

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XIV

5 WRZESIEŃ 1930

ZESZYT 17

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Z badań fizyko-chemicznych nad mieszankami spirytusowymi III

Contribution aux recherches physico-chimiques des carburants liquides contenant l'alcool.

Frakcjonowana dystalacja mieszanek napędowych*)

Sur la distillation des carburants liquides contenant l'alcool.

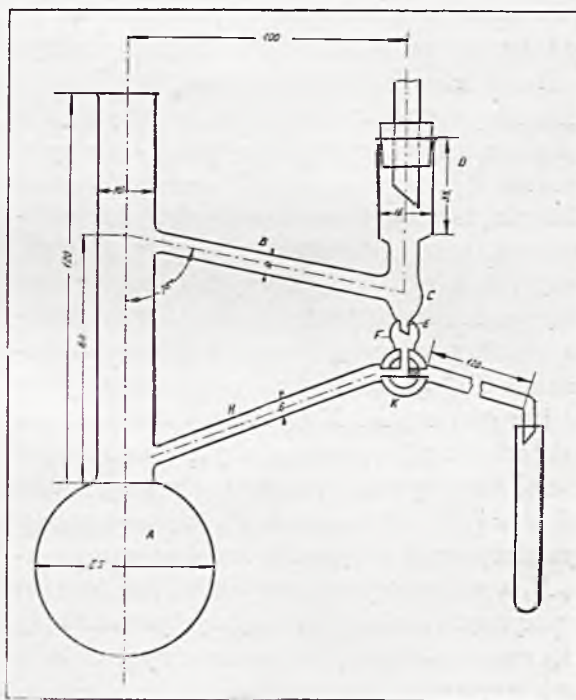
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI i J. PFANHAUSER

Komunikat 25

Frakcjonowaną dystalację benzyny oraz mieszanek napędowych, zawierających bądź alkohol, bądź też spirytus, wykonano, posługując się dwoma przyrządami: znormalizowanym przyrządem Englera, oraz nowym typem przyrządu dystalacyjnego, skonstruowanym ostatnio przez W. Świętosławskiego (rysunek 1).

Wspomniany nowy przyrząd składa się z kolby dystalacyjnej tychsamyh wymiarów co kolba Englera, z tą jednak różnicą, że boczna rurka, po której w przyrządzie Englera para przechodzi ku pochylonej ku dołowi chłodnicy, jest zagięta w końcu ku górze i połączona z pionową chłodnicą zwrotną. Na rysunku I przedstawione są dalsze szczegóły konstrukcji tego przyrządu. Tak więc rurka *B*, nachylona pod tym samym kątem 75° jak i w normalizowanej kolbie Englera, tworzy kolano *C*, prowadzące, z jednej strony

do chłodnicy *D*, z drugiej strony, do t. zw. kroplomierza *E*; kroplomierz ten umieszczony jest w rozszerzeniu *F*, połączonym bezpośrednio z trójdrożnym kurkiem *K*. Jedno odprowadzenie *H* od tego kurka połączone



Rysunek 1

Zmodyfikowana kolba Englera zaopatrzona w kurek trójdrożny i kroplomierz.

jest z kolbą dystalacyjną tak, aby w przypadku odpowiedniego połączenia skondensowana ciecz mogła ściekać z chłodnicy przez kroplomierz, kurek i rurkę *H* z powrotem do kolby dystalacyjnej. Drugie odprowadzenie *I* daje możliwość zbierania dystalatu w odbie-

*) Badania przeprowadzono nad dziesięcioma mieszankami; skład mieszanek podajemy poniżej:

PA 50 spiryt. 94° + 30 benzyny + 20 benzolu
+ 3 eteru

PB 50 alk. abs. + 40 benzyny + 10 benzolu

PC 50 spiryt. 92° + 20 gazolin + 30 benzolu

PD 50 spiryt. 92° + 20 benzyny + 30 benzolu
+ 5 eteru

DA 70 spiryt. 92° + 30 eteru

DB 90 alk. abs. + 10 eteru

KP 30 alk. abs. + 70 benzyny

S 86 spiryt. 85° + 10 benzyny + 2 benzolu
+ 2 eteru

JA 40 spiryt. 96° + 50 benzolu + 10 solvent
nafty + 0,5 oleiny

JB 30 spiryt. 96° + 25 benzyny + 45 benzolu
+ 0,5 oleiny.

rałniku. W tym przypadku kurek K zamykać powinien komunikację pomiędzy przestrzenią F , w której znajduje się kropłomierz, a ściekową rurką H , natomiast łączyć powinien tę przestrzeń z odpływem I .

Zalety tego przyrządu, mogącego służyć zarówno w przypadku dystalacji benzyn lub nafty, jak też wszelkiej innej, polegają na tem, że zapomocą niego oznaczyć można dokładnie nie tylko początkowy punkt dystalacji, ale przez odpowiednie zamknięcie odpływu I można dokładnie oznaczyć temperaturę wrzenia pozostałości w stanie pewnej ustalonej równowagi, a nie w przebiegu kinetycznym dystalacji, jak to ma miejsce w przyrządzie Englera. Poza tem ustawienie w przestrzeni F kropłomierza daje możliwość uprzedniego dokładnego oznaczenia prędkości parowania wrzącej cieczy, a więc ilości kropli, spadających w E w jednostce czasu. W przypadku występowania bardzo lekkich frakcyj w badanej mieszaninie, możliwe bywa również przybliżone oznaczenie ilości strat, powstających w początku dystalacji dzięki niecałkowitemu skropleniu pary.

Badania nasze nad mieszaninami napędowymi wykonane zostały równorzędnie w przyrządzie Englera i w przyrządzie wyżej opisanym. Okazało się, przytem, co było zresztą do przewidzenia, że krzywa przebiegu dystalacji frakcjonowanej, przeprowadzonej w nowym przyrządzie, rozpoczyna się zazwyczaj od punktu leżącego o kilka stopni niżej, aniżeli w przypadku użycia przyrządu Englera. Jest to zrozumiałe dlatego, że w chwili rozpoczęcia dystalacji w przyrządzie Englera termometr nie jest dostatecznie wygrzany, aby można było rozpocząć odczytywanie temperatur w przyrządzie zaś Świątosiławskiego rozpoczynamy dystalację przy połączeniu kropłomierza z rurką H , a więc utrzymujemy pewien czas wrzenie w przyrządzie, nie odbierając dystalatu. Mamy więc czas dostateczny i od nas zależny do należytego wygrzania termometru.

Możemy również odpowiedzieć na pytanie, czy całkowita ilość pary, wchodzącej do chłodnicy D wraca zpowrotem do kolby, czy też część jej nie kondensuje się wcale i uchodzi nie skroplwszy się przez chłodnice. W tym celu notujemy czas pojawienia się pierwszej kropli w kropłomierzu, następnie czas, kiedy na termometrze mogliśmy rozpocząć odczytywania, a następnie możemy notować, jak się zmienia w dal-

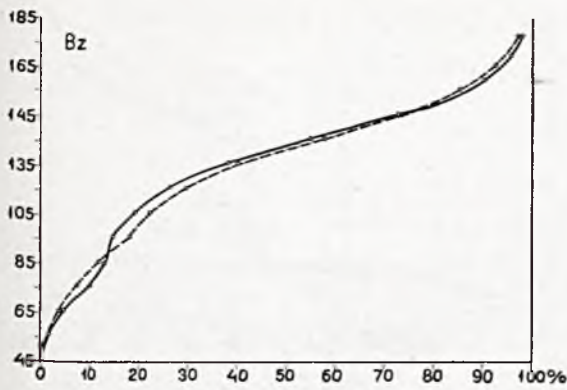
szym ciągu temperatura wrzenia badanej cieczy w czasie. Po upływie pewnego czasu, a więc, kiedy w kolbie pozostaną takie tylko substancje, których pary zdolne są całkowicie kondensować się w chłodnicy, termometr wskazywać będzie niezmienną temperaturę wrzenia. Z przebiegu opisanego zjawiska można do pewnego stopnia ekstrapolować początkowy punkt wrzenia cieczy, któryby wskazał termometr, gdyby wszystkie bardziej lotne frakcje kondensowały się i wracały zpowrotem do kolby.

W przypadku mieszanin spirytusowo-benzynowych, lub alkoholo-benzynowych z dodatkiem benzolu, eteru i t. p. przyrząd, o którym mowa, umożliwiał bardzo dokładne zbadanie punktu załamania krzywej dystalacji w miejscu, w którym kończyła się dystalacja zespolów azeotropowych, a rozpoczynała się zwykła (zeotropowa) dystalacja pozostałych węglowodorów.

Węglowodory te nie dystalowały z alkoholem w postaci zespolów azeotropowych bądźto dlatego, że ich punkt wrzenia był za wysoki, aby móc wytworzyć azeotrop z alkoholem, albo też dlatego, że ilość użytego w mieszaninie alkoholu była niedostateczna, aby utworzyć zespół azeotropowy z frakcjami wyżej wrzącymi.

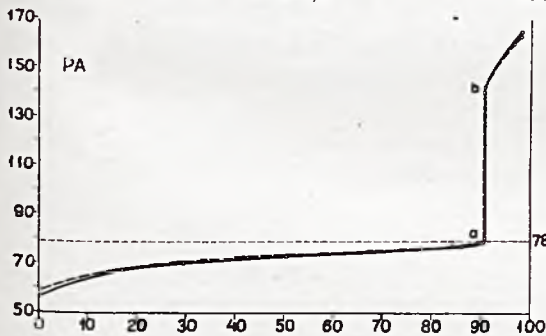
Niżej przytaczamy dla benzyny i wszystkich mieszanek dane przebiegu dystalacji równorzędne w normalizowanym przyrządzie Englera (na wykresach linią przerywaną) i w nowym przyrządzie (linią ciągłą), załączając jednocześnie wykresy przebiegu tej dystalacji.

„BZ.”				
	Aparat Englerowski		Aparat Świątosiławskiego	
		cm ³		cm ³
początek dystalacji	46-56°	1,4	46-65°	1,6
	56-66°	2,3	56-66°	3,0
	66-76°	3,8	66-76°	5,4
	76-86°	4,3	76-86°	2,8
	86-96°	6,2	86-96°	1,8
	96-106°	4,2	96-106°	4,5
	106-116°	7,4	106-116°	7,1
	116-126°	10,6	116-126°	11,8
	126-136°	17,6	126-136°	16,8
	136-146°	15,8	136-146°	17,8
	146-156°	11,9	146-160°	17,5
	156-166°	7,3	160-170°	5,5
	166-178°	4,5	170-178°	2,2
pozost. w kolbie		2,1		2,0
		99,0		99,8
straty przy dystalacji		1,0		0,2
		100,0		100,0



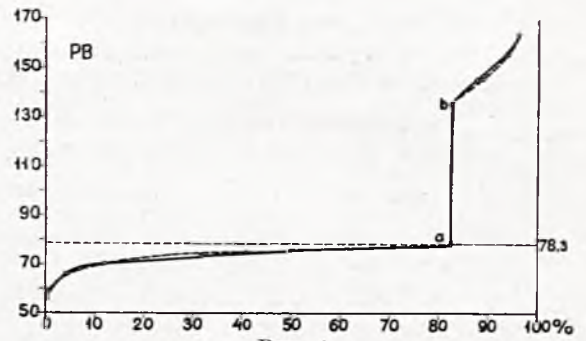
Rys. 2
Przebieg dystalacji benzyny.

„P.A.”		Aparat Świętosławskiego	
Aparat Englerowski		Aparat Świętosławskiego	
	cm ³		cm ³
początek dystalacji	59-70°	56-67,5°	17,0
	70-74°	67,5-70,0	12,4
	74-77°	70,0-73,0	21,0
	77-79°	73,0-75,0	17,2
przeskok azeotropowy	140-160°	75,0-77,0	18,3
	160-163°	77,0-80	5,0
pozostałe			7,2
			1,4
strata			99,5
			0,5
			100,0



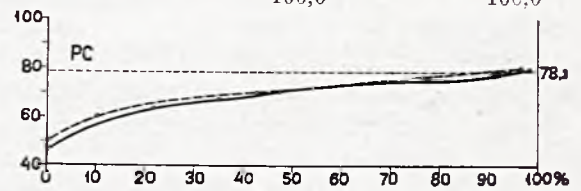
Rys. 3
Przebieg dystalacji mieszanki spirytusowej PA.

„P.B.”		Aparat Świętosławskiego	
Aparat Englerowski		Aparat Świętosławskiego	
	cm ³		cm ³
początek dystalacji	58-68°	56-66°	4,0
	68-70°	66-70°	7,8
	70-75°	70-73,5	19,7
	75-77°	73,5-76	18,6
przeskok azeotropowy	135-145°	75-77°	24,5
	145-155°	77-78°	7,6
	155-163°		
			5,3
			5,6
			2,8
pozostał.			2,6
			99,7
strata			0,3
			100,0



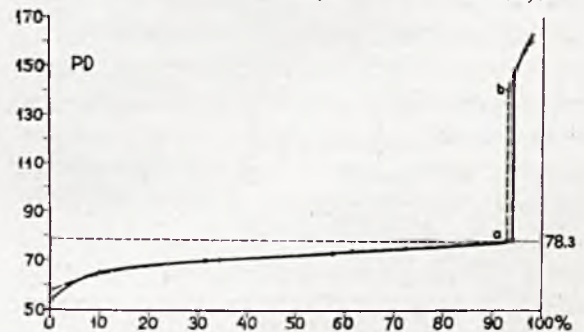
Rys. 4
Przebieg dystalacji mieszanki spirytusowej PB.

„P.C.”		Aparat Świętosławskiego	
Aparat Englerowski		Aparat Świętosławskiego	
	cm ³		cm ³
początek dystalacji	50-60°	46-63°	21,4
	60-70°	63-67°	13,5
	70-75°	67-70°	12,4
	75-80°	70-74°	19,6
		74-77°	24,0
		77-79°	7,3
pozostałość w kolbie			0,6
			98,0
strata			1,2
			100,0



Rys. 5
Przebieg dystalacji mieszanki spirytusowej PC.

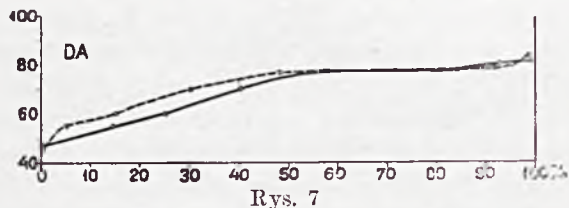
„P.D.”		Aparat Świętosławskiego	
Aparat Englerowski		Aparat Świętosławskiego	
	cm ³		cm ³
początek dystalacji	58-70°	53-65°	10,1
	70-74°	65-70°	24,1
	74-77°	70-73°	23,1
	77-78°	73-75°	14,9
		75-79°	21,5
przeskok azeotropowy	140-160°		
			4,0
pozostało			1,5
			98,8
strata			0,5
			100,0



Rys. 6
Przebieg dystalacji mieszanki spirytusowej PD.

„D.A.”

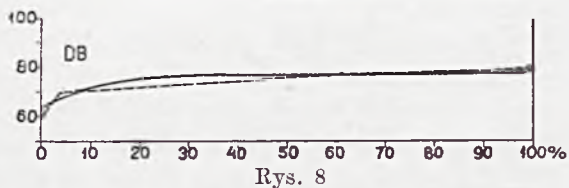
	Aparat Englerowski		Aparat Świętosławskiego	
	cm ³		cm ³	
początek dystylacji	45-55°	5,1	47-55°	14,6
	55-60°	10,0	55-60°	10,6
	60-70°	15,2	60-70°	15,0
	70-77°	17,8	70-77°	17,8
	77-78°	23,5	77-77,4	26,3
	78-79°	20,0	77,4-80	8,5
	79-80°	3,8	80-81°	6,0
pozostało	80-84°	3,2		1,1
		0,5		
strata		99,1		99,9
		0,9		0,1
		100,0		100,0



Rys. 7
Przebieg dystylacji mieszanki spirytusowej DA.

„D.B.”

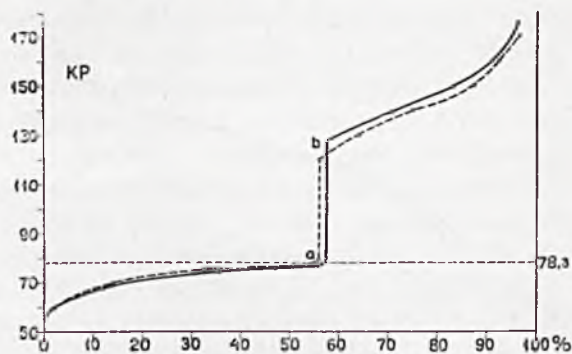
	Aparat Englerowski		Aparat Świętosławskiego	
	cm ³		cm ³	
początek dystylacji	60-70°	4,4	63-70°	7,1
	70-75°	40,7	70-76°	18,1
	75-77°	13,2	76-76,8	36,1
	77-78°	22,8	76,8-77°	21,0
	78-79°	16,0	77-77,5	15,4
	79-80°	2,0	77,5-78,5	1,4
				0,5
strata		99,1		99,6
		0,9		0,4
		100,0		100,0



Rys. 8
Przebieg dystylacji mieszanki spirytusowej DB.

„K.P.”

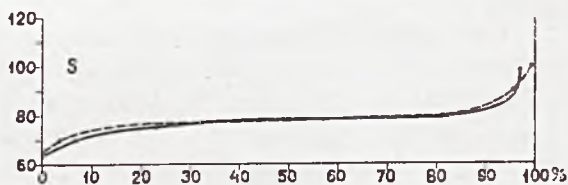
	Aparat Englerowski		Aparat Świętosławskiego	
	cm ³		cm ³	
początek dystylacji	55-60°	2,0	55-60°	1,3
	60-70°	12,0	60-68°	10,5
	70-75°	18,3	68-75°	23,8
	75-77°	18,3	75-76°	11,4
	77-79°	5,4	76-77°	9,0
			77-80°	1,2
	przeskok azeotropowy	120-130°	8,0	
130-140°		11,0	128-140°	13,7
140-150°		12,3	140-150°	12,2
150-160°		5,2	150-160°	8,0
160-170°		4,4	160-176°	5,3
		2,0		3,0
pozost.		98,9		99,4
strata		1,1		0,6
		100,0		100,0



Rys. 9
Przebieg dystylacji mieszanki spirytusowej KP.

„S.”

	Aparat Englerowski		Aparat Świętosławskiego	
	cm ³		cm ³	
początek dystylacji	65-70°	3,3	63-70°	6,8
	70-77°	30,0	70-75°	16,3
10°	77-79°	31,0	75-77°	10,7
	79-80°	17,0	77-78°	23,6
	80-90°	14,5	78-79°	25,6
	90-100°	3,7	79-86°	11,7
			86-98°	2,4
strata		99,5		2,7
		0,5		99,8
		100,0		100,0



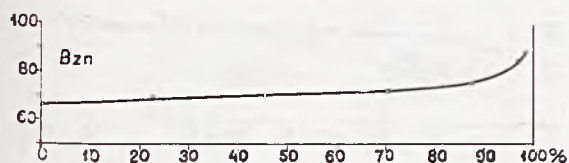
Rys. 10
Przebieg dystylacji mieszanki spirytusowej S.

Zaznaczyć należy, że w przypadku ostrego załamania krzywej dystylacji, nowy przyrząd dystylacyjny dawał możliwość notowania temperatur wrzenia co jedną, dwie lub trzy krople, co umożliwiało stwierdzenie dla pewnych mieszanek np. KP lub PA, że oddystylowanie 8-miu kropli wystarczało na to, aby nastąpił przeskok temperatury wrzenia od 78,3° do temperatury leżącej ponad 126°.

Niezależnie od tego przytaczamy dane przebiegu dystylacji, oraz krzywą tego przebiegu dla t. zw. benzyny normalnej, nabytej od firmy „Kahlbaum”. Różni się ona od benzyny handlowych tem, że granice jej dystylacji są bardziej wąskie.

Benzyna normalna (Kahlbaum)

początek dystylacji	66-69	22,5
	69-70	22,8
	70-72	25
	72-75	17,2
	75-84	9,4
	84-88	1,4
pozostało		1,5
		99,8
strata		0,2
		100,0



Rys. 11

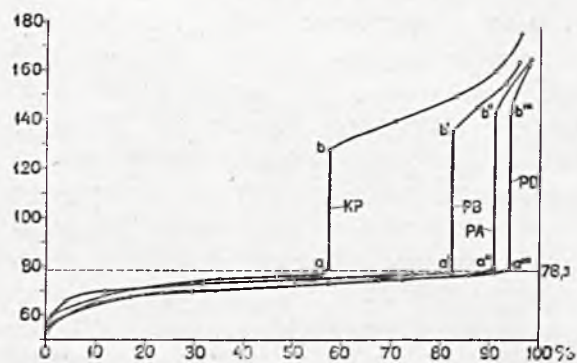
Przebieg dystylacji benzyny normalnej „Kahlbaum”

Porównując ze sobą krzywe dystylacji zbadanych przez nas mieszanek napędowych, możemy stwierdzić, że dzielą się one na trzy grupy. Do pierwszej należy benzyna handlowa, której przebieg dystylacji wskazuje na stosunkowo małą ilość substancji, dystylujących poniżej 110° (około 20%). Dalej następują frakcje, wrzące w granicach od $110 - 160^{\circ}$, przyczem oddystylowuje w tych granicach olbrzymia część materiału. Dystylacja kończy się praktycznie w temperaturze nieco niższej niż 180° .

Do drugiej grupy należą mieszanki spirytusowo-benzynowe, lub spirytusowo-benzynobenzolowe, w których alkohol, względnie spirytus występuje jako czynnik a z e o t r o p u j ą c y.

Na rysunku 12 przedstawione są przebiegi dystylacji tych mieszanek spirytusowych, w których alkohol lub spirytus odgrywa rolę czynnika azeotropującego i dzięki temu przyczynia się do obniżenia punktu wrzenia części węglowodorów, wchodzących w skład benzyny handlowej. Obserwujemy więc w zależności od ilości użytego alkoholu zjawisko dystylacji azeotropowej znacznej części węglowodorów wyżej wrzących w t^0 wrzenia niższej od t^0 wrzenia czynnika azeotropującego, ($78,3^{\circ}$), a więc alkoholu. Porównując ze sobą mieszanki o których mowa, a więc PA, PB, PD, i KP możemy stwierdzić, że im więcej użyto do mieszaniny benzolu, tem dalej się przesuwają praktycznie pionowa linja, odcinająca część dystylacji azeotropowej od pozostałej części, która

przedstawia przebieg frakcjonowanej dystylacji zeotropowej pozostałych węglowodorów. Ponieważ zatem w składzie mieszanki PD mamy największą ilość, bo 30% objętości benzolu, stwierdzamy, że około 92%



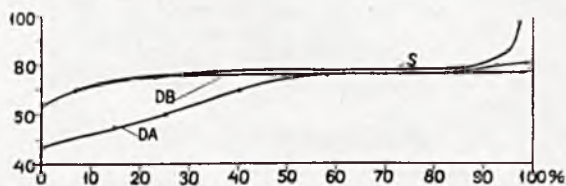
Rys. 12.

Położenie przeskoków azeotropowych mieszanin KP, PB, PA i PD.

mieszanki dystyluje w temperaturach leżących niżej aniżeli $78,3^{\circ}$. Zaznaczyć należy, że nieznaczna część dystylująca w granicach od $78,3^{\circ}$ i 80° należy do frakcji, która azeotropową już nie jest. Składać się ona musi z węglowodorów, których punkty wrzenia są tak wysokie, że dzięki temu nie mogą one tworzyć z alkoholem etylowym mieszanek azeotropowych, (porówn. to, co mówiliśmy o składnikach $\frac{B}{n}, \frac{B'}{n}, \frac{B''}{n} \dots$ w poprzedniej części tej pracy). Ponieważ jednak istnieje zapewne ciągłość zjawisk, zachodzi prawdopodobnie stopniowe przejście od punktu $78,5^{\circ}$ zaniku azeotropji do temperatur wyższych znaczy to, że węglowodory, posiadające punkt wrzenia graniczny lub nieco wyższy od granicznego, tworzyć muszą w mieszaninie z alkoholem wybitne odchylenie dodatnie od prawa Raoult'a. Dzięki temu dystylacja mieszanin alkoholu z takimi węglowodorami przebiegać będzie w temperaturze niższej, niżby to wypływało z prawa Raoult'a, jednakże punkty te leżeć będą powyżej punktu wrzenia czynnika azeotropującego, a więc $78,5^{\circ}$. Zjawisko to występować może tem jaskrawiej, im więcej użyjemy czynnika azeotropującego. Stąd wynika, że przeskok azeotropowy od $78,5^{\circ}$ do temperatur znacznie wyższych, znamionujących dystylację zeotropową, będzie tem gwałtowniejszy, im w mniejszej ilości użyty będzie czynnik azeotropowy, w danym przypadku alkohol. W chwili, kiedy ostatnia kropla alkoholu oddystylowana została, obserwujemy w przypadku

n. p. mieszanki *PD* gwałtowny przeskok od $78,3^{\circ}$ do 142° , poczem następuje oddystylowanie zeotropowe (zwykle) pozostałych węglowodorów. Przebieg bardzo podobny posiada mieszanka *PA*. Przeskok następuje tutaj w chwili, kiedy oddystylowano 90,5%. Zwykła dystylacja zeotropowa zaczyna się od 146° . Być może zresztą, że zamiana 30 części benzyny i 20 części benzolu na 30 części benzolu i 20 części benzyny nie wpływa zasadniczo na przebieg dystylacji azeotropowej i ujawniona różnica w położeniu przeskoku uzależniona jest od zwiększonej dawki eteru w mieszance *PD*. Inaczej rzecz się nieco przedstawia w przypadku mieszanki *PB*. Nie posiada ona wprawdzie wcale eteru, dzięki czemu pionowa linia przeskoku powinna się automatycznie cofnąć, jednakże cofnięcie to jest większe od pięciu podziałek na skali, co odpowiadałoby usunięciu eteru z jej składu. Przechodząc wreszcie do mieszanki *KP*, w której to użyto nie 50% obj. 92° spirytusu, 20% gazoliny i 30% benzolu. W danym przypadku niewątpliwie występuje również dystylacja zespołów azeotropowych. Ponieważ jednak temperatura wrzenia benzolu wynosi $80,2^{\circ}$, a gazolina nie posiada węglowodorów o punktach wrzenia dostatecznie wysokich, aby nastąpił zanik dystylacji azeotropowej, cała więc ilość mieszaniny dystyluje w temperaturach leżących poniżej 80° . We frakcjach tych znajdują się również zespoły trójskładnikowe, zawierające wodę. Dlatego też nie notujemy w tym przypadku raptownego przeskoku od dystylacji azeotropowej do zwykłej. Zauważyć należy również, że zużycie alkoholu, jako czynnika azeotropującego, na dystylację azeotropową jest tem mniejsze, im niższe punkty posiadają składniki, tworzące z nim zespoły azeotropowe. Dlatego też 50% objętościowych 92° alkoholu wystarcza dla azeotropowego przebiegu dystylacji całkowitej ilości użytej mieszaniny.

Do trzeciej grupy krzywych przebiegu dystylacji należą krzywe podane na rysunku 3. Charakteryzują one przebieg dystylacji mieszanek *DA*, *DB* i *S*. Pierwsze z nich utworzone są z alkoholu i eteru (*DB*) lub też z surówki (92°) i eteru (*DA*). Ponieważ ani alkohol ani spirytus nie tworzą z eterem zespołów azeotropowych, krzywe charakteryzują przebieg dystylacji zeotropowej (zwykłej).



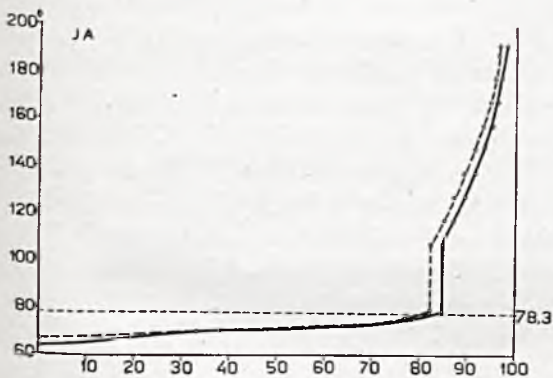
Rys 13.

Zestawienie krzywych dystylacji mieszanek nie ujawniających przeskoku azeotropowego.

Nieco inne miejsce zajmuje mieszanka *S*, zawiera bowiem oprócz 86% obj. 85° alkoholu, 2% eteru, 2% benzolu i 10% benzyny. Dwa ostatnie składniki oczywiście tworzą z spirytusem, użytym w wielkim nadmiarze zespoły azeotropowe potrójne (węglowódor-alkohol-woda), oczywiście więc cała zawartość benzenu i wszystko to, co w benzynie azeotropowo oddystylowane być może, oddystyluje w odpowiednio niskich temperaturach. Pozatem do dystylatu przechodzi spirytus o większej zawartości alkoholu, niż użyty do mieszanki. Pozostała reszta alkoholu, wody i węglowodorów niżej wrzących dystyluje w wyższych temperaturach, jednakże i tutaj zauważyć możemy odpędzanie węglowodorów niżej wrzących, w t° poniżej 100° , dzięki występowaniu odchyłek dodatnich od prawa Raoult'a zespołów, utworzonych z węglowodorów, posiadających wyższy punkt wrzenia, aniżeli graniczny, umożliwiający występowanie zjawiska azeotropji. Charakterystyczne zagięcie i brak raptownych przeskoków jest tego najlepszym dowodem.

Ponieważ mieszanki *JA* i *JB* zostały zgłoszone później podajemy oddzielnie wyniki i wykresy przebiegu ich dystylacji. Posiadają i one przeskoki azeotropowe, a mianowicie: *JA* w punkcie $79,5^{\circ}$, *JB* zaś w punkcie $80,2^{\circ}$, jednak z powodu późnego zgłoszenia nie są ich krzywe umieszczone na wykresie 12-tym, dającym zestawienie mieszanek, dystylujących z przeskokiem azeotropowym.

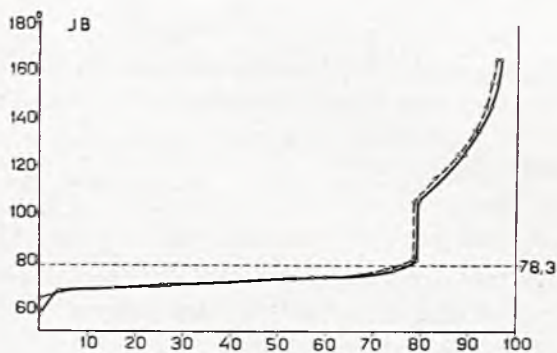
	„JA”		Aparat Świętosławskiego	
	Aparat Englera	cm ³	Aparat Świętosławskiego	cm ³
	67-70°	33,2	64-70°	33,
	70-73°	31,0	70-73°	33,2
	73-76°	13	73-76°	12,4
	76-78°	3,8	76-78°	3,6
	78-79,5	1,3	78-79,5	2,7
przeskok azeotropowy	108-118°	2,8	108-118°	2,1
	118-128°	2,0	118-128°	2,4
	128-138°	2,0	128-138°	2,4
	138-148°	2,3	138-148°	1,6
	148-158°	1,6	148-158°	1,9
	158-168°	1,3	158-168°	1,1
	168-178°	0,8	168-178°	0,8
	178-188°	0,8	178-188°	0,8
	188-192°	0,6	188-192°	0,4
pozostaje		1,7		1,5
		98,2		99,9
strata		1,8		0,1
		100,0		100,0



Rys. 14

Przebieg dystalacji mieszaneki spirytusowej JA.

	„JB”		Aparat Świętosławskiego	
	Aparat Englera	cm ³	Aparat Świętosławskiego	cm ³
	64-67°	4,8	57-67°	3,8
	67-70°	20,9	67-70°	23,4
	70-73°	31,6	70-73°	32,8
	73-76°	15,4	73-76°	14,3
	76-80,2°	5,5	76-80°	5,4
przeskok azeotropowy	105-115°	4,8	105-115°	4,9
	115-125°	4,8	115-125°	4,5
	125-135°	3,4	125-135°	3,3
	135-145°	2,3	135-145°	2,2
	145-155°	0,9	145-155°	1,4
	155-165°	1,0	155-165°	0,6
pozostaje		1,9		2,0
		97,3		98,6
straty		2,7		1,4
		100,0		100,0



Rys. 15

Przebieg dystalacji mieszaneki spirytusowej JB.

ZESTAWIENIE WYNIKÓW.

1. Opisano działanie nowego przyrządu do dystalacji zaproponowanego przez Świętosławskiego i przystosowanego do frakcjonowanej dystalacji według Englera.
2. Podano wykresy przebiegu dystalacji mieszanek posiadających w swym składzie zespoły azeotropowe i nieposiadające tych zespołów.
3. Wyjaśniono charakter przebiegu dystalacji mieszanek posiadających zespoły azeotropowe.
4. Wykazano przydatność kolby dystalacyjnej Świętosławskiego do szczegółowego zbadania przeskoku azeotropowego.

RESUMÉ.

Le présent travail comprend la description du fonctionnement d'un nouveau appareil à distiller proposé par W. Świętosławski et adapté à la distillation fractionnée d'après l'appareil normalisé d'Engler. En même temps, l'utilité du ballon à distiller de W. Świętosławski pour l'étude exacte du point de passage azeotropique est mise en évidence.

On a soumis simultanément à la distillation fractionnée dans l'appareil nouveau de W. Świętosławski et dans l'appareil normalisé d'Engler 10 carburants liquides contenant l'alcool et la benzine de commerce qui a servi à la préparation des mélanges, ainsi que la benzine normale (Kahlbaum).

Le tableau ci-dessous contient dans la rubrique 1) la désignation des mélanges, 2) leur composition (en volume).

Désignation du mélange	La composition volumétrique
PA	50 d'alcool à 94° + 30 de benzine + 20 de benzène + 3 d'éther
PB	50 d'alcool absolu + 40 de benzine + 10 de benzène
PC	50 d'alcool à 94° + 20 de gazoline + 30 de benzène
PD	50 d'alcool à 92° + 20 de benzine + 30 de benzène + 5 d'éther
DA	70 d'alcool à 92° + 30 d'éther
DB	90 d'alcool absolu + 10 d'éther
KP	30 d'alcool absolu + 70 de benzine
S	86 d'alcool à 85° + 10 de benzine + 2 de benzène + 2 d'éther
JA	40 d'alcool à 96° + 50 de benzène + 10 de pétrole + 0,5 d'acide oléique
JB	30 d'alcool à 96° + 25 de benzine + 45 de benzène + 0,5 d'acide oléique

O ciągłej fermentacji skrobiowych zacierów gorzelnicznych

Fermentation continue de la trempé amylière.

W. SYNIEWSKI †, A. JOSZT i M. KUNIŃSKI

Instytut Technologii Chemicznej Przemysłu Rolniczego Politechniki Lwowskiej

(Nadeszło 14 czerwca 1930)

Naturalnem dążeniem postępu technicznego jest ukształtowanie procesów fabrycznych w sposób ciągły, w robotę nieprzerywaną. Jeżeli jednak już zjawiska czysto mechaniczne, lub procesy chemiczne przedstawiają niejednokrotnie poważne trudności w ułożeniu ich w fabryce w robotę ciągłą, to tem bardziej przy takim traktowaniu uciążliwe są procesy biologiczne, stosowane w przemyśle fermentacyjnym. Dlatego też przemysł ten jest w tym kierunku daleko w tyle poza innymi, jeśli chodzi o przeprowadzenie samej fermentacji w sposób ciągły, a nawet można powiedzieć, że jest on dopiero u samego początku usiłowań w tym kierunku zwróconych.

W ostatnich czasach można już usiłowania te zauważyć i poza samem gorzelnictwem, i tak: Patenty angielskie 252193, 259572 i 299336¹⁾, będące własnością „The International Yeast Company Limited”, oraz amerykański 1730876²⁾, należący do „Fleischmann Co. New York” posługują się postępowaniem ciągłym przy produkcji drożdży prasowanych. Fermentacja zacierów (przedewszystkiem melasowych z pożywką mineralną) odbywa się tu w przepływie przez kilka naczyń, przy stałym dopływie plynów odżywczych i drożdży nastawnych, a stałym, równoczesnym odbiorze plynu drożdżowego z ostatniego naczynia. Podobnie przeprowadza się znów fermentację moszczów winnych według francuskiego pa-

tentu R. E. Trottier 638894¹⁾, tu jednak kotły fermentacyjne, zaopatrzone w urządzenia dla stałego wypuszczania CO_2 , są u dołu koniczne, zamknięcia zaś dolnych stożków pozwalają na odpuszczanie co pewien czas osadu zdegenerowanych, osłabionych drożdży. Wkońcu angielski patent 306138²⁾ „Commercial Solvents Corp.” używa postępowania ciągłego w szeregu naczyń fermentacyjnych przy wyrobieniu alkoholu etylowego, *n*-butylowego i acetonu.

Wyniki zastosowania powyższych metod patentowych w praktyce nie są nam bliżej znane.

Dawniejsze jednak są próby stosowania ciągłego procesu fermentacji w przemyśle gorzelnicznym. Należy tu przedewszystkiem zauważyć, iż w niektórych działach przemysłu gorzelnicznego używa się sposobu „fermentacji ciągłej” („Dauergärung”). Pracuje się w nim w niektórych francuskich gorzelniach buraczanych, tak samo w niektórych gorzelniach, przerabiających lugi po fabrykacji celulozy sulfitowej. Rzadko bardzo stosuje się ten sposób w gorzelniach, przerabiających produkty skrobiowe, a jeszcze mniej w gorzelniach rolniczych. Jednakże fermentacja ta nosi tylko dlatego nazwę ciągłej, że używa się w niej „ciągłe” tych samych drożdży, a mianowicie nie przyrządza się tam specjalnych zaczynów, przycierków drożdżowych dla każdego zacieru, ale zaszczenia się następnym zacierem dawką drożdży z zacieru poprzedniego. Całą zresztą fermentację prowadzi się i tu w robocie typowo per-jodycznej.

Na nazwę procesu ciągłego zasługuje już więcej t. zw. „fermentacja związana” („Fes-

¹⁾ „Intern. Yeast Co. Ltd.”, Londyn (W. H. F. Buhrig — Mt. Vernon N. Y. U. S. A.) pat. ang. 252193. pierwszeństwo 14. V. 1925. — wyd. 14. V. 1926. wyciąg pat. z 21.VII.1926.

„Intern. Yeast Co. Ltd.” (A. P. Harrison — New York) pat. ang. 259572. pierwsz. 6. X. 1925. wyd. 5. X. 1926. wyciąg z 8.XII.1926.

„Intern. Yeast Co. Ltd.”, (A. J. C. Olsen — Epsom) pat. angl. 299336. pierwsz. 21.VI.1927. wyd. 20.III. 1928. wyciąg z 22.X.1928.

²⁾ „Fleischmann Co. New York” (W. H. F. Buhrig — Mt. Vernon N. Y. (pat. am. 1730876 pierwsz. 14.V.1925, wyd. 8.X.1929. wyciąg z 8. X. 1929.

¹⁾ R. E. Trottier. pat. franc. 638894. pierwsz. 28.XII.1926, wyd. 5.II. 1928, wyciąg z 5. VI.1928.

²⁾ „Commercial Solvents Corp.” Indiana (M. C. Wheeler i C. de Goodale) pat. ang. 306138. pierwsz. 17.II.1928, wyd. 17.IV.1929, ref. Chem. Zentr. II. 1235. (1929).

selgärung"). Polega ona na procesie analogicznym do stosowanego w fabrykach octu, pracujących metodą pośpieszną. Tam następuje fermentacja octowa pod wpływem bakterij rozwiniętych i stale umiejscowionych na wiórach bukowych, przez które przepuszcza się z góry na dół zacier przeznaczony do octowania z równoczesnym przepływem powietrza do tego celu potrzebnego w kierunku z dołu do góry. W gorzelnictwie zaś stosuje się fermentację związaną przedewszystkiem w przerobie ługów pocelulozowych głównie na zaradzie patentów R ö m e r¹⁾ będących własnością Niemieckiego Kolonialnego Towarzystwa Garbarsko-Farbiarskiego w Karlsruhe (Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoffgesellschaft). Główną zasadą tego postępowania jest przepuszczanie brzezki przygotowanej z ługów pocelulozowych przez kadź fermentacyjną, wypełnioną między dwoma dnami wiórami z drzewa, zakażonemi poprzednio odpowiednią rasą drożdży. Przez przepływ zacieru przez kadzie z takim napełnieniem następuje fermentacja tych ługów na podstawie działania drożdży, umiejscowionych na powierzchni wiorów. Proces ten jest zupełnie typowym procesem ciągłym, gdyż zacier przepuszczony przez taką kadź jest według F o t h a²⁾ zupełnie odfermentowany i można go już poddać dystylacji. Ten sposób przerobu zaoszczędza objętość naczyń fermentacyjnych do $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ i trwać może bez przerwy kilka miesięcy, poczem trzeba napełnienie kadzi odnowić, jak zapewnia F o t h, z powodu zamulenia jej solami wapniowemi. Fermentacja związana da się jednak zastosować przy kadziach otwartych i niesterylizowanym zacierze w przeróbce ługów pocelulozowych tylko dlatego, że w ługach tych znajdujemy siarczynę i mrówczany, które nie pozwalają na rozwój zakażenia. Nadto w ługach pocelulozowych, a także w zacierach buraczanych, melasowych, owocowych i t. p. mamy do czynienia z zawartością cukru zupełnie gotowego do odbycia fermentacji, wobec czego stosowanie względem nich fermentacji związanej, a także podanego w niniejszej pracy sposobu, wymagającego poprzedniego wyjałowienia zacieru wydaje się rzeczą możliwą. Inaczej jednak ma się sprawa, kiedy mamy do czynienia z zacie-

rem skrobiowym, zawierającym obok maltozy, gotowej do fermentacji, jeszcze i dekstryny, dla których odfermentowania konieczna jest obecność czynnej amylazy, dodanej z wyciągiem słodowym, będącym jednocześnie także źródłem zakażenia; zakażenie zacierów zaś przeszkadza, jak zobaczymy, fermentacji ciągłej. Urządzenie jednak i w tym przypadku fermentacyjnej aparatury w ten sposób, by otrzymać do niej stały dopływ słodkiego, scukrzonego i stały, ciągły odbiór odfermentowanego zacieru, pozwoliłoby na ominięcie całej pracy przyrządzania przycierków, obniżyłoby objętość fermentacyjnych naczyń przy jej dokładniejszym wyzyskaniu i t. d. W tej myśli właśnie prowadził już w r. 1923/24 ś. p. prof. W. S y n i e w s k i wspólnie z J. K a r d a s z e w i c z e m doświadczenia³⁾ w aparaturze laboratoryjnej, pozwalającej na zrealizowanie powyższej zasady ciągłości.

Aparatura użyta w tych próbach była analogiczna do opisanej w dalszym ciągu z tą główną różnicą, że funkcjonowały w niej tylko trzy kolby fermentacyjne, zamiast późniejszych sześciu. Ponieważ i działanie tej konstrukcji było również analogiczne, przeto poprzestajemy tu na opisie ostatecznie użytego przyrządu. W aparaturze tej poddawał K a r d a s z e w i c z fermentacji sterylizowany zacier, scukrzony słodem, otrzymany ze skrobi ziemniaczanej; w czasie przyplwy zacieru przez aparat fermentacyjny i po zaszczepleniu go na samym początku czystą kulturą drożdży rasy „II”, dodawał jeszcze dalszą partję wyciągu słodowego. W doświadczeniach tych okazało się, że bieg fermentacji i odfermentowania ulegają stopniowo osłabieniu. Badania mikrobiologiczne doprowadziły do wniosku, że powodem tego osłabienia była degeneracja drożdży, spowodowana wysokiem stężeniem alkoholu i CO₂ w pierwszej kolbie aparatu i dlatego stwierdzono konieczność użycia aparatu o większej ilości kolb fermentacyjnych. Nie zauważono natomiast przytem wzrostu ilości zakażenia bakteryjnego, spowodowanego w jałowym wnętrzu aparatu dodatkiem niejadalnego wyciągu.

W r. 1927 podjęliśmy dalsze badania nad ciągłą fermentacją, w aparacie przedłużonym o dalsze trzy kolby fermentacyjne, tym razem jednak z użyciem zacieru gorzelniczego, ziemniaczanego i żytniego, celem zbliżenia się do autentycznych warunków gorzelnii.

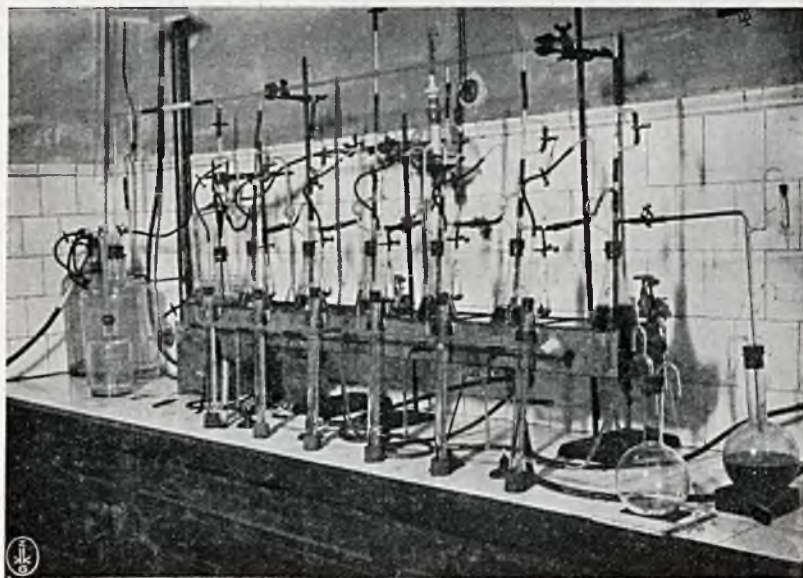
¹⁾ Pat. niem. 340904, 346460, 348285 i 348286.

²⁾ G. F o t h: Handbuch der Spiritusfabrikation. Berlin 1929. str. 496.

Zasadą działania użytego tu aparatu jest poddanie zadanego drożdżami zacieru fermentacji podczas przepływu przez sześć kolb fermentacyjnych, połączonych w tym celu ze sobą. Dodatek drożdży następuje tylko na samym początku, dla dalszej akcji służą drożdże rozmnażające się stale w zacierze we wszystkich kolbach, w czystej kulturze, skoro cały aparat chroniony jest od zakażenia w ciągu swego działania. Dla umożliwienia odfermentowania dekstryn, wprowadza się za trzecią kolbą wyciąg słodowy. Z ostatniej kolby odpływa zacier odfermentowany stałym strumieniem, równym co do swej szybkości przepływowi zacieru przez aparat, a więc dopływowi zacieru słodkiego do aparatu. Szybkość tę reguluje nacisk filtrowanego powietrza przeciskającego zacier przez aparat.

O p i s a p a r a t u.

Zasadniczą część aparatu stanowi sześć kolb fermentacyjnych, erlenmeyerek pojemności 1 l wstawionych w łaźnię wodną, utrzymaną w temperaturze 27° (rysunki 1 i 2).



Rysunek 1.

Kolby te połączone ze sobą rurkami szklanymi, rozpoczynającymi się na takim poziomie wewnątrz kolby, jakiego wymagało utrzymanie w każdej z nich 70 cm³ zacieru, a kończącymi się w następnej kolbie w pobliżu dna. Na tych rurkach funkcjonowały pomiędzy kolbami wentyle wsteczne, bunzenowskie, lub szklane, a nadto przed każdym wentylem wstecznym urządzenie dla jałowego pobierania próbek

zacieru po jego przejściu przez każdą kolbę. Dla odprowadzenia gazów (CO₂ i powietrza) podczas przewietrzania, były przewidziane osobne rurki z ściskaczami śrubowymi na gumowych łączeniach, tkwiące w wierceniach korka każdej kolby; końce tych rurek były zanurzone w osobnych płóczkach wodnych, a to celem odcięcia drogi ewentualnym zakażeniom z powietrza. Dla umożliwienia przewietrzania zacierów w kolbach i przeprowadzania strumienia plynu fermentującego przez aparat, miała nadto każda z kolb doprowadzenie powietrza sączonego filtrem z waty *F* przez osobne przewody odcięte ściskaczami od głównego przewodu powietrznego *Pp*. Montaż poszczególnych kolb fermentacyjnych uwidoczni rysunek 3.

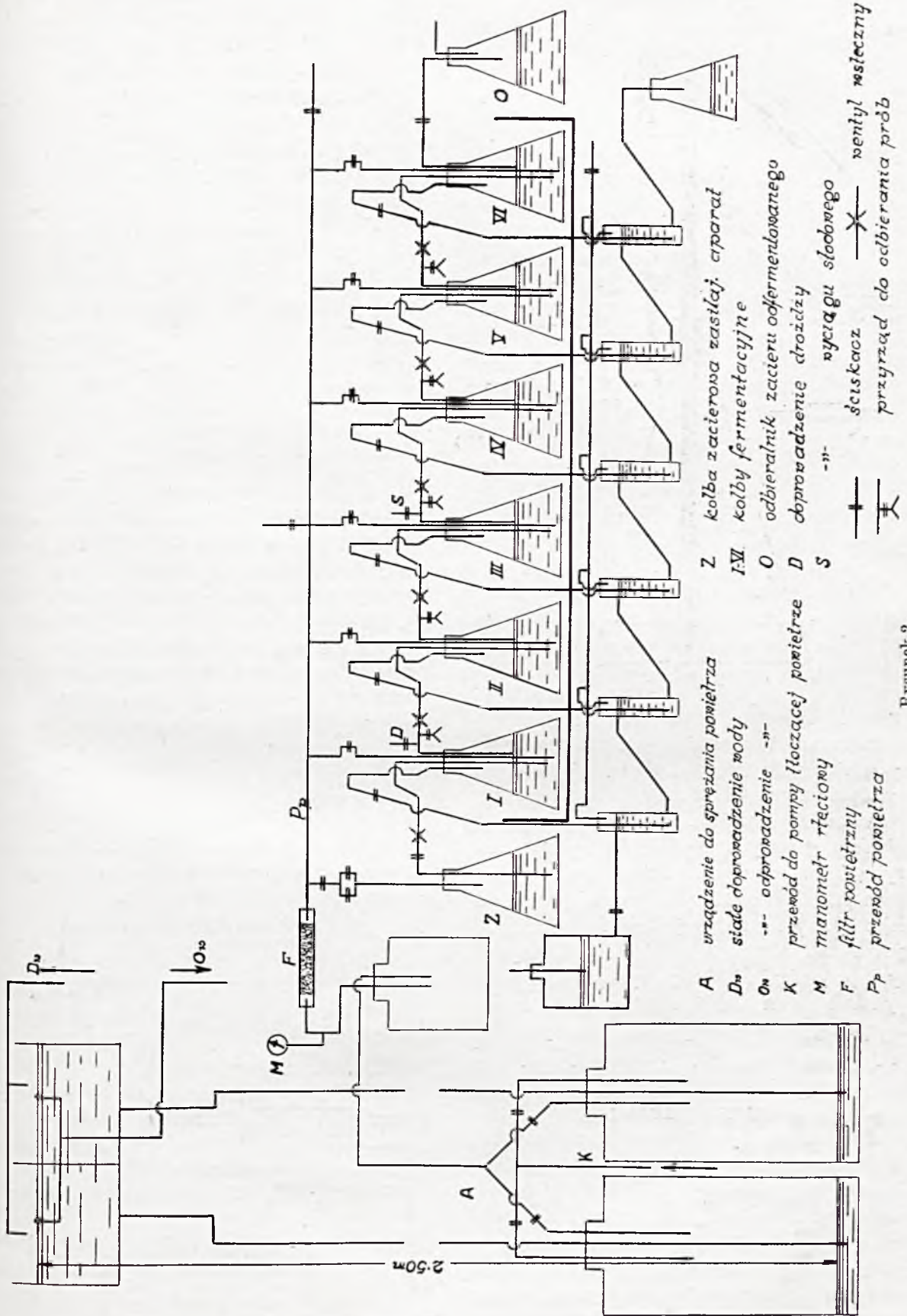
Czystą kulturę drożdży wprowadzano do kolby I na wstępie każdej fermentacji przez rurkę *D* zamkniętą ściskaczem. Wyciąg słodowy dodawano za kolbą III *S*, bądźto wprost przez podobną komunikację jak drożdże, bądź też z kolby próżniowej, do której filtrowano wyciąg przez świecę *C h a m b e r l a n d a* celem wyjałowienia go. Schemat tego ostatniego filtra, widocznego zresztą na rysunku 1 podaje rysunek 4.

Stale zasilanie aparatu wyjałowionym zacierem odbywało się z osobnej kolby *Z* (rysunek 2), połączonej rurką z kolbą I, przez wentyl wsteczny, a to zapomocą ciśnienia powietrza z głównego przewodu powietrznego *Pp*.

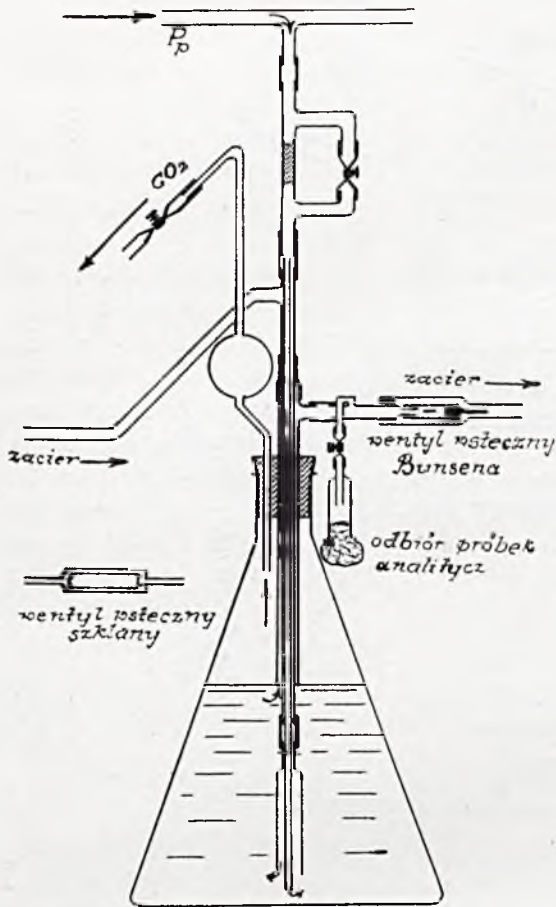
Sprężenie powietrza na stałe ciśnienie kilkunastu *cm* rtęci uzyskiwano z początku wprost elektrycznie pędzoną pompką, później zaś, dla otrzymania stałego ciśnienia, a więc i uregulowanej szybkości przepływu zacieru w aparacie, zapomocą ciśnienia wody o stałym poziomie. Rysunek 2 uwidoczni schemat tego urządzenia.

Z ostatniej kolby fermentacyjnej VI odpływał zacier odfermentowany do odbieralnika *O*.

Przed zestawieniem aparatu do każdej fermentacji podlegały jego części wyjałowieniu, a to: kolby fermentacyjne wyjaławiano w sterylizatorze *K o e h ' a* dwukrotnie przez 45 *min*,



Rysunek 2.



Rysunek 3.

przewód powietrzny przez przepuszczanie pary wodnej również przez 45 min, filtr zaś powietrzny przez ogrzewanie w 130° przez 3 godz. Tak wyjałowione części łączono ostrożnie przy równoczesnym opalaniu łączonych miejsc płomieniem gazowym. Aparat do wyjaławiania wyciągu słodowego przez filtrowanie sterylizowano przez przepuszczanie przezeń pary wodnej o 100° przez godzinę. Badanie mikrobiologiczne zacierów odfermentowanych, uzyskanych przy użyciu jałowego wyciągu słodowego, wykazało brak zakażenia, dowiodło zatem, że opisany sposób sterylizacji jest wystarczający i zapewnia przy fermentacji czystość kulturze użytych drożdży.

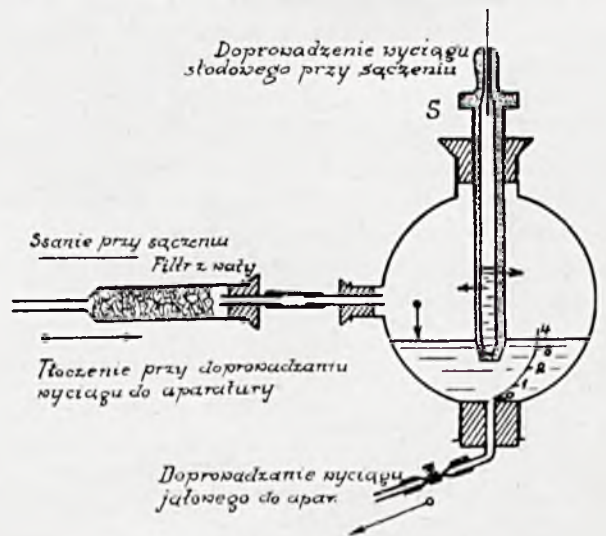
FERMENTACJA I.

Dla samego wypróbowania aparatu i jego działania przeprowadziliśmy przedewszystkiem fermentację scukrzonego roztworu skrobi ziemniaczanej: 360 g handlowej skrobi ziemniaczanej, zawierającej 20% wilgoci rozpuściliśmy w 2 l wody przez 6-godzinne ogrzewanie w autoklawie pod ciśnieniem 3,5 atm. Wyciąg słodowy otrzymano przez 6-godzinne wytrawianie przy

ciągłym mieszanii 100 g ześrutowanego siodu gorzelniczego jęczmieniowego 3-tygodniowego z 500 cm³ wody dystylowanej w pokojowej temperaturze. Rozpuszczony w autoklawie kleik skrobiowy, oziębiony do temperatury 25°, zadano 350 cm³ przesączu z powyżej przygotowanego wyciągu słodowego. Dla scukrzenia tej mieszaniny utrzymywano ją naprzód przez 1 godzinę w temperaturze 25°, a następnie dogrzano w ciągu pół godziny do 78°. Tak scukrzony zacier zagotowano, a po przesączeniu rozcieńczono do 14° B i wysterylizowano w kolbie Z (rys. 2). Zacier ten wykazał w analizie:

ciężar właściwy	1.0571
zawartość kwasów	0,11° Delbr.
maltozy	10,46 % wag.
dekstryn	2,25 % „
stosunek dekstryn do maltozy	1 : 4,65
niecukrów	1,09 % wag.
współczynnik czystości (cukrowy)	92,1

Do przeprowadzenia tej fermentacji, jak i wszystkich następnych użyto drożdży gorzelnicznych Instytutu berlińskiego, rasy „II”. Celem przygotowania drożdży przeprowadzono czystą kulturę tej rasy, przechowywaną w naszym Instytucie na brzeczce piwnej, pasażem przez kilka pożywek, zawierających stopniowo coraz większe ilości powyżej sporządzonego zacieru. Ostatnią z tych pożywek stanowił sam ten zacier, z którego po 48-godzinnej fermentacji przy 25° pobrano 100 cm³ gąszczy drożdżowego i wprowadzono przez rurkę D (rys. 2) do jałowego zacieru w kolbie I. Kolbę Z, napełnioną sterylizowanym zacierem złączono w sposób jałowy z kolbą I. Zapomocą przy-



Rysunek 4.

ządu cisnącego powietrze ustalono ciśnienie w aparacie na 19 *cm* rtęci, uzyskując w ten sposób przepływ zacieru z kolby Z do kolby I i t. d. — przyczem z początku szybkość przepływu zacieru z jednej kolby do drugiej wynosiła 1 *l* na 12 *godz.* Szybkość ta była zatem taka, iż jeden litr zacieru potrzebował 72 godzin na przejście przez całą aparaturę, a więc okres czasu zwykle w gorzelnii stosowany. Stały dopływ zacieru uzyskiwano z kolby Z, zawsze na nowo napełnianej i łączonej z kolbą I. Po odebraniu jednak 2 *l* zacieru odfermentowanego, zmniejszono szybkość przepływu do połowy, zmieniając kolbę zacierową Z i odbierając 1 *l* zacieru odfermentowanego co 24, zamiast co 12 godzin. Uczyniono to z powodu zbyt słabego odfermentowania, jak widać z tablicy 1.

Wskutek wyjałowienia zacieru scukrzonego, zabito w nim djastazę potrzebną do scukrzenia, a zatem i odfermentowania dekstryn. Dlatego dodawano za kolbą III przez rurkę S początkowo co 12 godzin, następnie co 24 godzin, po 50 *cm*³ wyciągu słodowego o tej mocy, co wyciąg pierwotny użyty do scukrzenia zacieru. W opisywanych próbach użyto wyciągu nie wyjałowionego przez filtr C h a m b e r l a n d a.

Dla ożywienia rozwoju drożdży przewietrzano zacieru przez 10 *min* po dwa razy na dobę.

Każdy litr odbieranego zacieru podlegał analizie, której wyniki podaje tablica 1; nadto przeprowadzono jego badanie mikrobiologiczne, poparte jeszcze takim samym badaniem zacierów w poszczególnych kolbach fermentacyjnych, z których próbki pobierano przez rurki próbne (rysunek 2 i 3).

Tablica 1.

L. porz.	Odferment. pozorne zacieru		Alkoholu % obj.	Okres fermentacji
	Ciężar wł.	°Ball.		
1.	1,0294	6,9	3,49	72 <i>godz</i>
2.	1,0269	6,8	3,85	72 „
3.	1,0236	6,0	4,58	144 „
4.	1,0189	4,8	4,80	„ „
5.	1,0181	4,6	4,88	„ „
6.	1,0142	3,6	5,03	„ „
7.	1,0137	3,5	5,03	„ „
8.	1,0142	3,6	4,95	„ „

Przy pomocy badań bakteriologicznych stwierdzono, że podczas całej fermentacji zawartość kolb fermentacyjnych od IV—VI włącznie była zakażona, podobnie jak i próbki zacieru odfermentowanego. W kolbach I—III włącznie znajdowano natomiast do samego końca fermentacji drożdżaki rasy „II” w czystej kulturze w stanie silnie pączkującym. Jako zakażenie przeważały: *Bacterium acidi lactici* (Hueppe) i ruchliwe ziarniki; w ostatnich dniach fermentacji wystąpiły jeszcze bakterje kwasu octowego typu *Bacterium aceti*. Z powyższej analizy bakteriologicznej jest rzeczą jasną, że zakażenie miało swe źródło w wyciągu słodowym. Zakażenie to wzrastało z każdym dniem, a słaba zawartość alkoholu w zacierach nie stawała widocznie na przeszkodzie rozwojowi tego zakażenia. Spowodowało ono również starzenie się komórek drożdżaków wyraźnie już w 8-ym dniu fermentacji w kolbach od IV—VI i w odbieralniku, przy równoczesnym ich pomyślnym stanie rozwojowym w kolbie od I—III.

Po przerobieniu w ten sposób 14 litrów zacieru w ciągu 10 dni, przerwano fermentację, gdyż zaczęto uzyskiwać gorsze odfermentowanie, jak to już i tablica 1 wskazuje. Niepomyślny ten wynik należy przypisać tak zakażeniu zacieru przez niejałowy wyciąg słodowy, jak również jakości samego zacieru ubogiego w tym przypadku w substancje azotowe, potrzebne drożdżakom do ich rozwoju i walki o byt z zakażeniem.

FERMENTACJA II.

Do prób tu opisanych użyto scukrzonego zacieru gorzelnicznego z gorzelnii doświadczalnej Politechniki Lwowskiej w Dublanach.

Scukrzony zacier, pobrany wprost z kadzi zaciernej, przecedzony przez cedzidło z płótna wykazywał 20,6° *Ball*. Zacier ten przesączony przez bibulę, wyjałowiono trzykrotnie w aparacie K o c h a przez godzinę i rozcieńczono sterylizowaną wodą do 14° *Ball*.

Analiza tak przygotowanego zacieru wykazała:

Ciężar właściwy	1,0570
zawartość kwasów	0,40° Delbr.
maltozy	9,79 % wag.
dekstryn	1,83 „
stosunek dekstryn do maltozy	1 : 5,3
niecukrów	2,18 % wag.
współczynnik czystości	84,01

Do przeprowadzenia fermentacji użyto drożdży rasy „II”, rozhodowanych analogicznie, jak w fermentacji poprzedniej.

Zapomocą regulacji ciśnienia powietrza wewnątrz aparatu na wysokości około 19 cm rtęci przeprowadzono teraz fermentację z szybkością 1 l zacieru dodawanego, względnie odbieranego, na 12 godzin.

Ponieważ poprzednia próba wykazała łatwe zakażenie się zacieru przez wyciąg słodowy, przeto wyciąg ten sporządzony jak poprzednio, po przesączeniu go przez bibulę, filtrowano jeszcze przez świecę Chamberlanda do sterylizowanej kolby próżniowej, z której wprowadzano go za kolbę III do aparatu w ilości 50 cm³ co 24 godz., unikając przytem możliwości zakażenia go. Przewietrzanie zacieru przeprowadzano w czasie tej fermentacji identycznie z fermentacją I. W ten sposób przerobiono w 15 dniach 29 l zacieru.

W tablicy 2 podane są analizy odbieranych zacierów odfermentowanych, a w tablicy 3 analizy zacierów z poszczególnych kolb fermentacyjnych w różnych stadiach fermentacji.

Nadto ostatnią próbę zacieru odfermentowanego (w 15 dniu fermentacji) poddano całkowitej analizie, która wykazała:

ciężar właściwy (jak w tabl. 3. kolba O)	1,0086
zawartość kwasów, ogólna	0,75°D
„ „ „ lotnych	0,07°D
alkoholu	6,09 % obj.
ekstraktu	4,20 % wag.
maltozy	0,60 % „
dekstryn	1,66 % „
stosunek dekstryn do maltozy	1 : 0,40
niecukrów	2,51 % wag.

W czasie tej fermentacji przeprowadzono również analizę mikrobiologiczną zacieru fermentującego i odfermentowanego, przyczem stwierdzono obecność zakażeń, mimo zachowywania środków ostrożności w czasie doprowadzania wyciągu słodowego. Pierwsze ślady zakażenia zauważono już w siódmym dniu fermentacji w kolbach od III—O. Zakażenie to widoczne jest już w tablicy 2, i 3 ze znacznego spadku odfermentowania, a przede wszystkim z przyrostu kwasowości ogólnej i lotnej, spowodowanego rozwojem silnie kwaszących bakterji. W celu oznaczenia bakterji rozwiniętych w zacierze w czasie fermentacji, przeprowadzono jakościową analizę bakteriologiczną ostatniej próby odfermentowanego zacieru, jakoteż pozo-

stałości w poszczególnych kolbach fermentacyjnych. Analiza ta wykazała:

w kolbie I	brak zakażenia
„ II „ „	„ „ „
„ III	Bacterium acidi lactici (H u e p p e) i ruchliwe ziarniki
„ IV	Bacterium acidi lactici (H u e p p e) Bacillus acetigenus (H e n n e b e r g) i ziarniki ruchliwe.
„ V	Bacterium acidi lactici (H u e p p e) Bacillus acetigenus (H e n n e b e r g).

Z powodu tych zakażeń przerwano dalszą fermentację, do czego zresztą zmusiło także zatykanie się wentyli wstecznych Bunsena przez gąszcz drożdżowy, względnie przez narastanie na nich dużych, zwartych kolonij drożdżowych.

FERMENTACJA III.

Do tych prób użyto również ziemniaczanego słodkiego zacieru gorzelniczego z gorzelni doświadczalnej w Dublinach.

Zacier wykazujący 22,5° B przesączony przez bibulę wyjałowiono i rozcieńczono jak poprzednio do 14,4° B. Analiza tego zacieru wykazała:

ciężar właściwy	1,0588
<i>P_H</i> (aparatem Michaelisa)	5,2
zawartość kwasów	0,46° D
maltozy	8,92 % wag.
dekstryn	2,65 %
stosunek dekstryn do maltozy	1 : 3,37
niecukrów	2,83 % wag.
współczynnik czystości	80,35

Powyższy zacier poddano fermentacji przy ciśnieniu powietrza 19 cm rtęci i szybkości dopływu i odpływu zacieru 1 l na 12 godzin. Przy sporządzaniu wyciągu słodowego do tych prób, użyto stosunku siodu do wody 1 : 5, ale skrócono czas ekstrakcji do 2 godzin ze względu na obniżenie prawdopodobieństwa zakażenia wyciągu w krótszym czasie. Ponieważ siła djastatyczna tego wyciągu była słabsza od poprzedniego w stosunku 3 : 4, przeto co 24 godzin doprowadzano go do aparatury w ilości 75 cm³. I w tym przypadku sączono wyciąg przez świecę Chamberlanda, ale działało się to już zapomocą urządzenia złączonego stale z aparaturą. Schemat tego urządzenia podaje rysunek 4. Przed użyciem wyjaławiano to urządzenie zapomocą gorącej pary wodnej,

przepuszczanej przez nie w ciągu jednej godziny. Jako źródła ciśnienia do przetłaczania wyciągów do aparatury fermentacyjnej używa-

no jednej z dwu butli ze sprężonym powietrzem „A”, którą na ten czas łączono węzłem z filtrem powietrznym aparatury sączącej wyciąg (rys. 4).

T A B L I C A 2.

L. próby	Odferm. pozorne		Odferm. rzeczyw.		Alkohol % obj.	Kwasowość (°D)	
	cięż. wł.	°B	cięż. wł.	°B		ogólna	lotna
1	1,0066	1,7	1,0158	4,0	6,40	0,50	—
2	1,0062	1,6	1,0158	4,0	6,47	0,50	— 5,33% obj. alkoh. w kol. III.
3	1,0062	1,6	1,0153	3,9	6,55	0,50	—
4	1,0062	1,6	1,0156	4,0	6,63	0,50	—
5	1,0054	1,4	1,0157	4,0	6,71	0,50	—
6	1,0054	1,4	1,0150	3,8	6,79	0,55	—
7	1,0054	1,4	1,0145	3,7	6,79	0,55	—
8	1,0050	1,3	1,0143	3,7	6,86	0,55	— 5,70% obj. alkoh. w kol. III.
9	1,0050	1,3	1,0141	3,6	6,79	0,60	—
10	1,0047	1,2	1,0142	3,6	6,86	0,60	—
11	1,0047	1,2	1,0141	3,6	6,86	0,60	—
12	1,0047	1,2	1,0143	3,7	6,86	0,60	—
13	1,0054	1,4	1,0150	3,8	6,79	0,62	—
14	1,0054	1,4	1,0147	3,8	6,63	0,62	—
15	1,0062	1,6	1,0155	4,0	6,55	0,65	—
16	1,0066	1,7	1,0158	4,0	6,24	0,65	—
17	1,0066	1,7	1,0153	3,9	6,63	0,65	0,02
18	1,0066	1,7	1,0154	3,9	6,55	0,65	0,02
19	1,0074	1,9	1,0162	4,1	6,32	0,68	0,02 5,33% obj. alkoh. w kol. III.
20	1,0074	1,9	1,0157	4,0	6,32	0,68	0,05
21	1,0078	2,0	1,0161	4,1	6,09	0,70	0,05
22	1,0078	2,0	1,0162	4,1	6,09	0,70	0,05
23	1,0086	2,2	1,0165	4,2	6,09	0,75	0,07

T A B L I C A 3.

Kol- ba	O d f e r m e n t o w a n i e p o z o r n e								
	Próba 3		Próba 10		Próba 17		Koniec ferment. po 15 dn.		
	cięż. wł.	°B	cięż. wł.	°B	cięż. wł.	°B	cięż. wł.	°B	kwasow. °D
I	1,0225	5,7	1,0225	5,7	1,0229	5,8	1,0229	5,8	0,48
II	1,0145	3,7	1,0141	3,6	1,0149	3,8	1,0157	4,0	0,50
III	1,0121	3,1	1,0109	2,8	1,0125	3,2	1,0141	3,6	0,60
IV	1,0105	2,7	1,0086	2,2	1,0098	2,5	1,0125	3,2	0,70
V	1,0078	2,0	1,0062	1,6	1,0075	2,0	1,0106	2,7	0,70
VI	1,0062	1,6	1,0047	1,2	1,0070	1,8	1,0094	2,4	0,75
O	1,0062	1,6	1,0047	1,2	1,0066	1,7	1,0086	2,2	0,75

Tablica 4 i 5 podają wyniki analiz zacierów odfermentowanych podczas tej próby i niektórych zacierów w samych kolbach fermentacyjnych.

Celem stwierdzenia jakości alkoholu, powstałego w czasie tak prowadzonej fermentacji i przekonania się, czy jego domieszki nie zmieniają się z jej biegiem, oddystylowano z każdej próby zacieru odfermentowanego (200 cm³) po 100 cm³ spirytusu i otrzymane w ten sposób dystylaty z prób od 1—15 włącznie zmieszano ze sobą (spirytus I.), a z prób od 16—28 włącznie znowu osobno (spirytus II). W tak otrzymanych próbkach spirytusu oznaczono alkohol piknometrycznie, a oleje fuzlowe przez wysalanie w aparacie K u c z e r o w a, używanym do oznaczania fuzlu w spirytusie surowym. Analiza ta wykazała:

Spirytus I: alkoholu 23,14% obj.

fuzlu 0,58% (na alkohol absolutny).

Spirytus II: alkoholu 22,06% obj.

fuzlu 0,61% wag. (na alkohol absol.)

Przy pomocy badań mikroskopowych częściowo i zupełnie odfermentowanego zacieru stwierdzono, że pozostał on niezakażony przez bakterje do samego końca fermentacji. Drożdżaki były naogół silne i wykazywały wiele komórek pączkujących aż do samego końca fermentacji. Przyrost kwasowości zacieru ku końcowi procesu nie był zatem spowodowany działaniem zakażeń jak poprzednio, ale najprawdopodobniej powstał pod wpływem samych drożdży, które uległy zapewne słabej degeneracji, niewidocznej zresztą w badaniu mikroskopowym.

Fermentacji zaprzestano z powodu zabijania się wentyli B u n s e n a drożdżami, względnie zaprzestania ich działania jako wentyli wstecznych, z powodu długiego przebywania ich w cieczy alkoholowej.

Wskutek tej wadliwości nie można było użyć przy końcu fermentacji dostatecznie regularnego przepływu cieczy w aparaturze, co również wraz z przyrostem kwasu spowodowało obniżenie się stopnia odfermentowania.

FERMENTACJA IV.

Jako materiału użyto żytniego zacieru gorzelniczego, otrzymanego w gorzelnii doświadczalnej w Dublinach w kampanji 1927/28. Zacier

ten wykazujący pierwotnie 19,5^o B przesączono i wyjalowiono, podobnie jak poprzedni, przy równoczesnym rozcieńczeniu wodą do 13,6^o B.

W analizie wykazał ten zacier:

ciężar właściwy	1,0551
pH	5,5
zawartość kwasów	0,21 ^o D
maltozy	8,13 % wag.
dekstryn	2,91 % „
stosunek dekstryn do maltozy	1 : 2,79
niecukrów	2,56 % wag.
współczynnik czystości	81,2

Drożdży użyto w tym przypadku również rasy „II”, rozhodowanej jak w poprzednich fermentacjach.

Ze względu na kleistość i pienistość zacieru żytniego, użyto mieszanego wyciągu słodowego jęczmiennego z owsianym, a mianowicie w pierwszych dniach fermentacji dodawano co 24 godz 125 cm³ wyciągu sporządzonego w stosunku 1 : 5, w czem połowa słodu jęczmiennego, a połowa owsianego. Począwszy od dziewiątego dnia fermentacji dodawano 105 cm³ wyciągu słodowego na 24 godz, sporządzonego w $\frac{2}{3}$ ze słodu jęczmiennego, a w $\frac{1}{3}$ ze słodu owsianego. Ilości dodawanego wyciągu słodowego pozostawały do siebie w stosunkach ich sił djastycznych.

Dla fermentacji IV poczyniono również niektóre zmiany konstrukcyjne w aparacie. I tak przede wszystkim zmieniono gumowe wentyle wsteczne B u n s e n a na wsteczne szklane uwidocznione na rysunku 4. Ponieważ pozatem niewystarczające działanie wentyli B u n s e n a powodowało w niepodanych tutaj przebiegach fermentacji rozsadzanie kolb fermentacyjnych, przeto zastąpiono dotychczasowe kolby erlenmajerowskie jednolitrowe ze szkła turyńskiego kolbami ze szkła jenajskiego z wypukłym dnem, pojemności 700 cm³. Równocześnie ustalono ilość fermentującego w kolbach zacieru na 500 cm³, a szybkość dopływu zacieru do aparatu i odbioru zacieru odfermentowanego na 500 cm³ na 12 godz. W ten sposób przerobiono 20 l zacieru w ciągu 20 dni.

Wyniki analizy zacieru odfermentowanego zawarte są w tablicy 6, a wyniki analizy niektórych próbek zacieru z kolb w czasie fermentacji i zacieru na samym jej końcu w tablicy 7.

Również i przy tej fermentacji poddano próbę na jakość poszczególne próbki spirytusu uzyskiwane przy sposobności oznaczania alko-

T A B L I C A 4.

L. próby	Odferm. pozorne		Odferm. rzeczywiste		Alkohol % obj.	Kwasowość		
	cięż. wł.	°B	cięż. wł.	°B		ogólna		lotna
						°D	p _H	°D
1	1,0109	2,8	1,0210	5,1	5,78	0,61	4,5	—
2	1,0109	2,8	1,0197	5,0	5,86	0,61	4,5	—
3	1,0109	2,8	1,0198	5,0	5,93	0,63	4,5	—
4	1,0098	2,5	1,0193	4,9	6,09	0,63	4,5	—
5	1,0094	2,4	1,0187	4,7	6,24	0,63	4,5	—
6	1,0094	2,4	1,0185	4,7	6,32	0,65	4,4	—
7	1,0090	2,3	1,0185	4,7	6,32	0,65	4,4	—
8	1,0090	2,3	1,0187	4,7	6,40	0,65	4,4	—
9	1,0090	2,3	1,0187	4,7	6,40	0,66	4,3	—
10	1,0090	2,3	1,0181	4,6	6,47	0,66	4,3	—
11	1,0078	2,0	1,0172	4,4	6,47	0,66	4,3	—
12	1,0078	2,0	1,0168	4,3	6,40	0,66	4,3	—
13	1,0074	1,9	1,0164	4,2	6,47	0,66	4,3	— 5,25% alk. obj.w kolbie III.
14	1,0066	1,7	1,0153	3,9	6,55	0,66	4,3	—
15	1,0066	1,7	1,0152	3,9	6,55	0,66	4,3	—
16	1,0062	1,6	1,0145	3,7	6,55	0,65	4,3	—
17	1,0054	1,4	1,0141	3,6	6,63	0,66	4,2	—
18	1,0058	1,5	1,0144	3,7	6,55	0,66	4,2	0,02
19	1,0050	1,3	1,0140	3,6	6,79	0,66	4,3	0,02
20	1,0050	1,3	1,0140	3,6	6,71	0,66	4,3	0,02
21	1,0050	1,3	1,0137	3,5	6,71	0,66	4,2	0,02
22	1,0047	1,2	1,0138	3,5	6,86	0,66	4,2	0,02
23	1,0047	1,2	1,0140	3,6	6,79	0,66	4,3	0,02
24	1,0054	1,4	1,0145	3,7	6,71	0,67	4,2	0,03
25	1,0054	1,4	1,0145	3,7	6,55	0,68	4,2	0,03
26	1,0058	1,5	1,0149	3,8	6,55	0,67	4,2	0,03
27	1,0062	1,6	1,0157	4,0	6,32	0,67	4,2	0,04
28	1,0070	1,8	1,0161	4,1	6,32	0,67	4,2	0,04

T A B L I C A 5.

Kol- ba	O d f e r m e n t o w a n i e p o z o r n e							
	Próba 7		Próba 15		Próba 25		Koniec fermentacji po 17-tu dniach	
	cięż. wł.	°B	cięż. wł.	°B	cięż. wł.	°B	cięż. wł.	°B
I	1,0240	6,1	1,0240	6,1	1,0237	6,0	1,0237	6,0
II	1,0205	5,2	1,0200	5,1	1,0200	5,1	1,0197	5,0
III	1,0150	3,9	1,0140	3,6	1,0141	3,6	1,0149	3,8
IV	1,0135	3,4	1,0110	2,8	1,0106	2,6	1,0117	3,0
V	1,0110	2,8	1,0085	2,2	1,0085	2,2	1,0090	2,3
VI	1,0098	2,5	1,0065	1,7	1,0054	1,4	1,0074	1,9
O	1,0095	2,4	1,0065	1,7	1,0054	1,4	1,0066	1,7

holu w zacierach odfermentowanych. I tak mianowicie złączono ze sobą dystylaty z zacierów prób od 1 do 15 włącznie, jako spirytus I, dystylaty prób od 16—30 włącznie, jako spirytus II, wreszcie dystylaty z prób od 30 do 34 włącznie, jako spirytus III.

Analiza spirytusów wykonana jak poprzednio wykazała:

w spirytusie I	0,62%	olejów fuzlowych
w „ II	0,63%	„ „
w „ III	0,65%	„ „

Badania bakterjologiczne zacierów odfermentowanych, jakoteż zacierów zawartych w poszczególnych kolbach fermentacyjnych nie wykazały w tym przypadku żadnego obcego zakażenia, aż do samego końca fermentacji. Przy końcu fermentacji były drożdżaki w kolbie od I do III włącznie zupełnie zdrowe, normalne i pączkujące; natomiast w dalszych kolbach można było zauważyć stopniowe ich powolne starzenie się, a zatem degenerację. Mimo tej ostatniej degeneracji, którą zresztą można już było przewidzieć z samego wzrostu kwasowości w zacierach odfermentowanych, i w tych dalszych jeszcze kolbach spotykano związki komórek w stadjum pączkowania.

Z powyższych doświadczalnych danych wynika bez wątpienia ten główny wniosek, że zasada tego rodzaju ciągłej fermentacji, jak to założono na wstępie niniejszej pracy, a więc przede wszystkim brak doprowadzania nowych świeżych drożdży i fermentacja zacieru w ruchu przez aparat, da się w aparaturze laboratoryjnej przeprowadzić, przyczem o granicy ciągłości pracy stanowi proces degenerowania się użytych drożdży.

Dalszym interesującym wynikiem jest dość znaczne przybliżenie się w odfermentowaniach i wydajności wytworzonego alkoholu do rzeczywistych stosunków gorzelniskrobiowej.

Pierwszy z tych wniosków wynika bezpośrednio z całokształtu liczb powyżej przytoczonych, szczególnie zaś z danych dla fermentacji III i IV, doprowadzonych do końca, jak widzieliśmy, przy zachowaniu bezwzględnej czystości hodowli drożdży.

Odnosnie do wniosku drugiego dodajemy kilka wyjaśnień. W rozpatrzeniu naszych danych w tym zakresie opuszczamy wyniki fermentacji I, gdyż tę przeprowadzono wyłącznie tylko jako próbę i to o mniejszem znaczeniu,

także i z tego powodu, że zacier tam użyty był płynem czysto teoretycznie zestawionym. W fermentacji II i III obserwujemy według tablicy 2 i tablicy 4 trzy okresy w przebiegu całego procesu. Widać mianowicie, iż fermentacja rozpoczyna się okresem wstępnym stosunkowo wysokich odfermentowań i tak przy fermentacji II utrzymuje się odfermentowanie pozorne na wysokości 1,4 i wyżej aż do próby 7, zaś w fermentacji III na wysokości 2,0 i wyżej aż do próby 12. Tego okresu wstępnej i niezadowolającej jeszcze pracy aparatu i drożdży, okresu któryby można nazwać czasem inkubacji nie widzimy już w fermentacji IV. Różnica ta wynika zapewne stąd, że użyta przez nas łaźnia wodna była nieco za niską, ażeby przy użyciu kolb erlenmajerskich w fermentacji II i III poziom wody w łaźni dorównywał poziomowi zacieru w kolbach. W ten sposób zapewne w dwu tych fermentacjach nie była temperatura całego zacieru równa 27° i rozwój drożdży szedł wolniej, zaznaczając się powyżej wymienionym okresem inkubacji. Po użyciu kolb okrągłych w fermentacji IV, uzyskano już zanurzenie całego zacieru w łaźni i to jest być może powodem tak znacznego skrócenia czasu rozwoju drożdży, że inkubacja w tablicy 6 jest niewidoczna. W fermentacji II i III następuje po tym okresie inkubacji obniżenie odfermentowania do najniższych liczb, które to liczby w przebiegu fermentacji IV spotykamy już od samego początku. Dla fermentacji II najniższem odfermentowaniem pozornem jest 1,2° B, a odfermentowanie rzeczywiste 3,6° B przy równoczesnych najwyższych koncentracjach alkoholu, wynoszących 6,6%. Te same minima odfermentowań i maksimum zawartości alkoholu obserwujemy w tablicy 4. dla fermentacji III. Dla fermentacji IV minimum odfermentowania pozornego uzyskujemy (tabl. 6) odrazu w pierwszej próbie na poziomie 1,1° B, a minimum odfermentowania rzeczywistego 3,2° B przy maksymalnej koncentracji alkoholu 6,47%. Te minima odfermentowań nie są wprawdzie dla techniki gorzelnicznej zupełnie zadowolające, gdyż szczególnie przy stężeniach zacierów słodkich w okolicy 14° B należy się liczyć z odfermentowaniami niższemi od 1,0°. Przybliżenie jednak liczb przez nas otrzymanych do wymogów technicznych w tych zaraz pierwszych próbach daje niewątpliwą zachętę do dalszych w tym kierunku usiłowań.

Jak wynika bowiem z tablic 3, 5, 7, nie jest wykluczonem, że jednakże zetknięcie zacieru z drożdżami i proces fermentacji, a zatem także i aparat był za krótki, względnie posiadał jeszcze za małą ilość kolb. Widzimy bowiem w powyżej cytowanych tablicach stały spadek

wskazania cukromierza w zacierach zawartych w poszczególnych kolbach od pierwszej do ostatniej włącznie. Nie jest wykluczonem, że dodanie jeszcze siódmej kolby do aparatu umożliwiłoby dalsze obniżenie otrzymanych odfermentowań.

T A B L I C A 6.

L. próby	Odferm. pozorne		Odferm. rzeczyw.		Alkohol % obj.	Kwasowość		
	cięż. wł.	°B	cięż. wł.	°B		ogólna		lotna
						°D	p _H	°D
1	1,0044	1,1	1,0126	3,2	6,47	0,36	4,8	—
2	1,0047	1,2	1,0125	3,2	6,47	0,38	4,7	—
3	1,0048	1,2	1,0126	3,2	6,40	0,38	4,7	—
4	1,0050	1,3	1,0129	3,3	6,16	0,38	4,7	—
5	1,0047	1,2	1,0121	3,1	6,24	0,37	4,6	—
6	1,0047	1,2	1,0125	3,2	6,32	0,38	4,7	—
7	1,0047	1,2	1,0128	3,3	6,24	0,38	4,6	—
8	1,0054	1,4	1,0129	3,3	6,16	0,38	4,6	—
9	1,0054	1,4	1,0133	3,4	6,09	0,40	4,6	—
10	1,0054	1,4	1,0132	3,4	6,09	0,39	4,6	0,02
11	1,0058	1,5	1,0137	3,5	5,93	0,39	4,6	0,02
12	1,0054	1,4	1,0132	3,4	6,01	0,39	4,6	0,02
13	1,0054	1,4	1,0128	3,3	6,16	0,39	4,6	0,02
14	1,0054	1,4	1,0129	3,3	6,16	0,39	4,6	0,02
15	1,0051	1,3	1,0126	3,2	6,16	0,39	4,6	0,02
16	1,0050	1,3	1,0125	3,2	6,16	0,40	4,6	0,02
17	1,0050	1,3	1,0128	3,3	6,09	0,40	4,6	0,02
18	1,0047	1,2	1,0118	3,0	6,24	0,42	4,6	0,03
19	1,0047	1,2	1,0121	3,1	6,24	0,42	4,5	0,03
20	1,0047	1,2	1,0117	3,0	6,24	0,40	4,6	0,02
21	1,0054	1,4	1,0128	3,3	6,24	0,40	4,6	0,03
22	1,0050	1,3	1,0129	3,3	6,09	0,40	4,6	0,03
23	1,0054	1,4	1,0132	3,4	6,09	0,40	4,6	0,03
24	1,0054	1,4	1,0134	3,4	6,09	0,40	4,6	0,04
25	1,0058	1,5	1,0137	3,5	5,93	0,40	4,6	0,04
26	1,0054	1,4	1,0129	3,3	6,01	0,41	4,6	0,04
27	1,0054	1,4	1,0133	3,4	6,01	0,41	4,5	0,04
28	1,0054	1,4	1,0133	3,4	6,01	0,42	4,5	0,04
29	1,0054	1,4	1,0134	3,4	5,93	0,43	4,5	0,05
30	1,0054	1,4	1,0134	3,4	6,01	0,43	4,4	0,05
31	1,0058	1,5	1,0137	3,5	5,86	0,43	4,5	0,03
32	1,0058	1,5	1,0137	3,5	5,86	0,42	4,5	0,03
33	1,0058	1,5	1,0137	3,5	5,93	0,42	4,5	0,03
34	1,0062	1,6	1,0141	3,6	5,86	0,41	4,5	0,04

T A B L I C A 7.

Kol- ba	O d f e r m e n t o w a n i e p o z o r n e					
	Próba 6		Próba 22		Koniec fermentacji po 20-tu dniach	
	cięż. wł.	°B	cięż. wł.	°B	cięż. wł.	°B
I	1,0233	5,9	1,0237	6,0	1,0237	6,0
II	1,0197	5,0	1,0201	5,1	1,0201	5,1
III	1,0153	3,9	1,0153	3,9	1,0157	4,0
IV	1,0117	3,0	1,0121	3,1	1,0125	3,2
V	1,0074	1,9	1,0182	2,1	1,0190	2,3
VI	1,0047	1,2	1,0050	1,3	1,0070	1,8
O	1,0047	1,2	1,0050	1,3	1,0062	1,6

Przybliżenie do warunków technicznych jest widoczne jeszcze z przeliczenia ilości alkoholu zawartego w zacierach odfermentowanych w stosunku do ilości cukrów zawartych w zacierze słodkim. Dla stosunków technicznych w gorzelnii (rolniczej) dostateczną jest wydajność alkoholu absolutnego w ilości 58 l ze 100 kg użytego cukru. Jeśli dla fermentacji II, III, IV obliczymy sumarycznie dla całego przebiegu ilości alkoholu zawartego w zacierze odfermentowanym, z drugiej zaś strony ilość cukrów, a więc maltozy i dekstryn wprowadzonych do aparatu z zacierem słodkim, według jego analizy, to otrzymamy dla fermentacji II liczbę 53,4, dla fermentacji III — 52,3, dla fermentacji IV — 54,0 l absolutnego alkoholu ze 100 kg wprowadzonych cukrów. Stosunek tych liczb do liczby 58 ilustruje nam poniekąd przybliżenie naszej laboratoryjnej ciągłej fermentacji do najskromniejszych coprawda efektów technicznych. Należy tu oczywiście zrobić jeszcze dwa zastrzeżenia. Przedewszystkiem nie uwzględniono w tem obliczeniu dodatku wyciągu słodowego, z którym wprowadzono również pewne ilości cukru. Z tego względu liczby powyżej podanych wydajności należy jeszcze nieco zmniejszyć (o około 1 l). Dalsze zmniejszenie tych liczb wynika również i z tego, że obliczaliśmy tutaj spirytus zawarty w zacierze odfermentowanym, podczas gdy techniczna liczba 58 obowiązuje nie dla takiej ilości alkoholu, ale dla ilości, efektywnie przez dystalację otrzymanej. Niemniej jednak i takie wyniki świadczą o pewnym przybliżeniu do techniki fabrycznej.

Po okresie zadawalających odfermentowań następują w trzech omawianych fermentacjach

okresy końcowe, w których spada odfermentowanie bądźto przez zakażenie i degenerację drożdży, jak w fermentacji II, bądź też przez samą degenerację, jak w fermentacji III i IV. Samo zakażenie da się tu wyeliminować, jak wskazują stosunki fermentacji III i IV, przeprowadzonej w bezwzględnej czystej hodowli. Zatem podwyższenie wydajności dałoby się uzyskać przez obniżenie odfermentowania nawet w okresie fermentacji pomyślnie przebiegającej (np. przez przedłużenie aparatu, jak wyżej podano), a dalej przez skuteczne zapobieganie degeneracji drożdży w okresie końcowym. Degeneracja taka jest jeszcze zbyt mało poznanym zjawiskiem, ażeby można było mieć wyraźny pogląd na jej powody w naszych doświadczeniach, jakoteż na sposoby jej usunięcia w dalszych badaniach. Wśród tych powodów wymienić należy: zawartość alkoholu w zacierach, ewentualne przeżywanie azotem, życie drożdży w płynach sterylizowanych, obecność komórek obumarłych i produktów ich rozkładu, względnie produktów ich przedśmiertnej, a więc anormalnej przemiany materji, wytwarzanie się kwasów, wśród nich także kwasów lotnych i t. p. W każdym razie zapomocą zmian w doświadczeniu w rozmaitych kierunkach możnaby zapewne dojść do odsunięcia tej degeneracji na plan i czas dalszy. Ostatecznie jednak każdy proces ciągły, stosowany w jakimkolwiek przemyśle, jest tylko teoretycznie procesem ciągłym. Przerwy w takim ruchu muszą następować chociażby ze względu na konieczność oczyszczenia i remontu aparatów. Tu dochodziłaby jeszcze do tego konieczność usuwania osadu drożdżowego z poszczególnych naczyń fermentacyjnych z początkiem pojawienia się degeneracji i ewentualna konieczność następnego zasilenia aparatu nową kulturą drożdży.

Próby nasze są niewątpliwie bardzo dalekie od rzeczywistości technicznej, są jednak, jak wyżej zaznaczyliśmy, zachętą do dalszych w tym kierunku usiłowań, które pozwalamy sobie tu dla naszego Zakładu zarezerwować. Poza względami bowiem, które powyżej już przytoczono, istnieją fakty stwierdzające, że technika fermentacyjna idzie w kierunku ciągłości, jak to na wstępie udowodniliśmy. Oprócz

okresy końcowe, w których spada odfermentowanie bądźto przez zakażenie i degenerację drożdży, jak w fermentacji II, bądź też przez samą degenerację, jak w fermentacji III i IV. Samo zakażenie da się tu wyeliminować, jak wskazują stosunki fermentacji III i IV, przeprowadzonej w bezwzględnej czystej hodowli. Zatem podwyższenie wydajności dałoby się uzyskać przez obniżenie odfermentowania nawet w okresie fermentacji pomyślnie przebiegającej (np. przez przedłużenie aparatu, jak wyżej podano), a dalej przez skuteczne zapobieganie degeneracji drożdży w okresie końcowym. Degeneracja taka jest jeszcze zbyt mało poznanym zjawiskiem, ażeby można było mieć wyraźny pogląd na jej powody w naszych doświadczeniach, jakoteż na sposoby jej usunięcia w dalszych badaniach. Wśród tych powodów wymienić należy: zawartość alkoholu w zacierach, ewentualne przeżywanie azotem, życie drożdży w płynach sterylizowanych, obecność komórek obumarłych i produktów ich rozkładu, względnie produktów ich przedśmiertnej, a więc anormalnej przemiany materji, wytwarzanie się kwasów, wśród nich także kwasów lotnych i t. p. W każdym razie zapomocą zmian w doświadczeniu w rozmaitych kierunkach możnaby zapewne dojść do odsunięcia tej degeneracji na plan i czas dalszy. Ostatecznie jednak każdy proces ciągły, stosowany w jakimkolwiek przemyśle, jest tylko teoretycznie procesem ciągłym. Przerwy w takim ruchu muszą następować chociażby ze względu na konieczność oczyszczenia i remontu aparatów. Tu dochodziłaby jeszcze do tego konieczność usuwania osadu drożdżowego z poszczególnych naczyń fermentacyjnych z początkiem pojawienia się degeneracji i ewentualna konieczność następnego zasilenia aparatu nową kulturą drożdży.

trudności powyżej już zaznaczonych i oprócz samej kwestji kalkulacji takiego przerobu, możemy wymienić jeszcze dwie sprawy, które mogą stanowić trudność przeniesienia tego rodzaju fermentacji ciągłej na teren postępowań technicznych. Taką trudnością jest przede wszystkim zatykanie przewodów i komunikacji pomiędzy poszczególnymi naczyniami fermentacyjnymi przez działające drobnoustroje, a następnie konieczność stosowania wyciągów słodowych i to jałowych zamiast samego słodu.

ZESTAWIENIE WYNIKÓW.

1. Skonstruowano aparat laboratoryjny dla przeprowadzenia fermentacji alkoholowej sposobem ciągłym, przy stałym dopływie jałowego zacieru słodkiego i odbiorze zacieru odfermentowanego, a więc przy stałym przepływie zacieru przez aparat w warunkach czystej hodowli pracujących drożdży, dodawanych tylko jednorazowo na początku.

2. Zapomocą tego aparatu przeprowadzono fermentację dwu zacierów gorzelnicznych ziemniaczanych i jednego żytniego.

3. Przy tych fermentacjach uzyskano odfermentowania pozorne najniższe 1,2^o B dla zacierów ziemniaczanych, a 1,1^o B dla zacieru żytniego, otrzymując w zacierze odfermentowanym wydajności alkoholu absolutnego z cukrów około 52 do 54 l ze 100 kg.

4. Zrealizowano zatem możliwość laboratoryjną fermentacji gorzelnicznej ciągłej z przybliżeniem odfermentowania i wydajności alkoholu do wyników w technice.

ZUSAMMENFASSUNG.

Über Dauergärung von Brennereistärkemaischen.

Es wurde eine Laboratoriumsapparatur zusammengestellt, die eine Brennereigärung unter wirklichem Dauerbetrieb ermöglicht. Die Gärung verläuft hier nämlich beim ständigen Zufluss sterilisierter süßer, und unter gleichzeitigem Abziehen vergorener Maische — sie geschieht also in ständiger Bewegung der Maische durch die Gärungsgefäße und ihre Verbindungsrohren. Die Arbeitshefe wird dabei nur einmal am Anfang eingesät und verbleibt bis zu Ende in Reinkultur.

In dieser Apparatur wurden Gärungen von zwei Brennereikartoffelmaischen und einer Roggenmaische durchgeführt. Das Verfahren führte im besten Fall von ca. 14^o Ball. in Süßmaische zu scheinbaren Vergärungsgraden, die bei den Kartoffelmaischen 1,2^o Ball. und bei der Roggenmaische 1,1^o Ball. (bei gleichzeitigen Alkoholkonzentrationen 6,86^o Tr. bez. 6,47^o Tr) betragen. Man erreichte in den genannten drei Dauergärungen ca. 52—54 l Alkoholausbeute in den vergorenen Maischen aus 100 kg eingeführten Zuckers. Dadurch wurde eine wirkliche Brennereidauergärung im Laboratorium realisiert mit Annäherung an technische Vergärungsgrade und Alkoholausbeuten.

*Institut für Chemische Technologie
der landwirtschaftlichen Gewerbe
an der Technischen Hochschule, Lwów.*

Dział sprawozdawczy.

Documentation.

2. Technologia nieorganiczna.

Technologie des matières anorganiques.

Lit i jego połączenia. Występowanie w naturze, otrzymywanie i zastosowanie.—

J. FRYDLENDER. — *Rev. prod. chim.* 33, 97—100 i 161—165 (1930).

Nowoczesna chemja często sięga obecnie do mało rozpowszechnionych ciał nieorganicznych i znajduje dla nich szerokie zastosowanie techniczne. Tak jest z jodem, radem, berylem, litem, z nowoodkrytym pierwiastkiem hafnem i t. d.

Lit w przyrodzie występuje zazwyczaj w ilościach niedużych. Znajduje się w minerałach lepidolicie, ambligonicie i innych, w popiele tytoniu, herbaty, w niektórych wodach mineralnych (n. p. z Salsomaggiore) w postaci węglanu litu. Głównym źródłem litu jest lepidolit. Pokłady jego są w Kalifornii i w Minitobie (w Kanadzie). W Ka-

nadzie powstało przed trzema laty towarzystwo Silver Leaf Mining Syndicate Ltd do eksploatacji i przeróbki lepidolitu. Z końcem 1928 r. miała być uruchomiona fabryka w Bradford. W Niemczech Metallgesellschaft w Frankfurcie założyło w 1923 r. fabrykę w Hans Heinrich Hütte w Langenstein (Harc) do wyrobu litu metalicznego i jego soli.

Lit metaliczny ma całkiem specjalne własności. Jest on najlżejszą z substancyj stałych (0,543 w 20^o), ma największe ciepło właściwe (0,9408 w 0^o) z pierwiastków i najniższy ciężar atomowy z metali (6,94), jest bardzo ciągliwy, daje się łatwo walcować. Twardość ma większą od sodu i potasu, lecz mniejszą od ołowiu, wapnia i strontu. Lit wiąże w zwykłej temperaturze azot na Li_3N , w wyższej tworzy z wodorem wodorek LiH . Stopiony ma duże powinowactwo do węgla, siarki, fosforu. Nie należy go dlatego stapiać w naczyniach żelaznych. Rozpuszcza wszystkie zanieczyszczenia zawarte w zwykłym żelazie, robi je porowatym

i może wyciekać. Nie należy go również stapiać w szkle lub porcelanie. Redukuje bowiem krzemionkę i naczynia nieuchronnie pękają. Do stapania litu nadają się jedynie naczynia ze stali specjalnych.

Poniżej 180° można lit śmiało topić i odlewać na powietrzu. W temperaturze wyższej zapala się bardzo łatwo. Lit tworzy bardzo łatwo stopy. Ciekawy jest amalgamat litu $LiHg$ o t topnienia 609°!

Węglan litu rozpuszcza się łatwiej w wodzie zimnej niż w cieplej (1,539 cz. w 0° i 0,728 cz. w 100°), w wodzie nasyconej CO_2 rozpuszcza się do 5% kwaśnego węglanu litu. W 618° topi się węglan litu z równoczesnym rozkładem, tak, że po ostudzeniu tworzy się mieszanina węglanu i tlenku litu. Stopiony węglan litu atakuje naczynia platinowe, srebrne i porcelanowe.

Chlorek litu jest krystaliczny, rozpuszczalny w wodzie (w 0°—63,7 cz.; w 96°—129 cz.; w 160°—145 cz.), w alkoholu (1 cz. w 10 cz. alkoholu absolutnego), w alkoholu amyłowym (8,26%), w glicerynie (4,15%) i acetonie. Topi się w 609°, w białym żarze jest lotny.

Lit absorbuje bardzo łatwo azot, który wewnątrz metalu tworzy duże kryształy, nadając całości strukturę porowatą. Autor odgazowywał i stapał w próżni lit, stosując piec z stali Kruppa V2A, ponieważ inne materiały, jak wspomniano nie nadają się do tego.

Lit metaliczny otrzymuje się przez elektrolizę stopionego chlorku lub mieszaniny chlorku litu i potasu, ewentualnie przez redukcję w piecu elektrycznym chlorku litu wapniem metalicznym. Elektroliza mieszaniny chlorku litu i potasu jest prawie powszechnie używaną. Jako pierwsze stadium fabrykacji litu uważać należy otrzymanie chlorku litu z minerałów, zawierających lit, w pierwszym rzędzie z lepidolitu. Początkowo otrzymywano chlorek litu przez rozkład lepidolitu kwasem siarkowym, z roztworu wytrącano fluorek litu, z którego otrzymywano bardzo czysty chlorek. Na większą skalę techniczną metoda ta nie była odpowiednią. Po żmudnych i niezwykle ścisłych badaniach wypracowano metodę rozkładu minerałów, zawierających lit, przez ogrzewanie z nadmiarem siarczanu potasu. Po wylugowaniu wodą otrzymuje się roztwór siarczanu potasu i siarczanu litu, z którego można wydzielić lit jako fosforan, węglan lub fluorek. Najlepiej okazało się wytrącanie litu fluorkiem potasu. Szereg patentów zgłoszonych przez „Metallbank und Metallurgische Gesellschaft” (Metallgesellschaft¹⁾ opisuje dość dokładnie warunki rozkładu minerałów i wytrącania fluorku litu. Temperatura rozkładu n. p. lepidolitu o zawartości 1,44% Li wynosi 880—920°. Pracując metodą rozkładu minerałów dla produkcji metalicznego litu opra-

cował „Metallgesellschaft” metodę otrzymywania go z innych produktów handlowych: węglanu i wodorotlenku litu. Węglan otrzymuje się przez wytrącenie z oczyszczonego roztworu siarczanu węglanu litu węglanem potasu. Roztwór siarczanu potasu wraca w obiegu kolowym do roztworzenia minerałów, zawierających lit.

Istnieją różne metody otrzymywania litu drogą elektrolizy. Guntz stosuje mieszaninę chlorku litu i potasu o t . t. 450°, stosując anodę węglową i katodę żelazną oraz gęstość prądu katodową 10 A. Napięcie wynosiło około 10 V. Lit tak otrzymywany zawierał zanieczyszczenia potasu.

Johannsen stosował mieszaninę zawierającą bromek i 10—15% chlorku litu t . t. topu 520°.

Borchers stosował sam chlorek litu lub w mieszaninie z chlorkami alkalicznymi oraz z małym dodatkiem chlorku amonu celem neutralizowania wolnych alkaliów. Gęstość katodowa wynosiła 10 A na dm^2 , napięcie poniżej 5 V.

Można również przeprowadzać elektrolizę w roztworach soli litu w rozpuszczalnikach organicznych, jak pirydynie (Kahlenberg), acetonie, wyższych alkoholach i t. d.

Według Girsewalda otrzymuje się bez żadnych trudności lit metaliczny w technice przez elektrolizę mieszaniny chlorków litu i potasu. Lit handlowy tak otrzymany zawiera 98—99% litu czystego, resztę stanowi sól i nieco potasu. Pakowanie i przechowywanie litu przedstawia pewne trudności. Przechowuje się go w postaci prętów o średnicy 6 cm w puszkach żelaznych spawanych. Chodzi o uchronienie go przed zetknięciem z powietrzem, z którego pochłania zarówno azot jak i tlen, tworząc azotek względnie tlenek.

Dlatego „Metallgesellschaft” przed sprzedażą przeprowadza ścisłą kontrolę wagi, magazynując wytworzony lit przez pewien okres czasu.

Węglan litu jest technicznie najważniejszym z soli litowych, ponieważ służy jako materiał wyjściowy do otrzymywania innych soli używanych w farmaceutyce, jak chlorku, jodku, benzoianu, cytrynianu, salicylanu, soli kwasów naftenowych i t. d. Również z węglanu litu otrzymuje się, używany do akumulatorów alkalicznych, wodorotlenek litu.

Zastosowanie litu i jego soli jest dość obszerne. W 1918 r. odkryto w laboratorium „Metallgesellschaft” w Frankfurcie nad Menem, że bardzo mały dodatek litu do glinu lub jego stopów zwiększa w wyjątkowym stopniu twardość. Podobnie zwiększa lit wybitnie twardość stopów ołowiu. Stopy ołowiu i cynku z litem używane są jako metale łożyskowe w kolejnictwie niemieckim pod nazwą „Bahnmetall”. Własności fizyczne stopów z litem opracował Assmann²⁾. Metallgesellschaft w całym szeregu patentów²⁾ podaje

¹⁾ Chemical Trade J. 85 145 (1929).

²⁾ Pat. ang 147 903, Pat. franc. 532 219, 594 870, Pat. am. 1 652 077, 1 652 077, 1 652 078.

¹⁾ Pat. niem. 413 721, 417 169, 413 722, pat. franc. 632 225.

własności stopów glinu i litu, oraz łożyskowych stopów, zawierających ołów, lit (0,03—0,05%) sód, wapń, do których można dodawać miedź, nikiel, kobalt, cynk, magn, bizmut, kadm, arsen, antymon, cynę, glin, krzem, selen, fosfor, siarkę. Wytrzymałość takich stopów z litem wynosi około 16—18 kg/mm^2 , twardość 40—45 kg/mm^2 .

Azotek litu polecany jest¹⁾ jako katalizator do syntezy amonjaku. Wodorotlenek litu stosuje się w akumulatorach alkalicznych Edisona. Lauterbach²⁾, poleca dodatek soli litu do kąpeli elektrolitycznej przy chromowaniu. Z mrówczanu litu przez rozkład termiczny uzyskuje się aceton i alkohol metylowy (metoda B. A. S. F.). Duże zastosowanie znajduje fluorek litu przy wyrobieniu szkła optycznych³⁾. W medycynie używa się dość często soli litowych kwasów organicznych.

Przy końcu podaje autor metody analityczne oznaczania litu w stopach i minerałach.

Metody analityczne nowsze opracowali Girsfeld oraz Schürmann i Böhm z „Statistisches Matenalprüfungsamt”, w Berlin-Dahlem⁴⁾. Według ich metody wytrąca się z roztworu chlorków na gorąco ciężkie metale tlenkiem lub węglanem srebra. Roztwór zawiera chlorek litu i sodu, które rozdziela się alkoholem amylovym (rozpuszcza tylko chlorek litu) i następnie po przemianie na siarczan oznacza się lit wagowo w tej postaci.

St. Ma.

8. Ceramika, szkło, cement i materiały budowlane.

Céramique, verrerie, ciment, matériaux de construction.

O wpływie niektórych soli, kwasów i ciał organicznych na cement i beton.—R. GRÜN.—(Z. angew. Chemie 43, 496 (1930)).

Zarówno cement jak beton są ciałami o charakterze zasadowym i dlatego wolne kwasy muszą oddziaływać na nie chemicznie. Unika się powszechnie kwaśnych wód do zarabiania betonu z obawy przed zniszczeniem cementu. Tymczasem

¹⁾ Pat. ang. 199 025, 199 027, 199 030, 199 032.

²⁾ Pat. ang. 299 395.

³⁾ Pat. am. 1 541 407.

⁴⁾ Chem. Ztg. 51 677 i 698 (1927).

obawy te są nieuzasadnione, ponieważ wody takiej można używać, a nawet skracać czas wiązania bez obniżenia wartości betonu. Również kwasy, szczególnie te, które dają nierozpuszczalne sole wapniowe nie niszczą zupełnie betonu. Autor badał wpływ nie tylko kwasów, ale i soli o odczynie kwaśnym na czas wiązania i wytrzymałość cementów portlandzkiego i wielkopieczowego. Używał ich roztworów do zarabiania cementu i oznaczał zwykłymi sposobami czas wiązania. Chlorek wapniowy przyspiesza dla obu rodzajów cementu czas wiązania proporcjonalnie do stężenia. Chlorek glinu i mieszanina obu tych chlorków zachowują się również tak samo. Podobnie jest i z chlorkiem żelaza oraz w mniejszym już stopniu z chlorkiem baru. Sole te działają więc przyspieszająco przyczem wytrzymałość na zgniatanie i ciągnięcie po 28 dniach są zależnie od stężenia nieznacznie wyższe (4 i 5% roztwory) lub niższe (10%-we). Zupełnie podobnie woda zakwaszona kwasem solnym (1,8% HCl) przyspiesza wiązanie, zwiększając wytrzymałość z 453 kg/cm^2 na 519 kg/cm^2 (cement portlandzki) wzgl. z 568 na 599 kg/cm^2 (cement wielkopieczowy). Natomiast hamująco działają na czas wiązania liczne sole organiczne. Doświadczenia z roztworami cukrów, benzaldehydu i aldehydu octowego wykazały, że wytrzymałość na zgniatanie cementu portlandzkiego po zarobieniu roztworami tych ciał spada z 277 na 10—20 kg/cm^2 , zaś z wodą borowinową z roztworem żelatyny na 190 kg/cm^2 .

Zupełnie inny jest wpływ wód zakwaszonych na wiązany już i stwardniały beton. Przeprowadzono badania z wodą zakwaszoną kwasem fosforowym (1,5 i 10%) i kwasem szczawiowym (1 i 5%). Przy 5%-wym roztworze kwasu fosforowego do 6 miesięcy nie widać wpływu ujemnego. Po tym czasie spada jednak wytrzymałość gwałtownie. Kwas fosforowy wiąże prawdopodobnie wapń tworząc łatwo rozpuszczalne fosforany, co prowadzi w końcu do rozpadu betonu. Kwas szczawiowy nie działa szkodliwie na beton. Kostki zachowują się tak jak w wodzie, to znaczy wytrzymałość ich rośnie. Doświadczenie z kwasem szczawiowym i fosforowym prowadzono przez 12 miesięcy.

St. Ma.

Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Association des Ingénieurs - Chimistes de la République Polonaise

Statut „Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej”.

I.

Nazwa, siedziba, teren działalności i charakter Związku.

- § 1. Stowarzyszenie nosi nazwę: „Związek Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej”.
- § 2. Siedzibą Zarządu Głównego Związku jest m. Warszawa. Siedziby Zarządów Okręgowych ustala Zjazd Delegatów.

§ 3. Terenem działalności Związku jest Rzeczypospolita Polska przy zachowaniu obowiązujących praw i przepisów o Stowarzyszeniach. Zjazd Delegatów zmienia w razie potrzeby ilość i granice okręgów.

§ 4. Związek jest Stowarzyszeniem apolitycznym.

§ 5. Związek jest osobą prawną i przysługują mu wszystkie prawa z przymiotem osoby prawnej związane.

§ 6. Związek używa pieczęci oraz blankietów z napisem: „Związek Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej”.

II.

Zadania i cele Związku.

§ 7. Zadania i sposoby działania Związku, z zachowaniem obowiązujących przepisów prawnych, są następujące:

- a) obrona praw i tytułu, oraz obrona interesów członków przez pośrednictwo pracy, organizowanie i niesienie pomocy materialnej,
- b) interwencja w sprawach zawodowych,
- c) tworzenie i prowadzenie kas samopomocy koleżeńskiej, opartych na własnych statutach zarejestrowanych przez władze, oraz zakładanie i popieranie spółdzielni członków Związku,
- d) zbliżenie swych członków i utrzymywanie między nimi zawodowej i towarzyskiej łączności,
- e) inicjatywa i interwencja w kwestiach, dotyczących rozwoju polskiego przemysłu chemicznego,
- f) organizowanie wycieczek naukowo-technicznych i ogólnokształcących w kraju i zagranicą,
- g) branie udziału w rozważaniu problemów techniki i przemysłu chemicznego, ułatwianie swym członkom korzystania z bibliotek, pracowni naukowych, zawiązywanie stosunków z pokrewnymi stowarzyszeniami w kraju i zagranicą,
- h) w razie potrzeby organizowanie kursów oraz prowadzenie instytucji i zakładów chemicznych,
- i) popieranie pracy twórczej swych członków w dziedzinie wiedzy chemicznej i udzielanie im w miarę możliwości bezpłatnej porady zawodowej.

III.

Członkowie Związku, ich prawa i obowiązki.

- § 8. Członkowie Związku dzielą się na: zwyczajnych, nadzwyczajnych i honorowych.
- § 9. Członkiem nadzwyczajnym może być każdy pełnoletni obywatel Rzeczypospolitej Polskiej o nieskazitelnej przeszłości, posiadający dyplom inżyniera chemika, lub równoznaczny mu, względnie bez dyplomu inżyniera chemika, lecz posiadający ukończone inne wyższe studia chemiczne i pracujący w przemyśle co najmniej lat pięć, przyjęty na Zebraniu Zarządu Okręgowego $\frac{3}{4}$ głosów obecnych.
- § 10. Członkiem zwyczajnym zostaje na wniosek Zarządu Okręgowego każdy z członków nadzwyczajnych na mocy decyzji Zarządu Głównego, lecz nie wcześniej niż po roku od czasu

przyjęcia. Członek nadzwyczajny, nie uzwyczajony w ciągu dwu lat od chwili przyjęcia, traci prawa członkowskie.

- § 11. Członkiem honorowym może być osoba, która zasłużyła się dla Związku lub dla polskiego przemysłu chemicznego, o czym decyduje Zjazd Delegatów na wniosek Zarządu Głównego.
- § 12. Każdy członek związku otrzymuje od Zarządu Głównego legitymację członkowską, którą obowiązany jest zwrócić w razie wystąpienia lub wykluczenia.
- § 13. Członkom nadzwyczajnym przysługują wszelkie prawa członków zwyczajnych, prócz biernego i czynnego prawa wyborczego, oraz wprowadzania kandydatów na członków.
- § 14. Prawa członków zwyczajnych i honorowych są następujące: 1) korzystanie ze wszystkich instytucji i urządzeń Związku, przewidzianych w § 7; 2) uczestniczenie w Walnych Zebraniach Okręgowych z prawem biernego i czynnego prawa wyborczego; 3) wprowadzanie kandydatów na członków.
- § 15. Obowiązki członków są następujące:
- a) każdy członek winien stosować się do przepisów statutu, regulaminów Związku oraz do wszelkich decyzji Władz Związku,
 - b) każdy członek winien wnieść wpisowe i regularnie uiszczać składki członkowskie,
 - c) każdy członek winien w miarę możliwości przyczyniać się do rozwoju Związku.
- § 16. Członkowie nadzwyczajni przyjmowani są przez Zarządy Okręgowe na zasadzie zgłoszonej pisemnej deklaracji. W razie nieprzyjęcia kandydata Zarząd Okręgowy nie jest obowiązany do podawania motywów odmowy.
- § 17. Kandydatura na członka nadzwyczajnego winna być zgłoszona do Zarządu Okręgowego Związku przez dwu członków zwyczajnych, nie należących do danego Zarządu Okręgowego. Nazwisko kandydata winno być podane do ogólnej wiadomości członków na jeden miesiąc przed przyjęciem go.
- § 18. Kandydatom nieprzyjętym przez Zarząd Okręgowy przysługuje prawo odwołania się do Walnego Zebrania Okręgowego. Członkowie nadzwyczajni nie uzwyczajeni po roku od daty przyjęcia mogą odwoływać się do Zjazdu Delegatów z prośbą o uzwyczajnienie.
- § 19. Wykreślenie członka może nastąpić na zasadzie decyzji Zarządu Okręgowego, w razie pisemnie zgłoszonej chęci wystąpienia lub w razie nieopłacenia składek w przeciągu dwunastu miesięcy. Po uiszczeniu wszystkich zaległych składek członek nabywa pierwotnie prawa.
- § 20. Wykluczenie członka może nastąpić na mocy wyroku Okręgowego Sądu Koleżeńskigo przez Zarząd Okręgowy. Zarząd Okręgowy uchwałą $\frac{3}{4}$ obecnych może zawiesić członka w prawach do czasu wyroku sądu koleżeńskigo. (d. u.)