

A 1255 II

YINOTITIO 1931 100000

02

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XV

20 STYCZEŃ 1931

ZESZYT 2

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

## O katalitycznej addycji gazowego chlorowodoru do węglowodorów nienasyconych

Sur l'addition catalytique du gaz chlorhydrique aux hydrocarbures non saturés

W. J.-PIOTROWSKI i J. WINKLER

Chemiczne laboratorium rafinerji „Galicja” Drohobycz

(Nadeszło 4 września 1930)

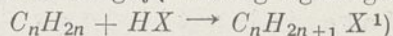


W odróżnieniu od węglowodorów parafinowych i naftalenowych, węglowodory nienasycone typu  $C_nH_{2n}$  występują w naturze bardzo skąpo. Dopiero coraz potężniej rozwijający się przemysł krawingowy postawił nam do dyspozycji znaczne ilości węglowodorów nienasyconych i tem samym stworzył podstawę oparcia organicznego przemysłu syntetycznego na węglowodorach ropnych. Jak bowiem wiadomo, węglowodory nienasycone, odmiennie od mało reaktywnych węglowodorów parafinowych i naftenowych, posiadają wielką zdolność do całego szeregu reakcyj chemicznych, a szczególnie dzięki podwójnemu wiązaniu, do reakcji przyłączania i wskutek tego nadają się do otrzymywania produktów chemicznych o wartości przemysłowej.

Poprzednie nasze prace miały za temat techniczne otrzymywanie znacznych ilości węglowodorów nienasyconych, bądźto z oleju gazowego<sup>1)</sup>, bądźto z nasyconych alifatycznych węglowodorów gazowych<sup>2)</sup>. W dalszym ciągu jako jedną z dróg uszlachetnienia otrzymanych olefin, podaliśmy sposób zamiany ich na wyższe drugorzędowe alkohole przez reakcję w odpowiednich warunkach z kwasem siarkowym<sup>3)</sup>.

Obecna praca zajmuje się katalityczną addycją chlorowodoru do węglowodorów nienasyconych, celem otrzymania odpowiednich jednochlorków, będących wskutek łatwej wymienialności atomu chloru na inne grupy chemiczne, znakomitym półsurowcem do dalszych syntez chemicznych.

Węglowódor nienasycony typu  $C_nH_{2n}$  i chlorowcowodór reagują według ogólnego wzoru:



Podczas gdy addycja jodowodoru a nawet bromowodoru do olefiny przebiega dość łatwo, to chlorowódor reaguje tylko bardzo wolno z minimalnym wydatkiem jednochlorku<sup>2)</sup>. We wszystkich wypadkach addycja przebiega w ten sposób, że atom chlorowca przyłącza się wyłącznie do węgla mniej uwodornionego, czyli przy addycji chlorowcowodoru do olefin powstają prawie wyłącznie drugo- i trzeciorzędowe jednochlorki (Reguła Markownikowa<sup>3)</sup>). Z technicznego punktu widzenia wchodzi w rachubę tylko addycja chlorowodoru do olefin i tę, mimo mało zachęcających wyników podanych w literaturze, postanowiliśmy szczegółowo przestudjować. Dalsze dotychczasowe

<sup>1)</sup> St. Pilat i J. Winkler. Przemysł Chem. 13, 185, (1929).

<sup>2)</sup> W. J. Piotrowski i J. Winkler, Przemysł Chem. 14, 49. (1930).

<sup>3)</sup> St. Pilat, W. J. Piotrowski i J. Winkler. Przemysł Chem. 13, 209, (1929); — porów: E. Holzman i St. Pilat, Przemysł Chem. 13 455, (1929).

<sup>1)</sup> Berthelot. Ann. 101, 184, (1857); 115, 114, (1860); Schorlemmer, Ann. 166, 177, (1873); 169, 139. (1879); Morgan, Ann. 177. 304, (1875); Le Bel, Compt. rend. 85, 852, (1877).

<sup>2)</sup> Erlenmeyer, Ann. 139, 228. (1866); Butlerow, Ann. 145, 274, (1868); Markownikow, Ann. 153, 256, (1869); Ber. 2, 660, (1869), Sajcew, Ann. 179, 296, (1875).

<sup>3)</sup> Le Bel, Compt. rend. 85, 852, (1877); Stolz, Ber. 19, 538, (1886).



prace<sup>1)</sup> wykazały, że nawet stosując odnośne amyleny w stanie czystym, otrzymuje się przez działanie kwasu solnego tylko mały wydatek, nie pozwalający na jakiegokolwiek techniczne zużytkowanie. W najnowszych czasach pierwszy E. Berl i J. Bitter<sup>2)</sup> dla etylenu, zaś później J. P. Wibaut<sup>3)</sup> dla etylenu i propylenu wykazali, że można o wiele podwyższyć wydatek otrzymanych jednochlorków, pracując w fazie parowej w obecności katalizatorów. I tak pierwsi pracowali z  $AlCl_3$  osadzonym na szkłe, ostatni zaś wypróbował  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $VCl_3$ ,  $BiCl_3$ ,  $SbCl_3$  osadzone na azbeście. Jednakże mimo, że wszyscy pracowali z czystym etylenem, względnie propylenem, nie otrzymali nawet w optymalnych warunkach wyższego wydatku niż około 36% jednochlorku.

W niniejszej pracy podajemy część naszych usiłowań otrzymywania jednochlorków drugo- i trzeciorzędowych z lekkich do  $C_7H_{14}$  olefin, pochodzących z benzyny rozkładowej, a to odnośnie do frakcji pentano-amylenowej. (Pozwalamy sobie już tutaj zauważyć, że optymalne warunki reakcji i katalizatory znalezione dla amylenów naogół są te same również przy addycji  $HCl$  do propylenu, butylenów i heksylenów).

#### Materiał wyjściowy.

Tanim i obfitym materiałem wyjściowym do otrzymania lekkich olefinowych węglowodorów okazała się benzyna rozkładowa, otrzymywana u nas z aparatury krakowej, systemu „Cross”<sup>4)</sup>. Najlżejsze olefiny jak etylen, propylen i butyleny znajdują się, jak wiadomo, jeszcze w gazach krakowych, amyleny zaś i wyższe ole-

finy wchodzą już w skład benzyny rozkładowej. Zawartość pierwszych w gazach, przy systemach pracujących w fazie ciekłej rzadko przekracza 10%, zawartość ostatnich zaś dochodzi do 35% wagowych w odnośnej frakcji benzynowej. W żadnym jednak wypadku nie mamy olefin w stanie czystym do dyspozycji, lecz zawsze w towarzystwie analogicznych węglowodorów szeregu parafinowego. Ze względu na bliskie temperatury wrzenia, nie można na drodze frakcjonowania oddzielić ani czystych węglowodorów olefinowych od parafinowych, ani nawet poszczególnych izomerów od siebie. Z tego powodu byliśmy zmuszeni poddawać przeróbce mieszaninę złożoną z kilku węglowodorów obydwu szeregów, wrzącą w ściśle oznaczonych granicach. W niniejszym wypadku dla amylenów okazało się celowym pracować z ostrą frakcją, wrzącą w granicach od 20°—40°. Jak wynika bowiem z poniżej przytoczonej tablicy I (według Beilsteina) w tych granicach wrzenia znajdują się wyłącznie wszystkie izomerony pentanu<sup>1)</sup> (dwa) i amyleny (pięć) i ewentualnie jeden heksylen.

Wyjściowym surowcem, jak wspomniano, była surowa benzyna krakowa o następujących własnościach:

1)  $d_4^{15} = 0,733$ , 2) zawartość węglowodorów nienasyconych = 32%, 3) dystalacja według Englera.

do 20°—5% straty
.. 30°—7,5%
.. 40°—9,0%
.. 50°—12,5%
.. 100°—36,5%
.. 150°—66,5%
.. 200°—98%
.. 204°—99%

Powyzszą frakcję przygotowano w następujący sposób:

40 litrów powyższej benzyny frakcjonowano każdorazowo na małej kolumnie zaopatrzonej w kociołek na 50 l, kolumnę rektyfikacyjną wysokości 5 m, deflegmator, dwie chłodnice, jedną do wstępnego chłodzenia wodą, drugą do chłodzenia lodem. Z każdego 40 litrowego napełnienia, odbierano tylko pierwszy litr odgazowanego dystylatu o przeciętnych własnościach:  $d_4^{15} = 0,638$ , 2) granice wrzenia 19°—56°. Tę benzynę frakcjonowano powtórnie z litrowej kolby na szklanej kolumnie rektyfikacyjnej Roberta.

<sup>1)</sup> Wagner i Sajcew, Ann. 179, 321, (1875). Przez działanie kwasu solnego na amylen otrzymany z dietylokarbinolu uzyskują nieco 2-chloropentanu); Kondakow, Z. 25, 354, 357, (1893). wprowadza  $HCl$  do płynnego  $(HC_2)_2C:CH.CH_3 + 2ZnCl_2$ , lub  $C_2H_5.C(CH_3):CH_2 + 2ZnCl_2$  i otrzymuje częściowo  $(CH_3)_2CCL.CH_2CH_3$ ; Berthelot, Ann. 127, 71, (1863), i Wurtz, Ann. 129, 368, (1864) działają przy 100° kwasem solnym na  $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$  i otrzymują częściowo zamiarę  $(CH_3)_2CH.CHCl.CH_3$ .

<sup>2)</sup> E. Berl i J. Bitter, Ber. 57, 95—99, (1924).

<sup>3)</sup> J. P. Wibaut, Z. Elektrochem. 35, 602—605, (1929).

<sup>4)</sup> Naturalnie z każdego innego systemu krakowego, a zwłaszcza ze systemu, pracującego we fazie parowej można je przynajmniej w równej mierze uzyskać.

<sup>1)</sup> Czterometylometan  $(CH_3)_4C$  wrzący przy 9,5° został pominięty.



TABLICA I.

N a z w a	Wzór	t wrzenia	cięż. gat.
1) 2-metylobuten—(3)	$(CH_3)_2CH.CH:CH_2$	20·2°/749mmHg	$d_{15} = 0.634$
2) 2-metylobutan (izopentan)	$(CH_3)_2CH.CH_2CH_3$	30·5°—31°	$d_{15} = 0.625$
3) 2-metylobuten —(1)	$(CH_3CH_2C(CH_3):CH_2$	31°—32°	$d_{15} = 0.650$
4) 2-metylobuten —(2)	$(CH_3)_2C:CH.CH_3$	35°	$d_{15} = 0.658$
5) n-pentan	$(CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	35·3°/745 mmHg	$d_{15}^{18} = 0.6302$
6) penten (2)	$CH_3CH:CHCH_2CH_3$	36°	nie znany
7) penten (1)	$CH_2:CH.(CH_2)_2CH_3$	39—40°	nie znany
8) 2,2 dwumetylobuten (3)	$CH_2:CH.C(CH_3)_2$	41·2°/760 mm Hg	nie znany

dostarczonej przez firmę „Pyrex” w Paryżu, o wymiarach podanych na rysunku 2. Z jednego litra otrzymano tutaj około 700  $cm^3$  właściwej frakcji, którą zbierano we wielkiej flaszcze ze szczelnie doszlifowanym korkiem i utrzymywanej ustawicznie w mieszaninie lodu i wody.

Tak spreparowana do syntezy benzyna miała następujące własności:

1)  $d_{15}^{18} = 0.632$ , 2) zawartość amylenów 31% wagowych, 3) dystalacja według poniższej tablicy I (wykres 1).

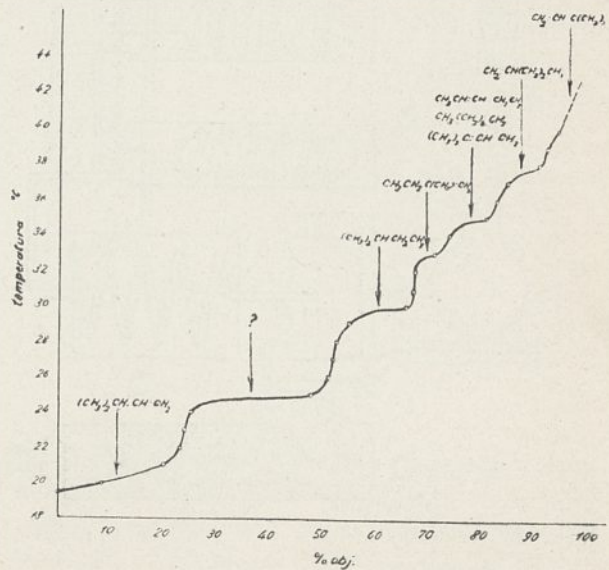
TABLICA II.

Pocz. wrzenia: 19,5°C

do 20° — 8,5%
„ 21° — 20 %
„ 22° — 23 %
„ 23° — 24 %
„ 24° — 25,5%
„ 25° — 48 %
„ 25° — 51 %
„ 27° — 52 %
„ 28° — 53 %
„ 29° — 55 %
„ 30° — 66 %
„ 31° — 67 %
„ 32° — 67 %
„ 33 — 71 %
„ 34° — 74 %
„ 35° — 81 %
„ 36° — 83 % straty —2%
„ 37° — 85 %
„ 38° — 91 % pozost. —3,5%
„ 39° — 93 %
„ 40° — 94,5% wrz. do 43°

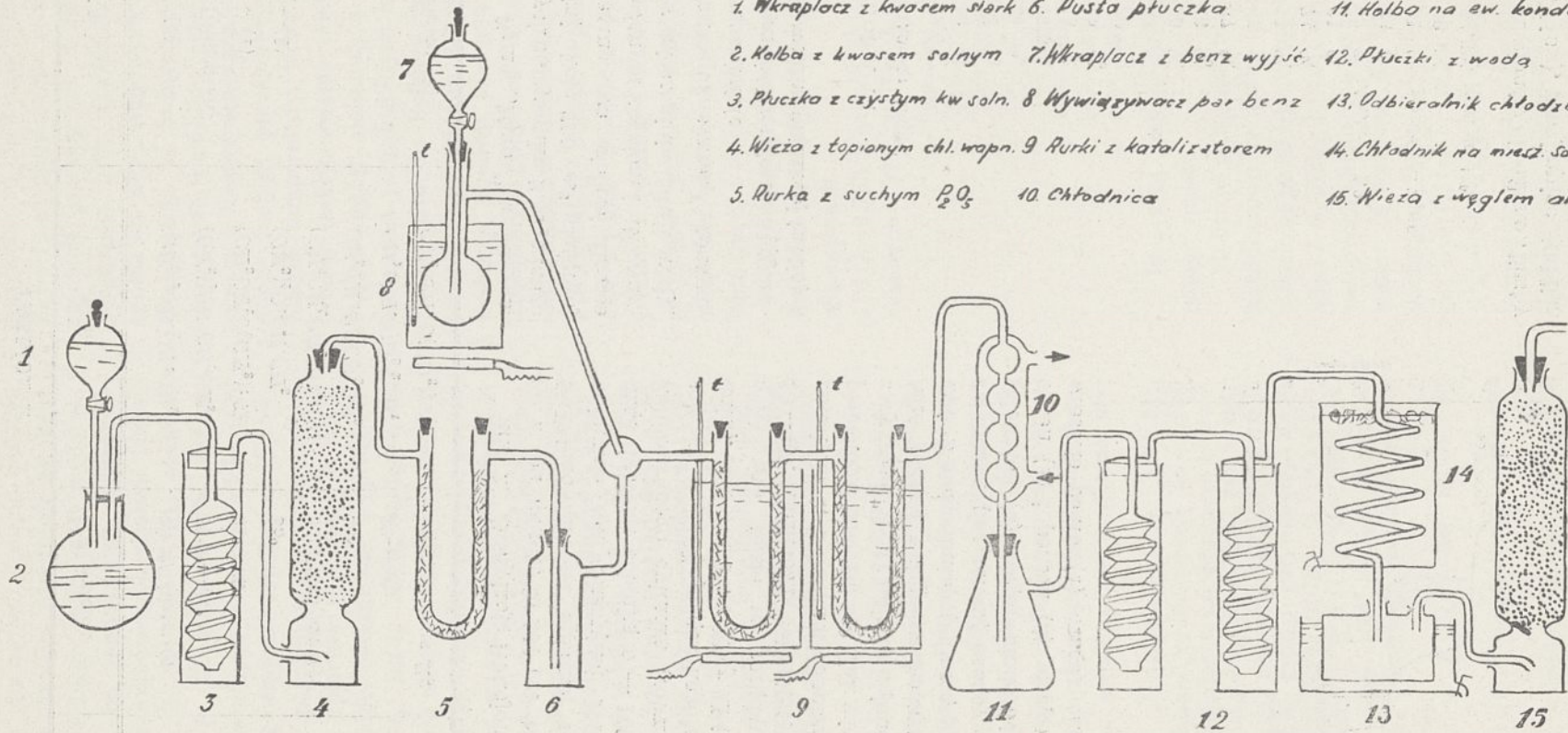
ad 2. Zawartość amylenów określono z liczby jodowej (według Wijsa), przyjmując (tablica I), że w benzynie wrzącej od 20—40°, węglowodorami nienasyconymi są prawie wyłącznie węglowodory o  $C_5H_{10}$ .

ad. 3. Dystalację frakcjonowaną wykonano w ten sposób, że 200  $cm^3$  badanej benzyny frakcjonowano na opisanej na schemacie 2 kolumnie rektyfikacyjnej Roberta, chłodząc dystylat solanką o  $-10^\circ$ , odbierając do kalibrowanego cylindra (również chłodzonego solanką o  $-10^\circ$ ) połączonego szczelnie z chłodnicą. Jak widać z tablicy II i wykresu I, benzyna wre ściśle w pożądanym granicach 20—40°. Nieznaczna tylko ilość będąca prawdopodobnie 2, 2-dwumetylobutenem (3) ( $C_6H_{12}$ ) przechodzi powyżej 40°. Jak widać dalej wynika z wykresu I dystalacja frakcjonowana pozwoliła nam już na wstępie w benzynie zidentyfikować 2-metylobuten (3) wrzący około 20°; 2-metylobutan (izopentan) wrzący około 30°; 2-metylobuten (2) wrzący około 34—35° 2-metylobuten (1) i penten (2) wrzące około 35—37°, wreszcie penten (1) wrzący około 39°.



Wykres 1.





1. Wkraplacz z kwasem stark 6. Pusta ptuczka 11. Holba na ew. kondensat  
 2. Kolba z kwasem solnym 7. Wkraplacz z benz wyjść 12. Ptuczki z wodą  
 3. Ptuczka z czystym kw soln. 8. Wywiązywacz par benz 13. Odbieralnik chłodzony.  
 4. Wieża z topionym chl. wapn. 9. Rurki z katalizatorem 14. Chłodnik na miesz. Soli i lodu  
 5. Rurka z suchym  $P_2O_5$  10. Chłodnica 15. Wieża z węglem akt.

Rysunek 1.



Na wykresie widać jeszcze, że między 24—25° przechodzi znaczna frakcja, która nie odpowiada żadnemu znanemu węglowodorowi. Prawdopodobnie mamy tutaj do czynienia ze stałą temperaturą wrzenia mieszaniny azeotropowej 2-metylobutenu i może n-pentanu.

#### Aparatura i sposób pracy.

Zadaniem naszym było przyłączyć do około 30% amyleńców, zawartych w powyższej frakcji, gazowy chlorowódz. W tym celu skonstruowano małą szklaną aparaturę, podaną na rysunku 1. Do każdego doświadczenia stosowano 200 cm<sup>3</sup> frakcji pentano-amylenowej. Szybkość wkraplania wynosiła stale 50 cm<sup>3</sup>/godz. Chlorowódz wywiązywano w takiej ilości, aby był w małym nadmiarze, tak, że po doświadczeniu płóeczka 12a zawierała około 50 cm<sup>3</sup> nasyconego roztworu HCl, zaś płóeczka 12b była tylko nieznacznie nasycona chlorowodem. Po każdym doświadczeniu, które trwało 4 godz, zlewało zawartość kondensatora 11, obydwu płóeczek 12 i kondensatora 13 razem do ochłodzonego lodem rozdzielacza, oddzielano wodny roztwór HCl i przemywano lodowym roztworem sody i wreszcie wodą, tak długo, aż odchodząca woda nie dawała widocznej reakcji na jony Cl<sup>-</sup>.

Tak wymyła benzynę, zawierającą już jednochlorki, mierzono, oznaczano  $d_4^{15}$  i frakcjonowano na aparacie według rysunku 2. Straty przy całym doświadczeniu wynosiły maksymalnie 10% wyjściowej benzyny.

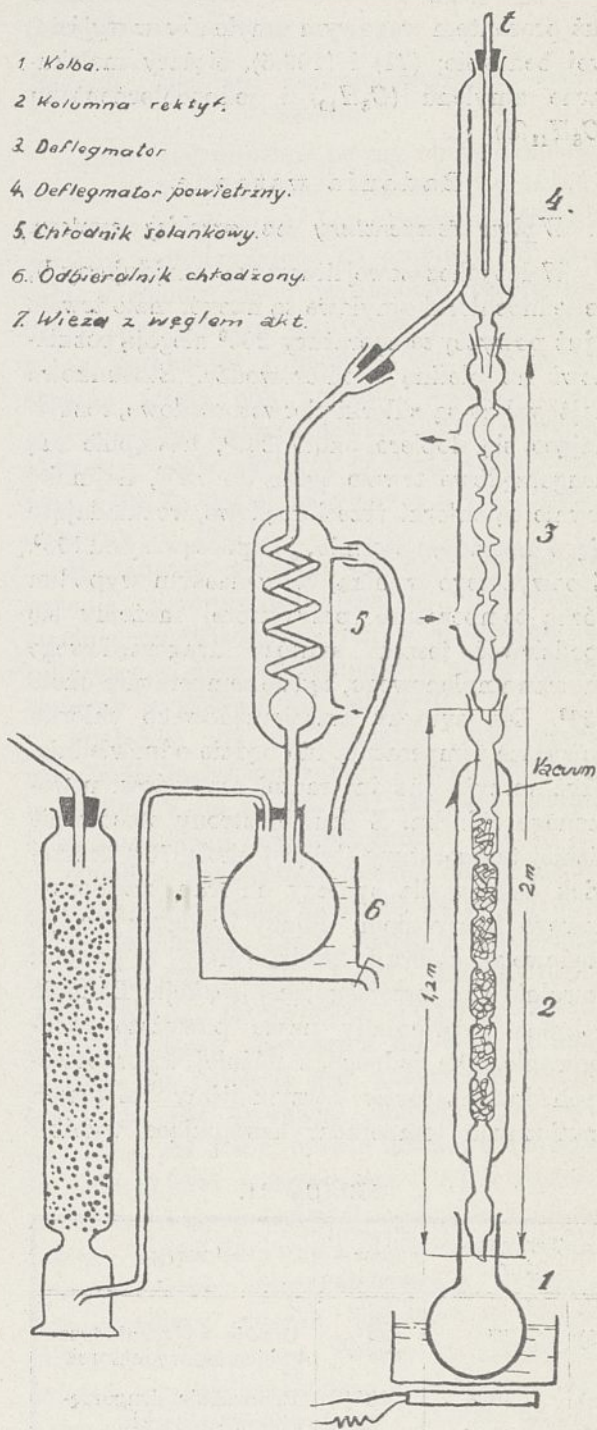
Ilość otrzymanych jednochlorków oznaczono pośpiesznie na dwóch niezależnych drogach, a) na podstawie ciężarów gatunkowych benzyny wyjściowej i tej, która weszła w reakcję, b) dystalacji frakcjonowanej.

ad a): Ponieważ benzyna wyjściowa ma  $d_4^{15} = 0.632$ , zaś (jak wynika z literatury) drugo- i trzeciorzędowe jednochlorki amyłowe mają  $d_4^{15}$  około 0.870, można obliczyć z wielkim przybliżeniem zawartość tych ostatnich w benzynie przerobionej znając jej  $d_4^{15}$ . Np. skoro po pewnym doświadczeniu  $d_4^{15}$  benzyny przerobionej wynosiła = 0.690 wówczas otrzymamy:

$$X_1 = \frac{100 (0.690 - 0.632)}{(0.870 - 0.632)} \% \text{ obj.} = 24,3\% \text{ obj. jednochlorków}$$

$$\text{lub } X_2 = \frac{100 (0.690 - 0.632)}{(0.870 - 0.632)} \frac{870}{632} \% \text{ wag.} = 33,4\% \text{ wagowych obj. jednochlorków.}$$

ad b): Przy dystalacji frakcjonowanej odbierano frakcję do 40°, 40°—70° (bardzo mała frakcja), zaś pozostałość przyjmowano praktycznie już jako otrzymaną mieszaninę jednochlorków



Rysunek 2.

( $d_4^{15}$  jej wynosiła z reguły powyżej 0.860). Otrzymana ilość, po uwzględnieniu strat przy rektyfikacji zgadzała się w granicach jednego procentu względnego z obliczonym według a. Znając już otrzymaną praktycznie ilość chlor-



ków, obliczono procent teoretycznego wydatku według wzoru:

$$Y = \frac{100}{31} \cdot \frac{71}{106.5} \cdot X_2, \text{ gdzie (31) jest podanym}$$

już procentem wagowym amylenów w wyjściowej benzynie; (71) i (106,5), ciężary molekularne amyleny ( $C_5H_{10}$ ) i jednochlorpentanu ( $C_5H_{11}Cl$ ).

### Badania wstępne.

#### I. Wpływ temperatury na przebieg syntezy.

W dotychczasowej literaturze znajdujemy <sup>1)</sup>, że jednochlorki amyłowe są naogół mało trwałe i już powyżej temperatury 200° ulegają rozkładowi na olefinę i chlorowódór. Stosunkowo najtrwalsze są chlorki pierwszorzędowe, rozkładające się dopiero około 260°, następnie idą drugorzędowe trwałe tylko do 180°, najmniej trwałe są chlorki trzeciorzędowe, rozkładające się w znacznym stopniu, już począwszy od 150°. Z powyższego wynika, że w naszym wypadku górną temperaturę, przy której możemy się spodziewać jeszcze syntezy drugorzędowego chlorku amylenowego, będzie temperatura około 150°. Dla syntezy trzeciorzędowego chlorku powyższa temperatura nie będzie odpowiednia, gdyż sprzyja ona już raczej rozkładowi utworzonego chlorku. Z drugiej strony stosowanie niskiej temperatury (leżącej około 70°) aczkolwiek byłoby dla syntezy chlorku trzeciorzędowego korzystnym, dałoby wydatek drugorzędowego chlorku bardzo mały z powodu powolnie już przebiegającej reakcji. Badania wstępne potwierdziły nasze powyższe rozumowanie. Dla jednego z później wypróbowanych katalizatorów otrzymaliśmy dla trzech granicznych temperatur następujące wyniki:

TABLICA II.

Temperatura	Procent teor. wydatku	U w a g a
1) 70°	35%	Prawie wyłącznie trzeciorzędowy chlorek
2) 100°	23%	Przeważają drugorzędowe chlorki
3) 150°	40%	Przeważają drugorzędowe chlorki

<sup>1)</sup> E. E. Ayres, Ind. Eng. Chem. **21**, 903, (1929), Tablica III; P. Sabatier, „Die Katalyse in der organischen Chemie”. 1915, s. 200.

Przy zastosowaniu dwóch rurek z tym samym katalizatorem, z których a) pierwsza była utrzymywana przy 150°, druga przy 70°, b) pierwsza była utrzymywana przy 70° druga przy 150°, otrzymaliśmy następujący wynik:

TABLICA III.

Temperatura	Proc. teor. wydatku	U w a g a
4) 150°, 70°	70%	Mieszanina wszystkich możliwych chlorków
5) 70°, 150°	45%	Przeważają drugorzędowe chlorki

Z tablicy III wynika więc, że stosowanie podwójnej temperatury reakcji w kierunku: wyższa — niższa temperatura, jest najkorzystniejsze, podczas gdy odwrotny układ niższa — wyższa temperatura daje wynik prawie taki sam jak przy stosowaniu tylko jednej wyższej temperatury. Wskazuje to więc na następujący przebieg reakcji. Przy wyższej temperaturze tworzą się przeważnie drugorzędowe chlorki, zaś trzeciorzędowy chlorek następuje przy niższej temperaturze, przy której jednak drugorzędowe nie ulegają żadnej zmianie. Potwierdza to rozumowanie, jak widać, doświadczenie 5, gdzie prawdopodobnie przy niższej temperaturze utworzył się wprawdzie trzeciorzędowy chlorek, lecz przy przejściu do wyższej temperatury rozłożył się, częściowo zaś drugorzędowy chlorek dopiero wtedy utworzył się tak, że w rezultacie wynik nie o wiele różni się od doświadczenia 3 z tablicy II. Wobec powyższego, poraz pierwszy przez nas stwierdzonego wyniku, przy wszystkich dalszych doświadczeniach zachowaliśmy układ dwóch temperatur granicznych 150-70°.

#### II. Wpływ wilgoci na przebieg syntezy.

Z dotychczasowych prac<sup>1)</sup> wynikałoby również, że obecność wilgoci nie tylko nie jest szkodliwa, lecz nawet pożądana. Nasze wstępne doświadczenia wykazały, że wskazanem jest raczej dobre suszenie chlorowodoru. W tych samych warunkach otrzymujemy bowiem:

<sup>1)</sup> Michaeli i Zeidler Ann. **385**, 270 (1911); Aschan, Ber. **51**, 1305, (1918) przyłączają HCl do trójmetyloetylenow obecności wody, kwasu octowego lub eteru. Por. również pat. niem. 279955, (Chem. Zentr. II, 1214) 1914 i pat. niem. 445981.



TABLICA IV.

Temperatura		Proc. teor. wydatku	U w a g a
1)	wilgotny <i>HCl</i>	55%	Mało drugorzędowych chlorków
2)	suszony <i>HCl</i>	70%	Wszystkie możliwe chlorki obecne

Wygląda więc tak, że wilgoć przeszkadza przy syntezie drugorzędowych chlorków, zaś jej brak w żadnym wypadku nie ma ujemnego wpływu. Z tego powodu w dalszym ciągu pracowaliśmy dobrze suszonym chlorowodem.

#### Badanie wpływu katalizatorów.

Początkowe nasze badanie bez katalizatorów wykazały, że szybkość reakcji między amylenami i chlorowodem jest znikoma, tak, że otrzymany wydatek chlorków był wprost znikomy (tablica V doświadczenie 1).

Pierwszym stosowanym przez nas katalizatorem był wysokoaktywny węgiel bayerowski o  $A_{maks.} = 45\%$  (licząc na benzol). Już doświadczenie z węglem aktywnym wykazało znaczny wzrost wydatku chlorków amylowych, jednak jeszcze daleki od pożądanego teoretycznego wydatku (tablica V doświadczenie 2). W każdym razie to poraz pierwszy przeprowadzone doświadczenie z węglem aktywnym wykazało, że zagęszczenie na powierzchni aktywnej węgla idących do reakcji składników już jest korzystne. Wobec tego wszystkie dalsze metaliczne katalizatory osadziliśmy na węglu aktywnym. Przeprowadziliśmy doświadczenie z następującymi chlorkami metalicznymi:

- 1) Dwuchlorkami:  $HgCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $ZnCl_2$ .
- 2) Trójchlorkami:  $CrCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $BiCl_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $AlCl_3$ .
- 3) Czterochlorkami:  $SnCl_4$ .

#### Przygotowanie katalizatora.

Odważoną ilość suchego węgla aktywnego nasycano stężonym roztworem danego chlorku, tak długo, aż suchy węgiel zawierał około 20% chlorku metalicznego na wagę. Przy hydrolizujących chlorkach dodawano przy preparowaniu wolny kwas solny, zaś  $SnCl_4$  stosowano do nasycenia dymiący, bezwodny w stanie płynnym. Nasycony do pożądanego procentowości węgiel suszono przez kilka godzin przy

150° do stałej wagi i przenoszono do rurki reakcyjnej. Przed każdą reakcją przepuszczano przez  $\frac{1}{4}$  godz strumień chlorowodoru i dopiero przy tak wysyconym katalizatorze zaczynało wkraplać benzynę do kolbki 8 z podaną na początku szybkością.

#### Badanie działania polimeryzacyjnego katalizatorów.

Chcąc mieć zupełnie pewny obraz działania podanych katalizatorów, zbadano uprzednio, czy same katalizatory bez obecności *HCl* nie działają polimeryzująco na amyleny. W tym celu w identycznych warunkach przeprowadzono parę benzyny wyjściowej przez poszczególne katalizatory i badano, czy i w jakim stopniu uległa ona zmianie. Zbadano pod tym względem następujące katalizatory: węgiel aktywny, węgiel aktywny +  $CuCl_2$ , węgiel aktywny +  $ZnCl_2$ , węgiel aktywny +  $AlCl_3$  i węgiel aktywny +  $SnCl_4$ .

W żadnym wypadku ani  $d_{4}^{15}$ , ani granice wrzenia przerobionej benzyny nie uległy zmianie, co świadczy o tem, że stosowane katalizatory w naszych warunkach pracy samej benzyny wyjściowej *nie zmieniają*.

Ponieważ już na początku przy opisie urządzenia podaliśmy sposób pracy, załączamy w tablicy V na stronie 32, uzyskane wyniki z wymienionymi katalizatorami.

Zbadane katalizatory można na podstawie powyższych wyników podzielić na trzy grupy: 1) nie działające:  $CrCl_3$ ,  $FeCl_3$ , 2) słabo działające:  $HgCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $BiCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SbCl_3$ , 3) wybitnie aktywne:  $ZnCl_2$ ,  $SnCl_4$ . Dodatek pierwszych do węgla prawie zupełnie nie zwiększa jego aktywności, drugie wykazują już poważną aktywność; trzecie zwłaszcza zaś  $SnCl_4$  prawie ilościowo syntezują jednochlorki z amylenów i *HCl*. Różnice w działaniu są nie tylko ilościowe, lecz i jakościowe. Węgiel aktywny sam i z katalizatorami pierwszej grupy syntezuje prawie wyłącznie trzeciorzędowy chlorek, katalizatory drugiej grupy już częściowo tworzą drugorzędowe chlorki, ostatnie zaś, sądząc po ilościowo przebiegającej reakcji, czynią to z o wiele większą szybkością.

Ponieważ ostatni katalizator  $SnCl_4$  pozwala nam na reakcję ilościową, przerwaliśmy dalsze poszukiwania za innymi katalizatorami, chociaż przypuszczamy, że inne wielochlorki



TABLICA V.

Katalizator	Tempera- tura pracy	% teor. wyd. chlorków	Gr. wrzenia otrzym. chlorków $d_{4}^{15}$	U w a g a
bez katalizatora z pustą rurką reakcyjną	150° 70°	5%	85—90°	Prawie wyl. trzeciorzędowy chlorek
węgiel akt.	150° 70°	16%	85—95°	Przeważnie trzeciorzędowy chlorek
„ „ + $HgCl_2$	150° 70°	30%	85—95°	Przeważnie trzeciorzędowy chlorek
„ „ + $CuCl_2$	150° 70°	41%	85—95°	Przeważnie trzeciorzędowy chlorek
„ „ + $MnCl_2$	150° 70°	43%	85—97°	Przeważnie trzeciorzędowy chlorek
„ „ + $CdCl_2$	150° 70°	41%	85—97°	Przeważnie trzeciorzędowy chlorek
„ „ + $ZnCl_2$	150° 70°	70%	85—115°	Mieszanina wszystkich chlorków
„ „ + $CrCl_3$	150° 70°	17%	85—90°	Prawie wyl. trzeciorzędowy chlorek
„ „ + $FeCl_3$	150° 70°	19%	85—90°	Prawie wyl. trzeciorzędowy chlorek
„ „ + $BiCl_3$	150° 70°	40%	85—97°	Przeważnie trzeciorzędowy chlorek
„ „ + $AlCl_3$	150° 70°	39%	85—97°	Przeważnie trzeciorzędowy chlorek
„ „ + $SnCl_4$	150° 70°	97%	85—115°	Mieszanina wszystkich chlorków
„ „ + $SbCl_3$	150° 70°	44%	85—97°	Przeważnie trzeciorzędowy chlorek

metaliczne jak  $MoCl_5$ ,  $UCl_4$ ,  $SbCl_5$ ,  $WCl_4$ ,  $VCl_4$ ,  $TiCl_4$ , będą może w równej mierze aktywne<sup>1)</sup>.

W dalszym ciągu postanowiliśmy z ostatnimi najlepszymi katalizatorami przerobić znaczącą ilość wyjściowej benzyny i otrzymać około 1 kg chlorków. Doświadczenia te miały na celu po pierwsze przekonać się, czy odnośne katalizatory nie tracą z czasem aktywności, następnie po uzyskaniu znacznie większej ilości mieszaniny jednochlorków, rozfrakcjonować je, oznaczyć ich stosunek ilościowy i chemicznie określić.

Co się tyczy straty aktywności obu ostatnich katalizatorów to zauważyliśmy, że już po czwartym doświadczeniu z 200  $cm^3$  wyjściowej benzyny, katalizatory zaczynały zatrzymywać się, co uwidoczniło się spadkiem ciężaru gatunkowego przereagowanej benzyny.

Ilustruje to tablica VI.

Zatruty katalizator wydobyliśmy z rurki i próbowaliśmy zregenerować go, przedmuchiując przegrzaną parą wodną. Otrzymaliśmy z niego kilka  $cm^3$  silnie cuchnącego żółtego olejku emulgującego się z wodą. Bliższe zbadanie tego olejku pozwoliło nam określić go

<sup>1)</sup> Będące obecnie w toku badania z niektórymi z podanych tu chlorków potwierdzają to przypuszczenie.

TABLICA VI.

Węgiel akt. + $ZnCl_2$	cięż. gat. benzyny przereagowanej
po pierwszych 200 $cm^3$ wyjśc. benz.	0.690
po drugich 200 $cm^3$ wyjśc. benz.	0.690
po trzecich 200 $cm^3$ wyjśc. benz.	0.690
po czwartych 200 $cm^3$ wyjśc. benz.	0.675
po piątych 200 $cm^3$ wyjśc. benz.	0.665

jako wielosiarczek organiczny. Jest więc widoczne, że desaktywację katalizatora należy kłaść na karb drobnych ilości związków siarkowych (przeważnie merkaptanów), zawartych w wyjściowej benzynie. W dalszym ciągu można było przez dłuższy czas doświadczenia tego uniknąć, załączając przed właściwą rurką z katalizatorem, rurkę z już częściowo zatrutym węglem aktywnym.

I) Doświadczenie z węglem aktywnym +  $ZnCl_2$ .

Przerobiono 2 l wyjściowej benzyny i otrzymano po starannej rektyfikacji mieszaninę chlorków wrzącą od 85° — 115°, o  $d_{15}^{15} = 0.8705$  w ilości 450  $cm^3$ . Jeśli doliczymy około 10% strat nie dających się uniknąć przy przeróbce na skalę laboratoryjną, otrzymamy procent teoretycznego wydatku równy: 73%

Zgadza się to dobrze z poprzednio znalezionym (patrz tablica V). W nieprzereagowa-



nym dystylacie do 40° określiliśmy kontrolnie zawartość węglowodorów nienasyconych (przez oznaczenie liczby jodowej), która wynosiła: 8.1% węglowodorów nienasyconych czyli nie weszło w reakcję  $81:31 \cdot 100 = 26\%$  olefin, co potwierdza również poprzednio otrzymany wydatek chlorków.

#### II) Doświadczenie z węglem aktywnym + $SnCl_4$ .

Przerobiono 1 l wyjściowej benzyny i otrzymano po starannej rektyfikacji mieszaninę chlorków wrzącą od 85°—115°, o  $d_{15}^{15} = 0.8710$  w ilości 260 g, co również po doliczeniu 10% strat daje procent teoretycznego wydatku = 97% zgodny z podanym poprzednio w tabelicy V.

Liczba jodowa nie uległa reakcji dystylatu pozwoliła określić ilość węglowodorów nienasyconych na 1.2%, co daje zgodnie również około 4% niezmiennych olefinów.

#### Rozdzielenie i określenie otrzymanych jednochlorków drugo- i trzecio-rzędowych.

Jak wynika z tabelicy I, stosowana frakcja pentano-amylenowa teoretycznie zawierać może pięć amylenów i w drobnych ilościach 2,2-dwumetylobuten. Ponieważ według reguły Markownikowa atom chloru przyłącza się do mniej uwodornionego węgla, ilość możliwych jednochlorków redukuje się do pięciu, a mianowicie według poniższej tabelicy VII powstają:

Jeden trzeciorzędowy chlorek amylowy wrzący przy 86°, trzy drugorzędowe chlorki amyłowe, wrzące przy 91° i 96°—97°, wreszcie drugorzędowy chlorek heksyłowy, wrzący przy 113—114°. Ponieważ nasza mieszanina otrzymanych chlorków wrzała od 85—115°, należało się więc spodziewać wszystkich chlorków z powyższej tabelicy. Celem ich rozdzielenia, 700 cm<sup>3</sup> chlorków, pochodzących z doświadczeń z węglem aktywnym +  $SnCl_4$  i węglem aktywnym

+  $ZnCl_2$  zlano razem i przy pomocy kolumny Roberta frakcjonowano. Poniższa tablica VIII i wykres 2 dają obraz frakcjonowania.

TABLICA VIII.

początek 85°		
do 86°	— 21%	zebrano jako I frakcję 32% całości
„ 87°	— 29%	
„ 88°	— 32%	
„ 89°	— 40%	zebrano jako II frakcję 37% całości
„ 90°	— 47%	
„ 91°	— 58%	
„ 92°	— 64%	
„ 93°	— 69%	
„ 94°	— 75%	zebrano jako III frakcję 12% całości
„ 95°	— 80%	
„ 96°	— 83%	
„ 97°	— 84,5%	
„ 98°	— 86%	zebrano jako IV frakcję 7% całości
„ 100°	— 86,5%	
„ 105°	— 87,0%	
„ 110°	— 88,5%	
„ 115°	— 95,0%	

Pozostałość w ilości 3% była płynem ciemnym o silnym zapachu chlorowodoru. Również dystylaty miały nieznaczny zapach chlorowodoru, pochodzący widocznie z nieznacznego rozkładu ogrzewanych w kolbie do 150° chlorków. Znikał on po przemyciu dystylatów słabym roztworem sody, poczem występował intensywny nieco przenikliwy eteryczny zapach chlorków.

Własności poszczególnych frakcyj podaje tablica IX na stronie 34.

#### Dyskusja wyników rektyfikacji mieszaniny chlorków.

Jak wynika z tabelicy VIII, a zwłaszcza wykresu 2, mogliśmy już za pierwszym razem, stosunkowo ostro rozdzielić cztery frakcje, z których pierwsza odpowiada trzeciorzędowemu 2-chloro-2-metylobutanowi ( $(CH_3)_2CCl.C_2H_5$ ), druga drugorzędowemu 3-chloro-2-metylobutano-

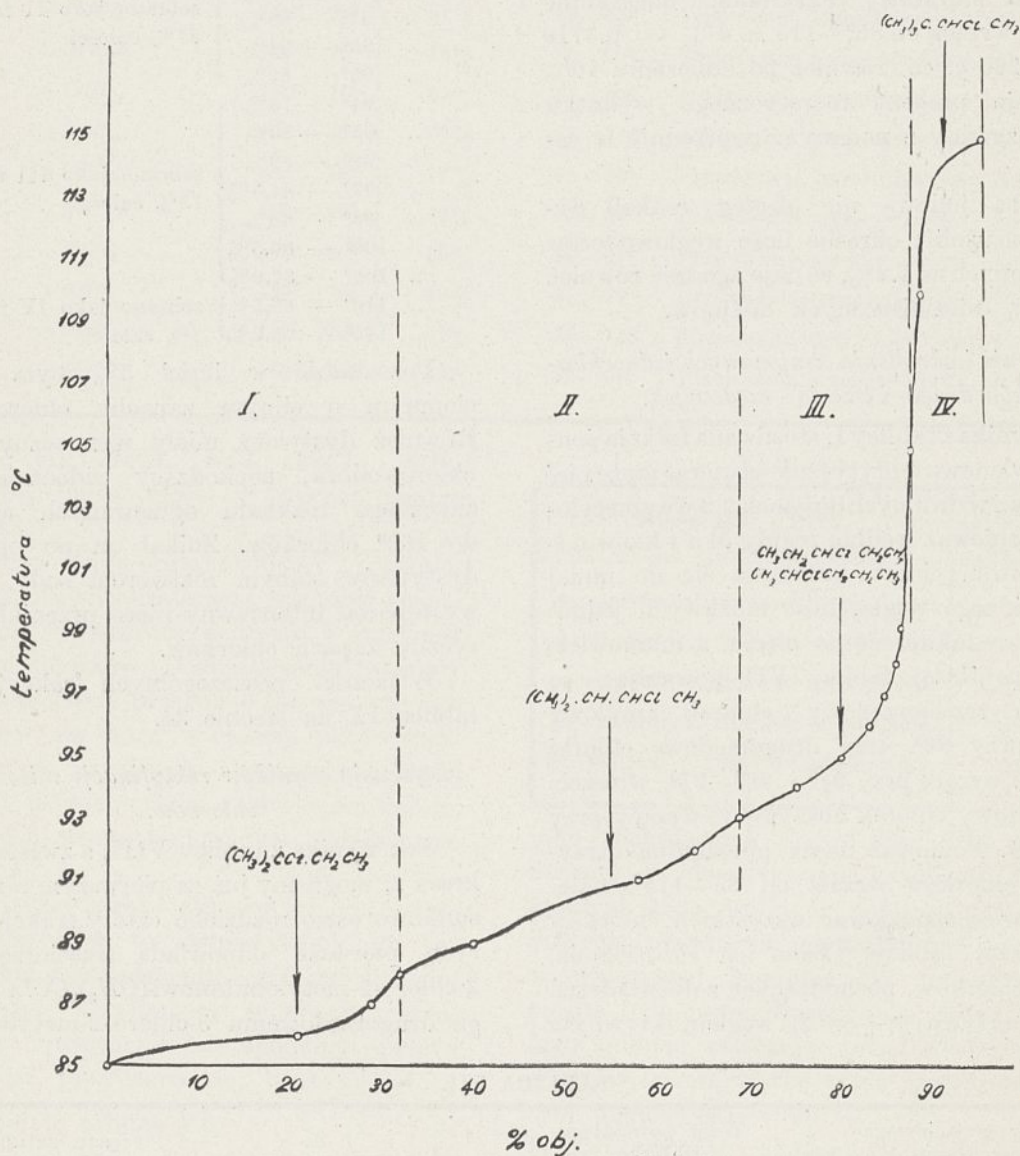
TABLICA VII.

Wzór wyjściowego amyleny	Wzór powstałego chlorku.	t. w.	Ciężar gatunkowy
1) $(CH_3)_2C:CH.CH_3$			
2) $CH_2:C(CH_3)CH_2CH_3$	$(CH_3)_2CCl.CH_2CH_3$	86°	$d_{15} = 0.869$
3) $(CH_3)_2CHCH:CH_2$	$(CH_3)_2CH.CHCl.CH_3$	91°/753,1 mm Hg	$d_{15} = 0.873$
4) $CH_2:CH.CH_2CH_2CH_3$	$CH_3CHCl.(CH_2)_2CH_3$	96°—97°/746 mm Hg	$d_{15} = 0.886$
5) $CH_3CH:CH.CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CHCl.CH_2CH_3$	96°	nie podany
6) $(CH_3)_3C.CH:CH_2$	$(CH_3)_3C.CHCl.CH_3$	113°—114°	„ „



TABLICA IX.

	<i>t</i> wrzenia (742 mm Hg)	<i>d</i> <sub>15</sub> <sup>15</sup>	<i>n</i> <sub>D</sub> <sup>20</sup>	% chloru oznacz. metodą Cariusa	% chloru teor.
I frakcja	85—88°	0,8628	1,4080	33,1%	33,3%
II „	88—93°	0,8703	1,4100	33,15%	„
III „	93—105°	0,8816	1,4162	32,95%	„
IV „	105—115°	0,8867	1,4231	32,25%	32,08%



Wykres 2.

wi;  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHCl} \cdot \text{CH}_3$ , trzecia mieszanina 2-chloropentanu  $\text{CH}_3\text{CHCl}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  i 3-chloropentanu  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  ostatnia zaś z wielkim prawdopodobieństwem drugorzędowemu 2,2-dwumetylobutanowi  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ . Ilościowo najczęściej otrzymaliśmy frakcji II, następnie

I, mało stosunkowo frakcji III, zaś drobne już ilości frakcji IV. Zgadza się to znakomicie z obrazem, jaki dało frakcjonowanie wyjściowej benzyny surowej (wykres 1). Na podstawie wykresu 1 możemy dalej wytłumaczyć, z jakich amylenów powyższe chlorki powstały. A więc, 3-chloro-2-metylobutan powstał



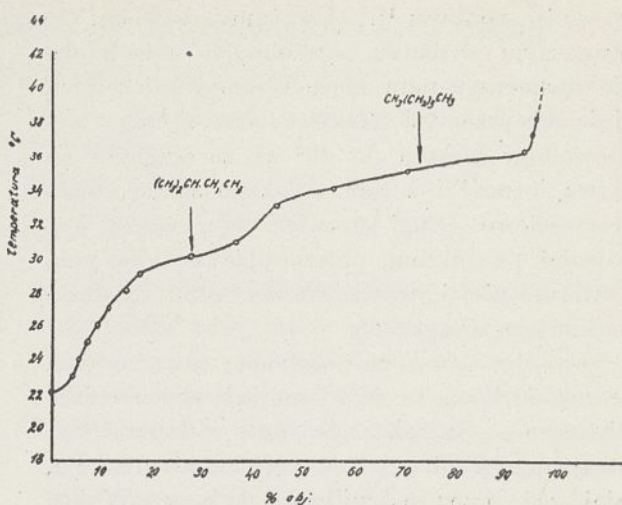
z obfitej frakcji 2-metylobutenu (3) wrzącej około 20°, 2-chloro-2-metylobutan powstał prawie wyłącznie z frakcji 2-metylobutenu (1) wrzącej około 32°, zaś w małym stopniu ze znikomej frakcji 2-metylobutenu (2) wrzącego około 35°. We frakcji III prawdopodobnie przeważa 3-chloropentan, powstały z pentenu (2) wrzącego przy 36°, gdyż pentenu (1) wrzącego przy 39—40° wykres 1 wykazuje stosunkowo mało. Wreszcie mała frakcja IV powstała z 2,2-dwumetylobutenu wrzącego powyżej 40°. Obecnie jesteśmy zajęci dalszym oczyszczaniem otrzymanych frakcyj, celem dokładnego określenia i oznaczenia stałych dla zdaje się poraż pierwszy we większych ilościach otrzymanych drugo i trzeciorzędowych chlorków wprost z węglowodorów nienasyconych. Jak widać bowiem z literatury (Beilstein i t. d.) są one prawie zupełnie nie scharakteryzowane.

*Scharakteryzowanie wolnej od amylenów frakcji 20° — 40°.*

Ponieważ jak poprzednio widzieliśmy, węgiel aktywny + SnCl<sub>4</sub> prawie ilościowo zamienia amyleny na chlorki, interesującym było jeszcze zbadać wolną już od amylenów frakcję pentanową, otrzymaną przy rektyfikacji benzyny po reakcji z powyższym katalizatorem, a odebraną do 40°.

Własności tej frakcji były następujące: 1)  $d_{4}^{15} = 0.6334$ , 2) % węgl. nienas. = 1.2%, 3) dystalacja frakcjonowana: (na aparacie Roberta 200 cm<sup>3</sup>, jak przy benzynie wyjściowej)

/22	
23°	— 4%
24°	— 5%
25°	— 7%
26°	— 9%
27°	— 11%
28°	— 14,5%
29°	— 17,0%
30°	— 27,0%
31°	— 36,0%
32°	— 40,0%
33°	— 44%
34°	— 55,5%
35°	— 70,0%
36°	— 93,5%
37°	— 94%
38°	— 94,5%
pozost.	2,5% (wrze. do 40°)
	straty—3%



Wykres 3.

Porównując ją (wykres 3) z dystalacją benzyny wyjściowej (wykres 1), już na pierwszy rzut oka poznajemy, że z pierwotnej mieszaniny około 8 węglowodorów zostało prawie wyłącznie dwa, a to izopentan wrzący około 30°, i n-pentan wrzący przy 35—36°. Również nieznaną frakcję, wrzącą pierwotnie przy 24—25° prawie zupełnie znikła, co potwierdza poprzednio wyrażone przypuszczenie, jakoby to była mieszanina azeotropowa jakiegoś węglowodoru nienasyconego i nasyconego. Drobną frakcję, wrzącą obecnie przy 22° nasuwa możliwość, że benzyna zawiera jeszcze poprzednio nie uwzględniony dwumetylocyklopropan  $\begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ CH_2 \end{matrix} > C(CH_3)_2$ , wrzący jak wynika z literatury około 21—22°. Interesującym byłoby to tymczasowo mało uzasadnione przypuszczenie sprawdzić na drodze bliższych badań.

*Wnioski ogólne.*

W niniejszej pracy podaliśmy warunki, w których wprost ilościowo można otrzymać drugo- i trzeciorzędowe chlorki alkilowe na drodze katalitycznego przyłączenia gazowego chlorowodoru <sup>1)</sup> do lekkich węglowodorów olefinowych. Opracowany tok pracy jest tak prosty, zaś materiały wyjściowe tak tanie, że bez wątpliwości pozwolą w przyszłości otrzymać w znacznych ilościach chlorki alkilowe, w sposób prostszy, niż na wielką skalę opracowany dzisiaj w Ameryce na drodze chlo-

<sup>1)</sup> Zgłoszone do ochrony patentowej.



rowania pentanu<sup>1)</sup>. Uważamy bowiem, że w naszym wypadku potrzebnych lekkich olefin dostarczyć nam może w nieograniczonych ilościach przemysł krakow, dla którego węglowodory wrzące do 40° są ze względu na łatwą lotność i z tem związane straty, mało wartościowe. Drugi surowiec, chlorowódor, jest również produktem, potrzebującym tylko pola zastosowania i bywa zresztą przy syntezie całkowicie wyzyskany.

Co się tyczy zastosowania otrzymanych jednochlorków, to jest ono już obecnie dość obszerne. „Sharples Solvents Corporation” otrzymuje z nich przez zmydlenie alkohole, dalej zaś przez estryfikację octany. Wobec stosunkowo łatwej wymienialności atomu chloru, otwiera się tutaj całe pole zastosowania, gdy chodzi o wprowadzenie rodnika alkilowego. Przy etylenie i propylenie, do których, jak już na początku zaznaczyliśmy, opracowany sposób pracy również dobrze się nadaje, otrzymujemy cenne łatwoprzące chlorki. Są one poszukiwanymi anestetykami. Już obecnie możemy wyrazić pewność, że pod względem kalkulacyjnym sposób powyższy jest tańszy od trudnego do opanowania sposobu chlorowania pentanów<sup>2)</sup>.

#### Z e s t a w i e n i e w y n i k ó w.

1) Znaleziono, że optymalna temperatura addycji chlorowodoru do olefin leży między 70 — 150°, przyczem celową okazała się praca przy przynajmniej dwóch granicznych temperaturach, w porządku wyższa-niższa. Pierwsza sprzyja syntezie drugorzędowych chlorków, druga zaś trzeciorzędowych.

2) Okazało się, że korzystnym jest pracować z zupełnie suchymi materiałami wyjściowymi, wilgoć bowiem przeszkadza przy syntezie drugorzędowych chlorków.

<sup>1)</sup> Amerykanie otrzymują obecnie jako pół surowiec powyższe chlorki na drodze chlorowania pentanów. Por. E. E. A y r e s. loc. cit.; L. H. C l a r k Ind. Eng. Chem. **22**, 439, (1930).

<sup>2)</sup> Przy tym ostatnim procesie tylko ½ chloru zostaje zużytkowane, druga zaś połowa tworzy chlorowódor, nie mający zastosowania przy dalszej przeróbce.

3) Znaleziono, że najlepszymi materiałami kontaktowymi są substancje wysokoaktywne jak np. węgiel aktywny, nasycony wielochlorkami metali ciężkich, a w szczególności cynku ( $ZnCl_2$ ) i cyny ( $SnCl_4$ ) które prawie ilościowo katalizują tę reakcję.

4) Materiał kontaktowy ulega z czasem zatruciu w obecności związków siarkowych tak, że trzeba je przed właściwym kontaktem usunąć, najprościej częściowo już zatrutym węglem aktywnym.

5) Na drodze ostrego frakcjonowania otrzymanych chlorków, udało się je określić jako 1) 2-chloro-2-metylobutan, 2) 3-chloro-2-metylobutan, 2-chloropentan i 3-chloro-2,2-metylobutan.

Wypada nam w tem miejscu złożyć podziękowanie Panu J. Kulesze abs. Uniw. Warszawskiego za pełną zrozumienia pomoc przy doświadczalnym opracowaniu niniejszego tematu.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Über die katalytische Anlagerung von Chlorwasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

1) Es wurde gefunden, dass die optimale Temperatur der  $HCl$ -Anlagerung an Olefine zwischen 70° und 150° liegt. Hierbei zeigte es sich, dass es zweckmässig ist bei zwei Grenztemperaturen gleichzeitig zu arbeiten u. zw. zuerst bei der höheren und hierauf bei der niedrigeren. Die höhere Temperatur begünstigt die Bildung der sekundären, die niedrigere die Bildung der tertiären Chloride.

2) Da Anwesenheit von Wasser die Bildung der sekundären Chloride stört, erwies es sich als notwendig die Ausgangsprodukte völlig zu trocknen.

3) Als die geeignetsten Katalysatoren erwiesen sich Körper von grosser Oberflächewie z. B. A- Kohle gesättigt mit Polychloriden der Schwermetalle, insbesondere des Zinks und des Zinns, welche letztere die Reaktion quantitativ gestalten.

4) Die Katalysatoren werden bei Anwesenheit von S-haltigen Verbindungen allmählich vergiftet, weshalb zum Schutze des eigentlichen Katalysators ein schon teilweise vergifteter vergeschaltet werden muss.

5) Durch scharfe Fraktionierung wurden: 2-Chlor-2-methylbutan, 3-Chlor-2-methylbutan, 2-Chlorpentan und 3-Chlor-2-methylbutan isoliert,



# Badania nad przerobem melasy w Doświadczalnej Stacji Melasowej przy Cukrowni w Gnieźnie

Etudes sur la transformation de la mélasse exécutées au laboratoire de recherches sur la mélasse á la sucrerie de Gniezno

Feliks POLAK

Nadeszło 19 września 1930 r.

W 1926 r. powstała w Gnieźnie Doświadczalna Stacja Melasowa pod kierunkiem Dyr. cukrowni gnieźnieńskiej Inż. Tadeusza Śliwińskiego przy poparciu wszystkich cukrowni wielkopolskich. Celem tej stacji było opracowanie najpierw laboratoryjne, a następnie techniczne najlepszego wykorzystania, najekonomiczniejszej przeróbki melasy, a specjalnie badania szły w kierunku myśli rzuconej przez Dyr. Tad. Śliwińskiego<sup>1)</sup> w r. 1925 i dalszych a mianowicie wyrobu z melasy wysoko wartościowych produktów takich, jak gliceryna, kwas octowy, drożdże, spirytus, bezwodnik węglowy, amonjak, cyjanki. Przy równoczesnym wyrobie wszystkich wyżej wymienionych substancyj melasa nabrałaby specjalnej wartości, jeżeli się uwzględni wydatki i wartość tych wytworów.

W Polsce najwyższą pozycję zużycia melasy wykazuje przemysł drożdżarski i spirytusowy. Główna jednak ilość wyprodukowanej melasy jest wywożona zagranicę, często po cenach nie stojących w żadnym stosunku do właściwej wartości wszystkich składników znajdujących się w melasie. Naogół w krajach zachodnich melasa, produkt uboczny wielkiego przemysłu cukrowniczego — stanowi bardzo często podstawę innych nawet dużych przemysłów. I tak Niemcy przerabiają około 20%<sup>2)</sup> ogólnej swojej produkcji melasy w dużej rafinerji w Dessau na cukier, amonjak i cyjanki. W Francji znowuż rozwinął się w oparciu o melasę przemysł fermentacyjny, wytwarzający takie artykuły, jak kwas masłowy i jego pochodne, aceton, alkohol butylowy. Widzimy więc wszędzie dążność do przerobu melasy we własnym kraju i uniezależnienia się w ten sposób od wprost katastrofalnych wahań cen tego produktu.

Założenie więc Doświadczalnej Stacji w Gnieźnie należy poczytać za wielką zasługę cukrownictwa wielkopolskiego, które w ten sposób stwarza w najracjonalniejszy sposób podstawę pod rozwój w Polsce przemysłu opartego na melasie jako surowcu, co przy wielkiej różnorodności mogących się wyrabiać produktów, pozwala przewidzieć przy dalszym postępie możliwość produkowania innych bardzo cennych chemicznych związków.

Obecnie, kiedy prace Stacji dobiegają ku końcowi, byłoby na miejscu parę słów poświęcić celem przedstawienia, jak Stacja Melasowa jest urządzona i jakie problemy w przeciągu całego czasu swego istnienia rozwiązała.

## Urządzenie Stacji Melasowej.

Zasadniczą podstawą całego przerobu opracowywanego przez Doświadczalną Stację Melasową jest tak zwana fermentacja siarczynowa, która daje równocześnie alkohol, bezwodnik węglowy, aldehyd octowy i glicerynę. W stosunku do normalnej fermentacji, prowadzonej w środowisku kwaśnym, zwiększamy przy tym rodzaju procesu bardzo znacznie wydatek produktów ciekłych, a więc bardziej wartościowych. I tak, o ile przy fermentacji kwaśnej otrzymujemy około 50% alkoholu i 50%  $CO_2$ , to przy fermentacji siarczynowej możemy wydestać z cukru około 17% aldehydu, 15% alkoholu i 35,5% gliceryny, resztę stanowi bezwodnik węglowy. Podnosimy więc ilość ciał ciekłych do około 67,5%. Przyczem musi się zaznaczyć, że zarówno gliceryna, jak i aldehyd są produktami znacznie cenniejszemi niż alkohol etylowy. Dla ścisłości należy zaznaczyć, że z powstałej ilości  $CO_2$ , tylko ilość odpowiadająca procentowi utworzonego alkoholu można w czasie fermentacji wylapać, reszta odpowiadająca procentowi aldehydu pozostaje w płynie w stanie chemicznie związanym w formie  $NaHCO_3$ .

Zanim opiszemy wszystkie aparaty znajdujące się na Stacji, celowem będzie zapoznanie się z operacjami i kolejnym biegiem wszystkich

<sup>1)</sup> T. Śliwiński. „Wobec nadprodukcji melasy“ Gazeta Cukrown. 59, 1249 (1926)—tamże „Melasowa Stacja Doświadczalna“ 62, 129, (1928).

<sup>2)</sup> Claassen. „Melassepreis und Melasseverwertung“ Deut. Zuckerind. 20, 536, (1930).



procesów opracowanych już, lub będących jeszcze w opracowaniu przez Doświadczalną Stację Melasową. Melasa jest ciałem zawierającym około 50% cukru, a ponieważ fermentację prowadzi się w płynach zawierających zwyczajnie 10 g cukru w 100 cm<sup>3</sup> płynu, musi się więc melasę rozcieńczyć wodą. Częściowo używa się do tego celu czystej wody, częściowo zaś dodaje się roztworu siarczynu sodowego osobno przygotowanego. Zasadniczo jednak można także używać wody otrzymanej przez skroplenie par wywiązanych przy podgrzaniu płynu odfermentowanego, co z kilku powodów jest wskazane, przede wszystkim zmniejsza to znacznie zapotrzebowanie ogólne czystej wody, pozwala wykorzystać zupełnie ciepło wody skroplonej i zwraca z powrotem do przerobu minimalne ilości gliceryny, które przy odparowywaniu mogły się ulotnić. W osobnych próbach stwierdzono, że woda skroplona, użyta do fermentacji, nie wywołuje żadnych ujemnych skutków. Fermentację prowadzi się w temperaturze 35°. Po dodaniu jeszcze do przygotowanego płynu odpowiednich pożywek, których niema w samej melasie, zadaje się płyn drożdżami prasowanymi i to w ilości 10% na wagę cukru. Proces w ten sposób rozpoczęty trwa od 48 — 60 godz, koniec jego poznajemy po zniknięciu cukru w roztworze. Teraz następuje odwirowanie drożdży, a następnie oddystylowanie alkoholu i aldehydu. Płyn pozbawiony tych lotnych składników poddaje się utlenieniu, to znaczy w obecności odpowiednich katalizatorów przepuszcza się przez niego powietrze, celem przeprowadzenia siarczynu w siarczan. Przekonano się mianowicie, że siarczan sodowy z płynu sfermentowanego podgrzane, bardzo łatwo krystalizuje i w ten sposób daje możliwość usunięcia bardzo znacznej ilości ciał nieorganicznych, które przy późniejszej dystalacji gliceryny są bardzo szkodliwe. Nie może tutaj mieć zastosowania taki sposób, jaki stosowali Niemcy w czasie wojny przy przerobieniu cukru na glicerynę. Okazało się bowiem, że przemiana siarczynu sodowego na chlorek sodowy przy pomocy kwasu solnego jest zupełnie nie na miejscu; chlorek sodowy ze sfermentowanych płynów melasowych zupełnie nie krystalizuje. Po przeprowadzeniu siarczynu sodowego w siarczan poddaje się płyn sfermentowany podgrzaniu z równoczesnym włączeniem oddzielenia na wirówkach siarczynu sodo-

wego. Zagęszczenie prowadzi się dość daleko aż do 60 — 70° Bx i dopiero otrzymaną w ten sposób masę poddaje się dystalacji pod próżnią z przegrzaną parą wodną celem wydostania z niej gliceryny. Wywar otrzymany po odpędzeniu gliceryny przerabia się dalej do soli potasowych, a w projekcie jest otrzymywanie amoniaku i cyjanków, metodą, podobną do stosowanej w Dessau. Gliceryna otrzymana przy pierwszej dystalacji, surowa, jest najpierw chemicznie czyszczona, a następnie poddawana drugiej dystalacji, przyczem otrzymuje się już glicerynę dynamitową. Wyżej podano, że z płynu sfermentowanego odpędza się alkohol i aldehyd; należy zaznaczyć, że z tą dystalacją równocześnie związane jest oddzielenie alkoholu i aldehydu. Alkohol otrzymuje się jako taki, jako produkt surowy, a aldehyd bez uprzedniego skraplania prowadzi się do aparatu kontaktowego, gdzie go się utlenia do kwasu octowego.

Obok tych głównych procesów prowadzono jeszcze na Stacji hodowlę drożdży prasowanych i wyrób siarczynu sodowego z węglanu sodowego. Drożdże prasowane są konieczne do przeprowadzenia fermentacji, po każdej fermentacji regeneruje się je w środowisku kwaśnym i po takim odświeżeniu mogą być użyte do przeprowadzenia następnych fermentacji.

Jak to już na wstępie zaznaczono, celem Stacji było nie tylko opracowanie laboratoryjne najlepszych metod pracy dla wszystkich tutaj w rachubę wchodzących procesów, ale wypróbowanie ich na skalę półfabryczną, co dopiero daje zupełną pewność, że także i na dużą skalę wszystko będzie dobrze przebiegać. W związku z tem, Stacja została wyposażona w wszystkie potrzebne do tych prób aparaty. Znajduje się więc na Stacji sześć kadzi fermentacyjnych dębowych, z których każda może pomieścić około 1000 l płynu. Do oddzielenia drożdży posiada Stacja wirówkę z napędem z motoru elektrycznego, mogącą przerobić 200 l płynu w jednej godzinie. Mleczko drożdżowe, otrzymane na wirówce, idzie na prasę filtracyjną, składającą się z dziesięciu płyt o wymiarach 40 × 40 cm; tutaj ręcznie otrzymuje się drożdże prasowane, nie różniące się zresztą pod żadnym względem od drożdży znajdujących się w handlu, ani więc zawartością wody, ani też swoją mocą, mierzoną np. szybkością podnoszenia ciasta.



Siarczan sodowy otrzymuje się na Stacji, spalając bądź to siarkę, bądź też piryt w odpowiednim piecyku, powstający  $SO_2$  wprowadza się do roztworu  $Na_2CO_3$  aż do utworzenia  $NaHSO_3$ , który znowu z równoważną ilością  $Na_2CO_3$  przemienia się w  $Na_2SO_3$ . Do odpędzenia z plynu alkoholu i aldehydu znajduje się na Stacji perjodyczny aparat dystalacyjny żelazny, mogący dawać na godzinę około 10 l spirytusu wprost z brzezki sfermentowanej o mocy około 92% obj. Obecnie buduje się trzykolumnowy aparat do ciągłej rektyfikacji z osobnym odbieraniem alkoholu i aldehydu, mogący dać w godzinie około 1 kg alkoholu i aldehydu. Po ukończeniu prób laboratoryjnych montuje się następnie aparat do utleniania aldehydu, który będzie dawał na godzinę około 300 g kwasu octowego. Obydwa te aparaty będą ze sobą złączone w ten sposób, że z aparatu rektyfikacyjnego aldehyd wolny od alkoholu będzie wprost szedł do drugiego aparatu. Zarówno do przepędzania powietrza przez piecyk siarkowy, jak do utleniania aldehydu powietrzem, hodowli drożdży metodą przewietrzenia, utleniania siarczynów, służy pompa „Elmo” z motorem 4 kW, która także jest używana do wytwarzania próżni, jak np. przy oddystylowaniu gliceryny.

Do podgęszczenia plynu uwolnionego od alkoholu i aldehydu służy wyparka jednodziałowa. Wreszcie do dystalacji gliceryny znajduje się na Stacji miedziany aparat dystalacyjny o pojemności zbiornika dystalacyjnego około 200 l z pełnym pomocniczym wyposażeniem, a więc przegrzewaczem do pary, kolumną rektyfikacyjną i deflegmatorem i odpowiednimi odbieralnikami. Pozatem znajdują się tutaj jeszcze także mniejsze pomocnicze aparaty i urządzenia, jak np. wirówka cukrownicza, służąca do oddzielenia kryształów siarczanu, pompki ręczne i parowe, zbiorniki, mieszalniki i t. p.

Prace wykonane w Stacji Melasowej.

Metody analityczne. Chcąc przeprowadzić dokładnie opracowanie całego projektowanego przerobu, musiano najpierw rozporządzać metodami pozwalającymi na dokładne ilościowe określenie wydatków; innymi słowy, musiano dobrać sobie metody analityczne, pozwalające na możliwie szybkie i dokładne określenie ciał

tutaj w grę wchodzących. Przedewszystkiem oznaczenie ciał powstałych przy fermentacji, a więc aldehydu, alkoholu i gliceryny. Co się tyczy określenia aldehydu, to mamy tutaj dokładną metodę dystalacyjną według Neubergera<sup>1)</sup> z następnym oznaczeniem, czy to przy pomocy kwaśnego siarczynu sodowego, czy też przy pomocy roztworu chlorku hydroksylaminy. Metoda ta jest dość długa, wskutek tego do kontroli całego szeregu rozmaitych fermentacyj nie bardzo się nadaje. Potrafiono znaleźć jednak sposób bardzo szybkiego oznaczenia aldehydu przy fermentacji siarczynowej na drodze pośredniej<sup>2)</sup>. W krótkości postępowanie to przedstawia się w ten sposób, że na początku fermentacji określa się miareczkowo jodem ilość siarczynu, a następnie to samo wykonuje się przy końcu procesu. Różnica podaje nam ilość związanego z aldehydem siarczynu, a stąd obliczamy procent aldehydu. Osobne próby wykazały zupełną zgodność tego sposobu z metodą dystalacyjną. Można w ten sposób nie tylko zbadać w krótkim czasie efekt całego szeregu fermentacyj, ale wprost śledzić cały przebieg procesu i w ten sposób orientować się, jak on idzie.

Ponieważ produkty fermentacji siarczynowej są z sobą ściśle związane stosunkami chemicznymi, więc oznaczenie aldehydu pozwala obliczyć ilości gliceryny i alkoholu. Dla kontroli jednak włącza się określenie gliceryny. Do tego celu nadaje się wyłącznie metoda dystalacyjna z uprzednim oczyszczeniem plynu sfermentowanego i bezpośrednie ważenie otrzymanej gliceryny. Z powodzeniem stosuje się w tym celu aparacik zaproponowany przez niemiecki wojskowy urząd doświadczalny<sup>3)</sup>. Najdokładniejszej metody Zeiseli Fanto niestety używać nie można ze względu na substrat fermentowany, który nie da się aż tak dalece oczyścić, aby żadne zanieczyszczenia nie mogły mieć wpływu na wynik analizy. W dalszych fazach przerobowych na pierwszy plan wysuwa się określenie gliceryny, które się wykonuje w identyczny sposób.

Warunki fermentacji.

Dużo pracy poświęcono problemowi możliwie najwyższej przemiany cukru w aldehyd

<sup>1)</sup> Neuberger i Reinthurth; Biochem. Z. 89, 365, (1918).

<sup>2)</sup> F. Polak. Biochem. Z. 212, 363, (1929).

<sup>3)</sup> Seifenfabrikant, 1920, str. 373.



i glicerynę. Badania te doprowadziły jednakże tylko do poznania najlepszych warunków otrzymania około 17% aldehydu (na cukier). Gdyby było możliwe przeprowadzenie rozkładu cukru wyłącznie w kierunku powstawania gliceryny i aldehydu, powinno się być otrzymane 25% aldehydu. Stoi temu jednak na przeszkodzie sam mechanizm reakcji. Według Neuberga zwiększanie procentu siarczynu (na cukier) powoduje stałe zwiększenie wydatku aldehydu. W rzeczywistości podniesienie koncentracji siarczynu powyżej pewnej granicy wywołuje wprost szkodliwe następstwa, i tak czas znacznie się przedłuża, a nawet wydatek aldehydu nieco się obniża. Jestto skutek osłabienia drożdży. Najlepsza dawka siarczynu wynosi około 50% bezwodnego siarczynu na 100% cukru. Równoległe z tem opracowano najlepszy dobór pożywek, przy których fermentacja trwa około 48 — 60 *godz.* i daje w płynie sfermentowanym około 16% aldehydu.

#### Oddystylowanie aldehydu i alkoholu.

Chcąc określić przez dystylację aldehyd, Neuberg postępował w ten sposób, że nadmiar siarczynu usuwał chlorkiem barowym, a do dystylacji dodawał nieco  $CaCO_3$ , aby aldehydo-siarczyn rozłożyć. Naturalnie takie postępowanie jest niemożliwe przy technicznej przeróbce. Brzecznię sfermentowaną wprost się ogrzewa, bez jakichkolwiek uprzednich oczyszczających operacji, w podwyższonej temperaturze następuje prawie całkowity rozkład aldehydo-siarczynu, przyczem aldehyd wraz z alkoholem się ulatnia. Osiąga się w ten sposób około 80% aldehydu powstałego przy fermentacji. Prawdopodobnie wskutek rozkładu aldehydo-siarczynu gromadzą się większe ilości siarczynu wolnego, które już nie dopuszczają do dalszego rozkładu związku; proces dochodzi do pewnej granicy. Badania nad tą sprawą są obecnie w toku, chodzi o całkowite wydzielenie aldehydu.

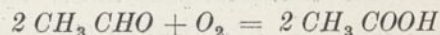
#### Utlenienie aldehydu do kwasu octowego.

Jak to już wyżej zaznaczono, opracowano sposób laboratoryjny utlenienia aldehydu do kwasu octowego przy pomocy powietrza. Obecnie przystępuje się do wypróbowania tego procesu już na skalę półfabryczną. Proces ten laboratoryjnie przedstawia się mniej więcej w na-

stępujący sposób. Powietrze prowadzi się ponad aldehydem, porywa ono ze sobą pewną ilość tego ciała; stosunek wzajemny można uregulować oddaleniem rury doprowadzającej powietrze od powierzchni aldehydu. Mieszanina par aldehydu i powietrza idzie przez rurę wypełnioną masą kontaktową, lekko z zewnątrz ogrzewaną przy pomocy płaszcza wodnego do mniej więcej 40°. Zbierający się w rurze kwas octowy, przy ukośnem ustawieniu rury, spływa do odbieralnika. Gaz przechodzi następnie przez płóćkę wodną i dwie płóćki z roztworem chlorku hydroksylaminy; w tych trzech płóćkach następuje zupełne zatrzymanie aldehydu, a przechodzi dalej samo nieużyte powietrze. Ilość utlenionego aldehydu określa się w ten sposób, że analizuje się zawartość płóćek i określa w ten sposób ilość aldehydu, który nie uległ utlenieniu. Z drugiej strony naczynie z aldehydem waży się przed i po operacji. Różnica między drugą a pierwszą wartością podaje odrazu ilość aldehydu utlenionego. Należy zaznaczyć, że żadnych innych reakcyj poza utlenieniem do kwasu octowego nie zaobserwowano, niska temperatura i zastosowanie powietrza są to zbyt łagodne środki, aby takie reakcje mogły mieć miejsce. W tych warunkach około 75—80% przepuszczonego przez rurę aldehydu ulega utlenieniu. Rura o pojemności około 300  $cm^3$  daje na *godz* około 10 g kwasu octowego.

Skonstatowano przy prowadzeniu prób, że najekonomiczniej proces przebiega przy mniej więcej teoretycznej ilości powietrza potrzebnego do utlenienia pewnej masy aldehydu. To się da zresztą teoretycznie uzasadnić.

Utlenienie aldehydu przebiega według równania:



więc szybkość tej reakcji da się wyrazić wzorem  $v = k C_1^2 \cdot C_2$ , gdzie  $C_1$  oznacza stężenie cząsteczkowe aldehydu, a  $C_2$  stężenie tlenu. W tych warunkach, w jakich proces jest prowadzony, utlenienie aldehydu można doprowadzić do samego końca, niema tutaj ściśle określonego stanu równowagi, zależnego od takich czynników, jak ciśnienie i temperatura. Ekonomia procesu zależy tylko od szybkości procesu, im ta będzie większa, tem w mniejszej objętości czynnej, tem w krótszym czasie potrafimy przerobić odpowiednią ilość aldehydu, względnie przy tej samej objętości czynnej



i w tym samym czasie możemy proces utlenienia dalej poprowadzić. Na końcowy efekt procesu wywiera więc przede wszystkim wpływ czas zetknięcia się mieszaniny aldehydu i powietrza z katalizatorem, ale przy tym samym czasie, im większa chyżość reakcji, tem lepszy efekt. Zbiór wszystkich czynników określających szybkość reakcji, znajdujemy najpierw w współczynniku  $k$  powyższego równania, będziemy więc tutaj mieli temperaturę, jakość katalizatora, jego rozmieszczenie i czynniki, których optimum musi być empirycznie określone. Ale poza tem wpływ na szybkość ma odpowiedni dobór stosunku aldehydu do powietrza, co można teoretycznie obliczyć.

Równanie szybkości reakcji (1) napiszemy w formie zmienionej

$$v = k \cdot \frac{a^2 \cdot b}{V^3}$$

$a$  oznacza tutaj ilość gramocząsteczek aldehydu w objętości  $V$ , a  $b$  w tejże samej objętości ilość gramocząsteczek tlenu. Objętość reakcji jest stała, zmienia się tylko stosunek aldehydu do tlenu, czyli:

$$V = cx + cd y$$

$V$  jest stałą objętością reakcji,  $c$  oznacza objętość w litrach, jaką jedna gramocząsteczka jakiegokolwiek ciała zajmuje jako gaz, w warunkach temperatury i ciśnienia takich, jakie przy doświadczeniach były zachowane; te warunki są stale identyczne;  $x$  oznacza ilość gramocząsteczek aldehydu, znajdujących się w objętości  $V$ ;  $d$  oznacza stosunek objętościowy powietrza do tlenu, a wreszcie  $y$  ilość gramocząsteczek tlenu we wspólnej objętości  $V$ . Stąd

$$y = \frac{V - cx}{cd} \text{ dalej}$$

$$v = k \cdot \frac{x^2 \cdot y}{V^3} \text{ po podstawieniu wartości na } y$$

$$v = k \cdot \frac{x^2(V - cx)}{cd V^3}$$

najwyższą wartość dla tej funkcji przy stałym  $k$  otrzymamy dla tej wartości na  $x$ , przy której pierwsza pochodna będzie równa zeru

$$\frac{dv}{dx} = k \frac{1}{cdV^3} [2x(V - cx) - cx^2]$$

$$\frac{dv}{dx} = 0 \text{ przy wartości } x = \frac{2}{3} \frac{V}{c} \text{ wielkość ta}$$

wstawiona w drugą pochodną daje wartość ujemną, mamy więc do czynienia z maksymalną wartością  $v$ .

Powyższej wartości na  $x$  odpowiada  $y = \frac{1}{3} \frac{V}{cd}$ . Jeżeli się pracuje z tlenem, to czynnik  $d$  odpada,

w tym przypadku największa chyżość, kiedy obydwa gazy są w stosunkach teoretycznie potrzebnych. Przy powietrzu jednak najwyższą szybkość otrzymamy przy dużym nadmiarze aldehydu. Ze względów ekonomicznych tak daleko jednak nie idziemy. Najlepiej pracować przy małym nadmiarze aldehydu, wynoszącym około 5% w stosunku do teoretycznie potrzebnej ilości powietrza. Dobitym dowodem wyżej przytoczonych faktów jest następujące zjawisko: jeżeli ilość aldehydu w stosunku do powietrza (teoretycznie potrzebnego) podniesiemy o około 50%, to cała zawartość tlenu w powietrzu przereaguje z aldehydem, podczas gdy w identycznych zresztą warunkach, przy tej samej ilości gazów przepływających, przy stosunku teoretycznym aldehydu do powietrza nie można całej ilości aldehydu utlenić. Oczywiście zwiększając objętość masy kontaktowej, względnie zmniejszając szybkość przepływu gazów, można by było dojść do zupełnego utlenienia, nie jest to jednak zawsze z punktu widzenia ekonomiki korzystne. W każdym razie wpływ niekorzystny rozcieńczającego działania azotu zaznacza się tutaj nader wybitnie.

#### Utlenienie siarczynu.

Jak wyżej zaznaczono, plyn pozbawiony alkoholu i aldehydu poddaje się utlenieniu, aby siarczyn przemienić w siarczan. Do tego celu najlepiej się nadaje katalizator nierozpuszczalny w wodzie, ponieważ nie powoduje strat, można go bowiem po spełnionem zadaniu zpowrotem użyć do dalszych utlenień. Proces prowadzi się w ten sposób, że przez plyn energicznie mieszany wraz z katalizatorem prowadzi się powietrze. W tych warunkach udaje się utlenić około 70% siarczynu. Następnie katalizator odfiltrowuje się, a plyn idzie do podgęszczania, wydzielający się siarczan odwirowuje się na wirówkach. Wyosobnienie siarczanu sodowego jest z dwóch względów bardzo ważne. Przede wszystkim siarczan sodowy w znacznej mierze pokrywa koszty siarczynu sodowego, z drugiej strony wydzielenie go ułatwia dystylację gliceryny.

#### Dystylacja i czyszczenie gliceryny.

Gliceryna otrzymana przy pierwszej dystylacji przedstawia się jako plyn brunatny, zawiera w sobie dużą ilość substancyj, pochodzą-



cych z rozkładu związków organicznych, znajdujących się w melasie. Chcąc ją otrzymać w stanie czystym, nie wystarczy poddać ją dystalacji; musi się w tym celu stosować pewne czyszczenie chemiczne, odbarwienie węglem, a dopiero następna dystalacja daje już produkt bez zarzutu. Wywar pozostały po oddystalowaniu gliceryny może być albo użyty wprost jako nawóz; — aby go uczynić dostatecznie zdatnym do rozdzielania na polu, miesza się go z torfem<sup>1)</sup> albo też można go przerobić na sole potasowe. Najracjonalniejszą jest przeróbka, która pozwala obok soli potasowych wykorzystać także i azot z melasy. W związku z tem prace pójdą w kierunku otrzymywania z tego wywaru amonjaku i cyjanków.

W ten sposób w krótkości starano się przedstawić, jakie prace ma już za sobą Doświadczalna Stacja Melasowa. Należałoby jeszcze zaznaczyć, że wartość produktów, które na drodze powyższej, już opracowanej, mogą być z melasy otrzymane, wynosi przy ostrożnym liczeniu, około dziesięć razy tyle, co obecna wartość handlowa melasy.

#### H o d o w l a d r o ż d z y.

Chociaż głównymi produktami przerobu melasy są alkohol, gliceryna, kwas octowy, następnie zaś ciała otrzymane z samego wywaru, to jednak nie małą rolę w całokształcie bilansu, odgrywają drożdże. Jak to już wyżej zaznaczono, chcąc przeprowadzić fermentację siarczynową w korzystnych warunkach, musi się użyć około 10% drożdży na wagę cukru, t. zn. 5% na wagę melasy. Pod tym względem stosunki u nas tak się złożyły, że nie można wprost myśleć o kupnie drożdży potrzebnych do tej fabrykacji. Cena bowiem handlowa drożdży prasowanych wynosi około 4. — zł. za 1 *kg*, czyli na 100 *kg* melasy wynosiłoby to 20. — zł. Ta cyfra jest tembardziej charakterystyczna, jeżeli się uwzględni, że sama melasa kosztuje przy dzisiejszych cenach zaledwie 5. — zł. za 100 *kg*, a nawet przy najwyższych cenach wartość 100 *kg* nie przekraczała 20. — zł. Czyli dzisiaj koszt drożdży wynosiłby czterokrotną wartość podstawowego surowca. Oczywiście, że w tych warunkach rentowność całego przedsięwzięcia stanęłaby pod wielkim znakiem zapytania.

Dziwnem się conajmniej wydaje, jak wysoka jest cena na drożdże w Polsce. Można się na tę sprawę zapatrywać pod rozmaitym kątem widzenia, zawsze jednak uderza w oczy wysoka niewspółmierność cen głównego surowca i gotowego produktu, przy równoczesnym zaznaczeniu, że może żaden przemysł nie potrzebuje tak niedużo pomocniczych surowców, jak właśnie fabrykacja drożdży. A więc ze 100 *kg* melasy, 50 *kg* drożdży, czyli z 5. — zł. — 400. — zł. Ponieważ podatki państwowe i komunalne wynoszą około 1.50 zł. za 1 *kg*, więc ten stosunek ulega zmianie z 5. — zł. — 250. — zł. czyli drożdże kosztują pięćdziesiąt razy tyle, ile surowiec.

Reasumując powyższe, drożdże produkowane we własnym zarządzie mogłyby najwyżej kosztować 0,50 zł. za 1 *kg*, zamiast 4. — zł., względnie do fermentacji siarczynowej na 100 *kg* melasy tylko 2.50 zł. zamiast 20. — zł. Innemi słowy, produkcja drożdży jest konieczna w własnym zarządzie. Jednakże nawet i ta suma jest duża, przecież przy dzisiejszych cenach melasy wynosi ona 50% wartości tego artykułu; zwrócono więc baczną uwagę na to, aby umożliwić zupełne wykorzystanie drożdży.

Po ukończonej fermentacji w środowisku alkalicznym, drożdże są tak silnie osłabione, że nie nadają się do prowadzenia następnych fermentacji. Musi się je poddać w jakiś sposób wzmocnieniu. Jedyną drogą prowadzącą do tego celu, jest umieszczenie ich w środowisku im najbardziej odpowiadającym pod względem życiowym. Cały szereg prób wykazał, że po takim traktowaniu otrzymuje się drożdże o własnościach znacznie lepszych od poprzednio użytych, naturalnie przy zachowaniu odpowiednich warunków. Ich siła fermentacyjna mierzona czy to metodą *H a y d u c k a*, a więc szybkością odfermentowania cukru, czy też metodą mierzenia szybkości podnoszenia ciasta, wzrasta o mniej więcej 30% w stosunku do normalnych drożdży prasowanych.

Jednakże przy takim postępowaniu nie można uniknąć ich przyrostu na wadze. Drożdże w odpowiednich dla siebie warunkach rozmnażają się, stąd też wyłoniła się konieczność rozszerzenia szeregu produktów wyrabianych przez fabrykę, do wszystkich wyżej podanych artykułów przyłączają się jeszcze i drożdże. Dopiero przy takim wykorzystaniu wszystkich produktów odpadkowych, które przy

<sup>1)</sup> Tadeusz Śliwiński — „Gliceryna, kwas octowy, nawóz z melasy“, Pat. pol. 9301.



fermentacji prowadzonej przez Niemcy podczas wojny poprostu odrzucano, jest możność oparcia całego przerobu na zdrowych podstawach i tem właśnie t. zn. zupełnem wykorzystaniem wszystkich produktów odpadkowych, a prócz tego opracowaniem najekonomiczniejszych metod pracy różni się postępowanie opracowane przez Stację Melasową w Gnieźnie od sposobów podczas wojny stosowanych. Nie można równocześnie pominąć także i prac idących nieraz w kierunku bardziej naukowym, które problem fermentacji siarczynowej pogłębiły i pozwoliły dokładniej poznać.

#### ZUSAMMENFASSUNG:

Versuche zur Verarbeitung von Melasse in der Melasse-Versuchsstation bei der Zuckerfabrik Gniezno.

Es befindet sich bei der Zuckerfabrik Gniezno eine Melasse-Versuchsstation, die ihrer Aufgabe gemäß nach rationellsten Methoden zur Verarbeitung von Melasse strebt. Der Verfasser bringt eine eingehende Beschreibung der Einrichtungen an obiger Versuchs-

station, nebst den in ihr bisher ausgeführten Versuchsarbeiten. Diese Versuche zielen auf die Gewinnung von Glycerin, Essigsäure, Spiritus und Presshefe aus Melasse hin. Die Verarbeitung von Melasse fusst auf der Sulfittgärung, die als ihre Endprodukte in der vergorenen Maische, Glycerin, Acetaldehyd nebst Spirytus liefert. Hierbei wurden auch Untersuchungsmethoden dieser Produkte in der Melassemaische genau ausgearbeitet. In weiteren Versuchsarbeiten wurden die optimalen Umstände der Sulfittgärung festgestellt, bei deren Einhaltung es gelingt, die Vergärung in 48—60 Stunden zu beenden, und ca. 16% Aldehyd und 35% Glycerin (auf Zucker bezogen) zu erhalten. Acetaldehyd wird bei nachfolgendem Abrennen der Maische in besonderen Apparaten absorbiert, und weiter zu Essigsäure verarbeitet. Des weiteren wird das destillierte Rohglycerin einer chemischen Reinigung unterzogen, wobei es gelingt aus Melasse Dynamit-Glycerin zu erhalten. Zwecks Erleichterung der Glycerindestillation erfand die Versuchsstation eine Methode zur Beseitigung des Sulfites; dieser wird nämlich zu Sulfat oxydiert und weiter krystallinisch abgeschieden. Als Rationalisierungsmassnahme wird die Hefe nach der Sulfittgärung wieder zu Bäckereipresshefe regeneriert.

## Dział sprawozdawczy.

Documentation.

### 2. Technologia nieorganiczna.

Technologie des matières anorganiques.

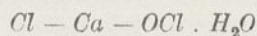
#### Podchloryn wapniowy krystaliczny (wapno chlorowane) i sposób jego fabrykacji.— *Rev. Prod. Chim.* 33, 485, (1930).

A. Carughi i C. Paolini podają w *Giornale di Chimica Industriale ed Applicata* opracowaną przez siebie nową metodę fabrykacji wapna chlorowanego o stałym składzie chemicznym, bez zapachu, łatwo rozpuszczalnego w wodzie i wielkiej trwałości roztworów wodnych.

Dotychczasowy sposób fabrykacji drogą chlorowania gaszonego wapna gazowym chlorem posiada dwie niedogodności: 1<sup>o</sup> — cząsteczki gazu z trudnością przenikają przez warstwę sproszkowanego ciała stałego. 2<sup>o</sup> — utrzymywanie jednakowej temperatury na żądanym poziomie jest utrudnione.

Nowy sposób fabrykacji polega na chlorowaniu w obecności czterochloru węgla, który jest dobrym rozpuszczalnikiem dla chloru, lecz najzupełniej obojętny w stosunku do wapna i podchlorynu wapniowego. Wyżej wspomniane niedogodności są tutaj w zupełności usunięte, gdyż cząsteczki wapna wskutek mieszania są zawieszane w płynie i odkrywają swą całą powierzchnię na działanie chloru, przenoszonego równomiernie w całej masie przez rozpuszczalnik. Podobnie ma się sprawa z przenoszeniem ciepła w płynie. W ten sposób

uzyskany podchloryn wapniowy, uwolniony od czterochloru węgla przez dystalację w próżni poniżej 20<sup>o</sup>, daje produkt drobno-krystaliczny, o wysokiej zawartości aktywnego chloru, większej trwałości, lepszej rozpuszczalności w wodzie oraz o stałym składzie chemicznym, odpowiadającym wzorowi strukturalnemu:



zgodnie z najnowszymi pracami Lunge'go i japońskiego chemika Shuishiro Ochi.

Zgodnie z patentami<sup>1)</sup> zgłoszonymi przez A. Carughi i C. Paolini wspólnie z Società Elettrica ed Elettrochimica del Caffaro przebieg fabrykacji na skalę techniczną wygląda w sposób następujący: Do bębna rotacyjnego w kształcie cylindra wprowadza się z góry przez właz mieszaninę 1 części wapna gaszonego z 3—4 części czterochloru węgla. Bęben zaopatrzony jest w kule, które rozdrabniają materiał w czasie reakcji. Otoczony jest on również płaszczem zewnętrznym, w którym zależnie od potrzeby, cyrkuluje gorąca lub zimna woda. W czasie rotacji bębna, wprowadza się doń chlor, który rozpuszcza się w czterochloru węgla. Temperatura wody cyrkulacyjnej w płaszczu wynosi 40—50<sup>o</sup>. Z chwilą zakończenia reakcji, zamyka się dopływ chloru i schładza bęben do 20<sup>o</sup>, wpor

<sup>1)</sup> Pat. ang. 317716 z 1928 r. i pat. franc., 654149 z 1928 r.



wadzając do płaszcza zewnętrznego chłodną wodę. W tych warunkach tworzy się krystaliczny podchloryn wapniowy. W bębnie wytwarza się próżnię, przy której czterochlorek węgla zaczyna wrzeć i przedostaje się do kondensatora, a stamtąd do rekuperatora, gdzie zostaje zaabsorbowany.

Szczególne walory nowego typu wapna chlorowego są następujące: Jednakowy w całej masie, wysoki procent aktywnego chloru (38 — 40%) i to zarówno w ciepłych, jak zimnych krajach, większa trwałość w temperaturach podwyższonych (50 — 80%) i przy magazynowaniu, brak nie milego zapachu wolnego chloru, łatwa i duża rozpuszczalność w wodzie, ciężar właściwy o 0,9 wyższy od produktu zwykłego (0,6), mniejsza higroskopijność. Produkt przedstawia jednorodny, biały, delikatny proszek krystaliczny, nie zbijający się w naczyniach.

Może on znaleźć między innymi zastosowanie w gospodarstwie domowym, do dezynfekcji i odwaniania miejsc publicznych (szpitale, koszary, szkoły, teatry), do dezynfekcji wody i nadaje się doskonale na eksport do krajów tropikalnych.

Krystaliczne wapno chlorowe wytwarzane jest we Włoszech przez Società Elettrica et Elettrochimica del Caffaro, pod nazwą „Siclor”. J. P.

## 11. Tłuszcze, woski, pokosty, lakiery i farby olejne

Graisses, cires, vernis, laques, couleurs à l'huile.

**Żywiec syntetyczny.** — LA FIBRE DIAMOND.—*Pat. franc. 352020.*

Kondensuje się aminy pierwszo, drugo lub trzeciorzędne z aldehydami. Np. ogrzewa się mieszaninę dwufenyloaminy, trójoksymetylenu przez 2 godz do 200°, poczem dodaje się roztwór  $HCl$  (1  $cm^3$  zgęszcz.) w alkoholu (3  $cm^3$ ), podnosi się stopniowo temperaturę masy reagującej do 225° i utrzymuje w niej w ciągu 1 godz. Otrzymuje się żywicę twardą, barwy brunatnej, nierozpuszczalną w alkoholu, rozpuszczalną natomiast w rozcieńcz.  $HCl$  i rozcieńcz.  $NaOH$ . Zamiast dwufenyloaminy można stosować także anilinę, dwumetyloanilinę,  $\alpha$ -naftyloaminę, zamiast zaś trójoksymetylenu furfuroł, aldehyd cynamonowy i t. d. K. D.

**Sztuczne żywice.** — C. STEIN. — *Pat. franc. 678288.*

Postępowanie: kondensuje się fenole i aldehydy w obecności estrów celulozy. — Np. krezol (10 kg), 30%-wą formalinę (10 kg) i acetylo albo nitrocelulozę (1 kg) i kwas mlekowy (1 kg) ogrzewa się na kąpieli wodnej w ciągu 5 — 6 godz. Otrzymuje się żywicę elastyczną, dającą się hartować, materiał odpowiedni do fabrykacji laków i mieszanin prasowalnych. Zamiast aldehydu mrówkowego można stosować do kondensacji także octowy. K. D.

**Produkty kondensacji formaldehydomocznikowej.** — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *Pat. niem. 495790.*

Dwumetylolomocznik (albo inne produkty kondensacji z innymi aldehydami zamiast mrówkowego), albo substancje o wysokim ciężarze drobinowym, pochodne odwodnienia dwumetylolomocznika, ogrzewa się w mieszaninie z alkoholem i kwasem solnym, dodając ewentualnie substancyj, odciągających wodę. Np. dwumetylolomocznik (produkt kondensacji 2 drobin aldehydu mrówkowego i 1 drobin mocznika) ogrzewa się w roztworze alkoholowym do 60 — 70°, poczem dodaje się alkoholowego  $HCl$  (w stosunku 1 cz. na 500 cz. dwumetylolomocznika). Kondensacja zachodzi natychmiast z podniesieniem temperatury. Po ukończonej reakcji dodaje się nieco octanu sodu (2 cz.) i odparowuje roztwórnik w próżni. Otrzymany produkt przedstawia masę ciągliwą. Poddany dłuższemu ogrzewaniu do 60 — 70° zastyga na ciało podobne do szkła, odznaczające się dużą zdolnością elektroizolacyjną i twardością. K. D.

**Produkty kondensacji o własnościach żywic.** — W. POLLAK, FABRYKA SZTUCZNYCH ŻYVIC. — *Pat. ang. 312905.*

Żywice, tworzące się przy alkalicznej kondensacji fenolu z aldehydem mrówkowym (użytym w nadmiarze), poddaje się działaniu mocznika lub jego pochodnych, fenolu lub węglowodorów, (monoz lub polioz) w celu związania nadmiaru  $CH_2O$ . — Np. przeprowadza się kondensację fenolu (1000 cz.),  $CH_2O$  (3000 cz. 30%-go) w obecności  $KOH$  8-norm. (50  $cm^3$ ). Po zobojętnieniu masy reagującej zapomocą kwasu mlekowego 8-norm. (18  $cm^3$ ) i bezwodnika kwasu ftalowego poddaje się dystalacji, dodając jeszcze w jej ciągu mocznika (60 cz.). Zamiast mocznika można stosować jego pochodne np. metyloamocznik, acetyloamocznik albo dwufenyloamocznik, dalej fenole, węglowodany (np. glikozę, fruktozę, laktozę, sacharozę, skrobię rozpuszczalną, celulozę i t. p.). K. D.

**Zastosowanie dwuchlorku etylenu do sporządzania lakierów.** — R. B. FRAZIER i E. W. REID. — *Ind. Eng. Chem. 604 (1930).*

Nitroceluloza rozpuszcza się prawie całkowicie w mieszaninie dwuchlorku etylenu (80%) i alkoholu etylowego (20%). Dla uzyskania zupełnie klarownego roztworu można do mieszaniny dodać jeszcze nieco roztworu „aktywnego”, t. j. rozpuszczającego specjalnie łatwo nitrocelulozę. Z drugiej strony mieszanina, zawierająca dwuchlorek etylenu (70—80%) i alkohol (20—30%), jest doskonałym roztwornikiem dla acetylcelulozy. Mieszaniny tego rodzaju mogą służyć również dobrze jako roztworniki dla żywic i gum. Dwuchlorek etylenu ma tę zaletę, jako składnik mieszanym rozpuszczalników, że nie ułatwia hydrolizy roztworów. K. D.



**Masy plastyczne, uzyskane przez polimeryzację styrolu.**—I. G. FARBENINDUSTRIE. A. G. — Pat. niem. 487707.

Styrol poddaje się działaniu światła i ogrzewaniu w obecności węglowodorów o wysokiej temperaturze wrzenia (wrzących powyżej 250°), łatwo lotnych i rozpuszczalnych zarówno w styrolu, jak i produktach jego polimeryzacji. Zamiast węglowodorów można do tego celu stosować również alkohole, ketony, estry i amidy kwasowe.  
K. D.

## 12. Garbarstwo, skóra, klej, garbniki.

Tannerie, peaux, colle, substances tannantes.

**Wpływ temperatury na garbowanie metodą chromową.**—H. B. MERRIL i H. SCHROEDER. — Ind. Eng. Chem.

Ilość chromu związanego przez skórę przy garbowaniu chromowem zależy niewątpliwie od temperatury, w jakiej proces ten się odbywa. Autorzy stwierdzili to wykonując garbowanie próbek skóry cielejącej w warunkach zupełnie identycznych, a w różnych granicach temperatury (od 10 do 50°), w kąpeli o tym samym składzie i z zastosowaniem nadmiaru brzezki chromowej. Szybkość procesu garbowania, t. j. utrwalania się chromu w skórze wzrastała w tych doświadczeniach z podniesieniem temperatury, zwłaszcza w granicach 20 — 30°. Kwasowość soli Cr, związanej przez skórę, zmniejszała się tem szybciej, im wyżej podnoszono temperaturę kąpeli. W związku z tem zmniejszała się też odporność skóry na zagotowanie z wodą.  
K. D.

**Zabarwienie czerwone skór solonych i plamy solne.**—M. BERGMANN.—J. Int. Soc. Leather Trad. Chem. 13, 599.

Przyczyną barwienia się skór solonych na odciń czerwony jest rozwijanie się na nich kolonij bakterij, które z biegiem czasu, w dalszych stadiach rozwoju, oddziałują jako czynniki proteolityczne niszcząco na substancję skóry. Z wyosobnionych dotąd 7 gatunków tych bakterij

jedne, jak np. Sarcina aurantia i actynomyces, rozwijają się jedynie w miejscach, gdzie znajdują się ślady soli; co do innych, jak np. Sarcina lutea i Micrococcus roseus, obecność soli sprzyja nawet ich rozwojowi. Słaba alkaliczność nie oddziałuje szkodliwie na te bakterje, w pewnych granicach (np. gdy  $P_H=9$ ) jest nawet dla ich rozwoju pożądana. Plamy solne tworzą się na skórkach wskutek niszczenia ich w określonych miejscach przez pewne rodzaje bakterij, i osadzania się w nich substancyj mineralnych. Inkrustacje te potęgują się w toku procesu wapnienia i są przyczyną plam, występujących w sposób widoczny przy wykończaniu skór. Bakterje wspomniane, których dotychczas poznano już 9 gatunków, istnieją w skórkach jeszcze za życia zwierząt. Nie dadzą się one zupełnie usunąć przy przeróbce skór, ale można ograniczyć ich rozwój i działanie przez należyte przemycanie skór świeżych i usuwanie w ten sposób substancyj gnilnych. Stosowanie do solenia czystej soli kuchennej, nie zawierającej, nawet w śladach, żelaza, gipsu i innych siarczanów, oraz dodawanie do kąpeli solnych czynników dezynfekcyjnych pozwala zapobiec tworzeniu się plam solnych, tak szkodliwych dla wartości skór przeznaczonych do garbowania.  
K. D.

**Nowy sposób garbowania mineralnego.**—O. RÖHM. — Pat. ang. 292501; Pat. franc. 654831.

Jako czynniki garbujące skóry stoje się jedną lub kilka soli metali Cr, Al lub Fe w mieszaninie z kwasem fosforowym, fosforanami, estrami lub solami kwaśnymi estrów kwasu fosforowego, przyczem można jeszcze wprowadzać jako przymieszki kwas arsenowy, arsenawy, względnie ich estry, z wykluczeniem jednak soli kwasu arsenowego. Np. 1) Roztwór chlorku i siarczanu żelazowego oraz kwasu fosforowego w wodzie zadaje się, mieszając starannie, roztworem wodnym sody i w otrzymanej brzezce zanurza się przy ciąglem poruszaniu skóry świeże w ciągu 6 — 8 godzin. 2) Skóry świeże garbuje się w podobny sposób w kadzi jak w przykładzie 1), stosując jako brzezkę roztwór wodny alunu, NaCl i kwasu glicerynofosforowego.  
K. D.

## Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Association des Ingénieurs-Chimistes de la République Polonaise

**Okręg Radomski.** Komunikat Nr. 1. Dnia 6 grudnia 1930 r. odbyło się w Radomiu Walne Zebranie Organizacyjne Okręgu Radomskiego Zw. Inż. Chem. R. P. przy udziale 20 osób. Wybrano Zarząd w następującym składzie: Prezes Inż. T. Urbański, Zagożdżon. Wiceprezes Inż. Z. Kraczkiewicz, Radom. Skarbnik Inż. B. Kwiatkowski, Zagożdżon. Sekretarz Inż. W. Wykowski, Zagożdżon. Członkowie Zarządu: Inż. T. May, Skarżysko, Inż. W. Bielnicki, Skarżysko, Inż. Cz. Sudlitz, Zagożdżon. Zastępcy: Dr. Inż. J. Kardaszewicz i Inż. E. Łuczak,

Zagożdżon. Do Komisji Rewizyjnej powołano Inż. inż. A. Kamińskiego, Zagożdżon, T. Milke'go, Skarżysko, i St. Raczyńskiego, Zagożdżon. Do Sądu Honorowego wybrano Inż. inż. T. Milke'go, Dr. J. Kardaszewicza, T. Śmiśniewicza, Zagożdżon, i M. Zaplatyńskiego, Zagożdżon. Pierwszemu Zarządowi jako jedno z najważniejszych zadań postawiono przeprowadzenie energicznej akcji, zmierzającej do zgrupowania w ramach Związku wszystkich Kolegów, zamieszkałych na terenie Okręgu. Obecnie zgłoszonych jest do Okręgu Radomskiego 28 członków.



**Okręg Śląski.** Dnia 30 b. m. w sali Izby Handlowej w Katowicach, Pl. Wolności 8. o godz. 18-iej w pierwszym terminie i o godz. 18,30 w drugim terminie odbędzie się Zwyczajne Walne Zebranie Członków Okręgu Śląskiego z następującym porządkiem dziennym: 1) Zagajenie 2) Wybór władz Walnego Zebrania 3) Sprawozdanie Zarządu 4) Sprawozdanie Komisji Rewizyjnej 5) Sprawozdanie Sądu Koleżeńskiego 6) Wybory nowego Zarządu 7) Wybory Komisji Rewizyjnej 8) Wybory Sądu Koleżeńskiego 9) Wolne wnioski i interpelacje.

**Lista członków Okręgu Śląskiego Związku Inżynierów Chemików R. P.**

- 1) Inż. Bachledda Zbigniew, Welnowiec, Zakłady Hohenlohego.
- 2) Inż. Batorski Stefan, Chorzów, P. F. Z. A.
- 3) Inż. Błasiak Eugenjusz, Chorzów, P. F. Z. A.
- 4) Inż. Bobrownicki Włodzimierz, Chorzów, P. F. Z. A.
- 5) Inż. Bojanowski Józef, Hajduki Wielkie, Zw. Koksowni.
- 6) Inż. Bojanowski Szymon, Hajduki Wielkie, Zw. Koksowni.
- 7) Inż. Borkowski Tadeusz, Chorzów, P. F. Z. A.
- 8) Inż. Borucki Tadeusz, Roździeń, Hutnicza 28.
- 9) Inż. Czerniawski Alfons, Rudniki-Rędziny ad Częstochowa, Fabr. Ch.
- 10) Inż. Czerniaków Leon, Mysłowice, Bytomska 27.
- 11) Inż. Daniec Eugenjusz, Katowice, Województwo Pokój 553.
- 12) Inż. Dutka Stanisław, Zawiercie, Metalochemja
- 13) Inż. Flecker Maksymilian, Czechowice, Vacuum Oil Co.
- 14) Inż. Gąsiorowski Stanisław, Chorzów, P. F. Z. A.
- 15) Inż. Giziński Bronisław, Hajduki Wielkie, Związek Koksowni.
- 16) Inż. Godlewicz Marjan, Chorzów, P. F. Z. A.
- 17) Dr. Inż. Hawliczek Józef, Chorzów, P. F. Z. A.
- 18) Inż. Hennel Witold, Chorzów, P. F. Z. A.
- 19) Inż. Helman Adolf, Częstochowa, Cegielniana 10.
- 20) Inż. Hryniewiecki Piotr, Chorzów, P. F. Z. A.
- 21) Inż. Jasiński Stefan, Bieruń Stary, „Lignoza”.
- 22) Inż. Jabłoński Bolesław Roździeń, Hutnicza 28.
- 23) Inż. Justat Antoni, Chorzów, P. F. Z. A.
- 24) Inż. Kaczorowski Józef, Chorzów, P. F. Z. A.
- 25) Inż. Kołodziej Władysław, Czechowice, Vacuum Oil CO.
- 26) Inż. Koryciński Franciszek, Krywałd p. Szczygłowice, „Lignoza”.
- 27) Inż. Kościnkiewicz Stanisław, Bieruń Stary, „Lignoza”.
- 28) Inż. Kozłowski Tadeusz, Bieruń Stary, „Lignoza”.
- 29) Inż. Korngold Stefan, Częstochowa, Kościuszki 13.
- 30) Inż. Kijok Stanisław, Świętochłowice, Bytomska 9 p. Dambroth.
- 31) Inż. Kwieciński Romuald, Brzeziny Śląskie, Powstańców 16.
- 32) Inż. Klonowski Felician, Kalety, „Natronag”.
- 33) Inż. Landau Henryk, Myszków, Fabr. „Światowid”.
- 34) Dr. Likiernik Artur, Sosnowiec, Małachowskiego 9.
- 35) Inż. Małachowski Jan, Welnowiec, Kościuszki 1.1
- 36) Inż. Matejak Leopold, Katowice, Województwo, pokój 363.
- 37) Inż. Matejakowa Janina, Katowice, Województwo pokój 363.
- 38) Inż. Micewicz Stanisław, Szopienice, Hutnicza 1.
- 39) Inż. Nazarewicz Wiktor, Łaziska Górne, „Oswag”.
- 40) Inż. Pasternak Dawid, Chorzów, P. F. Z. A.
- 41) Inż. Podoski Adam, Chorzów, P. F. Z. A.
- 42) Inż. Pillich Konrad, Król. Huta, 3 Maja 18
- 43) Dr. Stateczny Walenty, Hajduki, Zw. Koksowni, Fabr. Chem.
- 44) Inż. Sanetra Florjan, Chorzów, P. F. Z. A.
- 45) Inż. Syrczyński Zygmunt, Roździeń, Hutnicza 28.
- 46) Inż. Szumiłowski Edmund, Brzeziny Śląskie, Powstańców 16.
- 47) Inż. Towtkiewicz Stanisław, Welnowiec, Huta Szellera.
- 48) Inż. Winczakiewicz Ludomir, Welnowiec, Cynkownia Hohenlohe'go.
- 49) Inż. Zajączkowski Stanisław, Częstochowa, Stradomska 27.
- 50) Inż. Zajączkowska Krystyna, Częstochowa, Stradomska 27.

## Wiadomości bieżące.

### Nouvelles du jour.

**Polskie Towarzystwo Chemiczne** Dnia 15 stycznia 1931 r. odbyło się posiedzenie naukowe Oddziału Warszawskiego Polskiego Tow. Chemicznego, na którym wygłosił referat p. dr. Stanisław Kiełbasiński: „Jak wytwarza kauczuk Hevea brasiliensis”.

Walne Zgromadzenie Polskiego Tow. Chemicznego odbędzie się dnia 25 Stycznia (Niedziela) 1931 r. o godz. 5-ej p. p. w Duż. Auditorjum Chemicznem Politechniki Warszawskiej, Polna 3. Porządek obrad: 1) Wybór przewodniczącego. 2) Referat prof. Ludwika Szperla: „Początki i rozwój analizy elementarnej.” 3) Odczytanie protokołu. 4) Sprawozdanie ogólne. 5) Sprawozdanie z wydawnictw. 6) Sprawozdanie kasowe i preliminarz na r. 1931. 7) Sprawozdanie Komisji Kontrolującej. 8) Wnioski Zarządu Głównego i Zjazdu Delegatów Oddziałów Lokalnych. 9) Wnioski w sprawie zmiany Statutu.

10) Wybór prezesa, vice-prezesa i 6-ciu członków Zarządu.

**Sprawozdanie z zebrania sekcji chemicznej Instytutu Naukowej Organizacji.** W dniu 26 VI. 1930 r. odbyło się w lokalu Instytutu Naukowej Organizacji, VII Zebranie Sekcji Chemicznej Instytutu Naukowej Organizacji, przy udziale 20 osób.

Zebranie otworzył prof. K. Adamiecki proponując, wobec rezygnacji p. dyr. E. Trepki, na przewodniczącego Sekcji p. inż. M. Holtorpa, członka Instytutu Naukowej Organizacji, co zebranie zaakceptowało jednomyślnie.

P. inż. Holtorp, obejmując przewodnictwo i dziękując za zaufanie, szkicuje w kilku słowach program przyszłych prac Sekcji, poczem odczytuje porządek dzienny, obejmujący, poza odczytaniem protokołu z poprzedniego zebrania, wolnymi wnioskami i komunikatem informacyjno-sprawozdawczym dwa refe-



raty, a mianowicie: p. inż. Tadeusza Bluma, dyrektora Biura Inżynierskiego „Bip Technico” p. t. „*Kilka uwag w sprawie organizacji kontroli kotłowni*” oraz p. inż. Józefa Milewskiego p. t. „*Przykład obliczania kosztów własnych w fabryce chemicznej*”. Z uwagi na ważność zagadnienia, tudzież obszerność referatu p. Józefa Milewskiego, zebrani, na wniosek przewodniczącego, uchwalili referat ten odłożyć na pierwsze zebranie powakacyjne.

Po przeczytaniu i zatwierdzeniu protokołu z poprzedniego zebrania Sekcji w dn. 14 kwietnia b. r., wygłosił dłuższy komunikat informacyjno-sprawozdawczy sekretarz Sekcji p. inż. J. Wierusz-Kowalski. Referent podał przegląd najważniejszych artykułów w numerach kwietniowym, majowym i czerwcowym „Przeglądu Organizacji”; zakomunikował o wyborze z pośród chemików na członków Instytutu Naukowej Organizacji pp.: inż. Michała Bornsteina i inż. Marjana Holtorpa; o ostatnim (XXVI-tym) cyklu wykładów, w którym p. Wierusz-Kowalski miał wykład o „*zastosowaniu wykresów Gantta do kontroli w fabrykach chemicznych*”; o pokazie maszyn Powersa w Inst. Nauk. Organizacji; o powstaniu Koła Naukowej Organizacji Studentów Politechniki Warszawskiej i referacie wygłoszonym na jednym z zebrań tegoż Koła przez p. Wacława Milewskiego na temat: „*Naukowa organizacja, jako nowy standard postępu*”; o Studium Naukowej Organizacji, mającym być uruchomionem od dnia 1 października b. r. i t. d.

Z kolei zabrał głos p. inż. Tadeusz Blum, wygłaszając niezmiernie interesujący i sumiennie opracowany referat: „*Kilka uwag w sprawie organizacji kontroli kotłowni*”, którego streszczenie dajemy poniżej.

Podane zostały dwie metody kontroli: dawniejsza, polegająca na raporcie ruchu inżyniera ciepłego, na który składają się notowania w formie wykresów różnorodnych aparatów w oznaczonych okresach czasu i nowoczesna — na podstawie bilansu ciepłego. Dla pierwszej wystarczy zaopatrzyć kotłownię w odpowiednią aparaturę i posiadać prócz tego krzywą produkowania pary w zależności od różnych wartości ciągu, oraz przebieg spójczynnika wydajności. Codzienny raport ruchu pozwala inżynierowi ciepłemu konstatować nienormalności, zachodzące w pracy kotłowni.

Metoda bilansu ciepłego polega na określeniu po stronie „aktywu” — wartości ciepłej paliwa, po stronie zaś „pasywu” — uwzględnienie pozycji zużycia i strat tego ciepła. Na tę część bilansu ciepłego składa się ilość ciepła, która zużywa się na: 1. odparowanie wody, 2. przegrzanie pary, 3. podgrzanie wody, jak również i ta jej ilość, którą stanowią straty: 1. w odchodzących spalinach, 2. w popielniku, 3. przez promieniowanie i przewodnictwo.

Tak przedstawiony bilans wykazuje przejrzystość pracy instalacji i umożliwia sprawdzenie poszczególnych pozycji.

Zatrzymując się szczegółowo na stratach, podaje referent metody i wzory dla ich określenia, przyczem na przykładzie, ujmującym graficznie straty ciepłe

instalacji kotłowej, wyjaśnia, że miejscem obserwowania ich winien być komin, t. j. punkt, w którym koncentrują się wszelkie straty.

Prócz strat, wchodzących do bilansu ciepłego, prelegent zwrócił uwagę na straty, powodowane niezupełnem wyzyskaniem powierzchni ogrzewalnej kotła, oraz nierównomiernem jej obciążeniem i omówił szczegółowo zjawiska, jakie towarzyszą zmiennej pracy kotła. Podniesienie sprawności instalacji może być w tych wypadkach uzyskane przez stosowanie akumulatorów Ruths'a lub przez samoczynną regulację.

Wkońcu zwrócono uwagę na zasadę obowiązkowego premjowania palaczy, które należy uzależnić od różnicy między wartością ciepłą paliwa, a wysokością obserwowanych strat kominowych.

Po referacie inż. Bluma odbyła się dyskusja, w której zabierali głos następujący mówcy. Inż. M. Bornstein: Dobrze uczynił Sekretarjat Sekcji, że wybrał tak interesujące i ważne dla przemysłu chemicznego zagadnienie. Wobec tego, że na posiedzeniach Sekcji były poruszane dotąd przeważnie tematy natury ogólnej, dobrze będzie, jeżeli zajmujemy się na przyszłość tematami specjalnemi, jak gospodarka ciepła i inne.

Prof. K. Adamiecki rzuca pytanie, czy nie byłoby pożądane, aby cyfry i straty, o których była mowa w referacie, wyrażać w pieniądzech. Wymowa strat, ujętych w złotych, jest stokroć silniejszą, niż liczby, wyrażające straty energii lub nawet straty na węglu w kilogramach. Nie ulega wątpliwości, że wówczas silniej i bardziej bezpośrednio podziałałoby to na każdego, a więc i na palacza.

Po kilku jeszcze zapytaniach ze strony p. inż. J. Milewskiego i p. dyr. M. Holtorpa, udzielał odpowiedzi prelegent: jest rzeczą jasną, że każdy inżynier, mający pod swoją pieczę kotłownię, musi wiedzieć dokładnie, z jaką instalacją ma do czynienia. Otóż w fabrykach błędy polegają na tem, że dana instalacja nie zawsze odpowiada potrzebom danego przemysłu. Podstawą dla racjonalnej gospodarki w kotłowni jest stałe kalorymetryczne oznaczenie wartości ciepłej węgla, choćby raz na miesiąc. Ustalając w ten sposób charakterystykę instalacji, można się przekonać, jak ona pracuje. Z podanych w odczycie wykresów można ustalić pewne optimum, mianowicie, gdy spaliny zawierają około 14% CO<sub>2</sub> i spójczyn. nadm. powietrza wynosi 1,4 (gdy mamy więcej, niż 15% CO<sub>2</sub>, to instalacja pracuje źle). Istnieje kontrolujący przyrząd elektryczny Siemens'a, jako ostatnie słowo techniki, jeśli chodzi o automatyczną kontrolę spalin (oparty jest na zasadzie zmienności oporu platyny w zależności od ciężaru gatunkowego spalin). Inny typ takich przyrządów, to aparat A. E. G. „Ranarex”, polegający na zasadzie działania pola wirującego w spalinach i w powietrzu. Ruchy te są przenoszone na wskaźnik wywzorcowany, który podaje zawartość % CO<sub>2</sub>. Owa procentowa zawartość CO<sub>2</sub> może być przyjęta, jako zasada premjowania dozoru kotłowego.

W końcu inż. J. Wierusz-Kowalski w krótkim przemówieniu zwraca się do obecnych, aby



w sezonie jesiennym zgłaszali referaty, dotyczące zagadnień naukowej organizacji, przyczem sądzi, że najaktualniejszymi są sprawy, dotyczące obliczania kosztów własnych produkcji, kierownictwa i psychotechniki (t. z. „testy” dla pracowników w przemyśle chemicznym). Następnie, jeśli chodzi o ustalenie naukowych norm przy obliczaniu kosztów własnych wytwarzania, byłoby bardzo pożądane, aby obecni ze swej strony dopomogli w tej sprawie, przedstawiając szkice graficzne przebiegów procesów produkcji w danym zakładzie.

P. Prof. K. Adamiecki, nawiązując do tej sprawy, gorąco popiera myśl tę, gdyż w ten sposób, wyłoniona swego czasu „Sekcja normalizacji kosztów własnych” będzie mogła racjonalnie ująć te zagadnienia i dla przemysłu chemicznego.

**Kurs bakterjologiczny.** Państwowy Zakład Higieny rozpoczyna dnia 15 lutego 1931 roku trzymiesięczny wyższy kurs bakterjologii, parazytologii i nauki o odporności. Zajęcia praktyczne na kursie odbywać się będą codziennie z wyjątkiem świąt od godz. 9-ej rano do 1-ej p.p., a wykłady od godz. 2-ej do 4-ej. Poszczególne działy wyłożą: prof. Bassalik, dr. Brokman, dr. Celarek, dr. Eisenberg, dr. Fejginówna, prof. Hirszfeld, prof. Gąsiorowski, prof. Gieszczykiewicz, dr. Karłowski, doc. Karwacki, doc. Kapuściński, prof. Nitsch, prof. Padlewski, dr. Palester, doc. Przesmycki, doc. Raabe, dr. Sasaki, doc. Sierakowski, prof. Szenajch, doc. Sparrow, doc. Szulc, prof. Szymanowski, prof. Weigl, dr. Wierzbowska, dr. Zdanowicz. Kierownikiem kursu, jest doc. dr. H. Sparrow. Uczęszczać na wykłady może każdy interesujący się bakterjologią i nauką o odporności. Udział w zajęciach praktycznych i miejsce w pracowni otrzymać mogą tylko osoby, posiadające studia wyższe: lekarskie, farmaceutyczne chemiczne, i przyrodnicze, lub osoby, które mogą się wykazać większym doświadczeniem w dziedzinie bakterjologii. Osobom, które odbędą w całości zajęcia praktyczne, może być wydane odpowiednie zaświadczenie. Oplata wynosi: 150 złotych za wykłady i 200 za udział w ćwiczeniach. Należność wpłacona być może w 2-ch ratach. Zgłoszenia kierować należy pod adresem: Państwowy Zakład Higieny, Chocimska 24, Warszawa, doc. dr. H. Sparrow. Kandydaci proszeni są o nadesłanie: 1) podania, 2) odpisu dyplomu, 3) świadectwa z odbytej praktyki. Do dnia 1 lutego Państwowy Zakład Higieny prześle zawiadomienie, czy kandydat został przyjęty.

O żywicach syntetycznych mówił G. T. Morgan z fabryki w Ted-Sington na posiedzeniu „Society of Chemical Industry” w Londynie. Światowe spożycie żywicy sztucznych wynosiło w r. 1921—9.000 t w r. 1926 — 13.000 t a obecnie wynosi 20.000—25.000 t. W r. 1926 udział w produkcji brały Stany Zjednoczone A. P. w 40%, Niemcy w 24%, Anglja w 16% i Francja w 8%. Należy się liczyć z dalszym wzrostem zapotrzebowania na te produkty.

Poważne prace laboratorium w Teddington odnoszą się do kondensacji formaldehydu z ciałami aromatycznymi. Jako czynników kondensujących używano zarówno ciał zasadowych jak i kwasowych. W pierwszym wypadku otrzymuje się żywice nierozpuszczalne, u których tylko przy stosowaniu słabych alkaliów zdołano w szczególnych okolicznościach wydzielić krystaliczne produkty pośrednie. W drugim wypadku przemiana prowadzi do żywic rozpuszczalnych i topliwych a w toku jej zdołano wyodrębnić pośrednie produkty krystaliczne wskazujące we wszystkich wypadkach na typ dwufenilometanu.

**Katalityczna aktywność tlenku cynku** podczas syntezy alkoholu metylowego zależy od wielkości jego powierzchni. Zmniejszenie aktywności spowodowane przygotowaniem katalizatora w zbyt wysokich temperaturach lub pojawiające się podczas działania pochodzi przeważnie od zwiększania się jego ziarna krystalicznego. Można wyszczególnić dwa szeregi tlenków aktywiających katalizator mianowicie tlenki  $Mg$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Co$ ,  $TelI$  i  $MnII$ , tworzą one z tlenkiem cynku roztwory w stanie stałym; dzielniejszymi okazują się te z pośród nich, które nie podlegają redukcji w warunkach doświadczenia i które powodują wyraźniejsze zniekształcenie sieci krystalicznej. Tlenki drugiego szeregu ( $Al$ ,  $Cr$ ) działają tem, że przy przygotowaniu katalizatora lub w czasie jego pracy, zapobiegają wzrostowi ziarna, zachowując strukturę prawie koloidalną lub tworząc z tlenkiem cynku związki, które w temperaturach reakcji nie wykazują jeszcze dość wyraźnej struktury krystalicznej. Spostrzeżenia te poczynił G. Natta w Medjolanie który notuje jeszcze jedną ciekawą obserwację a mianowicie, że przy użyciu tlenku cynku aktywowanego alkalijskimi lub lepiej solami alkalijskimi w kwasami tłuszczowymi otrzymuje się mieszanek złożone prawie wyłącznie z alkoholi wyższych od metylowego i niemal zupełnie wolne od ketonów i aldehydów oraz innych związków organicznych.

**Przetapianie starego szkła** lub jego dodatek do nowego stopu, skraca co prawda trwanie procesów fabrykacyjnych, lecz zwiększa kruchość otrzymanego szkła i powoduje pogłębianie się jego zabarwienia. Na zjeździe „Society of Glass Technology” w Leeds omawiano ten problem i wykazano, że działania te pochodzą od ścian wanny, ponieważ szkło wieleкратно w naczyniach platynowanych przetapianie wykazywało żadnych niekorzystnych zmian. Usunięcie tego szkodliwego działania ścian jest obecnie problemem nierozwiązanym.

**25-lecie smołowania dróg** obchodził Automobil-Club francuski uroczystym bankietem, w którym oddano hold ówczesnemu projektodawcy dr. med. Guglielminetti oraz inż. Ando którego badania pierwsze określiły warunki prowadzenia smołowania. Guglielminetti powołał się względami higieny publicznej a stał się inicjatorem znacznej gałęzi przemysłu.