

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOW. „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“ WE LWOWIE, PRZY WSPÓŁDZIAŁE SEKCJI PRZEMYSŁOWEJ POLSKIEGO TOW. CHEM. W WARSZAWIE

NR. 6.

LWÓW, CZERWIEC 1924.

ROCZNIK VIII.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

TRĘŚĆ Nr. 6: Prof. Dr. Walenty Dominik: Przemiana żelazocyjanku sodowego na potasowy zapomocą chlorku potasowego, str. 97. — Dr. Emeryk Kroch: Adsorpcja gazoliny z gazu ziemnego, jako problem naukowy i techniczny (c. d.), str. 108. — Polska bibliografia chemiczna, str. 116. — Ze spraw gospodarczych, handlowych i organizacyjnych, str. 122. — Klasy patentowe, str. 125.

PROF. DR. WALENTY DOMINIK.

PRZEMIANA ŻELAZOCYJANKU SODOWEGO NA POTASOWY ZAPOMOCĄ CHLORKU POTASOWEGO ¹⁾.

(Referat, wygłoszony na posiedzeniu P. T. Ch. w Warszawie 13. III. 1924).

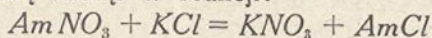
Zanim zajmiemy się podwójną wymianą między $Na_4FeCy_6 \cdot 10H_2O$ a KCl w roztworze, warto wspomnieć naprzód parę słów o innych tego rodzaju reakcjach i zastanowić się, czy wogóle wymienione zadanie przedstawia jakiegokolwiek korzyści praktyczne.

Podwójna wymiana jonów między dwiema solami w roztworze wodnym nie zawsze da się łatwo przeprowadzić. Nie przedstawia ta rzecz większych trudności, jeżeli z dwu wchodzących w grę soli powstaje sól trudniej od tamtych rozpuszczalna. Również ułatwia wymianę taki wypadek, gdy jedna z mających powstać soli jest na gorąco znacznie trudniej rozpuszczalna niż inne, na zimno zaś stosunkowo łatwo. Utrudnieniem zadania jest powstawanie soli, wiążących przy krystalizacji wodę, gdyż to powoduje koncentrowanie roztworu i wydzielanie zeń także innych soli. Tworzenie się soli podwójnych, lub kryształów mieszanych przeszkadza również często w osiągnięciu pożądaných rezultatów. Wreszcie zadanie może być łatwiejsze lub trudniejsze zależnie od tego, czy sole, z których się wychodzi są tanie i nie zależą zbyt

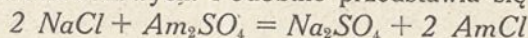
¹⁾ Zgłoszone do ochrony patentowej w Rzeczypospol. Polskiej na rzecz firmy „Potas“ Ska z o. o. w Krakowie.

na tym, ile się ich do wymiany zużyje, czy też są cenne i użyty nadmiar musi się regenerować.

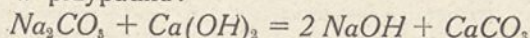
N. p. w metodzie Solvay'a otrzymywania sody rezygnuje się z uzyskania całkowitej ilości soli kuchennej, musi się jednak regenerować amonjak. Przy konwersji KCl i $NaNO_3$ na KNO_3 regenerację saletry przeprowadza się już tylko częściowo. Pokażna ilość saletry pozostaje w soli kuchennej i przedstawia konieczną stratę. W reakcji:



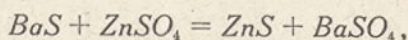
stosowanej przy dalszej przeróbce syntetycznego azotanu amonu, musi się przeprowadzić dokładne rozdzielanie obu produktów reakcji, o ile nie mają one służyć do celów nawozowych. Podobnie przedstawia się sprawa z reakcją:



coraz częściej stosowaną do otrzymywania salmiaku. W niektórych reakcjach podwójnej wymiany, gdzie jedna z powstających soli jest bardzo trudno rozpuszczalna, n. p. w przypadku:



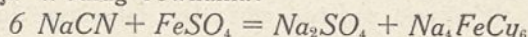
warunki pracy są szczególnie korzystne, łatwo bowiem osiągnąć prawie ilościowe rozdzielanie obu produktów reakcji. Idealnie prosto przedstawia się wreszcie zagadnienie podwójnej wymiany przy fabrykacji litoponu według reakcji:



przyczem wszystkie wartościowe składniki wydzielają się z roztworu w postaci osadu, którego wcale nie potrzeba rozdzielać.

Gdy chodzi o wymianę między $Na_4FeCy_6 \cdot 10 H_2O$ a KCl w roztworach wodnych, poruszone poprzednio okoliczności nie przedstawiają się bardzo zachęcająco. Wszystkie cztery wchodzące tutaj w grę sole są łatwo rozpuszczalne. Ponieważ nie można się spodziewać całkowitej wymiany przy użyciu równoważnych ilości, jest się zmuszonym do regeneracji pozostałego w ługu pokrystalicznym żelazocyjanku i chlorku potasu i do oddzielenia ich od bezwartościowej soli kuchennej. Korzystnym natomiast jest w tym wypadku fakt, że żadna z tych czterech soli nie tworzy z drugą ani kryształów mieszanych ani soli podwójnych.

Możliwość przeprowadzenia tego rodzaju wymiany przedstawia jednak poważne korzyści wtedy, gdy do fabrykacji żelazocyjanku potasowego ma się do dyspozycji nie cyjanowódór lub cyjanek wapnia lecz stopy, zawierające cyjanek sodowy. Soda, jako znacznie tańsza od potażu jest odpowiedniejszą do użycia tam, gdzie należy się liczyć ze zużyciem idącym nie tylko w kierunku ostatecznej reakcji. Według równania:



w najlepszym razie $\frac{2}{3}$ sodu przechodzi do żelazocyjanku, reszta zaś traci na wartości. Uwzględniwszy zaś poprzedzające reakcje, mające na celu uzyskanie cyjanku, mamy stratę sody znacznie większą. Nie jest więc obojętnem

czy traci się sodę czy też potaż, który ma mniej więcej trzy razy wyższą cenę. Dlatego też korzystnie jest w takim razie dojść do soli sodowej i tę następnie przeprowadzić na sól potasową i to zapomocą soli znowu około trzy razy tańszej od węglanu.

Wzgląd na wspomniane korzyści skłonił mię do zajęcia się tym zagadnieniem. Z dotychczasowej literatury technicznej można było tylko bardzo niewiele korzystać. W tym zakresie spotyka się tylko wymieniony w Encyklopedji Chemji techn. Ullmanna, patent Petriego, zgłoszony w Niemczech p. N. 222.698. Patent ten chroni postępowanie następujące: Żelazocyjanek sodowy ogrzewa się z chlorkiem potasowym ewentualnie pod ciśnieniem, aby uzyskać wydzielenie stałej soli kuchennej. Pozostały roztwór poddaje się krystalizacji i otrzymuje czysty $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$. Sprawa wydawałoby się bardzo prostą i zupełnie analogiczną do wymiany n. p. między saletrą sodową a chlorkiem potasowym. Gdy jednak spojrzymy na rozpuszczalności wchodzących w grę soli, rzecz przedstawi się odmiennie. W załączonej tabelce podano rozpuszczalności w molach na litr wody.

Temp. w °C	Na Cl	$\frac{1}{4} Na_4FeCy_6$	$NaNO_3$	KCl	$\frac{1}{4} K_4FeCy_6$	KNO_3
0°	6,1	1,16	8,6	3,8	1,76	1,29
20°		2,36	10,4		3,0	3,1
40°		4,0 (42° C)	12,4		4,4	6,3
80°		7,8	17,4		8,5	16,7
100°	6,8	8,3 (98,5° C)	20,5	7,6	9,0 (98° C)	24,4

Porównując rozpuszczalności saletry sodowej i potasowej z rozpuszczalnościami odpowiednich żelazocyjaneków widzimy wprawdzie jedną rzecz wspólną t. j. że na gorąco wszystkie te sole są łatwiej rozpuszczalne od chlorku sodu; miarodajne są jednak dwie inne różnice, t. j. że rozpuszczalność czterech soli Na_4FeCy_6 , K_4FeCy_6 , $NaCl$ i KCl na gorąco wykazuje ilościowo niewielkie różnice w przeciwieństwie do układu $NaNO_3$, KNO_3 , $NaCl$ i KCl , w którym wybitnie największą rozpuszczalność posiada KNO_3 , co wpływa decydująco na ustalenie się jej koncentracji przy sporządzaniu gorących roztworów, — a powtóre, że na zimno trudniej się rozpuszcza żelazocyjanek sodowy, niż potasowy, co jest wprost przeciwne zachowaniu się azotanów. Widać więc z tego, że podwójna wymiana na gorąco nie może prowadzić do celu z różnych powodów. Wskutek niewielkich różnic w rozpuszczalności na gorąco między poszczególnymi solami można tylko niewielki procent $NaCl$ wydzielić w postaci stałej, w razie zaś zwiększania tej ilości spowoduje się zanieczyszczenie jej żelazocyjanekami. Roztwór, wydzielając przy oziębianiu uwodnioną

sól będzie się wzbogacał w inne sole, co pociągnie za sobą wreszcie ich wydzielenie z roztworu i zanieczyszczenie krystalizacji.

Taksamo zastosowanie nadmiaru KCl w stężonych roztworach na gorąco nie prowadzi do celu albowiem wskutek większej równoważnikowej rozpuszczalności K_4FeCy_6 , niż rozpuszczalność KCl powyżej $60^\circ C$ krystalizuje z takich gorących roztworów naprzód KCl a dopiero poniżej $60^\circ C$ żelazocyjanek.

Wreszcie i regeneracja KCl i żelazocyjanku z ługów pokrystalicznych okazała się w obecności dużych ilości żelazocyjanku bardzo uciążliwą.

Należało więc szukać innej drogi, a mianowicie chodziło o taką zmianę własności rozpuszczalnika, ażeby przy pozostawieniu możliwie dużej rozpuszczalności dla chlorków osiągnąć jak najmniejszą rozpuszczalność dla żelazocyjanków i to przede wszystkim dla żelazocyjanku potasowego.

Dało się to uzyskać przez stosowanie nadmiaru KCl w wodnych roztworach, zawierających alkohol. Załączona tabelka podaje rozpuszczalność żelazocyjanków w rozcieńczonym alkoholu etylowym w cząsteczkach gramowych na 1.000 gr rozpuszczalnika przy temp. $18^\circ C$.

w 1.000 gr rozp.	$K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$	$Na_4FeCy_6 \cdot 10H_2O$
wody	0,75	0,62
23% alkoholu	0,051	0,051
37% alkoholu	0,013	0,013

Widać że rozpuszczalności obu żelazocyjanków w rozcieńczonym alkoholu są równoważnikowo identyczne. Jeżeli więc roztwór wodny, zawierający żelazocyjanek sodowy i równoważną ilość KCl będziemy zadawać alkoholem, to wydzieli się nam mieszanina obu żelazocyjanków w równoważnych ilościach, a pozostaną w roztworze chlorki, które są znacznie łatwiej w tych warunkach rozpuszczalne. Oba chlorki będą przytem wpływać na obniżenie rozpuszczalności odpowiednich żelazocyjanków i wpływ ten będzie wobec jednakowej rozpuszczalności żelazocyjanków i zbliżonych stopni dysocjacji obu chlorków prawie równy. Jeżeli teraz chcemy wydzielić tylko żelazocyjanek potasowy wystarczy wziąć na pewną ilość żelazocyjanku sodu stu procentowy nadmiar chlorku potasu, wtedy bowiem w ciągu dodawania do roztworu alkoholu aż do samego końca reakcji rozpuszczalność żelazocyjanku potasu będzie mniejsza od rozpuszczalności $Na_4FeCy_6 \cdot 10H_2O$. Należy jednak tak dobrać ostateczną koncentrację alkoholu, ażeby przed jej osiągnięciem nie zaczął się wydzielać KCl .

Zasadniczo więc w ten sposób zadanie jest rozwiązane, ponieważ odzielenie alkoholu z roztworu i rozdzielenie KCl i $NaCl$ jest rzeczą bardzo

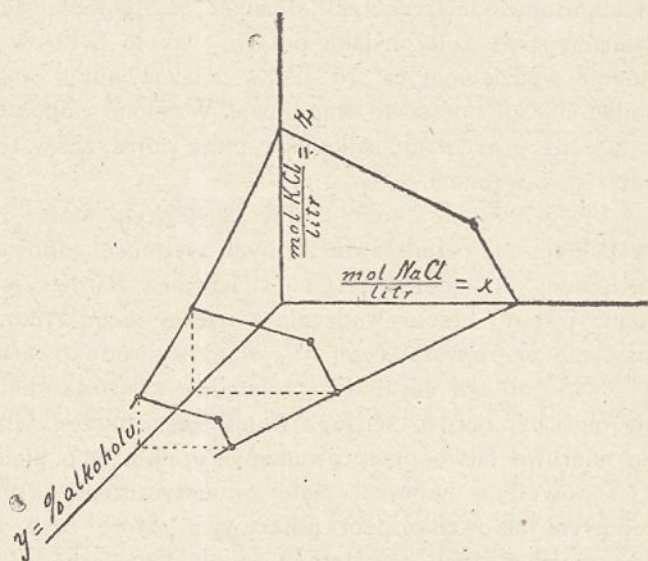
łatwa. Chodzi tylko o zdanie sobie sprawy, ile w ten sposób uzyskujemy produktu z jednostki objętości, ile trzeba na tę ilość oddestylować alkoholu, ile odparować wody dla rozdzielenia pozostałych chlorków i t. p. a to celem wyszukania najkorzystniejszych warunków pracy. Do tego celu wykonano parę oznaczeń rozpuszczalności mieszanin chlorków $NaCl + KCl$ w roztworach alkoholowowodnych, aby można było sporządzić wykresy, odpowiadające wykresom Prechta dla roztworów wodnych $KCl + NaCl$.

Na 100 gr rozpuszczalnika rozpuszcza się w obecności obu stałych soli w rozcieńczonym alkoholu etylowym w temp. $18^{\circ} C$.

% wagowy alkoholu w wodzie	gr $NaCl$ sam	gr KCl sam	gr $NaCl + KCl$ razem
0%	35,8	33,7	29,3 + 14,3
23%	21,9	16,5	18,0 + 10,0
37%	14,1	9,9	12,1 + 5,16

Dla szybszej orientacji dobrze jest posługiwać się wykresem przestrzennym, sporządzonym na podstawie powyższej tabelki jak schematycznie przedstawiono na rysunku (1).

Każdy przekrój prostopadły do osi y , wyobrażającej koncentrację alkoholu przedstawia skład nasyconych roztworów obydwu chlorków, odpowiadający stężeniu alkoholu „ y ”. Jeżeli koncentracje chlorków wyrazimy w równoważnikach gramowych zamiast w gramach, orientacja będzie jeszcze łatwiejszą. Łatwo wykazać, że w takim razie przyrządzając roztwór



Rys. 1.

dla reakcji trzeba mieć na uwadze, aby po dodaniu alkoholu skład roztworu odpowiadał punktowi znajdującemu się na wykresie i mającemu jednakowe współrzędne z i x . Jednakowe ze względu na to, że wpływ KCl

i $NaCl$ na rozpuszczalność odpowiednich żelazocyjanków jest w przybliżeniu jednakowy. Na wykresie zaś a nie poniżej (nie na polu wykresu) powinien się wymieniony punkt znajdować dlatego, że wtedy w danej ilości rozpuszczalnika zdołamy największą ilość żelazocjanku poddać wymianie.

Uwzględniając to wszystko jak również i tę okoliczność, że żelazocyjanek nie jest całkowicie nierozpuszczalny można wyliczyć — zgodnie z doświadczeniem — że przy koncentracji alkoholu 23% wagowych otrzyma się około 160 kg $K_4FeCy_6 \cdot 3 H_2O$ zaś przy koncentracji 37% tylko 100 kg tej soli z 1 m³ roztworu. W pierwszym wypadku pozostaje w roztworze około 20 kg żelazocyjanku, w drugim tylko około 5 kg na 1 m³. Koncentracja 20 kg żelazocyjanku w 1 m³ pozwala już na rozdzielenie chlorku potasu od soli kuchennej, jakkolwiek znacznie łatwiej i czyściej daje się to osiągnąć przy mniejszych ilościach żelazocyjanku. Dlatego też lepiej jest wydzielić i resztę żelazocyjanku, co łatwo uczynić przez dodanie do alkoholowego ługu pokrystalicznego teoretycznie potrzebnej ilości chlorku wapnia lub żelazocyjanku wapnia. Wtedy powstaje CaK_2FeCy_6 , który już w rozcieńczonym alkoholu jest tak mało rozpuszczalny, że w roztworach po wytrąceniu sól żelazowa nie daje nawet zabarwienia niebieskiego, jeżeli tylko stężenie jonów potasowych jest dość duże. Kombinując wytrącanie alkoholem z wydzieleniem reszty zapomocą $CaCl_2$ lub Ca_2FeCy_6 , można praktycznie uważać za najodpowiedniejszy taki stosunek, że jednym kilogramem alkoholu wydzielamy 1 kg żelazocyjanku potasu z około 5 litrów roztworu, przyczym nie ulegnie wydzielaniu ca. 16—20% żelazocyjanku, który trzeba wytrącić jako podwójną sól potasowo wapniową. W sumie odpowiada to zastąpieniu sodu w 80—84 procentach całkowicie przez potas, zaś w 16—20%-ach po połowie potasem i wapnem.

Regeneracja alkoholu przy dzisiejszym stanie rozwoju aparatów rektyfikacyjnych nie przedstawia żadnych trudności, oddzielenie zaś powstałej soli kuchennej od nadmiaru KCl jest również bardzo proste, tak że cała przemiana jest do przeprowadzenia z nieznacznymi tylko stratami alkoholu i potasu, nie przewyższającymi 5% wagi wyprodukowanego żelazocyjanku.

Sposób ten ma tę dużą zaletę, że kontrola chemiczna składu roztworów nie musi być bardzo ścisła, z wyjątkiem oznaczeń żelazocyjanku, które dadzą się miarowo łatwo przeprowadzić. Pozatem n. p. małe odchylenia w stężeniu KCl powodują najwyżej małe zanieczyszczenia kryształów żelazocyjankiem sodowym albo chlorkiem potasowym, które przy drugiej krystalizacji (dla osiągnięcia dużych kryształów) zupełnie nie szkodą. Bądź co bądź używanie alkoholu jest *malum necessarium*, którego omińcie byłoby bardzo pożądane.

Dlatego też ważnym jest poznanie warunków w których podwójna wymiana Na_4FeCy_6 i KCl zachodzi z dostateczną wydajnością w roztworach wodnych. Prowadzone w tym kierunku doświadczenia wykazały, że znaczne

obniżenie rozpuszczalności żelazocyjanków można również osiągnąć przez odpowiednie zwiększenie stężenia chlorku o tym samym jonie, przy równoczesnym obniżeniu temperatury.

Ze względu na potrzeby praktyczne rozpuszczalności podane będą poniżej w gramach na 100 cm^3 roztworu i w cząsteczkach gramowych na litr. Rozpuszczalność żelazocyjanku sodowego wynosi:

W temperaturze	W wodzie		W 1,64 n NaCl		W 3,18 n NaCl	
	gr/100 cm^3	cząst. gr/litr	gr/100 cm^3	cząst. gr/litr	gr/100 cm^3	cząst. gr/litr
18° C	26,9	0,556	8,13	0,168	2,44	0,0504
0° C	13,45	0,278	2,54	0,0524	0,81	0,0168

zaś rozpuszczalność $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$:

W temperaturze	W wodzie		W 1,40 n KCl		W 2,45 n KCl	
	gr/100 cm^3	cząst. gr/litr	gr/100 cm^3	cząst. gr/litr	gr/100 cm^3	cząst. gr/litr
18° C	27,0	0,642	12,66	0,30	6,24	0,147
0° C	17,4	0,413	5,90	0,139	2,24	0,053

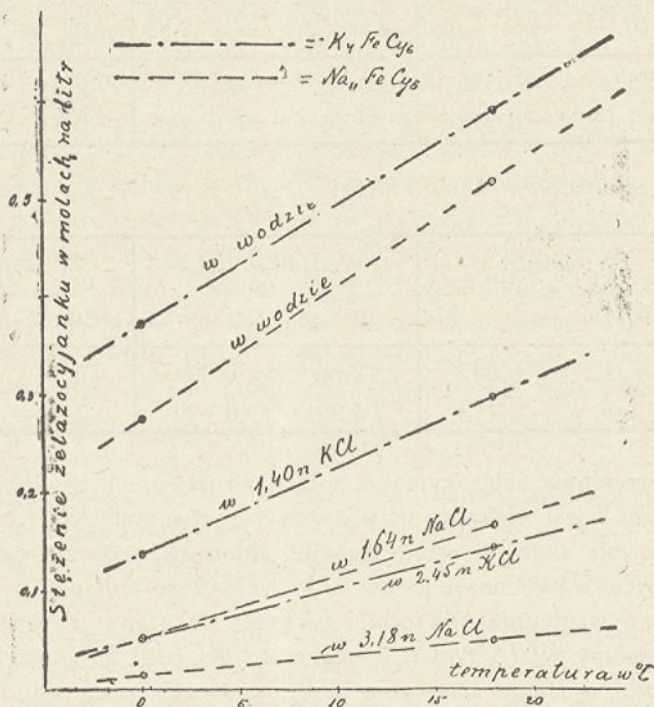
Rozpuszczalność żelazocyjanku potasu w roztworach zawierających obok KCl także NaCl jest większa, niż w czystych roztworach KCl; taksamo i rozpuszczalność soli sodowej w mieszaninie chlorków, co zresztą przewiduje teoria, albowiem w obecności jonów sodowych część soli potasowej przechodzi na sodową względnie odwrotnie. Okazało się n. p., że w stężonym roztworze mieszaniny KCl i NaCl, o mianie 2,4 KCl i 1,55 n względem NaCl przy 0° C było w stanie nasycenia 0,89 cząsteczki gramowej żelazocyjanku na litr, zaś przy 18° C — 0,189 cz. gr.

Z poprzednich dat widać, że można dojść rzeczywiście do małych koncentracji żelazocyjanków w ten sposób, jednak niekorzystnym jest fakt, że rozpuszczalność żelazocyjanku sodu szybciej maleje z temperaturą niż rozpuszczalność żelazocyjanku potasu.

Różnica ta między obydwoma żelazocyjankami ma swoje uzasadnienie w większej ilości wody krystalizacyjnej zawartej w soli sodowej przy prawie równym ciepłe neutralizacji obydwu zasad. Roztwór zatem, który do pewnej temperatury wydzielal kryształy żelazocyjanku potasu, może w pewnych wypadkach poniżej tej temperatury wydzielal żelazocyjanek sodowy. Aby tego uniknąć, trzeba wiedzieć, przy jakich koncentracjach KCl i NaCl oba żelazocyjanki są przy danej temperaturze jednakowo rozpuszczalne. Mając ten graniczny stosunek KCl/NaCl dla różnych temperatur i obierając dowolną tem-

peraturę krystalizacji, zawsze możemy roztwór tak przygotować, że powyżej obranej temperatury będzie krystalizował tylko żelazocyjanek potasu.

Przytoczona poprzednio tabelka rozpuszczalności (na rys. 2. przedstawiono jej daty wykresem, uważając rozpuszczalność za funkcję temperatury) pozwala przedstawić rozpuszczalność żelazocyjanu jako funkcję stężenia chlorku (rys. 3.) przy stałej temperaturze. Wykres ten pozwala natychmiast odczytać koncentracje $NaCl$ i KCl przy których oba żelazocyjaniki rozpuszczają się jednakowo. Z pośród wielu możliwych par koncentracji należałoby,



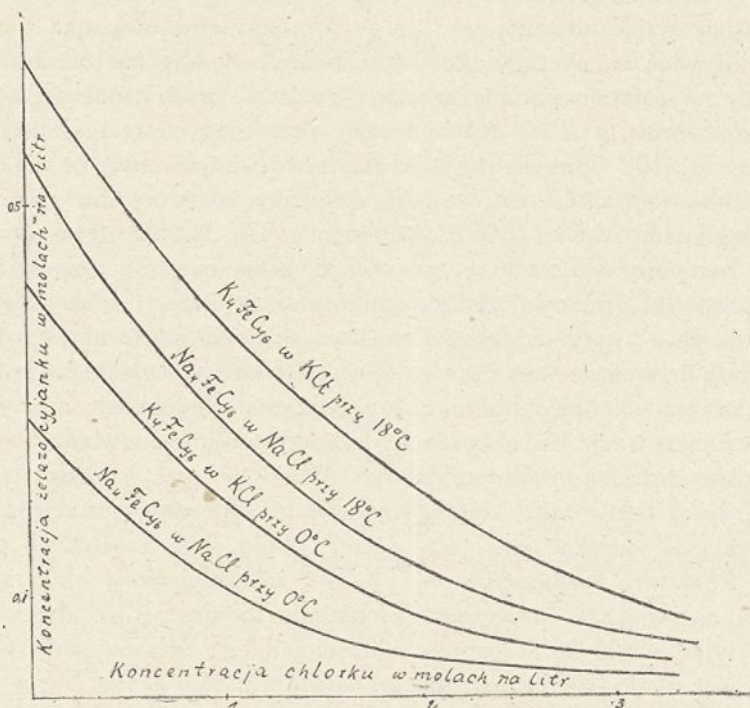
Rys. 2.

przygotowując roztwór do wymiany wybierać te, które odpowiadają najmniejszym koncentracjom żelazocyjanów, chodzi bowiem o jak najdalej idące wydzielenie żelazocyjanu z roztworu. To wymaga zastosowania jak najbardziej stężonych roztworów chlorków. Ograniczeniem w tym kierunku będzie więc maksymalna rozpuszczalność obu chlorków przy danej temperaturze. Punktem wyjścia dla wyboru najodpowiedniejszej pary stężeń KCl i $NaCl$ będzie wykres Prechta dla temperatury krystalizacji. Dla łatwiejszego korzystania zeń przy różnych temperaturach można ten wykres znowu zmienić na przestrzenny, biorąc tym razem oś „y” za oś temperatur. Będzie on się przedstawiał analogicznie jak na rys. 1. a tylko należy wstawić daty podane w załączonej tabeli.

W jednym litrze roztworu znajduje się przy temperaturze $t = y$ w stanie nasylenia x równoważników gramowych KCl i x równoważników gramowych $NaCl$:

Temp.	KCl sam	$NaCl$ sam	$KCl + NaCl$ równocześnie w roztw.
$0^{\circ} C$	3,40	5,38	1,18 + 4,44
$10^{\circ} C$	3,70	5,40	1,42 + 4,32
$18^{\circ} C$	3,93	5,42	1,62 + 4,24
$30^{\circ} C$	4,27	5,44	1,92 + 4,10
$60^{\circ} C$	5,03	5,49	2,67 + 3,40

Z wykresów 3. i ostatnio opisanego wyszukujemy dla pewnej wybranej temperatury krystalizacji taką parę KCl i $NaCl$, ażeby obie te wartości były jak największe i aby odpowiadały stosunkowi, zapewniającemu jednakową



Rys. 3.

rozpuszczalność obu żelazocyjanków. Gdy wykreślimy kilka takich punktów dla różnych temperatur i połączymy je, otrzymamy dżagram przedstawiający minimalną temperaturę krystalizacji dla danego roztworu jako funkcję kon-

centracji KCl i $NaCl$, jaką on zawierać będzie po wydzieleniu przewidywanej ilości żelazocyjanków.

Biorąc konkretny przykład, przyjmijmy, że mamy przy krystalizacji $K_4FeCy_6 \cdot 3 H_2O$ dojść do $0^\circ C$. Z wykresu (3) widzimy, że dla osiągnięcia jednakowej koncentracji nasyconych roztworów odpowiednich żelazocyjanków należy przy koncentracjach 1,5—3*n* chlorków stosować średnio 1,51 razy bardziej stężone roztwory KCl niż $NaCl$. Odczytujemy bowiem z wykresu n. p. dla koncentracji żelazocyjanków 0,06 cząst. gr./litr stężenie dla $NaCl$ 1,51*n* zaś dla KCl 2,29*n* lub n. p. dla 0,04 znajdujemy $NaCl$ 1,91, KCl 2,87, co daje średnio $KCl/NaCl = 1,51$. Aby więc zapewnić wydzielenie kryształów wyłącznie tylko K_4FeCy_6 , musimy się postarać, aby po ukończeniu krystalizacji przy $0^\circ C$ stosunek równoważnikowy $KCl/NaCl$ w ługu pokrystalicznym był nie mniejszy niż 1,51. Równocześnie nie należy dopuścić aby stosunek ten był znacznie większy, wtedy bowiem nadmiar KCl będzie bezużyteczny i spowoduje nadto zwiększenie kosztów regeneracji KCl . Z tego wynika, że na jeden gramatom potasu wprowadzonego rzeczywiście na miejsce sodu musimy wziąć niemniej jak $1,51 + 1 = 2,51$ równoważnika gramowego KCl . Jakież więc mamy przygotować roztwór? — Aby na to odpowiedzieć, popatrzmy na ostatnio podaną tabelkę, gdzie są przytoczone stężenia nasyconych roztworów KCl i $NaCl$ w wodzie przy różnych temperaturach. Sporządziwszy dla 0° odpowiedni wykres, łatwo znajdziemy, że dla stosunku równoważnikowego $KCl/NaCl = 1,51$ nasycony roztwór obu chlorków jest 1,69*n* względem $NaCl$ i 2,56*n* względem KCl . Wobec tego powinniśmy wyjść z roztworu KCl $2,56 + 1,69 = 4,25$ normalnego i rozpuścić w nim $1,69/4$ cząsteczki gramowej żelazocyjanku sodu w litrze, t. j. 204,5 gr krystalicznej soli. Zważywszy jednak, że z żelazocyjankiem sodowym wprowadzimy więcej wody krystalizacyjnej niż się jej wydzieli z żelazocyjankiem potasowym, wskutek czego, jak łatwo obliczyć, ług pokrystaliczny będzie miał ca o 5% mniejszą koncentrację od obliczonej, możemy wziąć odpowiednio mniej ale zato bardziej stężonego roztworu chlorku. Wracając jeszcze raz do wykresu (3) widzimy, że w roztworach chlorków o wymienionej koncentracji przy $0^\circ C$ rozpuszczają się żelazocyjanki w ilościach około 0,05 cząsteczki gramowej w litrze. Ponieważ rozpuszczalność obydwu żelazocyjanków obok siebie będzie w sumie większa, przyczem zwiększenie to nie będzie dwukrotne ale wyniesie tylko około 50% rozpuszczalności jednego żelazocyjanku w czystym chlorku, więc około 0,075 cząsteczki gramowej t. j. 36,3 gr $Na_4FeCy_6 \cdot 10 H_2O$ pozostanie w ługu pokrystalicznym częściowo jako sól sodowa, częściowo jako potasowa. Ponieważ ta rozpuszczona ilość żelazocyjanku sodu uchyla się od wejścia w reakcję przeto o tyle więcej tej soli możemy wziąć początkowo do wymiany bez obawy o wydzielenie się jej w przewidywanych końcowych warunkach.

Ostatecznie więc rozpuścimy w 950 cm 4,46 n KCl na gorąco — (wystarczy do rozpuszczenia 40—50° C) — 222,6 gr $Na_4FeCy_6 \cdot 10 H_2O$ i uzyskamy z tego 162 gr $K_4FeCy_6 \cdot 3 H_2O$, reszta zaś t. j. 36,3 gr $Na_4FeCy_6 \cdot 10 H_2O$ zostanie niewydzielona.

Można więc powiedzieć, że przy temperaturze 0° C da się z 1 m³ roztworu otrzymać około 170 kg $K_4FeCy_6 \cdot 3 H_2O$, przyczym zostanie około 17% żelazocyjanku w roztworze. Aby to uzyskać, trzeba wyjść z roztworu KCl 4,46 normalnego, co oznacza prawie 2 kg KCl na 1 kg $K_4FeCy_6 \cdot 3 H_2O$, albo 2,7 równoważnika KCl na 1 równoważnik uzyskanego żelazocyjanku.

Przy temp. krystalizacji 18° uzyskujemy wprawdzie z 1 m³ nieco więcej (jak to analogicznie można wyliczyć), lecz z wydajnością odpowiednio do większej rozpuszczalności mniejszą i przy większym zużyciu chlorku. Nadmiar chlorku potasu regeneruje się po uprzednim wydzieleniu reszty żelazocyjanku zapomocą $CaCl_2$ lub Ca_2FeCy_6 , w tym wypadku jednak nie jest możliwe całkowite wydzielenie CaK_2FeCy_6 , który w wodzie zwłaszcza w obecności $NaCl$ rozpuszcza się znacznie łatwiej niż w alkoholu.

Porównując obie opisane metody widzimy, że ostatnia wymaga zwłaszcza przy niższych temperaturach krystalizacji stosowania większego nadmiaru chlorku potasu, co zwiększa kosztą regeneracji tego nadmiaru. Jeżeli chce się ją stosować stale, niezależnie od pory roku, musi się roztwory sztucznie ochładzać, co przy metodzie alkoholowej jest zupełnie zbyteczne. Stosując wyższe temperatury krystalizacji możemy się wprawdzie obejść bez sztucznego chłodzenia, wtedy jednak pozostaje w ługu pokryształicznym znacznie większy procent niewydzielonego żelazocyjanku, który musi się wydzielać zapomocą $CaCl_2$ jako CaK_2FeCy_6 . Jeżeli nie chce się tego osadu rozkładać sodą i roztwór obu żelazocyjanków dołączać do nowych partij przeznaczonych do podwójnej wymiany, co komplikuje kontrolę ruchu, musi się przeprowadzać resztę wapnia na potas zapomocą K_2CO_3 . Wtedy jednak zwiększają się koszty z powodu zastosowania droższego surowca. Ostateczny więc wybór metody będzie zależny od warunków miejscowych a szczegółowe obliczenia dadzą się przeprowadzić na podstawie dat podanych w niniejszym referacie.

Z ZAKŁADU CHEMJI NIEORG. SZKOŁY GŁÓWNEJ GOSPODARSTWA
WIEJSKIEGO W WARSZAWIE.

ZUSAMMENFASSUNG.

Der Verfasser beschreibt zwei von ihm ausgearbeitete Verfahren zur Darstellung von $K_4FeCy_6 \cdot 3 H_2O$ durch doppelte Umsetzung des Natriumsalzes mit KCl .

Beide Ferrozyanide sind leicht löslich in Wasser und zwar ist die molekulare Löslichkeit des Kaliumsalzes größer als die des Natriumsalzes. Dazu ist der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit bei dem Natriumsalze größer, was mit dem größeren Kristallwassergehalte neben beinahe gleicher Neutralisationswärme beider Basen im Einklange steht. Die Umsetzung

wird daher unter gewöhnlichen Bedingungen sehr mangelhaft, lässt sich aber technisch ausichtsvoll gestalten bei Anwendung eines 100%-igen Überschusses von KCl und Arbeiten in alkoholisch-wässriger Lösung, welche sehr geringe Löslichkeit für Ferrozyanide aufweist, oder auch in wässriger Lösung der Kalium und Natriumchloride, welche die Löslichkeit der Blutlaugensalze in hohem aber verschiedenem Maße beeinflussen. Im letzteren Falle ist jedoch der anzuwendende Überschuss des KCl im allgemeinen größer als bei Zusatz von Alkohol und wächst mit der Erniedrigung der Krystallisationstemperatur an.

Tabellen und Diagramme werden angegeben, welche die vorteilhaftesten Bedingungen zur Ausführung der Umsetzung aufzufinden erlauben.

Dr. EMERYK KROCH.

ADSORPCJA GAZOLINY Z GAZU ZIEMNEGO JAKO PROBLEM NAUKOWY I TECHNICZNY.

(Ciąg dalszy).

Produkty otrzymane z gazu ziemnego trzema rozmaitemi metodami nie są zgoła identyczne, czego też wobec różnych warunków ich wydzielania nie można się spodziewać. Diagram (rys. 1) pokazuje przebieg granic wrzenia gazoliny otrzymanej wedle tych systemów.

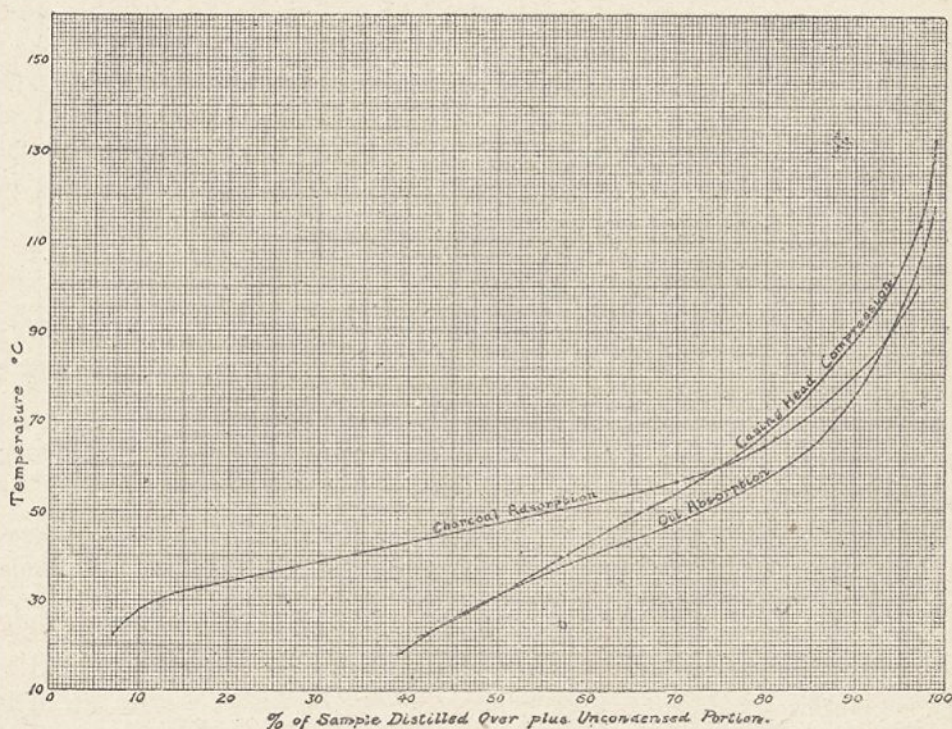
Przechodząc do adsorpcji gazoliny zapomocą ciał stałych, musimy ustalić warunki, jakim ciało to musi odpowiadać. Przedewszystkiem musi posiadać znaczną zdolność adsorpcyjną; następnie taką chyżość adsorpcji, aby przy technicznie jeszcze wystarczających szybkościach przepływu adsorpcja była możliwie zupełna. Dalej usuwanie ciała zaadsorbowanego musi się odbywać prędko i nie powinno wymagać wielkiego nadmiaru energii cieplnej; w razie zaś stosowania żywej pary do tego celu specyficzna zdolność adsorpcyjna danego ciała dla pary wodnej winna być możliwie mała. Wreszcie regeneracja winna być zupełną a straty kosztownego naogół ciała adsorpcyjnego możliwie minimalne.

Zobaczymy jak odpowiada tym warunkom węgiel aktywny.

Przedewszystkiem jego zdolność adsorpcyjna jest bardzo znaczna i naogół przewyższa inne ciała pod tym względem. Wspomniałem już o zdolności adsorpcyjnej amerykańskich węgli aktywnych, teraz chcę się zająć niemieckim węglem aktywnym, który dla naszego przemysłu naftowego posiada znacznie większe od tamtego znaczenie. Szereg bardzo dokładnych pomiarów

izoterm adsorpcyjnych węgla aktywnego przeprowadzili w ostatnich latach Berl i Andress, których prace opublikowane są w ostatnich rocznikach *Zeitschrift für ang. Chemie*. Badali oni zdolność adsorpcyjną bayerowskiego węgla aktywnego (o pozornym c_g 0.286). Jako szybką a dokładną metodą mierzenia koncentracji par w powietrzu stosowali interferometr gazowy (Haber-Löwe).

Ponieważ współczynnik załamania światła jest w mieszaninie gazowej prawie ściśle wielkością addytywną, przeto, jeśli np. czyste powietrze ma



Ryc. 1. (Robinson: Solvent recovery).

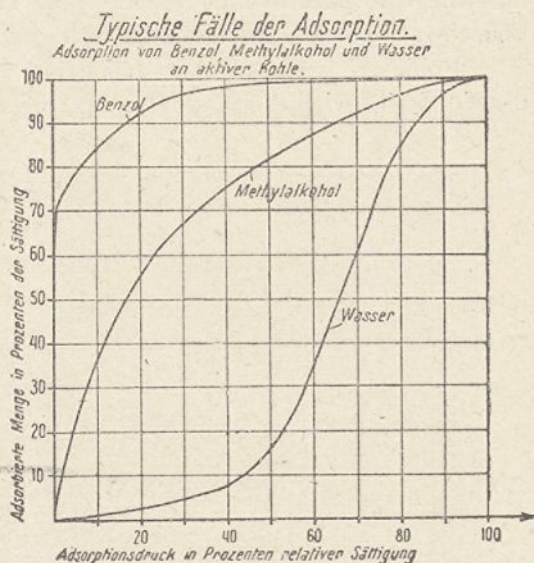
współczynnik załamania światła n'' czysta para np. eteru n' a mieszanina współczynnik n_1 wówczas zawartość procentowa b wyraża się wzorem $b = 100 \frac{n_1 - n''}{n' - n''}$. Jest to metoda bardzo dokładna i wygodna i w razie potrzeby mogłaby nawet służyć jako kontrolna analiza ruchu technicznych urządzeń adsorpcyjnych. Mierzac w ten sposób koncentrację par rozpuszczalników w powietrzu oznaczyli Berl i Andress metodą dynamiczną izotermę adsorpcyjną dla szeregu par nad węglem aktywnym. Niestety w ich bardzo dokładnych pomiarach brak jest nas specjalnie interesujących dat dotyczących izoterm gazoliny.

Dwie serie ich pomiarów są specjalnie interesujące zwłaszcza że dziś jeszcze panują pod tym względem fałszywe wyobrażenia wśród wielu chemików. Chodzi tutaj o adsorpcję pary wodnej przez węgiel aktywny i wpływ pary wodnej na adsorpcję innych par. Oba te problemy realizują się w praktyce przy wyparowywaniu węgla i przy adsorpcji gazoliny z wilgotnych gazów ziemnych.

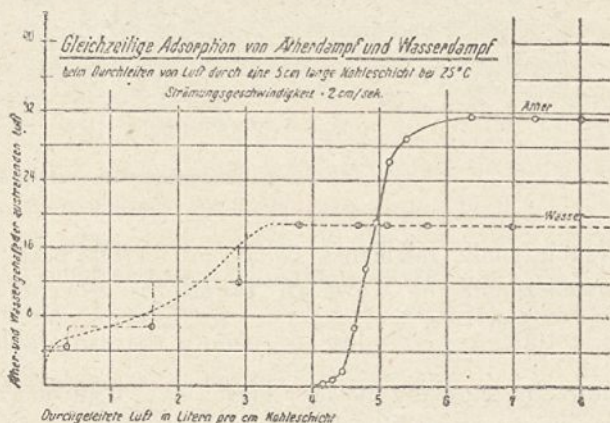
Dla przebiegu takiej adsorpcji charakterystycznymi są krzywe które przedstawia diagram (Rys. 2). Jako odcięte podane są parcjalne prężności par w procentach prężności pary nasycenia, jako rzędne ilości zaadsorbowane w procentach całkowitego nasycenia. Jako przedstawiciele dwu krańcowych przebiegów figurują tu benzol i woda. Ta ostatnia ze swoją charakterystyczną krzywą kształtu itery S zachowuje się zupełnie inaczej niż benzol. Adsorpcja jej jest małą i leży poniżej 15% całkowitego nasycenia jak długo jej zawartość w powietrzu nie przekroczy granicy odpowiadającej 50% prężności nasycenia. Alkohol metylowy zachowuje się pośrednio między temi krańcowymi przebiegami.

Stąd wynika techniczna możliwość adsorpcji z dużym wydatkiem, par zachowujących się podobnie jak benzol nawet jeśli występują w niewielkiej koncentracji. Również widać, że np. próbowanie suszenia powietrza zapomocą węgla aktywnego byłoby bardzo nieracjonalnem.

Drugim bardzo ciekawym jest wykres na rys. 3, przedstawiający równoczesną adsorpcję par eteru i wody: jak powiedziałem jest to typowym dla wielu procesów technicznych,



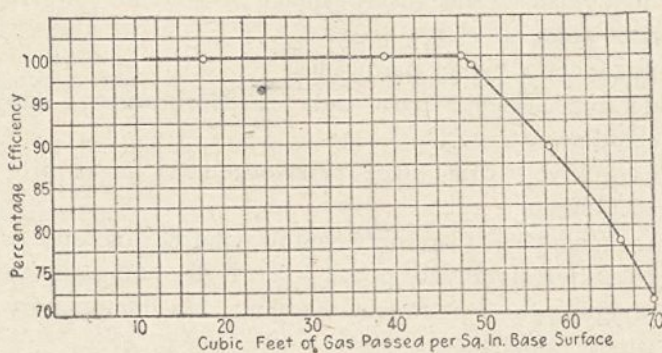
Rys. 2. (Berl-Andress: Zt. f. angew. Chemie 1921).



Rys. 3. (Berl-Andress l. c.).

w krótych mamy do czynienia z gazami wilgotnymi. Jak widać, z początku adsorpcja eteru idzie prawie ilościowo, po przepuszczeniu 4 l zaczyna krzywa stromo iść w górę i zawartość eteru w wychodzącym powietrzu szybko rośnie. Para wodna zachowuje się całkiem inaczej. Już od początku adsorpcja jej nie jest zupełna i kończy się zupełnie kiedy węgiel pochłania eter jeszcze ilościowo. Z powietrza zawierającego 32 gr eteru w 1 m³ a 19,4 gr H₂O, węgiel adsorbuje 15% eteru, a 4,7% wody. W porównaniu z izotermą czystego eteru wypada, że obecność pary wodnej obniżyła zdolność adsorpcyjną eteru o 17%.

Systematycznych badań dotyczących adsorpcji gazoliny zapomocą węgla aktywnego, brak dotąd w literaturze. Głównie trudności zdefiniowania gazoliny, zmienność jej składu i innych składników gazów ziemnych były tego przyczyną. Znana jest tylko całkowita zdolność adsorpcyjna, która zależnie od gatunku węgla wynosi 50—78%. Przebieg krzywej adsorpcyjnej zbliża się



Rys. 4. (Robinson: Solvent recovery 1922).

do typu benzolowego, ma więc przebieg korzystny dla celów przemysłowych, w tym sensie, że węgiel adsorbuje gazolinę z dużym wydatkiem, nawet z gazów o małej koncentracji. Badania adsorpcji gazoliny z gazów borysławskich z uwzględnieniem zawartości powietrza i wody, c. g. gazu, szybkości przepływu i t. d.... w związku z tem szybkości adsorpcji i ustalenie empirycznych wzorów wzajemnej zależności tych wielkości, byłyby ze względu na rozwój przemysłu gazolinowego wysoce pożądane.

Szybkość adsorpcji jest tym czynnikiem, który decyduje o szybkości przepływu, przekrojach i wysokości aparatów adsorpcyjnych jest więc czynnikiem ze stanowiska technicznego, niezwyklej wagi. Diagram na rys. 4, przedstawia wyniki prac Burell'a i odnosi się do adsorpcji gazoliny z amerykańskiego gazu ziemnego zapomocą aktywowanego węgla drzewnego. Gaz zawierał 400 gallonów gazoliny w milionie stóp sześć. (około 35 gr/m³) i przepuszczano go przez wieżę adsorpcyjną wysokości pięciu stóp z szybkością odpowiadającą 40 stóp sześć. na cal kwadr. podstawy. Tabela ta może służyć do obliczenia wymiarów aparatów adsorpcyjnych, podobnie empiryczne wzory podane przez Bohart'a i Adams'a.

Omówiwszy w ten sposób zdolność i szybkość adsorpcji w odniesieniu

do węgla aktywnego, pozostaje jeszcze do omówienia sprawa odzyskiwania ciał nagromadzonych na powierzchni czynnika adsorbującego. Zagadnienie to jest, można powiedzieć, osią całego problemu technicznego, gdyż największa zdolność i szybkość adsorpcji nieuzyska dla danego ciała stałego miejsca w technice jeżeli potrzebne do wypędzenia ilości ciepła, będą za- nadto wielkie.

Rozpatrzmy najpierw teoretyczną stronę tego zagadnienia, przy czym punktem wyjścia będzie znana nam już teoria Polanyięgo.

Celem wypędzenia zaadsorbowanych w węglu aktywnym ciał stosuje technika w przeważnej części wypadków metodę działania na węgiel żywą parą, która następnie łącznie z zaadsorbowanym ciałem skrapla się w odpowiedniej chłodnicy¹⁾. Rozdzielenie następuje przy ciałach nierozpuszczalnych w wodzie przez dekantację, przy ciałach rozpuszczalnych przez destylację. Potrzebna całkowicie ilość pary składa się z następujących pozycji:

- 1) Para potrzebna do ogrzania ciała adsorpcyjnego;
- 2) „ zaadsorbowana przez to ciało;
- 3) „ potrzebna do oddania ciepła parowania;
- 4) „ „ do przeniesienia pary ciała zaadsorbowanego do chłodnicy;
- 5) „ „ na pokrycie strat przez przewodzenie i przez promieniowanie.

Celem uproszczenia rachunków i eksperymentów, można ograniczyć zużycie pary tylko do charakterystycznych pozycji 2) i 4), realizując to przez zaprowadzenie zewnętrznego ogrzewania naczynia do temperatury wypędzenia; 1), 3) i 5) wtedy odpadają.

Ponieważ, jak już kilkakrotnie wspomnieliśmy, węgiel aktywny, (bo odnośnie do niego chcemy przeprowadzić obliczenie) adsorbuje parę wodną mało i powoli, możemy założyć, że prężność pary ciała zaadsorbowanego nie zmieni się znacznie wskutek obecności wody.

Doprowadzając objętość pary v przy całkowitem ciśnieniu w aparacie wynoszącym p , a prężności parcjnalnej ciała zaadsorbowanego p_1 , otrzymamy wedle prawa Daltona jako objętość par v' ciała zaadsorbowanego

$$\frac{v'}{v} = \frac{p_1}{p - p_1}, \text{ czyli } v' = \frac{vp_1}{p - p_1}, \text{ czyli całkowitą objętość mieszaniny pary}$$

wodnej i ciała zaadsorbowanego $v_1 = v + v' = \frac{vp}{p - p_1}$.

Zakładając teraz, że prężność parcjalna ciała zaadsorbowanego nad ciałem adsorbującym liczona w gramach m^3 jest niezależną od wysycenia, wówczas nazywając x zabraną przez parę wodną ilość ciała zaadsorbowanego

¹⁾ W ostatnich czasach zaczęto stosować zamiast pary wodnej par ciał adsorbowanych. Por. niem. zgłoszenie patentowe M 78065 IV/12 e (Brennstoff-Chemie 5.96 (1924).

(ubytek nasycenia), przez a zaś prężność parcjalaną nad ciałem adsorbującym w gr/m^3 , wówczas $x = v_1 a = \frac{vp}{p - p_1} a$.

Ponieważ jednak prężność pary faktycznie zależna jest od wysycenia, wobec tego, równanie to ważne jest tylko dla małego ubytku $dx = \frac{dv pa}{p - p_1}$. (1)

Wedle prawa Daltona, między prężnością parcjalaną p_1 w $mm Hg$ a w gr/m^3 istnieje związek:

$$p_1 = \frac{a T 22,4 \cdot 760}{273 \cdot 1000 M},$$

gdzie T oznacza bezwzględną temperaturę przestrzeni, w której się odbywa wyparowanie, a M ciężar drobinowy ciała zaadsorbowanego. Wobec tego

$$dv = \frac{dx}{a} \frac{dx T 760 \cdot 22,4}{p 1000 \cdot 273 M} \dots \dots \dots (2)$$

Wedle znanej nam izotermy Freundlicha $x = \alpha \cdot a^m$ ($m = 1/n$) ($\alpha =$ nasycenie w gr na $100 gr$ ciała adsorbującego przy ciśnieniu $1 g/m^3$, $n =$ tangens kąta izotermy z osią x w układzie logarytmicznym, czyli $a = \frac{x^{1/m}}{\alpha^{1/m}}$

co po wstawieniu (2) daje $dv = \frac{\alpha^{1/m} dx}{x^{1/m}} - \frac{760 \cdot 22,4 T}{1000 \cdot 273 p M} dx$, a stąd przez

zcałkowanie $\int_0^a dv = \alpha^{1/m} \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x^{1/m}} - \frac{760 \cdot 22,4 T}{1000 \cdot 273 p M} \int_{x_2}^{x_1} dx$ czyli

$$v = \alpha^{1/m} \frac{m}{m-1} \left(x_1^{\frac{m-1}{m}} - x_2^{\frac{m-1}{m}} \right) - \frac{0,0624 \pi}{p \cdot \pi} (x_1 - x_2) \dots \dots (3)$$

Znając stąd objętość pary wodnej v obliczymy jej masę znając masę $1 m^3$ pary wodnej o temperaturze T a ciśnieniu $1 atm = g$. Jeśli ciśnienie w aparacie wynosi p , wówczas masa pary $z = \frac{v \cdot g \cdot p}{760}$. Równanie nasze przybierze

$$\text{formę } Z = \frac{g \cdot p \cdot \alpha^{1/m}}{760} \frac{m}{m-1} \left(x_1^{\frac{m-1}{m}} - x_2^{\frac{m-1}{m}} \right) - \frac{0 \cdot 0000821 T g}{M} (p_1 - p_2).$$

Dyskusja tego równania prowadzi do wyników bardzo ciekawych. p daje się obrać dowolnie tak, że zużycie pary zależne jest od ciśnienia w aparacie. Dla małych x_2 , to znaczy przy daleko idącym wyparowaniu łatwo wyliczyć, że cały drugi człon równania staje się bardzo małym i że zużycie pary w tym przypadku jest wprost proporcjonalne do ciśnienia.

Powyższy wywód zaczerpnięty jest z pracy Berla i Schwebela (1923 listopad), która przynosi bardzo bogaty materiał eksperymentalny. Nie będę podawał tutaj tabel i wykresów graficznych; zgodność rezultatów z obliczeniem jest dobra w uwzględnieniu przyjętych uproszczeń. Dyskusja diagramów prowadzi do rezultatów następujących:

Przegrzanie pary żywej stosowanej do wypędzenia ciał zaadsorbowanych niema wpływu na sam proces, służy tylko do odparowania wody kondenzu-

jącej się na węglu. W wielu wypadkach racjonalniejszym jest ogrzewanie naczynia adsorpcyjnego z zewnątrz celem uniknięcia tej kondensacji.

Odpędzenie ostatnich części par zaadsorbowanych wymaga niewspółmiernie wielkiego nakładu energii. Tak np. przy adsorpcji benzolu zmniejszenie wysycenia węgla w temp. 100° z 20% na 18% wymaga około 10 g pary, zmniejszenie z 10% na 8% = 129 g; z 4% na 2% = 5680 g.

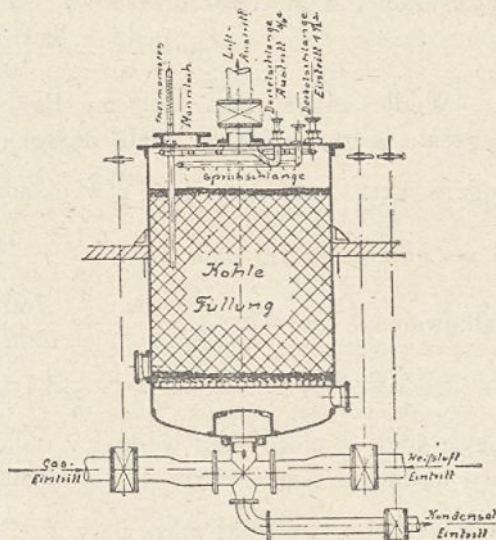
Wynika z tego w praktyce zresztą już oddawna stosowana zasada, pozostawiania w węglu ostatnich partyj ciała zaadsorbowanego, nawet w uwzględnieniu nieznacznego zresztą ubytku jego zdolności adsorpcyjnej.

Niestety nie mamy nawet przybliżonych danych odnośnie do wartości α i m dla izoterm adsorpcyjnych gazoliny zapomocą węgla aktywnego. Obecnie wykonuje się te badania w pracowni prof. Pilata; rezultaty będą ze wszech miar pożądane.

W dużym zakresie dałaby się oznaczyć taka izoterma na istniejących już instalacjach adsorpcyjnych z węglem aktywnym. Problem zaś ten jest niezwykle ważnym dla naszych warunków. Dane dotyczące np. zużycia pary są ogromnie rozbieżne, a przyczyny tego leżą niewątpliwie głównie w stromym przebiegu krzywej zależności zużycia pary od stopnia odpędzenia ciał zaadsorbowanych. Jako przeciętne zużycie podaje jedna fabryka tutejsza około 13 do 14 kg na 1 kg gazoliny. Bayer podawał z początku zużycie 8 kg obecnie gwarantuje podobno zużycie 2 kg. Dane te są jednakowoż iluzoryczne, jeżeli nie podaje się równocześnie granicy odpędzenia zaadsorbowanej gazoliny.

Na szkicu (Rys. 5) uwidoczniła jest budowa kolumny adsorpcyjnej.

Jeszcze parę słów o zachowaniu się węgla aktywnego, służącego do adsorpcji gazoliny w zagłębiu borysławskim. Jak wiadomo gazy tamtejsze zawierają znaczne ilości powietrza dochodzące do 60% i parę wodną. O ile jak zaznaczyliśmy para wodna jest prawie bez wpływu na przebieg procesu adsorpcyjnego o tyle wpływ powietrza może być szkodliwy. Robinson w swojej doskonałej książce „Solvent recovery“ pisze o węglu aktywnym¹⁾: „Charcoal



Rys. 5.

Carstens: Zt. f. angew. Chemie 1921, str. 391.

¹⁾ Węgiel drzewny ma może największą zdolność (adsorpcyjną), nie nadaje się jednak przy wysokich temperaturach i gazach zawierających tlen lub inne czynniki utleniające.

has the greatest capacity, but is not suitable for high temperatures or for gases containing oxygen or other oxydizing agents". W praktyce zaobserwowano istotnie kruszenie i proszkowanie się węgla aktywnego po dłuższym ruchu. Tej kwestji nie można dzisiaj jeszcze definitywnie rozstrzygnąć z powodu braku dostatecznych danych doświadczalnych. Nie musi być jednak to proszkowanie zbyt daleko idącym, skoro Bayer np. zobowiązuje się swoim odbiorcom wymienić każdą ilość sproszkowanego w ruchu węgla aktywnego na świeży.

Również należy przy projektowaniu aparatów adsorpcyjnych zwrócić uwagę, na możliwość usuwania ciepła adsorpcji. Jak już wspomnieliśmy, na ciepło to składa się ciepło parowania i kompresji danej pary oraz równoważnik cieplny potencjału adsorpcyjnego. Znalazszy doświadczalnie wartość ciepła adsorpcyjnego dla 1 kg gazoliny, można, uwzględniając dopuszczalną zwykłą temperaturę wewnątrz aparatu rozstrzygnąć czy potrzebne jest sztuczne chłodzenie czy nie. Małe aparaty są w tym przypadku korzystniejsze niż wielkie ze względu na dużą stosunkowo powierzchnię promieniowania. W większych aparatach trzeba w danym wypadku wbudować węzownice chłodzone wodą, dla usuwania ciepła adsorpcji.

Referat mój byłby niezupełny gdybym nie wspomniał choćby przelotnie o jeszcze jednym czynniku adsorpcyjnym w którym z początku pokładano duże nadzieje. Jest to koloidalna krzemionka (silica gel) otrzymywana wedle patentowanego w Ameryce sposobu przez działanie kwasu siarkowego na szkło wodne, wymycie i wysuszenie wytrąconej krzemionki. Jeżeli do niektórych celów adsorpcyjnych np. do rafinowania olejów mineralnych silica gel może znaleźć z powodzeniem zastosowanie, o tyle do adsorpcji gazoliny z gazu ziemnego zupełnie się nie nadaje¹⁾. W porównaniu z węglem aktywnym posiada krzemionka ta dużo mniejsze zdolności adsorpcyjne a co najważniejsze jej specyficzna zdolność adsorpcyjna w odniesieniu do pary wodnej jest większa aniżeli do par gazoliny. Przez przepuszczanie strumienia suchego powietrza można z węgla aktywnego już w zwyczajnej temperaturze usunąć całą zawartość wody; silica gel suszony w strumieniu powietrza w temperaturze 200° zatrzymuje jeszcze 3% wody. Ze względu na to nie należy przypuszczać żeby silica gel mógł skutecznie konkurować z węglem aktywnym, przynajmniej jeśli chodzi o wydzielenie gazoliny z gazu ziemnego.

Problem wydzielania gazoliny z gazu ziemnego nie jest już dziś problemem ale zagadnieniem technicznym w racjonalny sposób rozwiązaniem. Jeszcze przed kilkunastu laty uruchomienie i utrzymanie w ruchu gazoliniami było zadaniem bardzo trudnym, nie zawsze rentownym, o które niewielu mogło się pokusić. Do niedawna mieliśmy w całym zagłębiu naftowym dwie fabryki

¹⁾ Dr. Singer: Petroleum 20.279 (1924). Por. także moje uwagi do powyższego artykułu: Petroleum 20.732 (1924).

gazoliny, których miesięczna produkcja razem nie dochodziła do 10 wagonów. Dziś sytuacja się zmieniła. Dziś założenie gazoliniarni jest sprawą dużo łatwiejszą niż np. dowiercenie nowego szybu a w każdym razie dużo mniej ryzykowne. Oznaczenie całkowitej zawartości gazoliny oraz zmierzenie produkcji gazowej oto podstawy do kalkulacji. Obsługa aparatów adsorpcyjnych jest niezmiernie prosta, konstrukcja ich pojedyncza i nieskomplikowana.

Jeśli powiedziałem, że otrzymanie gazoliny z gazu ziemnego nie jest dziś już problemem nie znaczy to jakoby ten dział przemysłu był już zupełnie opracowany albo u szczytu doskonałości. W ciągu mojego referatu pozwoliłem sobie zwrócić uwagę na badania, któreby należało przeprowadzić, na ulepszenia, których procesy adsorpcyjne wymagają i teorię, którą należałoby uzupełnić. Nie zapomnijmy, że Polak (Ostrejko) był jednym z pierwszych pionierów w dziedzinie węgla aktywnego. Oby nie był on jedynym, który w tej dziedzinie coś trwałego pozostawił.

POLSKA BIBLIOGRAFJA CHEMICZNA.

B. CZASOPISMA.

- Gr. Cz.** Aparaciki do badania wód skroplonych alfa-naftalem. *Gazeta cukr.* **31**, 201—203.
- Z. S.** Ulepszony butyrometr Funkego, *Mleczarstwo i przem. mlecz.* **2**, 179—180.
- Liebert Waclaw.** inż. W sprawie wzorcowania gazomierzy. *Przeł. gazow. i wodoc.* **4**, 135—138.

7. Chemja analityczna.

- Eisenfarb J.** O ilościowym określaniu soli żółciowych zapomocą napięcia powierzchniowego, *P. gazeta lek.* **3**, 188—191.
- Kulesza K.** Z pracowni chemiczno-rozbiorowej Warsz. Tow. Akc. „Motor“. *Wiad. farm.* **51**, 326—327.
- Xiężopolski K.** Z komisji do ujednostajnienia metod kontroli chemicznej i technicznej w cukrowniach. Polaryzacja inwersyjna. *Gazeta cukr.* **31**, 192—196.
- Zwoliński Marjan.** Oznaczanie wody w smole. *Przeł. wodoc. i gazow.* **4**, 94—96.

9. Metalurja i metalografja.

- Anczyc St.** prof. Badania mikroskopowe w fabryce maszyn. *Przeł. techn.* **62**, 237—239, 249—250.
- Gierdziejewski K.** inż. Laboratorjum chemiczne w odlewni. *Przeł. techn.* **62**, 141—144.

11. Biochemja.

- Propidon w leczeniu niektórych przypadłości chirurgicznych. *Biol. lek.* **3**, 91—99.

- M. P.** Z badań nad witaminami (L. Marchlewskiego i Z. Wierzchowskiego) ref. *Wiad. farm.* **51**, 311.
- Bartoszewska Marja.** O znaczeniu alkaloidów w życiu roślin. *Wiad. farm.* **51**, 323—324.
- Bernhardt Robert** dr. Anafilaksja antypirynowa. *P. gazeta lek.* **3**, 185—186.
- Dobrzański Antoni** dr. O stosowaniu panityryny w chorobach narządu słuchowego. *P. gazeta lek.* **3**, 191—194.
- Domaszewicz A.** dr. Wpływ wysokich dawek skopolaminy na zespół objawów Parkinsona po nagminnym śpiączkowym zapaleniu mózgu. *P. gazeta lek.* **3**, 195.
- Goebel Franciszek** dr. Badania nad zachowaniem się cholesteryny w płynie mózgowo-rdzeniowym i we krwi w chorobach umysłowych. *Medycyna doświadcz. i społeczna.* **2**, 81—92.
- Gorecki Zdzisław** dr. Szybki sposób barwienia tłuszczów Sudanem III dla celów klinicznych. *P. gazeta lek.* **3**, 235—236.
- Grundzach Ignacy.** Biegunki przewlekłe w świetle nauki o witaminach (Colitis avitaminosa). *P. gazeta lek.* **3**, 220—222.
- Konopiński Tadeusz.** Współzależność między zawartością tłuszczu w mleku a ilością mleka, *Roczn. nauk. roln.* **11**, 218—241.
- Krukowski Olgierd** dr. O zastosowaniu olejku terpentynowego i mleka w terapii duru brzuszego i węglika. *P. gazeta lek.* **3**, 257—258.
- Landau A., Temkinówna M. i Feigin M.** Dalsze spostrzeżenia nad doustnym stosowaniu bizmutu w ostrem zatruciu rtęcią. *P. gazeta lek.* **3**, 261—262.
- Laskownicki Stanisław** dr. Bakterjobójczość słabych roztworów jodu we wodzie i ich zastosowanie praktyczne. *P. gazeta lek.* **3**, 140—142.
- Launay H.** dr. Czynność jelit w czasie leczenia epilepsji gardenalem. *Biol. lek.* **3**, 87—90.
- Leńko Zenon** dr. i **Krzyżanowski Jerzy.** Badania nad wchłanianiem normalnego pęcherza moczowego. *Medycyna doświad. i społecz.* **2**, 203—220.
- Mierzecki H.** dr. O rumieniu po insulinie. *P. gazeta lek.* **3**, 214—215.
- Modrakowski Jerzy.** Fizjologia i patofizjologia nerek. *Medycyna doświad. i społeczna.* **2**, 64—78.
- Olbrycht J.** dr. prof. W sprawie artykułu dra T. Pawłasa „Leczenie rzeżączki śródmięśniowymi i dożylnymi wstrzykiwaniami olejku santalowego. *P. gazeta lek.* **3**, 222.
- Oszacki A.** Dotychczasowe doświadczenie własne z insuliną u ludzi i u królików. *P. gazeta lek.* **3**, 239—242.
- Oxner Zygmunt** dr. Spostrzeżenia nad moczopędnym działaniem novasurolu. *P. gazeta lek.* **3**, 120—124.
- Rostafiński Marjan.** Znaczenie biologiczne pierwiastków, spotykanych w małych ilościach w ustroju. *Wiad. farm.* **51**, 275—277.
- Stefek Emil.** dr. Adrenalina jako czynnik rozpoznawczy guzów jamy brzusznej. *P. gazeta lek.* **3**, 145—148.
- Swinarski Janusz.** Znaczenie siary w żywieniu cieląt i mleczarstwie. *Mlecz i przem. mleczny.* **2**, 123—124.
- Trawiński Alfred** dr. O zakażeniu bakterjami i samoobronie zakażonego organizmu. *Przyroda i technika.* **3**, 187—209.
- Wachtel Henryk** dr. O technice i wskazaniach leczenia radem. *P. gazeta lek.* **3**, 168—171.

- Widmark E.** prof. Brak witaminy A w Danji i jego skutki. *P. gazeta lek.* **3**, 209—212.
- Zahorski Karol** dr. Wpływ dodatni wysokich dawek skopolaminy na zespół objawów Parkinsona po nagminnym śpiączkowym zapaleniu mózgu. *P. gazeta lek.* **3**, 92—94.
- Zawistowski Henryk** dr. Insulina jako środek leczniczy w cukrzycy. *P. gazeta lek.* **3**, 152—154, 171—175.

12. Materiały spożywcze.

- Jelitzenie (Łojowatość) masła. *Mlecz. i przem. mleczny.* **2**, 108—109.
- Krl. J.** Przyczyny psucia i sposoby utrwalania masła. *Rolnik.* **56**, 283—284.
- msk.** Mleko ewaporowane. *Mlecz i przem. mleczny.* **2**, 171—172.
- Sujak M.** Kefir i przygotowanie kefiru z mleka krowiego. *Mlecz i przem. mlecz.* **2**, 161—163, 169—171.
- Swinarski Janusz.** Z dziedziny serowarstwa. *Mlecz. i przem. mlecz.* **2**, 89—91, 97—99, 107—108, 129—134.

13. Ogólna chemja przemysłowa.

- Dąbrowski Ignacy** inż. Para przegrzana i jej zastosowanie do zagrzewania, gotowania i odparowywania. *Technika cieplna.* **2**, 35—37, 45—47.
- Rozchód opalu w gorzelnii kartoflanej. *Technika cieplna.* **2**, 21—22.
- Wysokiński A.** inż. Spalanie mieszanek różnych gatunków węgla. *Technika cieplna.* **2**, 39—40.
- Zaleski Stanisław** inż. Elektrody węglowe. *Przem. chem.* **8**, 23—30.

14. Woda, wody ściekowe i ich czyszczenie.

- Mazur Michał** inż. Oczyszczanie wody przy zakładach o sile wodnej zapomocą osadników. *Czasop. techn.* **42**, 1—6, 13—16, 25—28, 37—40.

15. Gleba i nawozy sztuczne.

- Doświadczenia z nawozami azotowymi: Doświadczenie porównawcze działania saletry i siarczanu amonowego pod żyto, jak również porównanie działania różnych dawek powyższych nawozów. *Czasop. roln.* **3**, 1—2, 5—12.
- Poglówne nawożenie azotniakiem. *Gazeta, roln.* **64**, 352—353.
- Wpływ potasu na rozwój roślin. *Nowiny roln.* **1**, 108—112.
- Wyniki pracy doświadczalnej fermy w Nizatycach. *Rolnik.* **56**, 299—301.
- J.** Czy należy owies nawozić potasem? *Rolnik.* **56**, 147.
- Baraniecki M.** Działanie soli potasowych Stassfurckich i Kałuskich pod ziemniaki w 1923 roku. *Nowiny roln.* **1**, 126—127.
- Z zakładu doświadczalnego w Kościelcu. Doświadczenia z nawożeniem uprawą i odmianami ziemniaków wykonane 1923 r. *Rolnik.* **56**, 232—234.
- Brykczyński Jerzy.** Dokładność doświadczeń polowych w praktyce hodowlanej. *Roczn. nauk. roln.* **11**, 242—265.
- Celichowski K.** dr. Azotniak jako nawóz pod burak. *Nowiny roln.* **1**, 65—76.
- Garbowski L.** dr. Wpływ zaprawiania kłębów ziemniaczanych na plon. *Nowiny roln.* **1**, 123—126.
- Gebethner H.** Trudno i łatwo przyswajalne zasoby gleby. *Rolnik.* **56**, 166—168.

- Golonka Zygmunt** inż. Opłacalność soli potasowych pod jęczmień i ziemniaki. *Rolnik*. **56**, 201—203.
- Górski M. i Protowa Z.** Wpływ olejowania na wartość nawozową azotniaku. (ref.) *Frąckiewicz. J. Gazeta roln.* **62**, 354—355.
- Krzemieniewska Helena.** Wiązanie azotu powietrza przez bakterje. *Przyroda i technika*. **3**, 217—236.
- Lubański J.** Doświadczenia z saletrą i azotniakami pod buraki cukrowe. *Nowiny roln.* **1**, 78—80.
- Turnau Jerzy.** Nieznane doświadczenia (nawozowe). *Rolnik*. **56**, 248—251, 265—267.

16. Przemysł fermentacyjny.

- A. W.** Kontrola zaniku w produkcji piwa. *Przem. piwow.* **2**, 9.
- X.** Słodownictwo w Polsce. *Przem. piwow.* **2**, 12—13.
- Dłużniewski** inż. technolog. Sposób dokładnego obliczania objętości spirytusu przy odpędach. *Techn. gorzeln.* **2**, 189—192.

17. Chemia farmaceutyczna.

- Gadbusch Ksawery.** Drogi pochodzenia zwierzęcego *Drogerzysta*. **6**, 334.
— Ziola lecznicze. *Drogerzysta*. **6**, 164—165, 182, 242—243.
- Gólkowski A.** Salol w kosmetyce. *Drogerzysta*. **6**, 216.
- Kroszczyński Stanisław i Sikorski Henryk.** Badania porównawcze preparatów polskich i zagranicznych. IV Działanie niektórych organoterapeutycznych preparatów na kijanki. *Medycyna doświad. społecz.* **2**, 191—203.
- Mindes J.** farm. Niezgadzające się mieszaniny. (w receptach lek.) *Wiad. farm.* **51**, 294—295.
- Rychter Leon** Resina Lacae-Lacca in tabulis. *Drogerzysta*. **6**, 398.
- Pietruszczyński Z.** prof. dr. Zakład Uprawy Roślin Lekarskich Uniwersytetu Poznańskiego. *Wiad. farm.* **51**, 195—196.
- Popławski W.** dr. pplk. Oznaczenie ilościowe morfiny w opium. *Wiad. farm.* **51**, 213—214.

19. Szkło, ceramika, materiały ogniotworne i metale emaljowane.

- Towaroznastwo szklarskie. *Szklarnia*. **1**, 9—11, 17—19. 26.

21. Paliwo, gaz świetlny, smoła i koks.

- Oszczędna gospodarka cieplna w przemyśle hutniczym. *Przegl. techn.* **62**, 148—151.
- Czarnecki Stefan** dr. inż. Polskie węgle jako przyszłe „Rudy Naftowe“. *Przem. i hand. g-śląski*. **2**, 248—252.
- Gajl St.** inż. Węgiel z tej i z tamtej strony Brynicy. *Technika cieplna*. **2**, 27—28.
- Kruszewski St.** inż. Wybór najodpowiedniejszego gatunku węgla. *Technika cieplna*. **2**, 17—21.
- Kuczewski Wład.** inż. Opalenie pyłem węglowym pieców kuźniczych. *Przegl. techn.* **62**, 145—148, 156—158, 173—175, 185—187, 251—254.

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

— Warunki najlepszego przebiegu reakcji chemicznych w silnikach spalinowych. *Przegl. techn.* **62**, 194—195, 202—205.

Chodzyński A. inż. Spalanie w silniku Diesel'a. *Przegl. elektrotechn.* **6**, 110—115, 126—130, 142—143.

Klemensiewicz Zygmunt dr. Z fizykochemji emulsyj ropnych. *Przem. chem.* **8**, 30—31.

24. *Materiały wybuchowe i gazy bojowe.*

E. B. O walce gazowej. *Przegl. artyleryjski.* **1**, 28—29, (Nr. 1) 28—29, (Nr. 2—3).

25. *Barwiki i chemja włókiennicza.*

Albinowska J. O materiałach włókienniczych w Polsce. *Przegl. Włóknisty.* **5**, 381,

26. *Farby, pokosty, żywice i woski.*

Ferenc A. Nieco o lakierach. *Drogerzysta.* **5**, 628, 639, 655—656, 668.

28. *Cukier, skrobia i gumy.*

Godlewski S. M. O myciu buraków. *Gazeta cukr.* **31**, 232—234.

Smoleński K. prof. Nowsze prace w zakresie oczyszczania soków. *Gazeta cukr.* **31**, 131—137, 165—170.

Rettinger H. O przekłapiaczu soku. *Gazeta cukr.* **31**, 262—263.

29. *Skóra i klej.*

Filleborn W. Przepisy i sposoby przygotowania klejów i klajstrów. *Wiad. farm.* **51**, 327—329.

31. *Organizacja, statystyka, polityka przemysłowa, higiena.*

— Farmaceuci a wojna gazowa (opinia Rady Wydziału Filozoficznego Uniwersytetu Poznańskiego). *Wiad. farm.* **51**, 315.

— Komisja do rewizji taryfy celnej. *Przem. i handel.* **5**, 614.

— Konferencja w sprawie przesilenia przemysłowego. *Przem. i handel.* **5**, 607—608.

— Niezwykły wybuch gazów ziemnych. *Przem. i handel.* **5**, 570.

— O przyszłości cukrownictwa. *Przem. i handel.* **5**, 612.

— Państwowa Rada Naftowa. *Przem. i handel.* **5**, 608—611.

— Produkcja gazu ziemnego w lutym r. b. *Przem. i handel.* **5**, 638—639.

— Produkcja gazów w marcu r. b. *Przem. i handel.* **5**, 666.

— Produkcja ropy w lutym 1924 r. *Przem. i handel.* **5**, 570.

— Program VI Zjazdu gazowników i wodociągowców polskich. *Przegl. gazow. i wodoc.* **4**, 125—128.

— Projekt ustawy o opodatkowaniu piwa. *Przem. piwow.* **2**, 2—10, (Nr. 2.)

— Projekt ustawy przemysłowej. *Przem. i handel.* **5**, 608.

— Przemysł chemiczny na ziemiach Polski. *Drogerzysta.* **6**, 382—384.

- Referat polskiego Komitetu Energetycznego na pierwszą międzynarodową konferencję energetyczną w Londynie. *Przem. chem.* **8**, 89—96.
- Rewizja taryfy celnej. *Przem. i handel.* **5**, 671—672.
- Światowa konferencja energetyczna. *Przeł. techn.* **62**, 246—248.
- Wydobyte wosku za miesiąc luty r. b. *Przem. i handel.* **5**, 639.
- Wydobyte wosku w marcu r. b. *Przem. i handel.* **5**, 666—667.
- Wytwórczość cynku i ołowiu w Państwie Polskiem w r. 1923, oraz na początku roku 1924. *Przem. i handel.* **5**, 612.
- Zjazd Chemików i Techników-Cukrowników. *Przem. chem.* **8**, 88—89.
- Jaz.** Przemysł chemiczny w b. Kongresówce. *Drogerzysta.* **6**, 396.
- J. G.** Produkcja ropy w marcu r. b. *Przem. i handel.* **5**, 666.
- K. Wł.** Eksport węgla kamiennego z Państwa Polskiego w IV kwartale r. ub. i w całym 1913 r. *Przem. i handel.* **5**, 637—638.
- S. A.** inż. Wydobyte węgla kamiennego w Państwie Polskiem w roku 1923-im. *Przem. i handel.* **5**, 569.
- Bartoszewicz Stefan** dr. Problemat naftowy w Polsce. *Przem. i handel.* **5**, 597—600.
- Celichowski K.** dr. O rozwój kopalni soli potasowych w Kałuszu i Stebniku. *Nowiny roln.* **1**, 97—108.
- Geisler E. T.** prof. W sprawie organizacji wytwórczości w Polsce. *Przeł. techn.* **62**, 256—258.
- Gólkowski A.** Przemysł chemiczno-farmaceutyczny na Targu Poznańskim. *Drogerzysta.* **6**, 394.
- Klepper A.** Obrót towarowy między Polską a Belgią, (Zarys statystyczny). *Przem. i handel.* **5**, 567—568.
- Kohn Oskar.** Kryzys w przemyśle włókienniczym. *Przem. i handel.* **5**, 670—671.
- Kuczewski Władysław** inż. Koszta robocizny w hutach polskich. *Przem. i handel.* **5**, 667—670.
- W sprawie organizacji hutnictwa polskiego. *Przem. i handel.* **5**, 570—573.
- Romanowski A.** inż. Młynarstwo w Polsce. *Mechanik.* **6**, 113—114.
- Schultz** inż. Cła — a przemysł naftowy. *Przem. i handel.* **5**, 600—602.
- Slewiński J.** inż. Główne zadanie naszego hutnictwa żelaznego. *Przem. i handel.* **5**, 534—535.
- Zamojski Tadeusz** inż. Walne Zgrom. Związku Wielkiego Przemysłu Chemicznego. — Wystawa prób i wzorów w Galacu. — Wystawa polska w Konstantynopolu. *Przem. chem.* **8**, 86—88.

33. Historia chemji.

- Dybczyński Mieczysław.** Krótki szkic historii kosmetyki. *Drogerzysta.* **6**, 344, 358.

34. Nauki pomocnicze, podręczniki elementarne.

- Kursy dla palaczy Stowarzyszenia Dozoru Kotłów w Warszawie. *Technika cieplna.* **2**, 52—53.
- Słownictwo radjotechniczne. *Przeł. radjotechn.* **2**, 34—35, 38—39.
- Bajerlein Kazimierz.** Chlor i jego najważniejsze związki. *Drogerzysta.* **6**, 348, 360.
- Bąkowski F.** inż. Określenie analityczne wpływu niektórych czynników na wydajność ciepła z grzejników radiatorowych. *Technika cieplna.* **2**, 50—52.
- Gieszczykiewicz Stanisław.** Zastosowanie pieców elektrycznych w hutnictwie żelaza. *Przyrodnik.* **1**, 170—174.

- Hempel Aleksy.** Dobra organizacja i inne niezbędne warunki racjonalnego zastosowania nawozów pomocniczych. *Gazeta roln.* **64**, 495—496.
- Stadtmüller Karol** inż. Rozwój polskiego słownictwa rzemieślniczego. *Czasop. techn.* **62**, 102—106.
- Tillinger Tadeusz** inż. Droga wodna transeuropejska. *Przeł. techn.* **62**, 200—202, 212—215.
- Wysokiński A.** inż. Z postępów techniki kontroli w kotłowni. *Przeł. elektrotechn.* **6**, 166—167.

ZE SPRAW GOSPODARCZYCH, HANDLOWYCH I ORGANIZACYJNYCH.

Przemysł gumowy w Polsce. — Jeszcze w sprawach olejarstwa. — Wystawa obrony przeciwgazowej w Warszawie.

Na terenie obecnych ziem Rzeczypospolitej Polskiej istniała przed wojną jedna tylko fabryka wyrobów gumowych — zaprojektowana na produkcję technicznych artykułów gumowych; aczkolwiek rozwijała się nader pomyślnie, to jednak rozwój jej został zahamowany gwałtownie i nieoczekiwanie wybuchem wojny światowej. Unieruchomiona podczas i po wojnie — nie mogła być ośrodkiem przemysłu gumowego w niepodległym państwie.

Mimo to, wkrótce po zakończeniu wojny poczęto organizować wytwórnie artykułów gumowych, najczęściej opierając się na niewielkich warsztatach pracy, które dopiero później nieco rozwinęły się w większe organizmy fabryczne. W chwili obecnej posiadamy już 8 zakładów przemysłowych, zatrudniających około 500 robotników; fabryki te produkują zarówno techniczne artykuły gumowe (tkaniny impregnowane, klapy, bufory, pierścienie i t. p.) jak opony samochodowe, jak wreszcie wyroby z gumy miękkiej (smoczki, rękawice i t. p.). Prócz tego, parę fabryk produkuje szczeliwa gumowo-azbestowe, azbestowo-grafitowe i t. d. Wyroby naszych fabryk jak stwierdziło kilkuletnie doświadczenie w zupełności odpowiadają wymaganiom, jakie podobnym artykułom stawiać się zwykło; mogą przeto skutecznie wypierać towar pochodzenia obcego, który, jak obecnie, stara się konkurować na rynku polskim już nie jakością wyrobów, lecz ich ceną.

Zwłaszcza fabryki austriackie i czesko-słowackie, eksportując swe wytwory na rynek polski, prowadzą politykę wyraźnie dumpingową.

Warunki produkcji — we wszystkich zresztą gałęziach przemysłu w Polsce — są u nas znacznie gorsze, niż gdziekolwiek indziej. Przemysł gumowy jednak jest w sytuacji o tyle gorszej, że prócz nader wysokich obciążeń podatkowych, drogiej robocizny i kosztów ogólnych, wielkich cen przewoźnego i innych niepomysłnych momentów, specjalne tu znaczenie ma cena benzyny, kształtująca się w Polsce wyjątkowo wysoko.

Dziennik „Le Temps“ podaje zebrane w dn. 24 kwietnia b. r. zestawienie cen benzyny w krajach europejskich za jeden litr we frankach francuskich:

Polska	2'50	Niemcy	1'52
Francja	2'08	Holandja	1'45
Turcja	2'06	Austria	1'44

Czechosłowacja	1:85	Wielka Brytania	1:43
Węgry	1:67	Norwegja	1:36
Szwajcarja	1:64	Serbja	1:30
Belgja	1:58	Danja	1:01
Hiszpanja	1:55	Rumunja	0:59

Zestawienie to, w którym kraje bezpośrednio produkujące benzynę (Polska i Rumunja) są — co do wysokości cen — na pierwszym i ostatnim miejscu, wskazuje na nienormalną poprostu drożyznę benzyny w Polsce, do której wysokości przyczynia się w dużej mierze podatek konsumcyjny od benzyny.

Przemysł gumowy, używając benzyny jako rozpuszczalnika, a nie regenerując jej najczęściej z powrotem, znajduje się w znacznie gorszych, niż zagraniczny warunkach, płaci bowiem za benzynę w Polsce więcej, niż przemysłowiec obcy za częstokroć tę samą polską benzynę zagranicą.

Warunki te zmniejszają zdolność konkurencyjną polskiego przemysłu gumowego, który — podkreślić to należy otwarcie — bez należytej opieki państwowej, zwłaszcza w zakresie cel ochronnych, nie byłby w stanie rozwijać się nadal. Znaczenie zaś tego przemysłu, choć opartego częściowo na importowanym materiale, jest bezwątpienia znaczne, zwłaszcza, że surowcem do wyrobu artykułów gumowych jest nie tylko egzotyczny kauczuk, lecz również faktis, którego główną częścią składową są wszak oleje roślinne w kraju produkowane, a stanowiące przedmiot wytwórczości rodzimego przemysłu olejarskiego.

W zakresie spraw, z tym ostatnim przemysłem związanych, zanotować musimy nowy jeszcze fakt, stwierdzający niedocenywanie olejarnictwa przez niektóre czynniki rządowe.

Lista towarów zakazanych do wywozu zmniejszona została w ciągu ostatnich paru tygodni o szereg artykułów, przeważnie z dziedziny wytwórczości rolnej; między innymi zniesiono zakaz wywozu nasion oleistych. Prostą konsekwencją tego zarządzenia, słusznie zmierzającego do większego niż dotąd liberalizmu naszej polityki gospodarczej, powinny być również zezwolenie na wywóz makuchów, pozostałych po wyodrębnieniu oleju z siemienia. Makuch tkwi jednak wciąż nadal na liście towarów do wywozu zakazanych, smutnie świadcząc o załamaniu linii wytyczonej rządowych posunięć gospodarczych. Nie można bowiem zakazywać wywozu wyrobu gotowego, skoro zezwala się wywozić surowiec.

Podobna krótkowzroczność i brak odwagi w wyprowadzaniu ostatecznych wniosków z zadokumentowanych już przesłanek idzie znacznie głębiej, niż zahamowanie rozwoju wytwórczości, opartej zresztą na krajowym surowcu: wpływać może deprymująco na nasz bilans handlowy. Konsekwencją nieuchronnego przy takiej polityce zaprzestania wyrobu własnych olejów roślinnych jest sprowadzanie ich z zagranicy, statystyka¹⁾ zaś świadczy, że wwóz oleju rzepakowego, lnianego i konopnego wzrósł z 2.769 q w r. 1922 do 10.845 q w r. 1923.

Jest rzeczą więcej niż wątpliwą, czy wartość wywiezionego surowca zrównoważy wartość wwiezionego produktu gotowego. Niestety, nie chcą tego zrozumieć sfery decydujące.

¹⁾ „Rocznik Handlu Zagranicznego Rzeczypospolitej Polskiej“ cz. III. Wydawn. Głównego Urzędu Statyst.

Po tych mało pocieszających rozmowaniach zwrócić chcielibyśmy uwagę na planową i celową współpracę władz wojskowych z instytucjami i osobami prywatnymi w zakresie prac nad gazami trującymi i obroną przeciwgazową.

Dnia 1 czerwca r. b. święciliśmy w Warszawie piękną uroczystość otwarcia I-ej wystawy obrony przeciwgazowej, zorganizowanej przez Komitet Obrony Przewodzącej, gdzie taka współpraca ma właśnie miejsce.

Doniosłość broni chemicznej w wojnie przyszłości jest zbyt dobrze rozumiana przez chemików, by ją tutaj jeszcze podkreślać. To też zarówno przemówienia wygłoszone na Akademii, poprzedzającej otwarcie wystawy, jak sama wystawa, nie miały celów ściśle naukowych, dostępnych tylko dla nielicznego grona „wtajemniczonych“. Szło nietylko o zobrazowanie współczesnego stanu wiedzy w tej dziedzinie, ile raczej o spopularyzowanie wśród szerokich mas społecznych hasła obrony przeciwgazowej, wykazanie olbrzymiego znaczenia jakie przemysł chemiczny w wojnie przyszłości odegra niewątpliwie, o pobudzenie wreszcie ofiarności publicznej, na cele, związane z budową Badawczego Instytutu Gazowego.

Trzeba też stwierdzić, że w tym kierunku Komitet Organizacyjny Wystawy sprostął w zupełności zamierzonym zadaniom. Prezes Komitetu, p. Jan Zaglenczyński, roztoczył przed zgromadzonymi obrazy działania luizytu, iperytu i innych gazów trujących. Pan inż. Eugenjusz Berger wskazał za konieczność wydatnego popierania rodzimego przemysłu chemicznego. P. pułk. Adolf Małyszko powołał się na przykłady przyrody, która już oddawna poznała skuteczność broni chemicznej i przypomniał stosowanie gazów trujących jeszcze w odległej starożytności i średniowieczu — przez spalenie siarki (naprzykł. w r. 1247 w bitwie pod Lignicą). P. poseł Wł. Rabski apelował wreszcie do społeczeństwa, które pospieszyć winno ze składkami na Badawczy Instytut Gazowy.

Podobny charakter miała też wystawa, której otwarcie zaszczylił swą obecnością p. Prezydent Rzeczypospolitej.

Obrazowo przedstawiona historia broni chemicznej i działanie gazów trujących wypełnia mniejszą część wystawy. Większą natomiast uwagę zwrócono na miotacze i pociski gazowe oraz środki ochronne: szereg masek gazowych najrozmaitszych typów od prowizorycznej rosyjskiej maski przeciwchlorowej do złożonych w konstrukcji i skutecznych w obronnym działaniu masek amerykańskich i niemieckich dla bataljonów chemicznych; kompletne ubiory przeciw iperytowe; doraźne i metodyczne środki lecznicze; urządzenie ambulansów polowych; wreszcie zalutowane próbki gazów trujących — zajmują przeważającą część sali wystawowej. W oddzielnym pokoju rozwieszono projekty budowy gmachu dla Instytutu Badawczego. Niektóre przybory laboratoryjne, fotografie wnętrz pracowni chemicznych i zbyt śmiało może pomyślane tablice, mające ilustrować jakość produktów, otrzymanych z pierwotnych surowców chemicznych — uzupełniają zgromadzone ekspozyty.

Wystawa nosi charakter wybitnie popularyzatorski i obudzi niewątpliwie zainteresowanie u wszystkich, którzy nie mieli dotąd możności zetknąć się bliżej z bronią chemiczną i jej działaniem.

Inż. Tadeusz Zamoycki.

* Górnośląskie Fabryki kwasu siarkowego należące do koncernu Gieschego wyprodukowały w r. 1923 — 165.961 tonn kwasu przeliczonego na 50° Bé. Państwowa

Huta w Strzybnicy w tym samym okresie czasu wytworzyła 5.328 tonn; ogólna tedy produkcja kwasu siarkowego w r. 1923 wynosi w polskiej części G. Śląska — w przeliczeniu na 50⁰ Bé — 171.289 tonn.

* Istniejąca od trzech lat fabryka „Wschodnie Chemiczne Tow. Akc.“, jako oddział niemieckiego T-wa Ostchemikalien A. G. w Gdańsku, została przekształcona na Sp. Akc. pod firmą: „Wschodnie Towarzystwo dla Przemysłu Chemicznego“. Większość akcji przeszła w ręce polskie. Na Prezesa Rady Spółki powołany został b. minister zdrowia p. Dr. W. Chodźko.

W maju b. r. ukazał się pierwszy zeszyt „Wiadomości Urzędu Patentowego“, czasopisma oficjalnego Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej.

W czasopiśmie tem ukazywać się będą publikacje o udzielonych patentach na wynalazki, świadectwach ochronnych na wzory użytkowe i zdobnicze, świadectwach ochronnych na znaki towarowe (łącznie z odbitkami klisz) i o wszelkich zmianach, dotyczących udzielonych praw, dalej wszystkie postanowienia z ustawodawstwa o ochronie własności przemysłowej i handlowej w Polsce oraz ważniejsze z takiegoż ustawodawstwa zagranicznego, wreszcie komunikaty i różne informacje z tej dziedziny.

Redakcja i Administracja mieści się w Warszawie przy ul. Elektoralnej 2 (gmach Ministerstwa Przemysłu i Handlu), pokój 320.

OD REDAKCJI: Na cele wydawnictwa ostatnio otrzymała Redakcja „Przemysłu Chemicznego“ 500 zł. z funduszków Ministerstwa Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego.

KLASY PATENTOWE.

Wydział zgłoszeń wynalazków Urzędu Patentowego Rz. P. oraz Wydział zgłoszeń wzorów tego Urzędu — w zakresie wzorów użytkowych — stosują przy załatwianiu podań podział wiedzy technicznej na 89 klas, z którego poniżej podajemy tu klasy i podklasy, które wkracają w dziedzinę Chemii Stosowanej.

Klasa 1. Przygotowanie rud i paliwa.
a) Przygotowanie, oprócz magnetycznego i elektrycznego.

b) Przygotowanie magnetyczne i elektryczne.

Klasa 2. Piekarstwo.

c) Sposoby przyrządzania ciasta i pieczenia, również proszek do pieczenia.

Klasa 4. Oświetlenie i palniki wszelkiego rodzaju.

b) Wzmacnianie i rozdział światła.

c) Zbiorniki gazu, regulatory ciśnienia i zużycia, stosowane przy oświetlaniu, regulatory ciśnienia, o ile mają być stosowane zarówno przy oświetlaniu, jak i do silników gazowych, regulatory obrotów dla instalacji o gazie sprężonym, przewodzenie i rozdział paliwa gazowego, urządzenie do mieszania gazu z powietrzem itp., instalacje do wytwarzania gazu sprężonego.

e) Samozapalacze gazu (katalityczne).

f) Żarzywa.

g) Palniki, również do ogrzewania i gotowania, oraz ulatniaki do paliwa płynnego, o ile są one połączone z palnikiem.

Klasa 6. Piwo, okowita, wino, ocet, drożdże.

a) Słód, chmiel, drożdże.

b) Zacier i brzeczka (przyrządzanie i fermentacja), destylowanie i rektyfikacja płynów alkoholowych.

c) Przyrządzanie wina i innych napojów alkoholowych z wyjątkiem piwa.

d) Pasteryzowanie, wyjaławianie, przechowywanie, oczyszczanie, odmętnianie i wytrzymywanie.

e) Przyrządzanie octu.

Klasa 8. Bielarstwo, pranie, farbiarstwo, drukowanie na tkaniach i odbiciach, oraz wykończanie (dział chemiczny).

i) Bielenie i pranie.

k) Wykończanie i merceryzowanie, przesykanie (tkaniny nieprzemakalne i ognioodporne).

l) Materiały na pokrycia (linoleum, cerata, tektura smołowcowa i inne powlekane utwory płaskie).

m) Barwienie i bejcowanie, wywoływanie barw na włóknach, przyrządzanie środków barwiących.

n) Drukowanie tkanin i inne ozdabianie powierzchni materiałów włókienniczych.

Klasa 10. Paliwo.

a) Zwęglanie, koksowanie.

b) Wyrób brykietów z paliwa, podpałek i t. p., stężanie paliwa płynnego, ulepszenie paliwa.

c) Wydobywanie torfu, przeróbka torfu na paliwo.

Klasa 12. Metody i przyrządy chemiczne, o ile nie są wymienione w klasach poszczególnych.

a) Metody i naczynia do gotowania, wyparowywania, stężania, destylowania, skraplania.

b) Kalcynowanie, stapianie.

c) Rozpuszczanie, wylugowywanie, krystalizowanie, zgęszczanie ciał płynnych.

d) Odmętnianie, wydzielanie, przesączanie (przesączniki i prasy do przesączania).

e) Pochlanianie i czyszczenie gazów i par, oddzielanie gazów, mieszanie ciał stałych z płynami, również mieszanie gazów i par ze sobą, oraz z płynami.

f) Lewary, naczynia i zamknięcia do kwasów oraz do zgęszczonych lub skroplonych gazów i t. d., urządzenia do załadowywania, regulatory dopływu i odpływu.

g) Ogólne czysto chemiczne metody i przyrządy (kataliza, ogólne reakcje chemiczne i t. d.).

h) Ogólne, metody i przyrządy elektrochemiczne.

i) Metaloidy i ich połączenia, oprócz wymienionych pod lit. k.

k) Amoniak, cyjan i ich połączenia.

l) Połączenia metali alkalicznych.

m) Połączenia metali ziem alkalicznych i metali ziem.

n) Połączenia metali ciężkich.

o) Węglowodory, alkohole, aldehydy, ketony, organiczne połączenia siarki, połączenia uwodornione, kwasy karbonowe, amidy kwasu karbonowego, moczniki i połączenia osobno nie wyszczególnione.

p) Pierścienie azotowe, połączenia, zawierające azot, o nieznannej budowie.

q) Aminy, fenole, naftole, aminofenole, aminonaftole.

r) Pędzenie smoły (dziegiu), octu drzewnego i t. p.

Klasa 15. Drukarstwo.

l) Materiały drukarskie [płyty, masy, szczególne farby (naprzykład do druku mozaikowego), środki do zwilżania i zmywania, płyty matrycowe i t. p.].

Klasa 16. Nawozy.

Klasa 17. Wytwarzanie lodu i zimna,

przechowywanie lodu, wymiana ciepła, skraplanie drogą mechaniczną trudno skraplających się gazów i mieszanin gazów, jak naprzykład powietrza.

a) Chłodzarki (sprężające, pochłaniające, próżniowe i działające rozprężaniem powietrza).

b) Wytwarzanie lodu.

d) Skraplacze pary.

e) Otwarte wymienniki ciepła, [otwarte chłodnice dla płynów lub gazów, z którymi środki chłodzące (np. lód, chłodna woda, lub zimne powietrze) stykają się bezpośrednio].

f) Zamknięte wymienniki ciepła.

g) Skraplanie drogą mechaniczną trudno skraplających się gazów i mieszanin gazowych.

Klasa 18. Wytwarzanie żelaza.

a) Przeróbka rudy (przygotowanie rud, wytwarzanie surowca, proces bezpośredni, wielkie piece, ogrzewcze powietrza, wyrób żelazokrzemu i żelazomanganu).

b) Przeróbka surowca (rafinowanie, świeżenie, wyrób żelaza kujejnego i stali, stopy).

c) Hartowanie i odhartowywanie stali i żelaza (również przedmiotów, jak naprz. narzędzia i t. p.), świeżenie przez żarzenie, cementowanie i odwęglanie.

Klasa 21. Elektrotechnika.

b) Ogniwa galwaniczne, akumulatory i ogniwa termoelektryczne.

Klasa 22. Farby, pokosty, lakiery, powłoki, kleiwo.

a) Azobarwniki, azooksybarwniki i barwniki hydrazonowe.

b) Barwniki dwu i trójfenilometanowe, ftaleiny, pironiny, auraminy, akridyny, barwniki antracenowe i inne barwniki oksyketonowe, naftazaryna.

c) Azyny, oksazyny, tiazyny, induliny, safraniny, eurodyny, indofenole.

d) Barwniki zawierające siarkę.

d) Indygo i inne barwniki, nie wyszczególnione pod lit. a — d.

f) Farby substancjalne, (farby mineralne i bronzowe, lakiery kolorowe).

g) Atramenty, farby do znaczenia, farby malarskie, farby drukarskie, smarowidła, powłoki, również maszyny do tarcia farb.

h) Żyvice, pokosty, lakiery, politory, smoła, kotły do gotowania smoły (lub dziegiu), również środki do suszenia.

i) Kity, kleje i inne kleiwo, szczeliwo do obręczy kołowców.

Klasa 23. Przemysł tłuszczowy i olejarski.

a) Otrzymywanie i czyszczenie tłuszczów i olejów tłuszczowych, przyrządy do topienia, chłodzenia i destylowania, tłuszcze z wody ściekowej, lanolina, oddzielanie i czyszczenie olejów eterycznych, zestawianie pachnidel.

b) Oleje mineralne i inne płyny do oświetlania, osobno nie wyszczególnione, parafina i wosk ziemny.

c) Smary i nafta skrzepła.

d) Kwasy tłuszczowe, świece, (łącznie z przyrządami do destylowania).

e) Mydła, preparaty mydlarskie, również mydła żywiczne do klejenia papieru, mydła lecznicze, gliceryna, (łącznie z przyrządami do gotowania i destylowania).

f) Mydła i świece (dział mechaniczny).

Klasa 24. Instalacje paleniskowe.

a) Paleniska do paliwa stałego węgole, dla przemysłu i użytku domowego, o ile chodzi o osiągnięcie dobrego spalania i o niszczenie dymu.

b) Paleniska do paliwa płynnego, niezależne ulatniaki do paliwa płynnego.

c) Paleniska gazowe (paleniska regeneracyjne z częściami przynależnymi, piece retortowe i mufłowe, piece płomienne).

d) Piece do spalania zwłok i śmieci.

e) Generatory gazu, sposoby wygazowywania łącznie z gazem wodnym.

l) Paleniska do paliwa szczególnego rodzaju, pyłu węglowego, trocin, torfu, słomy.

Klasa 26. Wytwarzanie gazu, gazy palne.

a) Wytwarzanie gazu węglowego zapomocą destylacji suchej.

b) Wytwarzanie gazu palnego drogą mokrą.

c) Sposoby i urządzenia do karburowania, gaz powietrzny i inne palne mieszaniny gazów.

d) Czyszczenie gazu węglowego i acetyleny.

e) Urządzenia do ładowania i wyładowywania retort do gazu.

Klasa 28. Garbarstwo, postępowanie ze skórami surowymi z włosiem, obróbka i przeróbka skóry wyprawionej.

a) Garbarstwo, również garbniki, napawanie i przechowywanie skóry wyprawionej.

b) Traktowanie i przeróbka mechaniczna skór surowych z włosiem, skór surowych i skóry wyprawionej węgole, również maszyny i urządzenia do farbowania skór surowych z włosiem i skóry wyprawionej, maszyny do postrzygania futer, wyrób pasów pędnych, oraz maszyny do rozszczepiania błony skórnej.

Klasa 29. Włókna przędzalnicze.

b) Uzyskiwanie włókien przędzalniczych drogą chemiczną, również i zwęglanie (karbonizacja).

Klasa 30. Pielęgnowanie zdrowia i weterynarja.

g) Przybory i maszyny farmaceutyczne, urządzenia do zażywania lekarstw, butelki do ssania i smoczki, butelki do soplwania.

h) Sposoby leczenia (oprócz chirurgicznych), środki lecznicze, leczenie zębów (chemiczne), środki kosmetyczne.

Klasa 32. Szkło.

a) Wyrób (roztapianie, oczyszczanie, czerpanie, mieszanie), nadawanie kształtu (dęcie, prasowanie, ciągnięcie, walcowanie, wyrób szkła z drutem wtopionym), również traktowanie uzu-

pełniające, nadawanie kształtu, (chłodzenie, hartowanie, wyciąganie, stapanie, odłamywanie).

b) Zestawianie chemiczne, (stopy szkła, topniki, zabarwianie i odbarwianie) oraz ozdabianie szkła zapomocą zmiany jakości powierzchni (szkło katedralne, wyżeranie, (trawienie), obróbka zapomocą strumienicy piaskowej, malowanie na szkłe, powlekanie metalem, pokrywanie powłoką zwierciadlaną, szklenie sztuczne).

Klasa 38. Obróbka i konserwacja drzewa.

h) Sposoby i urządzenia do suszenia i przesycaenia (wylugowywanie, konserwacja, nadawanie ognioodporności, zabarwianie nawskróś i bejcowanie) drzewa, trzciny, korka i podobnych materiałów.

Klasa 39. Róg, kość słoniowa i inne, materiały snycerskie kauczuk, gutaperka, i inne masy plastyczne.

b) Dział chemiczny.

Klasa 40. Hutnictwo, stopy (oprócz wyrobu żelaza i wyrobu blachy i drutu).

a) Hutnictwo i hutnicza przeróbka żużla.

b) Stopy.

c) Elektrometalurgia.

Klasa 42. Przyrządy.

f) Wagi i przyrządy do ważenia.

i) Przyrządy do mierzenia ciepła i wilgotności [ciepłomierze powietrzne, — płynowe, metalowe, — elektryczne, pirometry, hygrometry, kalometry, termostaty i regulatory ciepła dla powszechnego zastosowania, szafki do nagrzewania.

k) Siłomierze [dynamometry, manometry, indykatory, przyrządy i maszyny do badania wytrzymałości, przyrządy do badania szczelności].

l) Chemiczno-fizyczne przyrządy do badania i przyrządy laboratoryjne, barometry, pompy powietrzne rtęciowe, przyrządy do brania prób.

Klasa 48. Chemiczna obróbka metali.

a) Galwanotechnika (galwanoplastyka, galwanostegia i galwaniczne trawienie metali).

b) Powłoki metalowe (pozlacanie, pocynowanie, pocynkowanie i t. d., oprócz galwanostegii).

c) Emalowanie i glazurowanie metali.

d) Chemiczna obróbka metali oprócz lit. a-c. Klasa 53. Środki spożywcze i używki nie wymienione w odnośnych klasach.

b) Naczynia dla konserw i do przechowywania, zamknięcia naczyń do wyjaławiania.

c) Przechowywanie mięsa, jaj, ziemniaków, mąki i chleba.

d) Kawa, surogaty kawy, urządzenia do prażenia, również maszyny do cięcia korzenia cykorji.

e) Mleko (pasteryzacja, wyjaławianie, przechowywanie), przetwory mleczne, dział chemiczny mleczarstwa.

f) Kakao, czekolada, wyroby z cukru.

g) Karm dla bydła i parniki do karmu.

h) Masła sztuczne (margaryna) i tłuszcze spożywcze.

i) Ciąta białkowe i żywność skoncontrolowana.

k) Przyrządzanie i przechowywanie żywności i środków spożywczych, o ile już nie były wymienione poprzednio.

l) Maszyny i przybory do wyrobu konfitur (kakao, czekolady, wyrobów cukrowych). Klasa 55. Wyrób papieru i tektury.

a) Rozdrabnianie i wogóle przygotowania surowców, (roztrzaskanie, surtowanie, krajanie, odpylanie gałganów i starego papieru, przygotowanie torfu, krajarki do drzewa i słomy, szlifowanie drzewa i t. p.).

b) Kotły do gotowania szmat i inne tego rodzaju przyrządy, sposoby gotowania, wyrob masy papierniczej sposobami: chemicznym i elektrolitycznym, użytkowanie odługowin i odlocin.

c) Holendry, (szmaciarki) ich praca (również bielienie, klejenie, barwienie, obciążanie masy papierniczej, młynki do mielenia surowca papierniczego, maszyny do rozrabiania miazgi drzewnej).

d) Maszyna papiernicza i praca na niej, również rafki i sortowniki, przyrządy do suszenia, klejenia papieru, praca kadzi czerpalnej.

e) Walce do gładzenia, kalandry, mechanizmy do satynowania, przekrawacze podłużne i poprzeczne, przyrządy do nawijania, zwilżacze i maszyny do przewijania.

f) Przerabianie papieru na karton, papiery barwne, złote i srebrne i t. d., papier pergaminowy, przesycany.

Klasa 57. Fotografia.

b) Procesy fotograficzne, kopjowanie świetlne, światłoczułe płyty i papiery, fotografia barwna, rentgenowska, wypukła.

Klasa 59. Pompy i inne przyrządy do podnoszenia cieczy.

a) Pompy o zwrotnym ruchu tłoka, pompy przeponowe, również pompy tłokowe do sikawek.

b) Pompy wirowe, odśrodkowe i inne pompy turbinowe.

c) Tętniki (pulsometry), podnośnice wody, pracujące sprężonym powietrzem, strumienice, tarany wodne.

d) Przelewnice, koła czerpakowe i inne podnośnice wody.

e) Pompy o tłoku krążącym lub wahadłowym.

Klasa 66. Ubój bydła i przeróbka mięsa.

b) Przeróbka mięsa.

Klasa 72. Broń palna, pociski, oszańcowanie.

d) Amunicja (naboje, pociski, łuski), przewóz i opakowanie amunicji (podnośniki do amunicji, wozy do naboji, ładownice i t. p.), maszyny do ładowania i rozładowywania naboji.

i) Zapalniki do pocisków.

Klasa 78. Materiały wybuchowe, również rozsadzanie zapomocą materiałów wybuchowych, wyrób towarów zapalowych.

b) Wyrób zapalek (dział chemiczny).

c) Wyrób prochu strzelniczego i materiałów wybuchowych, również przygotowywanie surowców.

d) Ognie sztuczne, materiały i przybory wywiązujące dym, światło błyskawicowe.

e) Rozsadzanie (zapaly, kapiszony, sznury zapalowe, ładunki rozsadzające).

f) Chemiczne i pneumatyczne przyrządy zapalowe.

Klasa 80. Towary z gliny, kamienie, wapno, cement, gips, asfalt, prasy brykietowe.

a) Prasy do brykietów.

b) Mieszanki zapraw murarskich, masy ceramiczne, wyrób sztucznych kamieni o ile dotyczy mas, polewy.

c) Piece.

Klasa 82. Suszenie, prażenie, piecyki, do palenia kawy, wirówki (dla ogólnego zastosowania).

a) Maszyny, sposoby i urządzenia do suszenia, prażarnie, piecyki do prażenia kawy.

b) Wirówki.

Klasa 85. Woda, oczyszczanie wody, zaopatrywanie w wodę i kanalizacja.

a) Woda do picia (woda mineralna i woda musująca), również woda destylowana.

b) Oczyszczanie wody do użytku w przemyśle, twerdzenie i zmiękczenie wody, środki przeciw kamieniowi kotłowemu.

c) Oczyszczanie wody ściekowej.

Klasa 89. Otrzymywanie cukru i krochmalu.

a) Płuczki do buraków i kartofli, urządzenia transportowe.

b) Krajarki, noże do krajania, prasy do krajanki.

c) Wydobywanie i oczyszczanie soku.

d) Czynności przy otrzymywaniu cukru surowego i cukru spożywczego (łącznie z odparowywaniem i wygotowywaniem), z wyjątkiem przyrządów do odparowywania, wygotowywania i wirówek.

e) Przyrządy do odparowywania i wygotowywania.

f) Wirówki.

g) Maszyny do cięcia, gatunkowania i pakowania cukru.

h) Odcukrzanie melasy.

i) Cukier skrobiowy, inwertowany, mlekowy, syrop spożywczy i cukier słodowy.

k) Krochmal i dykstryna.