikowanych kondensacji i polimeryzacji prowadzących do złożonych pierścieniowych związków azotowych, lub prawdopodobnie wskutek przyłączenia się amoniaku do nienasyconych wiązań.

Torf jest produktem rozkładu głównie ligniny i w części węglowodanów. Proces rozkładu, zwany procesem humifikacji, lub torfienia, zachodzący pod wpływem czynników atmosferycznych, biologicznych lub chemicznych, należy do procesów bardzo skomplikowanych, prowadzi jednak zawsze do ciała o charakterze kwasów (kwasy humusowe). Jak widać z poprzednich wywodów stosowanie torfu z większą ilością grup karboksylowych wpływa dodatnio na dalszy proces podwyższając wydajność azotu rozpuszczalnego. Zrozumiałe więc jest, że torf o większym stopniu rozkładu będzie się nadawał bardziej do azotowania.

Badania waszyngtońskiego Laboratorium Gleboznawczego¹³⁾, wyświetlając charakter chemiczny omawianego procesu, usiłowały wykazać jakie składniki torfu podlegają działaniu NH_3 . Można było przypuszczać, że pewne wytyczne dać może badanie działania amoniaku na czyste wyodrębnione produkty początkowe procesu torfienia, a więc na ligninę, celulozę, skrobię i glukozę. Produkty działania NH_3 na te ciała proste udaje się bowiem łatwiej wydzielić w stanie czystym, aniżeli produkty z torfu, który stanowi skomplikowaną mieszaninę wielu ciał.

Dla porównania próbki torfu, ligniny, celulozy, skrobi i glukozy ogrzewano w autoklawie z ciekłym NH_3 w stosunku 1 : 1 do temperatury 180° w ciągu 24 godzin. Następnie produkty otrzymane ekstrahowano kolejno eterem, wodą, alkoholem, 2%-owym HCl , 20%-owym HCl i 10%-owym NaOH . Z wyciągów tych odparowywano rozpuszczalnik i w pozostałości oznaczano N.

Okazało się, że produkty działania ciekłego amoniaku na torf, ligninę i skrobię przedstawiały podobne do siebie ciała stałe o barwie ciemno brunatnej, zawierające odpowiednio 12,2%; 9,1% i 5,4% azotu. Również duży procent azotu zawierał produkt azotowania glukozy. Najmniej NH_3

¹¹⁾ R. O. E. Davis, W. S. Scholl, R. R. Miller, Ind. Eng. Chem. 27, 69 (1935).

¹²⁾ Ind. Eng. Chem. 27, 1508 (1935).

¹³⁾ L. A. Pink, L. B. Howard, Ind. Eng. Chem. 27, 440 (1935).

wiąże się z celulozą (0,8—2,2%). Produkt utworzony ma wygląd jasno żółty, co wykazuje, że celuloza zachowuje się ze wszystkich wymienionych ciał względem NH_3 najoporniej. Największą część rozpuszczalnego azotu wydzielala ekstrakcja wodna. Wyciągi wodne zawierały około 65% N (całego N) z torfu azotowanego, 50% z ligniny, 75% z glukozy. Z prostych ciał organicznych wykryto w nich jedynie mocznik, którego procent z produktów azotowania wynosił 15,5% dla torfu, 18,1% dla ligniny i 4,5% dla skrobi (całego N).

Z badań tych wyprowadzono wniosek, że przy azotowaniu torfu czynny udział biorą głównie część ligninowa torfu, a w części też i węglowodany. Najbardziej opornie zaś zachowuje się celuloza.

Torf azotowany otrzymany według wyżej wymienionej metody, pod względem własności fizycznych odpowiada całkowicie wszystkim wymogom, jakie stawiamy nawozom sztucznym. Z wyglądu podobny jest do torfu zwykłego, trochę jednak ciemniejszy i cięższy, od torfu wysuszonego na powietrzu. Jest niehigroskopijny, nie zlepia się, daje się łatwo proszkować, a stosowany w nawozach mieszanych, jako środek rozcieńczający, przeciwdziała zbrylaniu się, podtrzymując warunki łatwego rozsiewania.

Miernikiem własności chemicznych jest jego stopień nityfikacji (jakiemu podlega nawóz pod wpływem bakterii gleby). Według R. O. E. Davisa, R. R. Millera

i W. S. Scholla¹⁴⁾ waha się on dla różnych torfów azotowanych od 13,4 do 31%. Przy tym azot rozpuszczalny przyswaja się równie szybko jak azot w $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Azot nierozpuszczalny w części również podlega nityfikacji.

Widać stąd, że torf azotowany może być wartościowym nawozem azotowym organicznym. Dzięki swej dużej zawartości humusu podnosi znacznie fizyczne własności gleby, a dzięki dużej zawartości azotu przyswajalnego może być pożyteczny dla roślin, zwłaszcza okopowych.

Olbrzymie złoża torfowe, jakie pokrywają niemal 1/10 część Polski i amoniak syntetyczny, są to surowce, które pozwalają przypuszczać, że zagadnienie azotowania torfu winno być poważnie brane pod uwagę w polskiej gospodarce torfowej. Wskazuje na to również charakter torfowisk polskich, które w 90% są torfowiskami niskimi i jako takie przeważnie mało nadają się do wyrobu koksu, do przerebu smół, jak również nie stanowią wysoko wartościowego materiału opałowego. Do azotowania nadają się natomiast zupełnie dobrze. Można mieć nadzieję, że taki, otrzymany w kraju organiczny nawóz azotowy, mógłby osiągnąć opłacalność nawet dalszych transportów. Mechanizacja wydobycia torfu postępująca w Polsce dosyć szybko, w związku z rosnącym zainteresowaniem torfem jako materiałem energetycznym, winna przyspieszyć aktualność zagadnienia azotowania torfu.

¹⁴⁾ J. Amer. Soc. Agron. 27, 729 (1935).

POSTĘPY W CHEMII ANALITYCZNEJ Analiza polarograficzna I.

Les progrès de la chimie analytique.

Analyse polarographique I.

MIECZYSLAW MICHALSKI

Nadeszło 28 marca 1939

Analiza przy pomocy kroplowej katody rtęciowej, mimo pewnych trudności technicznych, znajduje w laboratorium chemicznym coraz to szersze zastosowanie. Świadczy o tym coraz to większa ilość prac z dziedziny polarografii stosowanej, ukazujących się w różnych czasopismach europejskich i ostatnio — amerykańskich, oraz nowe techniczne urządzenia i ulepszenia polarografu.

Jedna z firm niemieckich, po opracowaniu nieco ulepszonego modelu polarografu na wzór czeskiego pierwowzoru Heyrovskiego wypuszcza na rynek w 1938 r. nowy mały model polarografu, nadający się do seryjnych analiz ilościowych.

W amerykańskich czasopismach^{1,2)} ukazały się prace z zastosowaniem do jakościowej i ilościowej analizy metodą polarograficzną — oscylografu katodowego.

Zamiast zwykłych węzów kauczukowych lub sztywnych rur szklanych, łączących zbiornik rtęci z kapilarą, stosuje się dziś specjalnie węże mopolamowe, wolne od siarki, przy czym wpływ rtęci przerywa się za pomocą kurka umieszczonego nad kapilarą.

Szereg innych ulepszeń technicznych, pewne zmiany

w metodach opracowanych przez innych autorów oraz nowe metody analizy polarograficznej podaje K. S c h w a r z w swej obszernej pracy: *Przepisy do analizy polarograficznej*³⁾.

H. H o h n w swojej monografii⁴⁾ podaje opracowaną przez siebie metodę analizy mosiądku, opublikowaną również na innym miejscu⁵⁾. Metoda ta wymaga jednak, według S c h w a r z a uzupełnień: Oznaczenie niklu metodą H o h n a daje dobre wyniki w wypadku, jeśli zawartość niklu wynosi $> 1\%$. Oznaczenie manganu zostało całkowicie pominięte. W związku z tym autor podaje następujący, nieco zmieniony przepis na analizę polarograficzną mosiądku: Rozpuścić 0,5 g mosiądku w małej ilości HNO_3 , odparować do sucha, dodać 2 cm^3 HNO_3 i 20 cm^3 wody. Osad zawierający kwas metacynowy odsączyć, przemyć i zważyć. Przesącz zadać 15 cm^3 amoniaku i 5 cm^3 1 n- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, rozcieńczyć do 100 cm^3 , ochłodzić i mieszając dodawać 10 cm^3 3% H_2O_2 , Ogrzać krótko do wrzenia (nadmiar H_2O_2 !) przesączyć do kolby miarowej na 250 cm^3 , dopełnić do kreski. Roztwór nr 1.

Osad zawiera Mn, Fe i Pb — przesącz Cu, Ni i Zn.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 339 (1938).

²⁾ Trans. Elektrochem. Soc. 73, 193 (1938).

⁴⁾ Z. anal. Chem. 115, 161 (1939).

⁵⁾ *Chemische Analysen mit dem Polarographen*. Berlin 1937.

³⁾ Z. Elektrochem. 43, 127 (1937).

Osad wraz z sączkiem przenieść do parowniczk, zadać HCl (1 : 1) i ogrzewać do całkowitego rozpuszczenia. Odśączyć do parowniczk, odparować dwukrotnie z HCl do suchości, zadać 1 cm³ HCl, przenieść do kolby miarowej na 25 cm³, dopełnić do kreski. Roztwór nr 2.

Oznaczenie Cu i Zn. 5 cm³ roztworu nr 1 zadać 5 cm³ podstawowego roztworu C⁶), zdjęć krzywą. Ze względu na koincydencję Zn i Ni, które tworzą wspólną fałę, należy od sumy Ni + Zn odjąć otrzymaną następnie wartość na Ni.

Oznaczenie Ni. Zawartość Ni > 0,1%. 5 cm³ roztworu nr 1 zadać kroplami HCl (1 : 1) do słabo kwaśnej reakcji i dopełnić wodą do 6 cm³. Następnie dodać kolejno: 1 cm³ 2 m-KCN i 1 cm³ 2 m-NH₄OH. Zdjęć krzywą. W razie zawartości Ni < 0,1% należy, przygotowując roztwór nr 1, rozcieńczyć go do 50 cm³, a nie do 250. Dalszy bieg analizy—bez zmian.

Oznaczenie Fb Pb — ściśle według przepisu H o h n a.

Oznaczenie Mn. 2 cm³ roztworu nr 2 zadać 8 cm³ roztworu podstawowego C₁ i zdjęć krzywą między 1,5 a 2 V, nakładając na potencjometr napięcie 2 V. Skład roztworu C₁: 12 cm³ stężonego amoniaku, 12 g NH₄Cl, 3 cm³ roztworu tylozy (według H o h n a) i 100 cm³ wody.

W dalszym ciągu pracy autor podaje bardzo prostą i szybką metodę oznaczania kwasu askorbinowego (witaminy C). Autor otrzymał dobrze dającą się mierzyć fałę kwasu askorbinowego, łącząc kropłową elektrodę rtęciową z dodatnim biegunem akumulatora (kropłowa anoda), zdejmując krzywą z roztworów zawierających jako roztwór podstawowy mieszaninę dwu równych części 1 m-CH₃COOH i 1 m-CH₃COONa. Celem otrzymania krzywej wzorcowej autor poleca przygotować świeży roztwór 20 mg handlowego kwasu askorbinowego w 50 cm³. Tak przygotowany roztwór dodawać po 1 cm³ do 10 cm³ roztworu podstawowego, kolejno zdejmując krzywą polarograficzną, zaznaczając linię zerową. Świeżo wyciśnięty sok z owoców kwaśnych w ilości 1 cm³ zmieszać natychmiast po wyciśnięciu z 5 cm³ roztworu podstawowego i szybko zdjęć krzywą. Zmętnienie roztworów lub występowanie kłaczków nie wpływa ujemnie na wynik analizy. Owoce nie kwaśne lub jarzyny, w ilości 10—30 g, należy rozetrzeć z taką samą ilością roztworu podstawowego, odstawić na 5 minut, przenieść na prasę, wycisnąć, zdjęć krzywą. Na potencjometr polarografu nałożyć 2 V napięcia. Wyniki otrzymane metodą polarograficzną są, według autora, zupełnie zgodne z wynikami otrzymanymi w analizie miareczkowej.

Następnie autor podaje polarograficzną metodę oznaczania rtęci 1- i 2-wartościowej, przy użyciu roztworu podstawowego o składzie: 20 g KJ, 35 g CH₃COONa, 50 cm³ roztworu tylozy, 500 cm³ wody.

5 cm³ słabo kwaśnego roztworu analizowanego zadać 5 cm³ roztworu podstawowego, 1 cm³ 1 m roztworu siarczynu sodowego. Zdjęć krzywą polarograficzną, zaznaczając na zdjęciu linię zerową. Metodą tą autorowi udało się oznaczyć 1 mg Hg w litrze roztworu. Obecność innych ciężkich metali, przede wszystkim Fe^{III} i Pb wpływa ujemnie na wynik analizy.

Zjawisko tłumienia tzw. maksimum tlenowego w obecności ciał powierzchniowo-aktywnych pozwala na oznaczenie stopnia czystości wód użytkowych. Jako roztworu podstawowego używa autor 0,01 m-KCl, nastawionego na najczystszej wodzie destylowanej. Pierwsze zdjęcie, celem otrzymania porównawczego maksimum tlenowego, należy wykonać z roztworu 5 cm³ 0,01 m-KCl w 5 cm³ destylowanej wody. Następnie rozcieńcza się 5 cm³ roztworu podstawowego równą ilością analizowanej wody i mierzy maksimum. Jako jednostkę stopnia zanieczyszczenia autor przyjmuje stłumienie tlenowego maksimum porównawczego do połowy, przy czym wodę analizowaną rozcieńcza się tak długo wodą destylowaną, mieszając ją następnie z równą ilością roztworu podstawowego, aż otrzyma się na zdjęciu stłumienie maksimum do połowy. Ten sposób postępowania daje najlepsze wyniki. W wypadku analizowania wody bardzo czystej, jeśli stłumienie maksimum nie osiągnię w pierwszym zdjęciu połowy jego wartości, należy przygotować krzywą wzorcową, stopniowo rozcieńczając 0,002% roztwór żelatyny.

Metodę polarograficzną poleca również autor do oznaczania azotanów i azotynów np. w mieszaninie kwasów do nitrowania. Autor podaje następujący przepis: 5 cm³ kwasu do nitrowania zobojętnić roztworem NaOH lub KOH w kolbce miarowej na 500 cm³ i dopełnić do kreski.

Oznaczenie NO₃, a raczej sumy NO₃ + NO₂. 2 cm³ otrzymanego roztworu zadać 10 cm³ roztworu podstawowego o składzie: 21,1 g octanu lantanu, 24,4 g BaCl₂, 200 cm³ tylozy, 1800 cm³ wody. Zdjęć krzywą przy małej czułości galwanometru (ok. 1/300), między 1,4 a 2,2 V.

Oznaczenie NO₂. 5 cm³ roztworu zadać 5 cm³ roztworu o składzie: 1 Mol LiCl, 1 Mol CH₃COOH, 0,01 Moła CH₃COONa, 1000 cm³ H₂O, zdjęć krzywą, przy czułości galwanometru ok. 1/100, między 0,6 a 1,6 V. Celem otrzymania krzywej wzorcowej stosuje się roztwory KNO₃ i KNO₂ o stężeniu 0,02 m.

W końcu autor podaje kilka technicznych ulepszeń. Pierwsze z nich to urządzenie do „cechowania” polarografu. Urządzenie to składa się z trzech odpowiednio dobranych oporów, załączonych do zacisków galwanometrycznych przy polarografii. Pozwala ono na zmianę właściwej czułości galwanometru w sposób ciągły, przy czym urządzenie upustowe do stopniowych zmian czułości galwanometru zupełnie nie traci na dokładności. Tego rodzaju urządzenie pozwala na wyeliminowanie kłopotliwych, zabierających zbyt wiele czasu, powtórnych wyznaczeń krzywych wzorcowych przy zmianie kapilary, czy zmianie odległości galwanometru od bębna polarografu.

Drugim udogodnieniem i ułatwieniem metody jest podanie sposobu przygotowania pary identycznych kapilar na kropłową katodę, przy czym autor zwraca uwagę na firmę Schott u. Gen., Jena, która dostarcza już gotowe, odpowiednie na kropłowe katody, kapilary.

Trzecim udogodnieniem technicznym jest opisane przez autora automatyczne urządzenie, pozwalające na utrzymanie poziomu rtęci nad katodą na stałej wysokości, z dokładnością ±1 mm. Dopływ rtęci z naczynia zapasowego do głównego naczynia, gdzie ma być utrzymany niezmienny poziom rtęci, reguluje pływak, unoszący się na rtęci w naczyniu głównym, który swą wydłużoną, górną częścią zamyka przewężenie, łączące naczynie z rtęcią zapasową z naczyniem głównym. Spadek poziomu rtęci

*) loc. cit.

7) Mikrochemie, 25, 217 (1938),

w naczyniu głównym, powoduje opadnięcie pływaka, a więc i otwarcie dolnego wylotu naczynia z rtęcią zapasową. Nieco rtęci spada przez przewężenie do naczynia głównego, poziom rtęci się podnosi, pływak podchodzi do góry i znów zamyka przewężenie. Jest to urządzenie b. proste, a niewątpliwie pożyteczne.

W końcu komunikuje autor o możliwości stosowania anody srebrnej, zamiast wymagającej ciągłej zmiany rtęci, anody rtęciowej, czy też nieco kłopotliwych w użyciu anody kalomelowej lub siarczanowej. Srebrny drut o przekroju 1 mm, nawinięty kilkoma spiralami na dolnej części kapilary, stanowi doskonałą i praktyczną anodę. Kształt krzywych polarograficznych zdjętych w obecności anody srebrnej jest zupełnie identyczny z krzywymi, otrzymanymi w obecności anody rtęciowej.

Należałoby dodać na tym miejscu, że specjalnie opracowaną anodę srebrną stosuje już od szeregu miesięcy w swych badaniach polarograficznych Fizyko-Chemiczny Oddział Działu Analitycznego Chemicznego Instytutu Badawczego.

Forsche E. H. w swej pracy: *Uproszczenie metody polarograficznej przez wprowadzenie ilorazów fal*, podaje bardzo ciekawą metodę, eliminującą cały szereg trudności eksperymentalnych i znakomicie podnoszącą odtwarzalność wyników, otrzymanych metodą polarograficzną.

Wartość prądu dyfuzyjnego, czyli wysokość tzw. polarograficznej fali, jest proporcjonalna przede wszystkim do stężenia redukującego się na kropłowej, rtęciowej katodzie, jonu. Ponadto wartość prądu dyfuzyjnego zależy w dużej mierze od szybkości dyfuzji składnika roztworu, ulegającego redukcji, od wielkości powierzchni oraz szybkości tworzenia się i odrywania kropeł rtęci. Oczywiście na szybkość dyfuzji wpływa ze swej strony temperatura, lepkość roztworu oraz stężenie obojętnych elektrolitów obcych, obecnych w nadmiarze w roztworze.

Autor przeprowadził badania nad zależnością wielkości prądu dyfuzyjnego oraz czasu tworzenia się i ciężaru kroplei rtęci, od lepkości roztworu. Zachwycając niezmienny skład roztworu: 10 cm³ Pb(NO₃)₂ (7,240r Pb w 1000 cm³), 2,5 cm³ 2 n HNO₃, 25 cm³ 2 n KNO₃, o krople 0,01 m chlorowodoru morfiny — rozcieńczone od objętości 50 cm³ — autor zmieniał jego lepkość, dodając raz 20 cm³ nasyconego roztworu cukru, raz 10 cm³ gliceryny. Zdjęcia krzywych wykonywano w temperaturze 20 ± 1°C. Lepkość, mierzona wiskozymetrem, największa w roztworze z gliceryną, czas tworzenia się kropeł naogół ten sam, ciężar kropeł rtęci zmienny, jednak nie równomiernie ze zmianą lepkości. Wartość prądu dyfuzyjnego (wysokość fali) Pb nie zmienia się proporcjonalnie do ciężaru kropeł rtęci, lecz wyraźnie maleje ze wzrostem lepkości roztworu, przybierając kolejno wymiary 2,40—2,00 i 1,85 cm. Liczby, wyrażające procentowo spadek wartości prądu dyfuzyjnego Pb w porównaniu

do liczb wyrażających odwrotności czasu wypływu roztworu (pomiar wiskozy), wykazują ścisłą proporcjonalność spadku wartości prądu dyfuzyjnego Pb do wzrostu lepkości roztworów.

Dane powyższe podkreślają konieczność ścisłego przestrzegania tych samych warunków doświadczenia w analizie polarograficznej, co pociąga za sobą liczne trudności. W związku z tym autor próbuje wyeliminować wpływ szkodliwie oddziaływujących na odtwarzalność prądu dyfuzyjnego czynników, dodając do analizowanego roztworu inny, o podobnych własnościach jon, zawsze w tej samej ilości, jako substancję porównawczą. Jeśli zmiany lepkości, wielkości powierzchni i szybkości tworzenia się kroplei Hg na wartość prądu dyfuzyjnego obu podobnych kationów wpływają w jednakowej mierze, to celem oznaczenia jednego z kationów wystarczy oprzeć się na liczbowym stosunku wartości prądów dyfuzyjnych (wysokości fal) obu kationów w tym samym roztworze.

Autor przeprowadził badania nad roztworami, zawierającymi różne ilości Pb(NO₃)₂ w obecności zawsze tej samej ilości Cd(NO₃)₂, jako kationu porównawczego. Wyliczone ilorazy zmierzonych w cm prądów dyfuzyjnych Pb:Cd, jako funkcja zawartości Pb, przedstawiają się na wykresie w postaci linii prostej. Iloraz z wysokości prądów dyfuzyjnych Pb : Cd praktycznie nie ulega zmianie przy stosowaniu różnych wysokości słupa rtęci w kropłowej katodzie (od 60 do 90 cm). Na wartość liczbową ilorazu nie wpływa również zwiększenie lepkości roztworu. Dodatek gliceryny lub roztworu cukru ilorazu nie zmienia.

Na podstawie wykresu zależności wartości liczbowej ilorazu prądów dyfuzyjnych Pb : Cd autor przeprowadza oznaczenie ilościowe Pb w sposób następujący: Do roztworu badanego, dodaje 2 cm³ tego samego roztworu Cd, jakiego użył do wyznaczenia krzywej wzorcowej, dodaje obcych, obojętnych elektrolitów i dopełnia do 50 cm³, zdejmując krzywą polarograficzną dwukrotnie, przy różnych wysokościach słupa rtęci, z wymierzonych wysokości prądów dyfuzyjnych Pb i Cd oblicza ilorazy i z ich średniej wartości odczytuje na wykresie ilość Pb.

Autor przeprowadził również badania nad niezmiennością ilorazu fal w zależności od rodzaju użytych kapilar. Krzywe polarograficzne, tego samego roztworu, zdjęte przy użyciu trzech różnych kapilar, przy czym zmieniano również w szerokich granicach wysokość słupa rtęci, dały w wyniku średnie wartości ilorazów wysokości fal Pb : Cd — 2,10—2,10—2,09!

Opracowana przez autora metoda pozwala na wyeliminowanie wpływów lepkości roztworu, wielkości powierzchni i szybkości tworzenia się kroplei Hg oraz zmiany kapilary, na odtwarzalność krzywych polarograficznych.

Opisane nowe metody i ulepszenia techniczne w analizie polarograficznej niewątpliwie przyczynią się do dalszego rozwoju i praktycznego zastosowania metod polarograficznych.

ZE SPRAWOZDAŃ POLSKIEJ AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI

Comptes-rendus de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres

Czł. W. Świętosławski przedstawił własną pracę pt. *Przyczynki do poznania zjawisk krytycznych*.

Autor opisuje przyrząd umożliwiający utrzymywanie w jednej z jego części w sposób ciągły zjawisk krytycznych lub zjawisk, które je poprzedzają lub po nich następują. Dzięki obserwacjom dokonany przy pomocy tego przyrządu można było stwierdzić, że zjawiska, zwane dotychczas krytycznymi, charakteryzują raczej stan przedkrytyczny. Przejście natomiast cieczy w parę lub pary w ciecz w punkcie krytycznym lub pod ciśnieniem wyższym niż krytyczne zachodzi w sposób niedostrzegalny dla obserwatora.

Czł. L. Marchlewski przedstawił pracę, wykonaną wspólnie z p. Wł. Bednarczykiem, pt. *Absorbowanie światła nadfioletowego przez substancje organiczne (XLVIII)*.

Autorzy badali widma azyn i związków pokrewnych, które były otrzymane dawniej przez L. Marchlewskiego i jego współpracowników. Indofenazy, produkt kondensacji izatyny z o-fenylenodwuaminą, badana była dawniej pod względem optycznym, ale tylko w sposób jakościowy (Bull. Acad. Pol. 1902). Obecnie autorzy zastosowali metodę Spekkera-Hilgera i stwierdzili, że związek ten absorbuje w części krótkofalowej widma, powodując trzy smugi:

I maksimum	2685 Å	log ε	4,55
minimum	2440 Å	log ε	3,66
II maksimum	3570 Å	log ε	4,18
minimum	2950 Å	log ε	3,17
III maksimum	3950 Å	log ε	3,53
minimum	3810 Å	log ε	3,45

o-Amino-fenilo-chinoksalina, która różni się od indofenazy brakiem układu indolowego, przejawia tylko dwie smugi absorpcyjne:

I maksimum	3035 Å	log ε	3,85
minimum	2700 Å	log ε	3,63
II maksimum	3635 Å	log ε	3,93
minimum	3220 Å	log ε	3,68

Dla porównania autorzy badali również alloksazynę. Zgodnie z wynikami innych badaczy zauważyli, że widmo tego związku składa się z trzech smug:

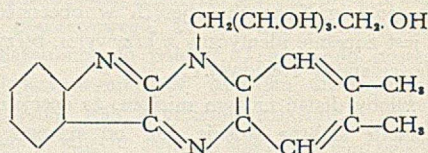
I maksimum	2545 Å	log ε	4,63
minimum	2255 Å	log ε	3,96
II maksimum	3310 Å	log ε	3,66
minimum	2990 Å	log ε	3,29
III maksimum	3880 Å	log ε	3,59
minimum	3580 Å	log ε	3,41

Widmo alloksazyny podobne jest do widma indofenazy.

Kondensując alloksan z o-fenylenodwuaminą w obecności octanu sodowego, otrzymuje się ureid o budowie otwartej, przejawiający widmo zupełnie podobne do widma o-aminofenilo-chinoksaliny, a mianowicie (w wodnym roztworze):

I maksimum	3010 Å	log ε	3,62
minimum	2760 Å	log ε	3,28
II maksimum	3835 Å	log ε	3,20
minimum	3570 Å	log ε	3,06

Ze względu na wielkie podobieństwo konstytucyjne połączeń pochodnych azynowych alloksanu i izatyny autorzy uzyskali drogą syntezy połączenie o wzorze prawdopodobnym:



Związek ten autorzy uzyskali kondensując izatynę z ribitylo-o-ksylileno-o-dwuaminą. Jest to substancja pseudo-kryształiczna barwy czerwonej, rozpuszczalna w kwasach z barwą żółtą. Badanie widmowe wykazało wielkie podobieństwo widma tego związku z widmem indofenazy, a zatem i alloksazyny:

I maksimum	2760 Å	log ε	4,52
minimum	2410 Å	log ε	3,75
II maksimum	3760 Å	log ε	4,14
minimum	3100 Å	log ε	3,24
„	4120 Å	log ε	2,94

W związku z dawniejszymi badaniami nad widmami cukrów redukujących, które z wyjątkiem fruktozy wykazały ciągłe widma absorpcyjne, autorzy badali obecnie zachowanie się optyczne sorbozy, cukru, który daje się łatwiej oczyszczać aniżeli fruktoza. Okazało się, że ten cukier, podobnie jak fruktoza, powoduje absorpcję selekcyjną, a mianowicie smugę z maksimum przy 2770 Å log ε = 0⁹³. Wobec tego należy przypuszczać, że smugi absorpcyjne, zauważone przy badaniu licznych preparatów fruktozy, wywołane były przez samą fruktozę, nie zaś przez jej zanieczyszczenia.

Czł. L. Marchlewski przedstawił pracę, wykonaną wspólnie z p. J. Cholewińskim, pt. *Absorbowanie światła nadfioletowego przez substancje organiczne (XLIX)*.

Badano widma indyrybiny i indygotyny. Indyrybinę pochodzenia syntetycznego oczyszczono przez krystalizowanie w anilinie i sublimowanie w próżni. Roztwór alkoholowy tego związku przejawia widmo absorpcyjne w obszarze pomiędzy 2100 — 4800 Å złożone z trzech smug z maksimumami w granicach:

2415 Å	log ε	4,045	minima	2290 Å
2900 Å	„	4,205	„	2609 Å
3635 Å	„	3,642	„	3380 Å
„	„	„	„	4250 Å

Zupełnie podobne widmo przejawia roztwór chloroformowy. Autorzy stwierdzili zupełną zgodność z prawem Beera.

Indygotyna, oczyszczona w sposób analogiczny jak indyrybina, badana była tylko w roztworze chloroformowym

z powodu jej trudnej rozpuszczalności w alkoholu. Autorzy zauważyli tylko dwie smugi z maksimumami

$$\begin{array}{l} 2885 \text{ \AA} \log \epsilon \text{ 4,245 minimum } 2630 \text{ \AA} \\ 3350 \text{ \AA} \text{ ,, } 3,850 \end{array}$$

Opierając się na powyższych danych można określać zawartość stosunkową obu barwników w mieszaninach, np. w moczku.

Czł. J. Nowak przedstawił własną pracę pt. *Zagadnienie granic polskiego zagłębia naftowego w fliszu karpackim*.

W poszukiwaniu środków metodycznych, które by pozwoliły odtworzyć możliwości potencjalne polskiego zagłębia naftowego, a zwłaszcza jego terytorialnej rozciągłości

w obrębie fliszu, autor dochodzi do wniosku, iż do tego celu nadają się następujące stwierdzenia:

1) Południowe granice prowincji naftowej w polskich Karpatach sąsiadują na całej długości ze znaną strefą szczaw karpackich, w której to strefie nie są znane wystąpienia wydawniejsze nafty. Równoległość ścisła granic strefy naftowej i strefy szczaw na długości przeszło 450 km wskazuje na związki przyczynowe, zachodzące między obu obszarami.

2) Rozmieszczenie anomalii grawimetrycznych w Karpatach wskazuje położenie stref głęboko zapadniętych. Nafta karpacka występuje wedle doświadczeń dotychczasowych w siodłowych wypiętrzeniach fliszu spoczywającego w owych głęboko zapadniętych strefach.

Wiadomości bieżące

Nouvelles de jour

Konkurs

na środki do niszczenia trwałych gazów bojowych.

Przedmiotem konkursu są środki lub sposoby szybkiego i skutecznego niszczenia lub usuwania trwałych gazów bojowych, które byłyby skuteczniejsze, łatwiej dostępne lub prostsze w zastosowaniu, niż dotychczas znane.

Mogą to być nowe środki, niszczące gazy bojowe na skutek reakcji chemicznej, masy chłonne, rozpuszczalniki, lub też środki, których dodanie przyspiesza proces odkażania (jak np. emulgatory). Mogą również być stosowane do celów skutecznego odkażania rozmaite procesy fizyczne, jak działanie temperatury, pary itp. Środki te lub sposoby przeznaczone są do odkażania terenu, budowli rozmaitego rodzaju, środków transportowych, umundurowania i oporządzenia żołnierskiego z uwzględnieniem wyrobów skórzanych, broni i amunicji, przyrządów precyzyjnych, jak np. instrumenty pomiarowe, lekarskie, optyczne itp., ludzi i zwierząt, żywności i paszy.

Wobec wielkiej różnorodności obiektów, przedmiotem konkursu może być nie tylko środek uniwersalny, lecz i środki nadające się do odkażania jednej lub kilku wyżej wymienionych grup.

Proces niszczenia lub usuwania powinien przebiegać szybko i gwarantować dokładność odkażania.

Zużycie odkażalnika lub proponowany sposób powinny być oszczędne, a użycie proste i łatwe.

Odkażalnik albo sposób nie powinien wywierać niszczącego działania na odkażane przedmioty, szczególnie na sprzęt, ludzi i żywność a środek chemiczny nie może posiadać właściwości trujących.

Produkcja odkażalnika powinna być, o ile możliwe, oparta na surowcach krajowych, znajdujących się w ilości dostatecznej do masowej produkcji, poza tym produkcja szczególnie odkażalników nieruchomości i środków transportowych nie powinna być zbyt kosztowna.

Nagrody za prace zostały wyznaczone w wysokości 3000, 2000, 1000 i 500 złotych. Ponadto będą udzielane dyplomy honorowe.

Termin składania prac upływa dnia 1-go października (godz. 24) 1939 roku.

Szczegółowych informacji w sprawie konkursu udziela w godzinach służbowych Kierownik Kancelarii Instytutu Przeciwigazowego.

Zebranie odczytowo-dyskusyjne w sprawie korozji. Staraniem Sekcji Przemysłu Nieorganicznego Związku Inżynierów Chemików R. P. (Filia Zarządu w Warszawie) odbędzie się dnia 3 czerwca b. r. o godzinie 15.30 w nowym audytorium chemicznym Politechniki Warszawskiej (Gmach Technologii, ul. Koszykowa 75) zebranie odczytowo-dyskusyjne na temat:

Walka z korozją w przemyśle chemicznym ze szczególnym uwzględnieniem przemysłu chloru i jego związków.

Program zebrania obejmuje następujące referaty i komunikaty:

1. Inż. M. Łaszczewski (Z. F. Z. A., Mościce): Zachowanie się tworzywa metalicznego i niemetalicznego wobec chloru i jego związków.
2. Dr Inż. M. Śmiałowski (Inst. Met., Warszawa): Korozja stali kwasoodpornych w rozcieńczonych roztworach HCl oraz NaCl.
3. Dr W. Kuczyński (W. W. A., Skarżysko): Odporność różnych tworzyw na działanie roztworów chloru cynkowego.
4. Prof. Dr Inż. I. Feszczenko-Czopiński (Huta Baildon, Katowice): Wyniki prac Huty Baildon nad tworzywami odpornymi przeciwko działaniu HCl.
5. Prof. Dr Adam Skąpski (Akademia Górnicza, Kraków): Ogólny rzut oka na zagadnienia korozji pod wpływem chloru i jego związków.
6. Inż. J. Zięborak (Z. F. F. i L., Warszawa). Farby i lakiery jako powłoki ochronne w przemyśle chemicznym.
7. Żeliwa kwaso- i lugo odporne produkcji Zjednoczonych Fabryk L. Zieleniewski i Fitzner-Gamper w Krakowie.

Guma z Guayule. Kalifornijska Guayule (*Parthenium argentatum*) wyhodowana z dzikiej meksykańskiej, może dać z hektara 0,7—0,8 t gumy. Włochy w roku zeszłym rozpoczęły próby hodowli tej rośliny w Sardynii, Kalabrii, Salerno i Cyrenaice. Podnoszą się już głosy dające wyraz obawie; że hodowla ta będzie stanowić konkurencję dla przyszłej włoskiej produkcji kauczuku syntetycznego.

Książki i czasopisma nadesłane do redakcji

Livres et journaux reçus par la rédaction

Kalendarz Chemiczny na rok 1939/40 wydany nakładem Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej, Warszawa 1939 r. stron 552 i dwa osobne wykresy; 16°; cena 5,40 zł.

Wydawnictwa tego typu są bardzo popularne za granicą. O zapotrzebowaniu na tego rodzaju wydawnictwa świadczy choćby fakt, że *Kalendarz* wydany nakładem Związku Inżynierów Chemików w 1937 r. został rozsprzedany w ciągu kilku tygodni. W r. b. ukazał się również wydany nakładem Zw. Inżynierów Chemików *Kalendarz Chemiczny* na rok 1939/40. Całkowicie przerobiony i znacznie rozszerzony (552 strony). *Kalendarz* ten zawiera następujące działy:

Dział informacyjny o organizacjach, instytucjach i szkolnictwie chemicznym w Polsce.

Dział ogólny tablice i wzory najpotrzebniejsze w laboratorium i fabryce.

Dział fizyko-chemiczny podstawowe prawa fizyko-chemiczne.

Dział własności związków nieorganicznych i organicznych — nazwy, wzory, ciężary cząsteczkowe i własności około 1500 związków chemicznych.

Ponadto w dziale tym są zestawione własności alkaloidów, hormonów i witamin.

Dział analityczny — dane dotyczące analizy chemicznej, odpowiednie tabele, obszerna bibliografia chemii analitycznej oraz spis norm chemicznych polskich oraz zestawienie wymagań dla ważniejszych artykułów technicznych wg P. N. i P. N. W.

Dział materiałoznawstwa opis własności fizycznych, chemicznych oraz technologicznych: metali, stopów, zapraw i cementów, materiałów ceramicznych, szkła, drewna, materiałów plastycznych i kauczuku.

Obszernie potraktowano odporność na korozję.

Dział technologiczny — zawiera następujące rozdziały: transport ciał stałych, rozdrabnianie, mieszanie, rozdzielanie, paliwo, wymiana ciepła, chłodzenie i skraplanie, ogrzewanie, odparowywanie, destylacja i rektyfikacja, suszarnictwo, krystalizacja, adsorpcja i absorpcja, ekstrakcja i ługowanie. *Dział* ten jest bogato ilustrowany (64 rysunki) oraz zaopatrzone w szereg tablic i wykresów.

Dział przemysłowo-prawny — zestawienie prawa przemysłowego oraz rozdział poświęcony zagadnieniom bezpieczeństwa i higieny pracy. Wreszcie *dział* ostatni zawiera spis czasopism z zakresu chemii i nauk pokrewnych znajdujących się w 9 największych bibliotekach polskich oraz skróty tytułów przyjęte przez Polskie Towarzystwo Chemiczne.

Słowniczek pospolitych i handlowych nazw produktów chemicznych zamyka bogatą treść *kalendarza*.

Karty działowe oraz obszerny skorowidz ułatwiają znakomicie orientację.

Kalendarz Chemiczny odda niewątpliwie cenne usłu-

gi inżynierom chemikom pracującym w nauce, przemyśle lub handlu oraz zawodom pokrewnym.

Kalendarz w cenie zł 5,40 jest do nabycia w Związku Inżynierów Chemików R. P., Warszawa, ul. Krucza 14.

Inż. Edmund Chwaściński. *Kolejowa Służba Drogowa*. Dwa tomy str. 518 i 363 pod red. inż. Gidlewskiego. Wydawnictwo Techniczne Ministerstwa Komunikacji Nr 11.

Chemika zainteresować mogą, szczerze zresztą, rozdziały o materiałach budowlanych, oraz wskazówki na istniejące przepisy i urzędowe wymogi budowlane. *Ciekawy* jest również podany na końcu spis alfabetyczny polskich urzędowych wyrażen technicznych.

J. A. Hedvall. *Reaktionsfähigkeit fester Stoffe*. Lipsk 1938. Verlagsbuchhandlung J. Barth.

Większa część działów przemysłu chemicznego polega na przeróbce ciał stałych. Poznanie dokładne ogólnych praw dotyczących zdolności reakcyjnych ciał stałych leży u podstaw należytego opanowania i zrozumienia każdego procesu technologicznego.

Profesor J. A. Hedvall, wykładający technologię na Politechnice w Göteborgu, z racji swego stanowiska, jak mało kto inny odczuwał potrzebę możliwie treściwego i zarazem przystępnego przedstawienia przedmiotu. Autor w sposób nader umiętny wywiązał się ze swego zadania.

Podział treści i sposób ujęcia odpowiada w zupełności zamierzonemu celowi. W pierwszej części zaznajamia autor czytelnika z podstawowymi zasadami krystalochemii. Główne rodzaje wiązań chemicznych i siatki krystalograficzne ich wzajemne zależności, polimorfia, energia siatkowa i jej przemiany, oto tytuły najważniejszych rozdziałów tej części.

Następne rozdziały wprowadzają nas w nową dziedzinę zależności między budową materii i kinetyką chemiczną. W sposób nader gruntowny autor omawia przejawianie się własności charakterystycznych siatki krystalograficznej w zdolnościach reakcyjnych ciała stałego.

Znajdujemy tam zarówno oświetlenie teoretyczne powstających problemów, jak wpływ polaryzacyjnych i deformacyjnych, zależności energetyczne, jak i szczegółowe opisy pewnych specjalnie ważnych przypadków. Tej ostatniej kwestii poświęcona jest ostatnia trzecia część pracy. Uwzględnione są wszystkie ważniejsze typy reakcyj w stanie stałym, problemy z metalurgii, reakcje krzemianów, tlenków, powstawanie stałych roztworów, dyfuzja i przewodnictwo elektryczne, kwestia aktywności w fazie stałej, reakcje powierzchniowe.

Wszystkie podawane przykłady są dobierane z pośród prac będących na warsztacie w większości zakładów naukowych. Otrzymujemy więc jednocześnie przegląd zainteresowań bieżącej chwili. Podawane odnośniki do literatury oryginalnej dają czytelnikowi obszerny materiał do dalszych studiów.

Mieczysław Blumental

E R R A T A.

W zeszyście 4, 1939:

str.	szpalta	wiersz	zamiast	winno być
90	1	18 od góry	masce	masie
92	1	—	przeważono	ryciny 7 i 9
125	1 i 2	—	literatury	umiejętności

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

WARSZAWA, DNIA 15 KWIETNIA 1939 ROKU

PRZEMYSŁ CHEMICZNY A OBRONA KRAJU

Obecna sytuacja międzynarodowa i niepokoje polityczne w Europie wywołały naturalną reakcję w całym społeczeństwie polskim, które jednomyślnie i w sposób zdecydowany zaznaczyło swą gotowość do ponoszenia wszelkiego rodzaju ofiar, celem zwiększenia do możliwych granic gotowości obronnej Państwa. Polski przemysł chemiczny, który wielokrotnie już dawał realne dowody obywatelskiego i patriotycznego stanowiska, biorąc udział we wszystkich inicjatywach i poczynaniach, dobro Państwa mających na celu — i tym razem zareagował żywo w obliczu zaistniałej sytuacji.

Dnia 31 marca r. b. Związek Przemysłu Chemicznego wysłał do Pana Generalnego Inspektora Sił Zbrojnych Marszałka Edwarda Śmigłego Rydza depeszę treści następującej: „Związek Przemysłu Chemicznego, jednoczący fabryki chemiczne Rzeczypospolitej Polskiej, składa Panu Marszałkowi zapewnienia patriotycznej i obywatelskiej gotowości całego przemysłu chemicznego. Wytwórczość chemiczna, szczególnie blisko związana z potencjałem bojowym kraju, rozumie, że na niej też spocząć musi troska o współczesny oręż chemiczny. Polski przemysł chemiczny i jego naczelną organizacją oddają się do dyspozycji Naczelnego Wodza sił zbrojnych Polski”.

W dniu 4 kwietnia r. b. w lokalu Związku odbyło się, przy bardzo licznych udziałach członków, Nadzwyczajne Walne Zgromadzenie Związku Przemysłu Chemicznego, które stało się gorącą manifestacją patriotyczną polskiego przemysłu chemicznego. Zebranie zaszczytliwi swą obecnością przedstawiciele sfer urzędowych w osobach Pana Wiceministra Przemysłu i Handlu Dr. A. Rosego, Dyrektora Biura Wojskowego Ministerstwa Przemysłu i Handlu Pułk. Szmoniewskiego, Szefa Wydz. Chem. Ministerstwa Spraw Wojskowych Pułk. Wojciechowskiego, Dyr. Biura Surowcowego Dr. Krauzego i innych. Po zagajeniu zebrania przez Pana Prezesa Inż. J. Wojnara, zabrał głos Dyrektor Związku, p. Inż. T. Zamoyski, który w dłuższym przemówieniu scharakteryzował rolę jaką odgrywa przemysł chemiczny w całości zagadnienia obronności kraju oraz wskazał najbliższe zadania jakie stoją przed tą gałęzią przemysłu. Przede wszystkim chodzi tu o zagadnienie zapasów surowców pochodzenia krajowego jak i sprowadzanych z zagranicy. Przemysł

chemiczny oddawna już czyni wysiłki w kierunku zwiększenia zakresu stosowania surowców krajowych, a więc najłatwiejszych do zdobycia, nie wykluczając okresów zatargów międzynarodowych i może wykazać się już licznymi pozytywnymi rezultatami. Jako przykład wymienić można wytwarzanie kwasu siarkowego z pirytów krajowych, stosowanie krajowego szpatu ciężkiego, kaolinu i t. d. Problem zapasów surowcowych posiada dla potencjału obronności kraju zasadnicze znaczenie. Należyte jego rozwiązanie domaga się jednak pełnej współpracy poszczególnych przedsiębiorstw przemysłowych z czynnikami urzędowymi. Doniosłą też rolę posiada zagadnienie odpowiedniego przygotowania kadr sił fachowych, które mogłyby być potrzebne przy ewentualnej konieczności zwiększenia natężenia produkcji. Ważną również sprawą, która wkrótce uregulowana ma być odpowiednim rozporządzeniem Rady Ministrów, jest przygotowanie w czasie pokoju obrony przeciwlotniczej i przeciwgazowej w dziedzinie budownictwa przemysłowego, urządzeń fabrycznych, ochrony personelu i t. d.

W ożywionej dyskusji, która się następnie wywiązała, zabrał pierwszy głos Pan Minister Rose, który podkreślił, że obowiązki jakie spadają na przemysł chemiczny nie są lekkie i łatwe. Czynniki rządowy jednak ufa, że może oczekiwać ze strony przemysłu chemicznego maksimum dobrej woli i wysiłku. Pan Minister zaznaczył następnie, że w dążeniu do utrzymania obronności kraju na odpowiednio wysokim poziomie niezbędna jest ścisła współpraca przemysłu chemicznego z kompetentnymi czynnikami urzędowymi, która dopiero pozwoli osiągnąć możliwie szybko jaknajlepsze rezultaty.

Następnie zabierali głos w dyskusji pp.: Prezes Wiślicki, Prof. Trepka, Dyr. Płużański, Inż. Liwowski, Dr. Stateczny i inni. Dyskusja wykazała, że przemysł chemiczny rozumie w pełni obowiązki, jakie ciążyą na nim w związku z całokształtem zagadnienia pogotowia wojennego kraju i już obecnie, w ścisłej kolaboracji z czynnikami urzędowymi, wyteżą wszystkie swe siły, dążąc do podwyższenia potencjału bojowego Państwa.

Na tymże zebraniu, Prezydium Związku zapelowało również do przedsiębiorstw chemicznych o składanie jaknajwiększych ofiar na Fundusz Obrony Narodowej oraz o pełne i inten-

sywne poparcie Pożyczki Obrony Przeciwlotniczej. Związek Przemysłu Chemicznego jest organizacją, która pierwsza, bo już w dniu ogłoszenia decyzji Rządu o Pożyczce, zwróciła się do swych członków z apelem o jaknajwyższe wzięcie udziału w subskrypcji Pożyczki Obrony Przeciwlotniczej. Dotychczasowe wyniki, uzyskane w stosunkowo krótkim czasie, świadczą o dużej ofiarności przemysłu chemicznego na cele obronności Państwa.

Należy wyrazić pełne przekonanie, że w dalszym okresie ofiarności ta stanie się powszechną i znakomicie się zwiększy.

Z ŻAŁOBNEJ KARTY

W dniu 13 b. m. zakończył życie ś. p. Marjan Szydłowski, b. Minister Przemysłu i Handlu, wybitny i bardzo zasłużony działacz na polu życia gospodarczego. Związek Przemysłu Chemicznego traci w ś. p. M. Szydłowskim długoletniego wiernego przyjaciela.

KONKURS KOMITETU FUNDACJI IMIENIA FELIKSA WIŚLICKIEGO

1. Komitet Fundacji ogłasza konkurs na pracę samodzielną z dziedziny chemii i technologii celulozy lub włókna sztucznego, napisaną przez obywatela polskiego w języku polskim w ciągu trzechlecia 1938 — 1940.

2. Za najlepszą pracę przyznana będzie nagroda pieniężna w wysokości 10.000 zł. oraz medal pamiątkowy. Komitet ma prawo podzielić nagrodę.

3. Nagroda może być przyznana zarówno za prace opublikowane, jak i napisane specjalnie na konkurs, pod warunkiem, że prace te nigdzie dotąd nie były nagrodzone.

4. Prace, nadsyłane na konkurs, winny być przez autorów zgłoszone w 2-ch egzemplarzach pod adresem Komitetu Fundacji imienia Feliksa Wiślickiego, Warszawa, Wilcza 9A.

5. Łącznie z pracą na konkurs należy przesłać życiorys autora oraz w wypadku, jeżeli praca została wykonana w zakładzie naukowym — zaświadczenie kierownika zakładu.

6. Termin składania prac upływa 31 grudnia 1940 roku.

INFORMACJE EKSPORTOWE

W dniu 31 marca r. b. parałowana została umowa kontyngentowa z Grecją, ustalająca wzajemne kontyngenty wywozowe na okres od 1.IV.39 do 31.III.40 r.

W okresie styczeń — luty 1939 r. wywóz produktów chemicznych z Polski osiągnął wartość 10.590 tys. zł., co w stosunku do wywozu w tym samym okresie 1938 r. (8.618 tys. zł.) stanowi wzrost o 23%.

Z artykułów, których wartość wywozu zwiększyła się w porównaniu z rokiem poprzedzającym, należy przede wszystkim wymienić: smoły, superfosfaty, siarczan amonu, benzol surowy i oczyszczony, ciężkie oleje z węgla kamien-

nego, biel cynkową, azotniak, ceratę, żelazo-krzem, kleje roślinne, klej kostny i skórny, chlorek amonu, węgiel drzewny, sól glauberską, barwniki anilinowe, fenol i naftalinę.

Zmniejszyła się natomiast wartość wywozu zagranicę następujących produktów: soli potasowych, potażu i węgla wywarowego, karbidu, sody, siarczanu miedzi, wapna bielącego, mączki rogowej, jedwabiu sztucznego i żelazochromu.

KRONIKA

Dnia 1 kwietnia r. b. odbyło się posiedzenie Grupy Fabryk Techniczno-Gumowych Związku Przemysłu Chemicznego pod przewodnictwem p. Dyr. W. Bereszki. Na zebraniu tym omawiana była sprawa form organizacyjnych całego przemysłu gumowego. Zebrani doszli do wniosku, że utworzenie wspólnej organizacji, obejmującej cały przemysł gumowy t. j. fabryki wyrobów technicznych łącznie z fabrykami obuwia gumowego, nie odpowiada potrzebom tej branży przemysłu. Natomiast w razie konieczności rozważania zagadnień wspólnych dla obu działów przemysłu gumowego, możnaby powołać Komitet Branżowy, w myśl wniosków zawartych w sprawozdaniu Komisji do zbadania interwencjonizmu w zakresie przemysłowym.

Sekcja Przemysłowa Polskiego Towarzystwa Chemicznego organizuje w dniu 20 kwietnia r. b. zebranie dyskusyjne, na którym Prof. Dr. Stanisław Pilat wygłosi odczyt p. t. „Nowoczesne Sposoby Produkcji Ropy Naftowej i Produktów Pokrewnych”. Na treść odczytu składają się następujące zagadnienia A — paliwa motorowe: 1) kraking olejów i gazów, 2) polimeryzacja, 3) dehydrogenizacja, 4) izo-oktan, 5) eter izopropylowy, aceton i t. p. B — oleje smarowe: 1) odparafinowanie przy użyciu propanu i rozpuszczalników, 2) rafinacja selektywna, 3) oleje syntetyczne. Zebranie odbędzie się w dużym Auditorium Chemicznym Politechniki Warszawskiej (Gmach Chemii, Polna 3) o godz. 18-ej.

Według posiadanych przez Związek danych produkcja kwasu siarkowego (w przeliczeniu na kwas 50°Be) w 1938 r. osiągnęła cyfrę 314 tys. ton, co w porównaniu z wytwórczością w 1937 r. (302 tys. ton) stanowi wzrost o 12 tys. ton.

Dnia 5 kwietnia r. b. odbyło się doroczne zgromadzenie członków Muzeum Techniki i Przemysłu, w obecności kilkudziesięciu delegatów różnych instytucji naukowych, stowarzyszeń i związków przemysłowych. W posiedzeniu tym wzięli również udział przedstawiciele Ministerstw, Najw. Izby Kontroli Państwa, Urzędu Patentowego, Izby Przemysłowo-Handlowej i t. d.

Jak wynika ze sprawozdania za rok 1938 prace Muzeum wykazują znaczny rozrost. W ramach Muzeum powołana została ostatnio do życia Sekcja Popierania Wynalazków. Organizowane są obecnie nowe działy jak: nauka o ziemi, dział zagadnień gospodarczych i t. p. Mu-

zeum wykonało ostatnio karty propagandowe, ilustrujące ciekawsze plansze, wykonane przez Muzeum dla Pawilonu Polskiego na Wystawie w N. Yorku.

W związku z utworzeniem Sekcji Popierania Wynałazków, Muzeum komunikuje, iż Sekcja ta będzie miała za zadanie badanie zgłoszonych pomysłów pod względem ich wartości technicznej i gospodarczej, praktycznej użyteczności oraz ocena uprawnień patentowych, jak również w wypadkach, zasługujących na specjalne wyróżnienie, okazywanie pomocy w uzyskiwaniu ochrony prawnej i organizowaniu wytwórczości dla potrzeb rynku. Sekcja będzie utrzymywała współpracę z instytucjami i zakładami naukowymi, badawczymi, laboratoriami i t. p. Sekcja będzie wydawała komunikaty o najbardziej poszukiwanych przez przemysł ulepszeniach technicznych i wynalazkach.

W związku z tym Muzeum prosi osoby zainteresowane o nadsyłanie pomysłów i wynalazków, z załączeniem opisów i rysunków, pod adresem: Tamka, 1, Warszawa (tel. 619-88).

Instytutu Naukowej Organizacji i Kierownictwa, Warszawa, Mokotowska 51-53 (tel. 838-13) donosi, iż dn. 14 kwietnia r. b. rozpocznie się Kurs Wyższy Organizacji Produkcji. Kurs obejmuje 36 godzin. Wykłady przeznaczone są dla kierowników przedsiębiorstw i pracowników samodzielnych i zawierać będą całokształt praktycznych wskazówek i rzeczowych informacji w zakresie planowania, kierowania i kontroli pracy warsztatowej. Wykłady, mające nastawienie wybitnie praktyczne, będą ilustrowane licznymi wzorami i przykładami. Opłata za kurs wynosi zł. 80.

NOWE ROZPORZĄDZENIA

W Dz. Ust. R. P. Nr. 30 z dn. 4 kwietnia 1939 r. pod poz. 200 ukazała się Ustawa z dn. 30 marca 1939 r. o powszechnym obowiązku świadczeń rzeczowych. Z dniem wejścia w życie ustawy, t. j. z dn. 4.IV.39 r., straciły moc obowiązującą: rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z dn. 24.X.34 r. o rzeczowych świadczeniach wojennych oraz art. 80 do 82 rozp. Prezydenta Rzeczypospolitej z dn. 22.III.28 r. o zakładach leczniczych. Ustawa określa obowiązek świadczeń rzeczowych zarówno w czasie wojny jak i pokoju oraz co może być przedmiotem tych świadczeń. Dalej omawia sposób wyznaczenia i funkcji t. zw. pełnomocników, uprawnionych do występowania wobec władz w imieniu posiadacza przedsiębiorstwa, w zakresie spraw dot. świadczeń rzeczowych. Specjalny dział poświęcony jest zagadnieniu obowiązku przysposobienia do świadczeń rzeczowych, które polega na przygotowaniu przedsiębiorstwa do działalności odpowiadającej potrzebom obrony Państwa lub warunkom wojennym. Wreszcie ustawa mówi o wynagrodzeniu za świadczenia i o tajności wszelkich spraw związanych z obowiązkiem świadczeń rzeczowych. Nie stosowanie się do powyższej ustawy może pociągnąć za sobą karę więzienia do lat

trzech i grzywny do 300 tys. zł. Ze względu na ogromną doniosłość omawianej ustawy każde przedsiębiorstwo chemiczne winno niezwłocznie dokładnie się z nią zapoznać.

W Dz. Ust. R. P. Nr. 31 z dn. 7 kwietnia 1939 r. pod poz. 207 ukazało się Rozporządzenie Rady Ministrów z dn. 24 marca 39 r. o przygotowaniu w czasie pokoju obrony przeciwlotniczej i przeciwgazowej w dziedzinie budownictwa przemysłowego. Rozporządzenie, które wchodzi w życie z dn. 1 maja 1939 r., nie obejmuje zakładów przemysłowych, zatrudniających poniżej 50 robotników.

W Dz. Ust. R. P. Nr. 24 z dn. 27 marca 1939 r. pod poz. 153 ukazało się Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 11 marca 1939 r. o tymczasowym wprowadzeniu w życie postanowień układu handlowego między Rzeczpospolitą Polską a Związkiem Socjalistycznych Republik Rad oraz protokołu dodatkowego do tegoż układu.

Rozporządzenie obowiązuje od dnia 27 marca r. b.

W Dz. Ust. R. P. Nr. 24 z dn. 27 marca 1939 ukazało się pod poz. 156 Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z dnia 24 marca r. b. o tymczasowym wprowadzeniu w życie postanowień protokołu taryfowego między Polską a Estonią.

Na mocy tego protokołu Estonia przyznała następujące stawki celne na towary importowane z Polski:

Poz. est. 62 p. 10 c Rośliny lecznicze — 0,50 kor. est. od 1 kg. br. dla kontyngentu dwóch ton.

Poz. 159 p. 4 Materiały wybuchowe, lonty, zapalniki — 1,50 kor. est. od 1 kg. br. Materiały wybuchowe, lonty, zapalniki — 0,05 kor. est. od 1 kg. br. za zezwoleniem Min. Spraw Gospodarczych Estonii.

Rozporządzenie powyższe obowiązuje od dn. 1 kwietnia r. b.

W tymże Dzienniku Ustaw pod poz. 155 ukazało się Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 24 marca r. b. o tymczasowym wprowadzeniu w życie postanowień umowy dodatkowej do umowy gospodarczej między Rzeczpospolitą Polską a Rzeszą Niemiecką.

Rozporządzenie obowiązuje od dn. 1 kwietnia r. b.

W Dz. Ust. Nr. 28 z dn. 31 marca r. b. ukazało się pod poz. 184 Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 24 marca r. b. o dodatku drogowym i opłatach od materiałów pędnych na rzecz Państwowego Funduszu Drogowego.

Rozporządzenie wchodzi w życie z dn. 1 kwietnia r. b.

E C H A

* P. Dr. Lesław Barabasz, długoletni Radca Ministerstwa Przemysłu i Handlu, opuścił zajmowane przez siebie stanowisko.

* P. Dr. Lesław Barabasz objął stanowisko zastępcy Dyrektora Związku Przemysłu Chemicznego R. P.

ORIENTACYJNE CENY NIEKTÓRYCH WYTWÓRÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

	Cena zł.		
Aceton	330.—	Kwas mrówkowy 80%	235—260.—
Alkohol metylowy techniczny 98%	160.—	Kwas siarkowy 60° Bé	4.25
Alkohol metylowy czysty	225.—	* Kwas winowy	440.—
Amoniak skroplony za 1 kg. NH ₃	1.45	* Kwaśny winian sodowy	620.—
Azotan amonu	110.—	Mączka kostna odklejona 30% P ₂ O ₅	15.—
Azotyn sodowy 98—100%	110.—	(brutto za netto)	
Benzol chem. czysty (łącznie z opłatą na fundusz drogowy zł. 12)	80.—	Mączka rogowa 13/14% N (brutto za netto)	35.—
Benzol handlowy 90%, (łącznie z opłatą na fundusz drogowy zł. 12)	75.—	* Nadchloran potasu	150.—
Bisulfat	15.—	* Naftalen czysty w łuskach	55.—
Boraks krystal. (franco st. odb.)	77.—	Octan metylu	300.—
Chlor ciekły	115.—	Octan ołowiu gat. I	165.—
* Chloran potasu, techn. miel.	170.—	Octan sodu kryst.	90.—
* Chloran sodu techn.	150.—	* Oleina destylowana (franco st. odb.)	205.—
Chlorek bielący	32.60	Olej kopytkowy	420.—
* Chlorek cynku w proszku biały	115.—	Olej kostny	400.—
Chlorek wapnia	17.—	Oleum 20%	12.75
Chlorobenzol	160.—	Potaż kalcyonowany 90/92%	110.—
Chloroform purissimum	650.—	Potaż żrący topiony 88/92%	135.—
* Cytrynian sodowy	550.—	Saletra potasowa	120.—
Dwuchromian potasu	155.—	Saletra sodowa przem.	58.—
Dwuchromian sodu	125.—	Saletra sodowa rafin.	69.—
Dwufosforan sodowy (brutto za netto)	57.—	Salmiak rafinowany	100.—
Dwuwęglan sodowy	36.—	Salmiak sublimowany	180.—
Fenol czysty	195.—	Siarczan amonu techn.	22.—
Formalina 40%	160.—	Siarczan miedzi (parytet Warszawa)	73—74.—
* Gliceryna destylowana 85% (franco st. odbiorcza)	245.—	Siarczek sodu 60/62%	52—54.—
* Gliceryna farmaceutyczna 90%	280.—	Smola preparowana	15.25
Karbid (franco st. odb.)	50.—	Soda amoniakalna	20.70
Karbolineum	22.—	Soda żrąca (kaustyczna)	49.70
Klej kostny (brutto za netto, franco st. odbiorcza)	180.—	Sól glauberska krystaliczna	7.—
Klej skórny (brutto za netto franco st. odbiorcza)		Stearyna (brutto za netto, franco st. odbiorcza)	210.—
Gatunek Extra	250.—	Superfosfat 16% (franco st. odbiorcza)	9.95
Gatunek I	230.—	Toluen chem. czysty	95.—
*Kwas cytrynowy	420.—	Trójfosforan sodowy (brutto za netto)	65.—
		Żelatyna techn. (brutto za netto, franco st. odbiorcza)	475.—

Ceny powyższe są cenami hurtowymi i należy je rozumieć za 100 kg loco fabryka bez opakowania; ceny za produkty oznaczone gwiazdką należy rozumieć wraz z opakowaniem.

PRODUKTY WYTWÓRCZOŚCI KRAJOWEJ

Barwniki i półprodukty organiczne:

„Przemysł Chemiczny Boruta” Sp. Akc. Zgierz. Telefony bezp. z Łodzią Nr. 195-96, 195-97, 195-98. Adres telegr. „Boruta-Zgierz”. Przedstawicielstwa: Łódź, Piotrkowska 177, tel. 192-12. Warszawa, Żórawia 29 m. 1, tel. 808-09. Warszawa, Piłsna XI Nr. 3 m. 8, tel. 838-78. Bielsko, Grażyńskiego 60, tel. 21-57. Białystok, Gen. Pierackiego Nr. 38, tel. 11-08. Częstochowa, 1-a Aleja Nr. 14, tel. 17-80. Kraków, Smoleńsk Nr. 34, tel. 163-36. Poznań Słowackiego 36, tel. 63-39.

„Wola Krzysztoporska” Fabr. Chem. Piotrków Tryb., tel. Piotrków Tryb. 165.

Zakłady Chemiczne w Winnicy, S. A. Winnica, poczta Henryków k/Warszawy, tel. 1-a podm. 17. Biuro sprzedaży: Inż. Oskar Gross. Łódź, Gdańska 81, tel. 186-12.

Chlorek wapnia bielący:

„Elektryczność”, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-44.

Chlorek wapnia (CaCl₂):

„Zakłady Solway w Polsce”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Farmaceutyczne przetwory:

„Ludwik Spiess i Syn”, Sp. Akc. Warszawa, Daniłowiczowska 16, tel. Centrala-Spiess. „Fr. Karpiniński Spółka Akcyjna”, Warszawa, Wolność 9, tel. 11-06-00.

Gliceryna farmaceutyczna i techniczna:

„Strem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.
„Schicht-Lever” Przem. Tłuszcz. Sp. Akc., Warszawa, Nowy Zjazd 1, telefony 605-77, 605-99.

Gumowe artykuły techniczne:

„Wolbrom”, Sp. Akc. Warszawa, Leszno 15, tel. 11-06-81.
„Piastów” Zakł. Kauczukowe Sp. Akc., Warszawa, Złota 35, tel. 333-49.

Jedwab sztuczny:

„Tomassowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu”, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Karbid:

„Elektryczność”, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.

Klej kostny i skórny:

„Strem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Kwaśny węglan sodowy (bicarbonat):

„Zakłady Solway w Polsce”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Oleina zwierzęca:

„Strem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Olej kopytkowy:

„Strem” Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Olej kostny:

„Strem” Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

* Siarczek węgla:

„Tomassowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu”, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Słomka i włosie wiskozowe:

„Tomassowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu”, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Soda amoniakalna, krystaliczna i kaustyczna: „Zakłady Solway w Polsce”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Soda kaustyczna:

„Elektryczność”, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.

Sól glauberska krystaliczna oraz kalcyonowana, odwodniona.

„Tomassowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu” Warszawa, Wilcza 9a, tel. 8-75-39.

Stearyna:

„Strem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-33.

Rozpuszczalniki, aldehydy, octany, butanol norm., kwas octowy. Zakł. Chem. „Kutno”, Warszawa, Al. Róż 7, tel. 7-03-56.

Środki grzybobójcze do nasycania drewna, środki ognioochronne „Fungus” Sp. z o. o., Warszawa I, Nowogrodzka 49 tel, 999-84.

Członkowie Związku Przemysłu Chemicznego otrzymują „Wiadomości Przemysłu Chemicznego” bezpłatnie.

Redakcja i Administracja: Warszawa, Czackiego 1, telefon 510-14.

Wydawca: w imieniu Związku Przem. Chemicznego Rzplitej Polskiej—Dyrektor Związku Inż. TADEUSZ ZAMOYSKI

Redaktor: Mgr. TADEUSZ CHECINSKI

Druk L. Bogusławskiego i Ski, Świętokrzyska 11

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

WARSZAWA, DNIA 1 MAJA 1939 ROKU

PRZYROST NATURALNY A ROZWÓJ GOSPODARCZY POLSKI

Po zakończeniu formalnej części dorocznego Walnego Zgromadzenia Związku Przemysłu Chemicznego Rz. P., z przebiegu którego podajemy na innym miejscu dokładne sprawozdanie, Dyr. Dr. Witold Czerwiński wygłosił odczyt na temat „Przyrost naturalny a rozwój gospodarczy Polski”. Temat odczytu, szczególnie aktualny w dobie obecnej, gdy ulubionym tematem niemieckiej publicystyki jest sprawa „przestrzeni życiowej” czy też „obszarów wschodnich”, wywołał duże zainteresowanie, czego widomym objawem było liczne przybycie członków Związku oraz przedstawicieli sfer urzędowych i prasy. Prelegent, nawiązując do obecnej sytuacji, powiązał umiejętnie fakty przeszłości z teraźniejszością, wysuwając niezwykle trafne wnioski co do możliwości rozwiązania zagadnienia zatrudnienia przyrostu naturalnego ludności Polski.

Na przełomie XIX i XX wieku ludność polska wykazywała we wszystkich trzech zaborach duży przyrost naturalny, którego połowę pochłaniała emigracja. W latach 1880 — 1914 wyemigrowało np. do Stanów Zjednoczonych ok. 2 mil. Polaków. Emigracja stanowiła więc klępkę bezpieczeństwa, łagodzącą rosnące ciśnienie demograficzne. Po wojnie światowej Polska wykazuje w dalszym ciągu poważny, w porównaniu z innymi krajami europejskimi, przyrost naturalny. W 1936 r. przyrost naturalny w Polsce wynosi 12 na 1.000 podczas gdy w Niemczech, skarżących się nieustannie na przeludnienie — 7,2, we Włoszech — 8,7, w Anglii 2,7, wreszcie we Francji — 0,3. Na początku obecnego wieku szczególnie dobitnie zaznaczył się kryzys liberalizmu w dziedzinie ruchów migracyjnych. Stany Zjednoczone, Kanada i kraje Ameryki Południowej wprowadzają znaczne ograniczenia imigracyjne, na skutek czego w ostatnim 20-leciu przeciętnie zaledwie 15% przyrostu naturalnego Polski znajdowało ujście w emigracji.

W tym stanie rzeczy kwestia zatrudnienia nowych, młodych sił w Polsce stała się zagadnieniem pierwszorzędного znaczenia i palącym. Na jakiej drodze sprawa ta może znaleźć rozwiązanie? Nie ulega wątpliwości, że przyrostu naturalnego nie wchłonie wieś, która i tak choruje już na nadmiar rąk roboczych i przeludnienie, wyrażające się cyfrą kilkumilionową. W Danii, słynącej z wysokiego poziomu kultury rolnej i hodowlanej, gęstość zaludnienia wsi jest znacznie mniejsza aniżeli w Polsce. Nic więc dziwnego,

że mieszkańcy wsi biorą bardzo mały udział w ogólnej konsumpcji kraju, mimo, że na 36 mil. obywateli ponad 22 milionów zamieszkuje wieś. Rynek zbytu dla wielu towarów kończy się często na miejskich rogatkach. Niewątpliwie w pewnym stopniu pomocną mogłaby tu być reforma rolna, trzeba jednak pamiętać o tym, że rozporządzalny zapas ziemi nie wystarczy nawet na upełnorolnienie karłowatych gospodarstw. Również intensyfikacja produkcji rolnej i hodowlanej może dać zatrudnienie pokażnej liczbie bezrobotnych na wsiach, nie wchłonie jednak olbrzymiego przyrostu naturalnego.

Na te powyższych wywodów prelegent stawia tezę, że tylko należyty rozwój przemysłu może całkowicie rozwiązać kwestię zatrudnienia przyrostu naturalnego Polski. Założenie to znalazło swój żywy wyraz w obecnym programie inwestycyjnym Państwa, nie jest jednak jeszcze całkowicie doceniane i uznane przez ogół społeczeństwa polskiego. Przemysł musi jeszcze — niestety — wciąż walczyć z obojętnością, a czasem nawet nieprzychylnymi nastrojami. Nie ma na świecie kraju gdzieby tak potrzebny był rozwój przemysłu i gdzieby przemysł ten był równocześnie tak niepopularny jak w Polsce. Co prawda, ostatnie lata przyniosły już zwrot na lepsze, daleko jednak jest nam jeszcze do wytworzenia klimatu sprzyjającego rozwojowi przemysłu. Konieczność uprzemysłowienia w szybkim tempie Polski winna jak najprędzej stać się dogmatem wszystkich współobywateli. Należyty rozwój przemysłu pozwoli nie tylko na zatrudnienie przybywających młodych sił, ale również i rzesz bezrobotnych wsi. Energiczna i zdecydowana akcja w tym kierunku winna spowodować ogromny i niesłychanie ważny proces przesunięcia mas ludzkich ze wsi do miast. Nie znaczy to bynajmniej, że mamy dążyć do bezwzględnej samowystarczalności gospodarczej i odjęcia się od świata. Przeciwnie, w oparciu o posiadane surowce i wrodzone zdolności Polaków, winniśmy rozwinąć przede wszystkim ten przemysł, które posiadają naturalne warunki rozwoju — nie zaniedbując jednak współpracy gospodarczej z innymi krajami. W dążeniu do utrzymania jak najżywszego kontaktu z całym światem — dostęp do morza jest i będzie dla Polski zawsze koniecznością życiową, umożliwiającą zrealizowanie wielkiego programu uprzemysłowienia kraju.



Jak wiadomo, w dniach od 24 września do 1 października r. b. odbędzie się w Warszawie międzynarodowy XIX Kongres Chemii Przemysłowej. Prace przygotowawcze do Kongresu prowadzone są w żywym tempie i nie ulega wątpliwości, że organizacja Kongresu stać będzie na odpowiednio wysokim poziomie. Powyżej podajemy reprodukcję znaczka kongresowego (w powiększeniu), wykonanego wg projektu Prof. Józefa Aumillera.

WALNE ZGROMADZENIE ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

W dn. 21 kwietnia 1939 r. odbyło się doroczne zwyczajne Walne Zgromadzenie Związku Przemysłu Chemicznego Rz. P.

Zebranie zajął Prezes Związku p. Inż. Jerzy Wojnar, który poddał wnikliwej ocenie położenie przemysłu chemicznego w r. 1938, oraz omówił wyniki osiągnięte przez przemysł chemiczny w zakresie produkcji surowców zastępczych oraz stosowania przez przemysł surowców krajowych.

Na wniosek p. Inż. J. Wojnara zebrani uczyli przez powstanie pamięć zmarłych działaczy przemysłowych: ś. p. Henryka Gruszkowskiego, Dyr. Fabr. Wyr. Gum. „Indogum”, oraz ś. p. Mariana Szydłowskiego, b. Min. Przem. i Handlu

Wreszcie p. Prezes Wojnar zwrócił się z apelem do zebranych o bezzwłoczne deklarowanie kwot na Pożyczkę Obrony Przeciwołtniczej przez przedsiębiorstwa, które dotychczas nie subskrybowały Pożyczki, oraz o zwiększenie ofiar na Fundusz Obrony Narodowej.

Na przewodniczącego zebrania powołany został p. Inż. Stanisław Müller, po czym Dyrektor Związku złożył uzupełniające sprawozdanie z

działalności Związku za r. 1938 oraz za ubiegłe 4 miesiące r. b. W zakresie zagadnień wewnętrznych Związku p. Inż. Zamoyski zakomunikował zebranym, iż w lutym 1939 r. Min. Przemysłu i Handlu zatwierdziło poprawki statutowe, umożliwiające należenie do Związku, również przedsiębiorstwom chemicznym, znajdującym się na terenie W. M. Gdańska, oraz iż długoletni Radca Min. Przemysłu i Handlu, p. Dr Lesław Barabasz, został powołany, za zgodą Pana Ministra Przemysłu i Handlu, na stanowisko zastępcy dyrektora Związku.

Omawiając zagadnienia zewnętrzne Związku, poruszył sprawy: nowego układu handlowego polsko-sowieckiego, zmian w dotychczasowej strukturze obrotów handlowych polsko-francuskich, działania umowy branżowej między Związkiem Przemysłu Chemicznego Polski i Anglii, współpracy Związku w Dziale Informacyjno-Handlowym przy Pawilonie Polskim na Wystawie Światowej w N. Yorku, wreszcie wyjaśnił, iż prace organizacyjne XIX Kongresu Chemii Przemysłowej posuwają się żywo naprzód.

W zagadnieniach specjalnych omówił sprawę zapasów surowcowych, dystrybucji wytworów gotowych, obrony przeciwołtniczej i t. p.

Po sprawozdaniu ogólnym Dyrektor Związku złożył sprawozdanie finansowe, po czym

przyjęte zostały przez zebranych następujące dwa wnioski:

1) Walne Zgromadzenie przyjmuje przedstawiony przez Zarząd Związku preliminarz wpływów i wydatków na rok 1939 z prawem wizerment dla Zarządu po stronie wydatków, pod warunkiem utrzymania globalnej sumy wydatków w ramach wpływów Związku, oraz

2) Zgodnie z przepisami § 21 p. 2 statutu Związku, Walne Zgromadzenie ustanawia aż do odwołania minimalną składkę członkowską do Związku w wysokości zł. 300 rocznie.

Następnie p. Dr. Stefan Otolski odczytał protokół Komisji Rewizyjnej Związku. Zebranie protokół przyjęło. Na wniosek Komisji Rewizyjnej — uchwalone zostało absolutorium dla Zarządu.

P. Dr. Józef Landau zabrał głos w sprawie budżetu XIX Kongresu Chemii Przemysłowej, apelując o wpłacanie na cele organizacji Kongresu przez przedsiębiorstwa zrzeszone 30% składki płaconej do Związku.

Do Zarządu zostali ponownie powołani przez aklamację ustępujący z kolejności członkowie Zarządu pp.: Dr. Józef Landau, Inż. Włodzimierz Płużański, Inż. Zygmunt Leppert, Inż. Wiktor Sommer, Prof. Józef Zawadzki, Prez. Ludwik Spiess. Ponadto zostali wybrani do Zarządu Związku pp.: Inż. Edmund Trepka i Dr. Inż. Błażej Roga.

Do Komisji Rewizyjnej zostali przez aklamację ponownie powołani pp.: Bogusław Kuryłowicz, Dr. Stefan Otolski, Jerzy Szereszowski.

W wolnych wnioskach zwrócono się z apelem do zebranych o jak najszersze udzielanie praktyk wakacyjnych zarówno dla studentów szkół akademickich jak i zawodowych.

NOWE DZIAŁY PRODUKCJI

Sp. Akc. „Lignoza“, Katowice, Dworcowa 13, rozpoczęła produkcję następujących artykułów:

1) Masy acetylocelulozowej pod nazwą „Acetolit“, która odpowiada gatunkowo materiałom znanym w handlu pod nazwą „Trolit“. „Acetolit“ służy do wyrobu najrozmaitszych artykułów galanteryjnych i technicznych, na drodze wtryskiwania względnie prasowania i może być dostarczany w kilku kolorach i gatunkach. Produkcja tego artykułu może z łatwością pokryć całe zapotrzebowanie rynku krajowego.

2) Płyt z tkanin impregnowanych sztuczną żywicą pod nazwą „Silesitekst T“, wytwarzanych w dwóch gatunkach, mianowicie: grubowłóknistym (Tg) i cienkowłóknistym (Tc) w wymiarze 1.000 × 500 mm. Wymienione płyty z Silesitekstu T wykazują dużą wytrzymałość na zginanie, uderzenie, zerwanie i t. d.

3) Artykułów pirotechnicznych dla celów szkoleniowych OPLG. Artykuły te cieszą się już dużym uznaniem w ośrodkach L. O. P. P. i są używane przy wszelkiego rodzaju ćwiczeniach i pokazach.

Zakłady Chem. J. Tobis, Warszawa, Marsz. Focha 4, po przeprowadzeniu dłuższych badań i prac przygotowawczych rozpoczęły wytwarzanie odczynników nieorganicznych (soli metali). Jak wynika z prospektu, wydanego przez wymienioną firmę, jest ona obecnie w stanie dostarczyć ok. 150 różnych odczynników. Należy przypuszczać, że fakt ten przyczyni się do poważnego zmniejszenia dotychczasowego przywozu zagranicznych odczynników.

Sp. Akc. „Scott & Bowne“, Warszawa, Okopowa 21/23, przystąpiła do produkcji piperazyny czystej (Piperazinum Purum - Diethylenediamine).

KRONIKA

Dn. 21 kwietnia 1939 r. odbyło się posiedzenie Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego Rz. P. na którym Prezydium Związku ukonstytuowało się następująco: Prezes — Inż. Henryk Kułakowski, Wiceprezesi: Inż. Jerzy Wojnar, Inż. Feliks Wiślicki, Dr. Józef Landau. Członkowie Prezydium: Inż. Włodzimierz Płużański, Inż. Jan Podraszko, Inż. Wiktor Sommer, Prez. Ludwik Spiess, Inż. Edmund Trepka.

Na tymże posiedzeniu Zarządu w poczet członków Związku zostały przyjęte następujące firmy:

Chem. Farm. Zakł. Przem. Handl. L. Nasierowski, Warszawa, Kaliska 9.

Związek Gospodarczy Gazowni i Zakładów Wodociągowych w Państwie Polskim, Warszawa, Jasna 1 m. 13.

NOWE ROZPORZĄDZENIA

W Dz. Ust. R. P. Nr. 36 z dn. 21 kwietnia 1939 r. ukazało się pod poz. 238 Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 6 kwietnia 1939 r. o udzielaniu koncesji na przemysł wyrobu gum jezdnych. Rozporządzenie określa warunki na jakich może być udzielona ubiegającym się koncesja na przemysł wyrobu gum jezdnych oraz tryb postępowania przy staraniu się o koncesje. Przedsiębiorstwa wytwarzające gumy jezdne przed wejściem w życie rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 18 października 1938 r. o koncesjonowaniu przemysłu wyrobu gum jezdnych winny w okresie dwóch miesięcy dopełnić odpowiedniej rejestracji w Ministerstwie Przemysłu i Handlu. Rozporządzenie niniejsze weszło w życie w dniu 21 kwietnia r. b.

W Dz. Ust. Nr. 35 z dn. 19 kwietnia 1939 r. pod poz. 227 ukazało się rozporządzenie Ministrów Przemysłu i Handlu, Rolnictwa i Reform Rolnych oraz Skarbu z dn. 16 kwietnia 1939 wydane w porozumieniu z Ministrami Spraw Wojskowych oraz Spraw Wewnętrznych o określeniu przedsiębiorstw przemysłowych i górniczych w związku z powszechnym obowiązkiem świadczeń rzeczowych.

Rozporządzenie obowiązuje od dnia ogłoszenia.

**CENY NIEKTÓRYCH ARTYKUŁÓW CHEMICZNYCH W/G NOTOWAN FIRMY EDWARD GRO-
NIOWSKI W WARSZAWIE, Towarowa 12.**

Cena w zł. za 100 kg.

Aceton	335.—
Alun chromowy	68.—
Alun krystaliczny	46.—
Antychlor krystaliczny	38.—
Biel cynkowa	od 57.—
Biel ołowiana	125.—
Boraks krystal.	76.—
Cerezyzna biała II gat.	180.—
Cerezyzna żółta II gat.	160.—
Chlorek magnezu	26.—
Chlorek baru	60.—
Chlorek cynku 98/100%	120.—
Chlorek wapna	40.—
Chlorek wapnia	27.—
Czterochlorek węgla	160.—
Dwuchromian potasu	153.—
Dwuchromian sodu	120.—
Degras orygin. Stadlera Moelon I	130.—
„ „ „ „ „ II	115.—
Dekstryna żółta	56.—
* Esencja octowa 80%	260.—
Emetyk	500.—
* Formalina 40%	155.—
Fosforan sodowy 3 ¹ zasadowy	75.—
Fenol krystal.	280.—
Fluorek sodu	165.—
Glukoza nieskażona	75.—
Hydrosulfit	270.—
Kaolina	15.—
Kreda zwykła szlamowana	8.—
Kreda ch. cz.	47.—
Kalafonia krajowa	70.—
Kalafonia amerykańska „Hercules” N. jasna	86.—
Kwas azotowy 36 Bé	46.—
* Kwas octowy 30% techn.	90.—
Kwas mrówkowy	245.—
Kwas mlekowy 50%	110.—
Kwas mlekowy 80%	210.—

* Kwas fosforowy chem. czysty	250.—
* Kwas fosforowy techniczny	215.—
Kremotartar	240.—
Kwas cytrynowy	420.—
* Kwas solny techn.	17.—
Kwas winowy kryst.	440.—
Litopon 30%	70.—
Minia ołowiana 99/100%	110.—
Nadboran sodowy	325.—
Nadmanganian potasu	280.—
Naftalin	70.—
Nigrozyna wodna	800.—
Nigrozyna tłuszczowa	1200.—
Olej rycynowy techniczny	170.—
Olej rycynowy med.	230.—
Olej kostny	400.—
Olej turecki 50%	80.—
Olej turecki 80%	140.—
Bejca dla skór „Peroly” franc.	100.—
Octan sodu	100.—
Ozokeryt czarny	140.—
Ozokeryt bielony	350.—
Parafina w taflach	115.—
Siarka	od 26 do 40
Siarczan glinu	24.—
Siarczan sodu	54.—
Siarczan żelaza	15.—
Sól szczawikowa	170.—
Sól gorzka	21.—
Sadze angielskie	od 110.—
Tłuszcz z wełny ciemny	60.—
„ „ „ jasny	85.—
Woda utleniona 30%	350.—
Zieleń chromowa	od 60.—
Żółcień chromowa	60.—
Żelazocjanek potasu czerw.	470.—
„ „ „ żółty	315.—

Ceny powyższe są cenami hurtowymi i należy rozumieć je za 100 kg loco skład Warszawa, wraz z opakowaniem; ceny za produkty oznaczone gwiazdką należy rozumieć — bez opakowania.

PRODUKTY WYTWÓRCZOŚCI KRAJOWEJ

Barwniki i półprodukty organiczne:

„Przemysł Chemiczny Boruta” Sp. Akc. Zgierz. Telefony bezp. z Łodzią Nr. 195-96, 195-97, 195-98. Adres teleg. „Boruta-Zgierz”. Przedstawicielstwa: Łódź, Piotrkowska 177, tel. 192-12. Warszawa, Żółtowa 29 m. 1, tel. 808-09. Warszawa, Piłsa XI Nr. 3 m. 8, tel. 838-78. Bielsko, Grażyńskiego 60, tel. 21-57. Białystok, Gen. Pierackiego Nr. 38, tel. 11-08. Częstochowa, I-a Aleja Nr. 14, tel. 17-80. Kraków, Smoleńsk Nr. 34, tel. 163-36. Poznań Słowackiego 36, tel. 63-39.

„Wola Krzysztoporska” Fabr. Chem. Piotrków Tryb., tel. Piotrków Tryb. 165.

Zakłady Chemiczne w Winnicy, S. A. Winnica, poczta Henryków k/Warszawy, tel. I-a podm. 17. Biuro sprzedaży: Inż. Oskar Gross. Łódź, Gdańska 81, tel. 186-12.

Chlorek wapna bielący:

„Elektryczność”, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-44.

Chlorek wapnia (CaCl₂):

„Zakłady Solway w Polsce”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Farmaceutyczne przetwory:

„Ludwik Spiess i Syn”, Sp. Akc. Warszawa, Danilowiczowska 16, tel. Centrala-Spiess.

„Fr. Karpiński Spółka Akcyjna”, Warszawa, Wolność 9, tel. 11-06-00.

Gliceryna farmaceutyczna i techniczna:

„Strem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

„Schicht-Lever” Przem. Tłuszcz. Sp. Akc., Warszawa, Nowy Zjazd 1, telefony 605-77, 605-99.

Gumowe artykuły techniczne:

„Wolbrom”, Sp. Akc. Warszawa. Leszno 15, tel. 11-06-81.

„Piastów” Zakł. Kauczukowe Sp. Akc., Warszawa, Żłota 35, tel. 333-49.

Jedwab sztuczny:

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu”, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Karbid:

„Elektryczność”, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.

Klej kostny i skórny:

„Strem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Kwaśny węgiel sodowy (bicarbonat):

„Zakłady Solway w Polsce”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Oleina zwierzęca:

„Strem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Olej kopytkowy

„Strem” Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Olej kostny:

„Strem” Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Siarczek węgla:

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu”, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Stomka i włosie wiskozowe:

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu”, Sp. Akc. Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Soda amoniakalna, krystaliczna i kaustyczna:

„Zakłady Solway w Polsce”, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Soda kaustyczna:

„Elektryczność”, Akc. Tow. Warszawa, Czackiego 6, tel. 634-94.

Sól glauberska krystaliczna oraz kalcynowana, odwodniona.

„Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu” Warszawa, Wilcza 9a, tel. 8-75-39.

Stearyna:

„Strem”, Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-33.

Rozpuszczalniki, aldehydy, octany, butanol norm., kwas octowy.

Zakł. Chem. „Kutno”, Warszawa, Al. Róż 7, tel. 7-03-56.

Środki grzybobójcze do nasycania drewna, środki ognioochronne

„Fungus” Sp. z o. o., Warszawa I, Nowogrodzka 49 tel. 999-84.

Członkowie Związku Przemysłu Chemicznego otrzymują „Wiadomości Przemysłu Chemicznego” bezpłatnie.

Redakcja i Administracja: Warszawa, Czackiego 1, telefon 510-14.

Wydawca: w imieniu Związku Przem. Chemicznego Rzplitej Polskiej—Dyrektor Związku Inż. TADEUSZ ZAMOYSKI

Redaktor: Mgr. TADEUSZ CHECIŃSKI

Druk L. Bogusławskiego i Ski, Świętokrzyska 11