

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XIV

20 KWIETNIA 1930

ZESZYT 8

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

## Analiza sera owczego, wyrabianego w Tatrach.

L'analyse du fromage du lait de brebis produit dans les montagnes de Tatra.

Dr. Henryk RUEBENBAUER.

(Nadeszło 9 stycznia 1930 r.).

Zanim przystąpię do właściwego tematu, t. j. analizy bryndzi owczej, oddam głos panu Franciszkowi G o r e c k i e m u, referentowi mleczarstwa w Krajowym Patronacie dla spraw rolniczych przy Małopolskim Wydziale Krajowym, który wyraża się następująco:

„Sery owcze, u nas otrzymywane, przedstawiają podrzędną wartość, są lekceważone, natomiast w całej Polsce spotyka się słowacką bryndzę owczą i owcze sery „Roquefort” wyrobu francuskiego. Wydajemy przeto znaczne kwoty za granicę na bryndzę i wykwentne owcze sery, natomiast produkowane u nas w znacznej ilości mleko owcze marnuje się.

W Beskidach Wschodnich prawie wszystkie pastwiska górskie, t. zw. poloniny, dzierżawia przedsiębiorcy, którzy na poloninach wypasają owce własne lub wydzierżawione od właścian na okres pastwiskowy, trwający tam około 110 dni. Przeróbkę mleka owczego cechuje niechlujstwo, brud i zabobon. Przedsiębiorcom brak najprymitywniejszych wiadomości technicznych, oraz nowoczesnych urządzeń i przyborów. Podpuszczki nie otrzymują z błon żołądków cielęcych, lecz do ściniania sera używają zawartości żołądków, która działa słabo i zakaża mleko miliardami szkodliwych bakterij. Wyrobiony produkt jest niesmaczny i nietrawny, a zawiera mało tłuszczu, gdyż z powodu wadliwej przeróbki większa część tłuszczu odchodzi do żętycy (serwatki). Jeszcze i ten mało wartościowy ser owczy bywa prawie zawsze fałszowany przez dodatek sera krowiego. Wszelkie próby, zdążające do poprawy gospodarki poloninowej, przedsiębrane przez referenta G o r e c k i e g o, jużto

w kierunku ulepszenia produkcji, jużto prowadzenia gospodarstwa systemem spółdzielczym, spotkały się z otwartą niechęcią przedsiębiorców, a zupełną obojętnością włóścian, oddających owce na poloniny.

Pastwiska w Tatrach, tak zwane hale, dzierżawia przedsiębiorcy, zwani bacami, którzy następnie dzierżawia owce na okres pastwiskowy. Bacami są wyłącznie miejscowi górale, a zawód ten przechodzi z ojca na syna. Za owce placą za sezon pastwiskowy, trwający w Tatrach około 100 dni, 3 do 3.5 kg bundzu, t. j. nieprzerobionego i niesolonego sera owczego od każdej sztuki. Kwotę, wydaną na dzierżawę hali, zwracają bacy właściciele owiec. Pomocników t. zw. juhasów, oplaca bacy z własnych funduszy. Nadwyżka sera po opłaceniu owiec jest zyskiem bacy.

Rasa owiec (cakle), w całych Karpatach i Tatrach rozpowszechniona, odznacza się nadzwyczajną wytrzymałością na ostry klimat górski, jest znakomicie przystosowana do paszenia się na stromych skałach i zadowala się ubogą roślinnością górską, lecz mleka daje bardzo mało.

Przeróbka mleka w Tatrach nie wiele różni się od przeróbki w Beskidach wschodnich, a odbywa się tak, jak odbywała się przed setkami lat. Niechlujstwo, brud i zabobon spotyka się na każdym kroku. Bacowie sądzą, że niewolno n. p. parzyć naczyn, gdyż wymiona owiec zostałyby zaatakowane przez świerżby do tego stopnia, iż dojenie stałoby się niemożliwym. O nowoczesnej technice, o używaniu właściwej podpuszczki i ulepszonych przy-

borów serowarskich nie mają bacowie najmniejszego pojęcia.

Projekt wprowadzenia pewnych zmian i ulepszeń w przeróbce mleka owczego przyjmowano z największym lekceważeniem. Pomimo tych niezachęcających spostrzeżeń Krajowy Patronat nie zraził się, lecz z wiosną 1927 roku przystąpił do racjonalnej przeróbki mleka owczego. Początkowo starał się Patronat założyć spółdzielnię, której Ministerstwo Rolnictwa przyrzekło zasilek na budowę wzorowej baczki, a Patronat pomoc techniczną; gdy jednak założenie spółdzielni żadną miarą nie dało się przeprowadzić, zdecydował się Patronat założyć baczkę na własny rachunek w nadziei, że przykład wzorowej przeróbki i lepszy produkt, w baczce patronackiej otrzymany, skłoni baców do naśladownictwa. W tym celu wydzierżawił Patronat od Fundacji Kurnickiej na 10 lat Halę Tomanową, obejmującą 1250 *ha*, na której wybudowano 2 szalasy: jeden obejmujący myjarnię, serownię i izbę dla służby, drugi zaś, stanowiący biuro, a zarazem mieszkanie kierownika i magazyn serów. Zgodzono sześciu górali do paszenia owiec i do pracy w serowni, wydzierżawiono w 1927 roku 265, a w 1928 roku 303 owiec i rozpoczęto racjonalną przeróbkę mleka owczego. Kierownictwo bryndzarni powierzył Patronat swemu instruktorowi mleczarstwa pod nadzorem referenta Góreckiego. Przy przeróbce mleka owczego na hali zastosowano najnowsze maszyny i przybory serowarskie, wyrobu krakowskiej wytwórni maszyn mleczarskich. Podpuszczki używano własnego wyrobu z żołądków cielęcych. Wyrabiano bryndzę, oszczyпки i serki deserowe owcze. Wyroby bryndzarni zakupiły przeważnie związki mleczarskie (Małopolski w Krakowie i Warszawski). Jako pocieszający objaw należy wymienić, że bacowie, którzy ukończyli kurs gospodarstwa halnego w Bryndzarni doświadczalnej Krajowego Patronatu, wprowadzili w swoich baczkach właściwą podpuszczkę, a częściowo nowoczesne przybory serowarskie.

W 1928 roku przeprowadzono na Hali Tomanowej próbné udoje, tak co do ilości, jak też co do zawartości składników. Jedna owca dostarcza około 700 *cm*<sup>3</sup> mleka dziennie. Mleko to jest z wiosną chudsze, później w miarę paszenia coraz tłusciejsze, jak to przedstawia tablica:

Wyrób bryndzy przedstawia się następująco: Świeżo wydojone mleko owcze wlewa się do kotła miedzianego, pocynowanego i oziębia (względnie ogrzewa) do temperatury 30°. Po uregulowaniu temperatury, kociol z mlekiem wstawia się do kadzi drewnianej, napelnionej wodą o temperaturze 30 do 31° i zaprawia podpuszczką, sporządzoną z żołądków cielęcych, a w braku tejże podpuszczką fabryczną w proszku. Podpuszczki daje się 40 do 50% więcej, niż do mleka krowiego. Po 25 do 30 minutach mleko ścina się, co poznajemy po tem, że po naciśnięciu skrzepłego mleka palcem, nie przyklepia się ono do palca, lecz tworzy wklęsłość, która powoli napelnia się żetycą. Wtenczas wierzchnią warstwę, która z powodu większej zawartości śmietany, oraz oziębienia się od powietrza jest luźniejszą, odwraca się, ażeby w zetknięciu się z cieplejszym mlekiem ścięła się dokładnie. Po odwróceniu górnej warstwy wyczekuje się 2 do 3 *min*, a następnie kraje się skrzepłe mleko nożem drewnianym na kwadraciki o długości ścian około 5 *cm*, a sięgające do dna kotła. Po pokrajaniu skrzepu wyczekujemy jeszcze około 2 *min*, a następnie odwracamy skrzep kielnią drewnianą, rozdrabniamy powoli przy pomocy kielni i harfy 8 do 10 *min*, poczem odczerpujemy część żetycy, podgrzewamy ją do temperatury około 40° i dolewamy do skrzepu, przyczem mieszamy energicznie harfą, mierząc bezustanku temperaturę celem doprowadzenia skrzepu do 33 — 34°. Po uregulowaniu temperatury, rozdrabnia się dalej masę serową do wielkości ziarna jęczmienia. Masa serowa powinna mieć wszystkie częścieczki mniej więcej równej wielkości, gdyż ser składający się z częścieczek nierównej wielkości, nie dojrzewa równomiernie. Gdy już cząstki masy serowej doprowadzilo się do odpowiedniej wielkości i jędrności, zaprzestaje się obrabiania na 2 do 3 *min*, poczem podsuwa się chustę serowarską przy pomocy giętkiego patyka pod masę serową i całą zawartość masy serowej wyjmuje z się kotła. Chustę wiąże się i wieszka na kolku celem ocieknięcia z żetycy. Ser w chustce odwraca się co parę godzin. Po 24 *godz* wyjmuje się z chusty i układa na półce w chłodnej izbie. Tak otrzymany owczy ser nazywa się „bundzem” Bundz na półce co parę dni odwraca się. Przez tych kilka dni pokrywa się on mazistą sub-



	Ciężar właściwy			Tłuszczu	Ciał stałych	Ciał stał. bez tłuszczu	Popiołu
	mleka	serwatki	ciał stałych				
maj	1,0375	1,0336	1,2420	6,86	17,95	10,99	0,82
czerwiec	1,0372	1,0328	1,2345	7,45	18,61	11,16	0,75
lipiec	1,0374	1,0330	1,2287	7,68	18,95	11,27	0,78
sierpień	1,0362	1,0335	1,2080	9,12	20,45	11,33	0,84

stancją, którą oczyszcza się. Świeżo otrzymany bundz jest słodki, twardy i niesmaczny; dopiero po 10 do 14 dniach (zależnie od rozdrobnienia masy serowej w kotle oraz temperatury lokalu, w którym odbywa się fermentacja), bundz dostaje smak kwaskowaty i nieco ostry wskutek rozkładu tłuszczu. Bundz przefermentowany obiera się z wierzchniej, twardej skórki, kraje na kawałki, prasuje w specjalnych prasach lub skrzyniach przy pomocy kamieni, ażeby jaknajwięcej żętycy odprowadzić, następnie miele się na młynku takim, jakiego używa się do mielenia twarogu, dodaje się soli około 2% i ubija do beczek lub fasek. Jeżeli bundz zbyt silnie wyciśnięto z żętycy, należy dodać czystej zimnej wody. Tak sporządzona bryndza jest bardzo smaczną, lecz po paru miesiącach nabiera bardzo ostrego, swoistego smaku, który lubiany jest tylko przez prawdziwych znawców i smakoszów bryndzy. Natomiast ogół woli bryndzę łagodniejszą i dlatego często przed sprzedażą mieszają bryndzę ze świeżym, słodkim twarogiem. Twarogu dodaje się 25 do 50% zależnie od ostrości bryndzy.

W celach doświadczalnych przechowywalem bryndzę w chłodnym miejscu od czerwca 1927 roku do lipca 1929 roku i pomimo bardzo ostrego smaku była bardzo dobrą do jedzenia.

W powyższy sposób otrzymaną bryndzę bez dodatku twarogu krowiego poddałem badaniu.

Przedstawia ona masę, dającą się łatwo rozsmarować, a jednak kruszącą się. Barwa bryndzy jest szaro biała z odcieniem żółtawym; żółty odcień występuje zwłaszcza w tych miejscach, które najbardziej są narażone na przystęp powietrza i światła. Zapach dość ostry, właściwy dla bryndzy, przypomina nieco woń lotnych kwasów tłuszczowych, nieco woń amono-

najakną, a nieco grzybkową. Smak średnio ostry, bardzo przyjemny, właściwy, przypomina znany owczy ser francuski „Roquefort”, troszeczkę słabszy, a jest nawet może miłszy. Zresztą smak i zapach przybierają na ostrości w miarę starzenia się sera. Rozkład bowiem postępuje, coraz więcej wytwarza się w tłuszczu kwasów wolnych, a w serniku amin.

Przed wykonaniem oznaczeń pobrano większe części bryndzy z różnych miejsc, zmieszano je dokładnie przez ugniatanie i z tak zmieszanej masy brano próby do badania. Bryndza bowiem jest niejednostajna, w jednych partiach zawiera więcej, w innych mniej tłuszczu.

Oznaczenia wilgoci: Na zważonej czarce porcelanowej, wyłożonej cynfolją, zawierającej żarzony piasek i pręcik szklany, odważono 3 g bryndzy i wysuszono przy 105°. Rozpuszczoną masę rozcierano przez czas suszenia często z piaskiem przy pomocy pręcika. Po trzech godzinach suszenia czarkę ostudzono w eksykatorze i zważono. Ilość wilgoci wynosi 36,81%.

Oznaczenie tłuszczu: resztę po odparowaniu wilgoci włożono wraz z cynfolją do tutki bibulowej aparatu ekstrakcyjnego Soxhleta i wyciągano odwodnionym eterem przez 4 godz. Następnie wyciągniętą masę wysypano na moździerzek porcelanowy, roz tarto dokładnie pręcikiem, wsypano z powrotem do tutki, moździerzek wytarto odtłuszczonej watą, którą również włożono do tutki i wyciągano ponownie przez dwie godziny eterem. W końcu eter oddystylowano, a resztę suszono przez godzinę w suszarce wodnej i po ostudzeniu zważono. Ilość tłuszczu wynosi 33,5%.

Oznaczenie popiołu: 5 g bryndzy zwęglono na misce platynowej, węgiel wytrawiono wodą, roztwór odsączono, resztę wyżarzone do białości, po ostudzeniu dolano

odsączony rozczyń, odparowano, wysuszono i lekko wyżarzone do czerwonego żaru. Ilość popiołu wynosi 4.54%. W popiele oznaczono sól metodą Volharda. Zawartość soli kuchennej wynosi 2.47%.

Nadto znaleziono w popiele kwas fosforowy, kwas siarkowy, wapń, magn, ślad żelaza i potasu.

Oznaczenie ciał azotowych w całości: 1 g bryndzy odważono do jennajskiej kolby do spalań, zalano 25 cm<sup>3</sup> zgęszczonego kwasu siarkowego, dodano 0,5 g siarczanu miedzi i gotowano aż do bezbarwności płynu. Następnie przesycono lugiem sodowym, nie zawierającym amonjaku i dystylowano do n/10 kwasu. Wreszcie odmiarowano kwas wobec rozczyń koszeni. Azotu znaleziono 0,0382 g, co odpowiada 23.98% substancji białkowej.

Oznaczenie związków azotowych, rozpuszczalnych we wodzie: Około 25 g bryndzy roz tarto z eterem naftowym i rozczyń eterowy odlano. W ten sposób przemywano ser tak długo, aż kropla rozczyń nie zostawiała tłustej plamy. Odtłuszczony ser pozostawiono na powietrzu przez 24 godz, aż wysechl. W jednej drobnej części tej substancji oznaczono wilgoć, a 5 g, dokładnie odważonych, rozrobiono z dystylowaną wodą, ogrzaną do 45° i wiano do kolby miarowej na 500 cm<sup>3</sup>. Kolbę uzupełniono i pozostawiono tak przez 24 godz często wstrząsając. Po 24 godzinach odsączono plyn.

1) 100 cm<sup>3</sup> tego płynu odparowano, zaprawiono 25 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego i 0,5 g siarczanu miedzi i oznaczono według Kjeldahla ilość ciał azotowych, rozpuszczalnych w wodzie. Ilość ta wynosi 8.81%.

2) 100 cm<sup>3</sup> płynu ogrzano do wrzenia, a wydzieloną albuminę zebrano na zważonym sączku, wymyto wrzącą wodą i alkoholem, wysuszono i zważono. Albuminy zawiera bryndza 1.32%.

3) Przesącz po albuminie zaprawiono 30 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego (1:4) i 20 cm<sup>3</sup> 10%-wego rozczyń kwasu fosforowolframowego. Osad odsączono i przemyto kwasem siarkowym rozcieńczonym, a odsącz odparowano w kolbie kjeldahlowskiej. Pozostałość po odparowaniu zaprawiono 0.5 g siarczanu miedzi, spalono i oznaczono ilość azotu. Z przeliczenia wy-

pada 6,69% związków amidowych, rozpuszczalnych we wodzie.

4) 100 cm<sup>3</sup> rozczyń oddystylowano z tlenkiem magnezowym do rozczyń n/10 kwasu solnego dla oznaczenia amonjaku. Ilość amonjaku wynosi 0,08%.

Sumę ciał pod 2., 3., 4. odjęto od cyfry pod 1., a różnica stanowi ilość ciał azotowych strącalnych kwasem fosforowolframowym, t. j. kwasów dwuaminowych. Wynosi ona 0,72%.

Różnica między ciałami azotowymi w całości, a ciałami azotowymi rozpuszczalnymi we wodzie stanowi ilość kazeiny. Wynosi ona 15,17%.

Oznaczenie cukru: 100 cm<sup>3</sup> płynu otrzymanego przy oznaczaniu ciał azotowych rozpuszczalnych we wodzie, zaprawiono 25 cm<sup>3</sup> rozczyń siarczanu miedziowego i 25 cm<sup>3</sup> rozczyń soli Seignetta, gotowano przez 6 min, a wydzielony tlenek miedziawy zebrano w rurce F. Allihna, utleniono na tlenek miedziowy, zredukowano na miedź metaliczną, zważono i odczytano z tablicy E. Weina odpowiednią ilość cukru mlecznego. Wynosi ona 1,17%.

#### Zestawienie wyników analizy bryndzy:

Wody	36,81%	
Tłuszczu	33,50%	
Sernika	15,17%	
Albuminu	1,32%	
Związków amidowych	6,69%	
Kwasów dwuaminow.	0,72%	
Amonjaku	0,08%	
Cukru mlecznego	1,17%	
Popiołu	4,54%	w tem soli kuchennej 2,47%
Razem 100,00%		

#### Analiza tłuszczu z bryndzy.

Dla oddzielenia tłuszczu rozciera się w zlewce szklanej około 60 g bryndzy ze 120 g kwasu solnego o ciężarze właściwym 1,125, ogrzewa na łaźni wodnej, ostudza, zbiera warstwę tłuszczową, wymywa ją wodą, osusza bibulą, stapia i sączy przez suchy sączek. Ostrożność tę zachować należy, aby uzyskać wszystkich tłuszcz. Albowiem przy dojrzewaniu sera część kwasów tłuszczowych oddziela się, a lotne kwasy mogą wtedy ująć, gdy nielotne pozostają; wolne kwasy łączą się ze związkami amonowymi na sole, które przy wytrawianiu rozczyńnikami dla tłuszczów, nie przechodzą do rozczyń. W ten sposób ilość lotnych



kwasów ulega zmniejszeniu, co wpływa na ocenę tłuszczu. Dlatego ogrzewanie z kwasem solnym przy wydzielaniu tłuszczu jest rzeczą konieczną.

Punkt topliwości i krzepnięcia oznaczono według E. P o l e n s k e g o<sup>1)</sup> w cienkościennych rurkach, zgiętych w kształt litery U, o średnicy światła 1,4 do 1,5 mm. Przez zanurzenie jednego ramienia w stopionym tłuszczu wprowadza się do rurki słupek wysokości około 2 cm, a przez ostrożne ogrzewanie odwróconej rurki ustawia się tłuszcz w obu ramionach do jednakowej wysokości. Wtedy wstawia się rurkę do wody z lodem. Z każdej próby napelnia się w ten sposób kilka rurek i przechowuje się je przez 24 godz. w wodzie z lodem. Po upływie tego czasu oznacza się punkt topliwości następująco: rureczkę umieszcza się na termometrze Anschütza, którego każdystopień podzielony jest na pięć części, wraz z drugą rurką zawierającą jasny, przezroczysty olej dla porównania, przy pomocy cienkiego węża kauczukowego w ten sposób, aby tłuszcz w rurce znajdował się w równej wysokości z naczynkiem rtęciowym termometru. Tak utwierdzone rurki wprowadza się do zlewki, zawierającej 200 cm gliceryny i 100 cm<sup>3</sup> wody, do takiej głębokości, aby naczynko termometru umieszczone było w środku kąpieli. Początkowa temperatura kąpieli nie może przekraczać 20°. Kąpiel ogrzewa się tak wolno, aby słupek rtęci w minucie nie wznosił się więcej niż pół stopnia. Płyn kąpieli utrzymuje się w powolnym, lecz ciągłym ruchu, aby temperatura była jednostajna. Stan odczytuje się przy dobrym oświetleniu ku ciemnemu tłu. Za punkt topliwości uznaje się tę temperaturę, w której ostatnie opalizacje znikają, a tłuszcz w rurce badanej przyjmuje przezroczystość oleju w rurce porównawczej. Lekkie zmętnienie powierzchni tłuszczu w rurce, nie przekraczające 1 mm, jest bez znaczenia. Należy zrobić przynajmniej dwa oznaczenia, a za punkt topliwości przyjąć średnią, jeśli oznaczenia nie różnią się o więcej, niż o 0,3°. Punkt topliwości tłuszczu z bryndzy wynosi 28,2°.

Dla oznaczenia punktu krzepnięcia służy naczynie szklane, grubościenne około 20 cm wysokie, a 15 cm szerokie, przykryte przykrywą, w której osadzono miesządko, termometr i lewar. W przykrywie wydrążony jest również otwór środkowy, przez który wprowadza się

naczynie mniejsze, około 15 cm wysokości, a 5 cm średnicy wewnętrznej, z cienkiego szkła i z zaokrąglonym dnem; służy ono jako oziębiacz powietrzny; przed oznaczeniem wlewa się do tego naczynia około 2 cm<sup>3</sup> zgęszczonego kwasu siarkowego, aby uniknąć pocenia się ścian naczynka. W tem naczyniu tkwi, umocowana korkiem, cienkościenna probówka, wysokości 17 cm, średnicy wewnętrznej 1,8 cm, o płaskim dnie. Ta probówka posiada w wysokości 1 cm ponad dnem dwa znaki poziome czarne, 2 mm długie, 0,5 mm szerokie, a 0,25 mm od siebie odległe, zaś w wysokości 2,7 cm jeszcze jeden znak poziomy czarny, ponad który w wysokości 2 mm rozszerza się naczynie w gardziółek, średnicy około 2,5 cm. Probówkę wprowadza się do oziębiacza powietrznego na wysokość 3 cm ponad jego dno, poprzednio napelniwszy ją do znaku przy 2,7 tłuszczem badanym tak ostrożnie, aby ścian probówki nie powalać. W próbówce umieszczony jest za pomocą korka termometr A n s c h ü t z a w ten sposób, aby jego naczynko rtęciowe było w środku tłuszczu. Przez korek przeprowadzone jest również do próbówki miesządko z drutu niklowego, poruszane motorem. Szybkość motoru reguluje się tak, aby miesządko poruszało się 180 do 200 razy na minutę. Miesządko ma przebiegać całą warstwę tłuszczu, jednak ani nie potrącać o dno, ani nie wychodzić na zewnątrz tłuszczu. Dwa znaczki równoległe mają się znajdować na ścianie odwróconej od badacza. Oznaczenie należy wykonywać przy jasnym świetle dziennym. Przed oznaczeniem tłuszcz w próbówce ogrzewa się do około 50°, zaś wodę w naczyniu szerokiem ustawia się na 16°. Wtedy wstawia się do naczynia oziębiacz powietrzny wraz z przygotowaną probówką, a miesządko łączy się z motorem będącym w ruchu. Temperaturę obserwuje się tak w tłuszczu, jak i w oziębiaczu. Za punkt krzepnięcia przyjmujemy tę temperaturę, przy której obydwie znaczki równoległe zlewają się z sobą w jedną całość. Gdyby tłuszcz przy 19° nie skrzepl, natenczas wodę w oziębiaczu należy studzić tak, aby miała temperaturę o 3 do 4° niższą od punktu krzepnięcia. Punkt krzepnięcia tłuszczu z bryndzy wynosi 18,9°.

R ó ż n i c a między obu oznaczeniami ma znaczenie diagnostyczne. Wynosi ona w tłuszczu z bryndzy 9,3°.

R e f r a k c j a oznaczona w refraktometrze maślanym Z e i s s a z Jeny, przy 40° wynosi

<sup>1)</sup> Entw. Lebensm. z. 2. 29. (1912).



dla tłuszczu z bryndzy 40.1<sup>0</sup>. Aparat jest powszechnie znany, więc sposobu badania nie opisuję.

Temperatura krytyczna rozpuszczalności<sup>1)</sup> w alkoholu o c. wł. 0,7967 przy 15.5<sup>0</sup>. Tłuszcz musi być zupełnie zobojętniony roztworem sody i wmyty wodą. Do szerokiej próbówki daje się 20 cm<sup>3</sup> tłuszczu i 40 cm<sup>3</sup> alkoholu. Próbówkę zatyka się korkiem, w którym tkwi termometr, sięgający do środka płynu. Mieszanie ogrzewa się i wstrząsa aż do zupełnego rozpuszczenia, poczem zostawia się do powolnego ostudzenia. Temperatura, w której zaczynają się pojawiać zmętnienia, nosi nazwę temperatury krytycznej rozpuszczalności. Wynosi ona dla tłuszczu z bryndzy 53<sup>0</sup>.

Oznaczenie kwasoty wykonano w ten sposób, że 5 g tłuszczu, dokładnie odważone, rozpuszczono w 40 cm<sup>3</sup> mieszaniny alkoholu i eteru, którą po dodaniu fenoltaleiny poprzednio zobojętniono, i mianowano n/20 lugiem. Zużyta ilość cm<sup>3</sup> lugu oznacza stopnie kwasoty. Kwasota tłuszczu z bryndzy wynosi 25,5<sup>0</sup>, co po przeliczeniu (25,5 × 0,56) daje liczbę kwasową 14,28, albo ilość wolnego kwasu olejowego 0,7191%.

Liczba zmydlenia wynosi 229,1.

Liczbę kwasów lotnych rozpuszczalnych we wodzie i nierozpuszczalnych we wodzie oznaczono w sposób ogólnie znany z tą tylko różnicą, że pumeksu dodano przed dystylacją jedynie dwa większe kawałeczki. Po dystylacji kolbę ochłodzono aż do zestalenia się kwasów nielotnych. Kwasy te zebrano, rozpuszczono w eterze, roztwór eterowy osuszono chlorkiem wapnia, a złany roztwór odparowano. 2 g kwasów zważono dokładnie w erlenmajerce, rozpuszczono w zupełnie obojętnym alkoholu, i zmianowano n/10 lugiem. Z ilości cm<sup>3</sup> zużytego lugu obliczono ciężar drobinowy kwasów nielotnych według wzoru  $M = \frac{P \times 1000}{K}$ , gdzie  $P$  oznacza ciężar wziętych do badania kwasów, a  $K$  ilość cm<sup>3</sup> normalnego lugu, potrzebną do zobojętnienia<sup>2)</sup>. Tłuszcz z bryndzy posiada liczbę kwasów lotnych rozpuszczalnych 28,2, liczbę kwasów lotnych nierozpuszczalnych 3,8, ciężar drobinowy kwasów nielotnych 251,7.

Stosunek procentowy kwasów lotnych rozpuszczalnych do nierozpuszczalnych według wzoru  $\frac{\text{Liczba kwas. lotn. nierozp.} \times 100}{\text{Liczba kwas. lotn. rozp.}} = 13,4$ .

Ilość kwasów nielotnych<sup>1)</sup> oznaczono w sposób ogólnie znany. Wynosi ona dla tłuszczu z bryndzy 86,4%.

Liczbę jodową oznaczono według J. Wij's'a<sup>2)</sup>, jednakże płyn do jodowania sporządzono z 9,4 g trójchlorku jodu i 10,2 g jodu na 1 kg 99%-ego kwasu octowego. Kwas octowy musi być chemicznie czysty, t. zn. 2 cm<sup>3</sup> kwasu z dodatkiem kwasu siarkowego zgęszczonego i kilku kropli nasyconego roztworu dwuchromianu potasowego nie mają przyjmować zabarwienia zielonego. Płyn ten posiada bardzo wysoki współczynnik rozszerzalności (0,00115). Różnica temperatury o 1<sup>0</sup> powoduje na 25 cm<sup>3</sup> roztworu różnicę miana o 0,06 cm<sup>3</sup> n/10 roztworu podsiarczynu sodowego. Dlatego w czasie badania jednostajna temperatura musi być ściśle przestrzegana. Cyfry otrzymane tą metodą nie różnią się od cyfr, otrzymanych metodą Hübla. Liczba jodowa tłuszczu z bryndzy wynosi 35,2.

Oznaczenie liczby rodanowej<sup>3)</sup>. Rodan ten różni się od chlorków, że nasycza związki nienasycone, posiadające tylko jedno wiązanie podwójne, przy dwu wiązaniach podwójnych łączy się tylko z jednym wiązaniem, a przy potrójnych wiązaniach nie wchodzi wcale w reakcję. Liczba rodanowa wskazuje więc kwasy tłuszczowe szeregu kwasu olejowego. Płyn nasycający sporządza się następująco: kwas octowy lodowaty zaprawia się 10% pięciotlenku fosforu i dystyluje. Odbieralnik musi być zaopatrzony rurką, zawierającą chlorek wapniowy; zbiera się tylko frakcję, dystylującą przy 118 do 120<sup>0</sup>. Jest ona bezwodna, t. zn. z rodanem nie różowieje. Do flaszki 1 daje się 500 g tak oczyszczonego kwasu octowego i 8,3 g bromu, do flaszki 2 daje się 500 g kwasu octowego i 25 g rodanku ołowiowego Kahlbauma. Zawartość flaszki 1 wlewa się wolno do flaszki 2 wstrząsając silnie, a nawet poplókując flaszkę 1 zawartością flaszki 2. Po odstaniu sączy się przez sączek składany, zupełnie suchy i prze-

<sup>1)</sup> Z anal. Chem. 16. 145. (1877).

<sup>2)</sup> Z. Unters. Nahrungsmittel, 5. 495. 1150. 1193. (1902); 56. 488. (1928).

<sup>3)</sup> H. P. Kaufmann, Z. Unters. Nahrungsmittel, 54. 15. (1926).

<sup>1)</sup> J. Crismer, Bull. Assoc. belg. chim. 1897.

<sup>2)</sup> A. Juckenaek i R. Pasternaek Z. Unters. Nahrungsmittel 7. 193. (1904); 10. 98. (1905).

chowuje w ciemnych fiaskach, szczelnie zatka- nych, aby plyn ochronić od wilgoci. Dla ozna- czenia miana pewną ilość plynu zaprawia się rozczyntem jodku potasu, a wydzielony jod mianuje się zwykłym sposobem.

W kolbie na 300  $cm^2$ , zatykanej szczelną za- tyczką szklaną, odważono dokładnie 0,2 g tłusz- czu, dodano dla rozpuszczenia 10  $cm^3$  cztero- chlorku węgla i 25  $cm^3$  rozczyntu rodanku. Tak pozostawiono przez 2 godz, poczem dodano 10  $cm^3$  10%-ego rozczyntu jodku potasu, 150  $cm^3$  wody dystylowanej i zmianowano  $n/10$  roz- czynem tiosiarcznanu sodowego. Równocześnie nastawiono próbę kontrolną w ten sam sposób, lecz bez tłuszczu. Obliczono, jak przy liczbie jodowej. Liczba rodanowa tłuszczu z bryndzy wynosi 35,2.

Oznaczenie liczby kwasu ka- prylowego<sup>1)</sup>. 5 g tłuszczu zmydlono, jak przy liczbie kwasów lotnych, rozpuszczono w 100 g wody i dodano 50  $cm^3$  rozcieńczonego kwasu siarkowego. Plyn pozostawiono do ostu- dzenia i zastygnięcia kwasów, poczem rozczynt wodny odlano, a kwasy zastygnięte przemyto dwa razy zimną wodą i wstrząśnięto ze 150 g wody o 80°. Następnie dodano 20 g gliceryny, 5 g siarcznanu sodowego i pumeksu, poczem oddy- stylowano. 110  $cm^3$  dystylatu zobojętniono  $n/10$  ługiem, a do 100  $cm^3$  zobojętnionego dy- stylatu dodano 40  $cm^3$   $n/10$  rozczyntu azotanu srebrowego. Wydzielone sole srebrowe odsączo- no i przemyto 20  $cm^3$  wody. Do przesączu do- dano 50  $cm^3$   $n/10$  rozczyntu chlorku sodu i zmia- nowano nadmiar chlorku  $n/10$  rozczyntem azo- tanu srebrowego wobec chromianu potasowego. Różnica między całą ilością rozczyntu azotanu srebrowego, a rozczyntu chlorku sodowego, po- mnożona przez 1,1 i powiększona o 0,4 (ko- rektura), oznacza liczbę kaprylową. Wynosi ona w tłuszczu z bryndzy 2,4.

Oznaczenie kwasu laurynowe- go<sup>2)</sup>. Do kolby na 150  $cm^3$  odważono 200 mg tłuszczu i zmydlono 1  $cm^3$  ługu glicerynowego (1,5 obj. 50%-ego ługu potasowego + 8,5 obj. gliceryny). Mydło rozpuszczono w 100  $cm^3$  wody, a po ostudzeniu do 20° zaprawiono 25  $cm^3$   $n/400$  rozczyntu chlorku litowego. Po 15 min dodano ziemi okrzemkowej i przesączono przez

składany sączek z ziemi okrzemkowej. Pierw- szych 25  $cm^3$  przesączu zlano z powrotem na sączek. Przesącz zawsze opalizuje lekko. Do przesączu dodano kilka kropli rozczyntu fenol- ftaleiny (1 : 100) i tyle rozczyntu z 50 g krystal-icznego octanu sodowego i 5  $cm^3$  20%-ego kwasu octowego w 250  $cm^3$  wody, aż barwa czer- wona zniknęła. Ten rozczynt strącono 10  $cm^3$  rozczyntu siarcznanu magnowego (15 g krystalicz- nej soli na 1 l) i dodano tyle  $n/10$  ługu sodo- wego, aż wystąpiła znowu barwa czerwona. Osad odsączono przez tygiel Goocha, wy-łożony asbestem. Dla uniknięcia zatkania są- czono początkowo pod bardzo słabem ciśnie- niem, dopiero przy przemywaniu wodą ciśnie- nie zwiększono. Po wymyciu osad wysuszono do stałej wagi. Ciężar osadu wynosił 29,4 mg. Ponieważ ciężar drobinowy laurynianu mag- nowego wynosi 420,7, przeto na kwas laury- nowy wypada 6,95%.

Oznaczenie kwasu stearowego. Z kwa- sów tłuszczowych, otrzymanych przy oznacze- niu kwasów nielotnych, wzięto 0,6 g do zważonej kolby objętości 150  $cm^3$  i dodano 100  $cm^3$  alko- holu, nasyconego przy 0° kwasem stearowym. Kolbę ogrzano lekko a potem trzymano przez noc w temperaturze 0°. Po 12 godz kolbkę wstrzą- śnięto i jeszcze przez chwilę pozostawiono w spokoju przy 0°, aby kwas stearowy zebral się na dnie. Wtedy plyn z nad kwasu odciągnię- to, a pozostałość przemyto trzy razy alkoholem, nasyconym kwasem stearowym przy 0°. Wresz- cie alkohol odparowano i kolbkę zważono. Ciężar kwasu stearowego wynosił 0,0282 g, czyli w przeliczeniu 4,7%. Kwas ten posiadał punkt topliwości 68,6°.

Z kwasów nienasyconych występuje jedynie kwas olejowy, co wskazuje liczba jodowa i liczba rodanowa, które są równe. Ilość kwasu olejo- wego wynosi 38,2%. Na kwas palmitowy i mi- rystynowy wypada więc 33%.

Wszystkie kwasy występują w tłuszczu z bryndzy w postaci glicerydów mieszanych, gdyż w podwójnej ilości eteru tłuszcz jest rozpuszczalny w zupełności przy 15° i nie wy- dziela żadnego osadu, gdy trójstearydy i trój- palmitydy wydzielają się w postaci krystalicz- nego osadu<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> R. K. Dons, Z. Unters. Nahrungsmittel 15. 75. (1908).

<sup>2)</sup> J. Grossfeld, Z. Unters. Nahrungsmittel 55. 533. (1928).

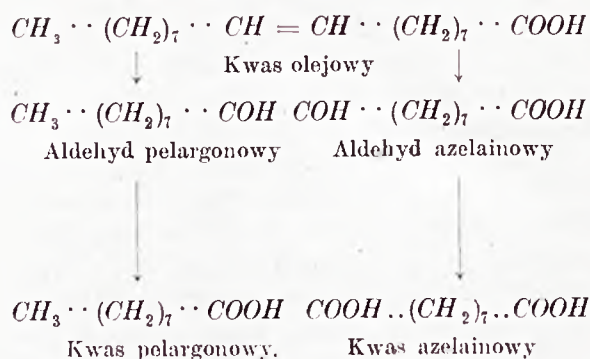
<sup>1)</sup> A. Bömer, Z. Unters. Nahrungsmittel 14. 117. (1907); 17. 396. (1909).

C. Amberger Z. Unters. Nahrungsmittel 20. 65. (1913).



Niezmydlające się substancje oznaczono znaną metodą A. Bømera. Ilość niezmydlających się substancyj w tłuszczu z bryndzy wynosi 1,8%. Substancje te przekryształowano z alkoholu i oglądnięto pod mikroskopem. Mają one postać właściwą cholesterolu, t. j. cienutkich tabliczek rombów, trójskośnych. Otrzymane kryształy przeprowadzono przy pomocy bezwodnika octowego w octan, którego punkt topliwości wynosi 114,6°.

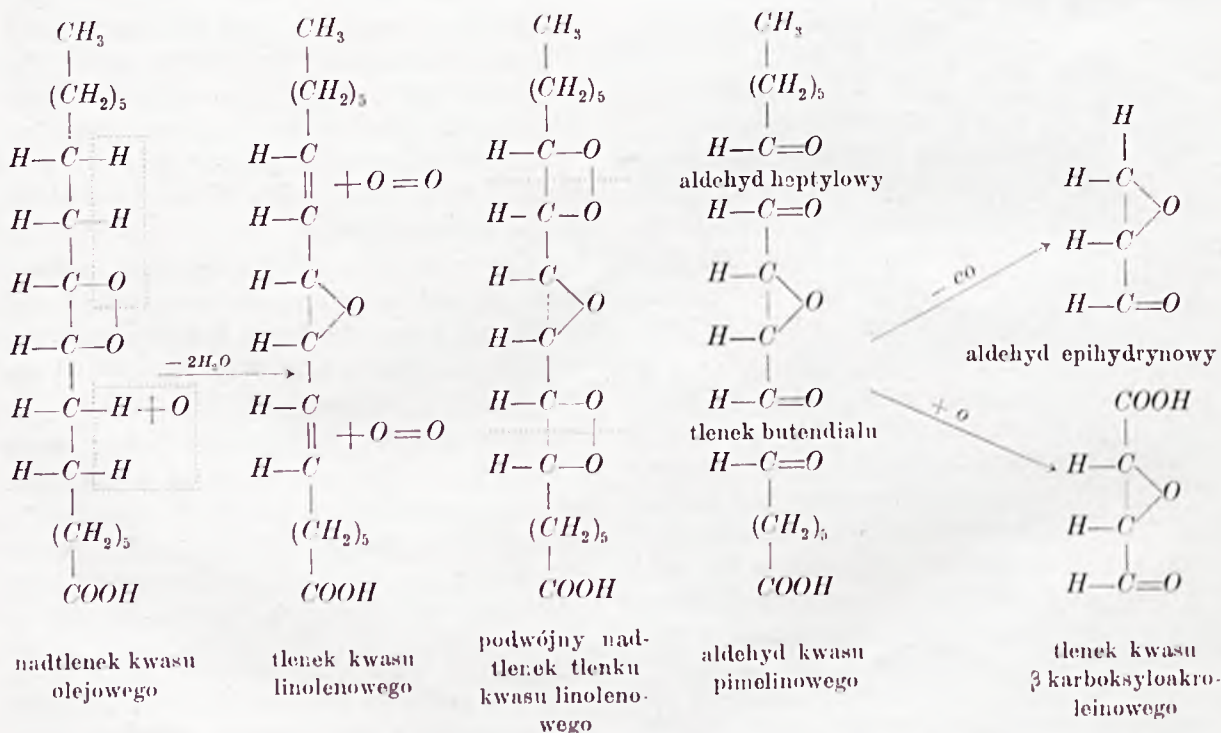
Reakcja na aldehydy<sup>1)</sup>. W czasie dojrzewania serów następuje częściowy rozkład tłuszczu na kwasy tłuszczowe i utlenianie się nienasyconych kwasów. Podwójne wiązanie przyjmuje wtenczas tlen w postaci nadtlenków, które pod wpływem wilgoci rozkładają się na dwutlenek wodoru i ozonidy kwasów tłuszczowych. Te znowu rozkładają się dalej pod wpływem wody na aldehydy i przechodzą wreszcie w kwasy. W ten sposób z kwasu olejowego powstaje aldehyd pelargonowy i kwas pelargonowy oraz aldehyd azelainowy i kwas azelainowy:



Aldehydy te brano dawniej za przyczynę reakcji, którą wykonywa się następująco: w próbówce sklóca się silnie 2 cm<sup>3</sup> stopionego tłuszczu i 2 cm<sup>3</sup> kwasu solnego o c.wł. 1,19, poczem dodaje się 2 cm<sup>3</sup> nasyconego na zimno roztworu rezorcyny w benzolu. Kwas przyjmuje wtedy zabarwienie czarno fioletowe. Jednakże W. C. P. o w i c k<sup>1)</sup> stwierdza, że powodem tej reakcji jest aldehyd epihydrinowy (względnie jego dwuetyloacetal), który powstaje z kwasu olejowego przez autooksydację. Cały proces można sobie przedstawić następująco:

<sup>1)</sup> A. Kreis, Chem. Ztg. 26. 1014, (1902); 28. 956, (1904).

<sup>1)</sup> Agricultural Research 26. z 8, (1923).





Aldehyd heptylowy jest także powodem właściwego zapachu.

#### Zestawienie wyników analizy tłuszczu z bryndzy:

Ciężar właściwy przy 15° . . . . .	0,9285
Temp. topliwości . . . . .	28,2°
„ krzepnięcia . . . . .	18,9°
Różnica topliwości i krzepnięcia . . . . .	9,3°
Refrakcja przy 40° . . . . .	44,1
Temperatura krytyczna rozpuszczalności	53,0
Zabarwienie w świetle lampy kwarcowej	żółte
Kwasota . . . . .	25,5
Liczba zmydlenia . . . . .	229,1
„ kwasów lotnych rozpuszczalnych w wodzie . . . . .	28,2
„ „ „ nierozpuszczalnych w wodzie . . . . .	3,8
Stosunek kwasów rozpuszczalnych do nierozpuszczalnych . . . . .	13,4
Ilość kwasów nietlotnych . . . . .	86,4 %
Ciężar drobinowy kwasów nietlotnych .	251,7
Liczba jodowa . . . . .	35,2
„ rodanowa . . . . .	35,2
„ kwasu kaprylowego . . . . .	2,4
Ilość kwasu laurynowego . . . . .	6,95%
„ „ myrystynowego i palmitow. . . . .	33,0 %
„ „ stearowego . . . . .	4,7 %
„ „ olejowego . . . . .	39,2 %
„ niezmydlających się substancyj	1,8 %
Reakcja na aldehydy . . . . .	dotatnia.

#### Badanie bakterjologiczne.

Celem bakterjologicznego zbadania zrobiono 1 g, jałowo pobranej, bryndzy w 100 cm<sup>3</sup> sterylizowanego roztworu fizjologicznego i z tej zawiesiny 0,05 cm<sup>3</sup> rozprowadzono z żelatyną cukrową, żelatyną peptonową, żelatyną z węglanem wapniowym, na mlecznym agarze i na brzeźce kwaśnej.

Ilość kolonij nie była duża, wynosiła średnio 136,000 w 1 g.

Przeważały kolonie grzybów: *Oidium lactis*, a nawet tu i ówdzie pleśniak *Penicillium glaucum*.

Z bakteryj, których stosunkowo było niewiele, wydzielono:

1. *Bacillus Lactis Acidi* Leichm.; delikatne, wydłużone lub owalne, często w łań-

cuszki zebrane, gramododatnie, względnie bezpowietrzne, nie tworzące gazu.

2. *Bacillus Casei*; długie, łaseczkowate, gramododatnie, mało gazu wytwarzające, względnie bezpowietrzne.

Pracę niniejszą wykonano w dwojakim celu. Przedewszystkiem ze względów natury czysto teoretycznej, aby mieć prawdziwe dane, jak się przedstawia ser owcezy, wyrabiany w Polsce. Powtóre dla opracowania sposobu odróżnienia bryndzy owczej prawdziwej od serów, wyrabianych z twarogu krowiego z dodatkiem wody i tłuszczów obcych, jak tłuszcz kokosowy lub smalec.

Z przedstawionych wyników analizy uwidocznia się, że odróżnienie można oprzeć na dwóch danych: na zachowaniu się tłuszczu i ilości albuminy.

W tłuszczu: niska refrakcja, niski ciężar drobinowy kwasów nietlotnych, niska liczba kwasów lotnych rozpuszczalnych we wodzie, wysoka liczba kwasów lotnych nierozpuszczalnych we wodzie, wysoka liczba kaprylowa i laurynowa, wysoka liczba zmydlenia, wysoki stosunek kwasów lotnych rozpuszczalnych do nierozpuszczalnych, niebieska luminiscencja w lampie kwarcowej, wskażą na tłuszcz kokosowy;—przeciwnie: wysoka refrakcja, wysoki ciężar drobinowy kwasów nietlotnych, niska liczba kwasów lotnych rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych we wodzie, niska liczba zmydlenia, wysoka różnica między punktem topliwości a krzepnięcia, szara luminiscencja w lampie kwarcowej, zdradza dodatek smalec.

Równie ważnym momentem rozpoznawczym jest zachowanie się albuminy. Dla uproszczenia badania postępują następująco: 20 do 30 g bryndzy rozciera się z eterem naftowym, a roztwór eterowy odlewa się. Takie przemywanie powtarza się wielokrotnie, aż kropla eteru opuszczona na płytkę szklaną nie zostawi plamy tłustej. Wytrawioną resztę rozkłada się równo na całej miseczce i pozostawia na powietrzu przez 24 godz do wysuszenia. Z tak wysuszonej reszty odważa się dokładnie 5 g w kolbie miarowej na 100 cm<sup>3</sup>, dolewa wody i uzupełnia po znaczek. Kolbkę zostawia się przez 24 godz często wstrząsając, poczem sączy się przez bibułę, odlewając pierwsze partje, aby przesącz był zupełnie przejrzysty. Z tego przesączu wlewa się do stojaka z korkiem szklanym na 25 cm<sup>3</sup>, dokładnie kalibro-

wanego, 12  $cm^3$  i dodaje się 6  $cm^3$  roztworu kwasu pikrynowego i cytrynowego (po 1,5 g na 100  $cm^3$  wody dystylowanej), i pozostawia po zmieszaniu przez 24 godz. Bryndza, o której mowa, zrzuca osad, obejmujący 3,6  $cm^3$ .

Dla porównania zrobiono podobne próby z bryndzą pobraną w handlach:

	Refrakcja tłuszczu	Osad albuminowy
Bryndza tatrzańska (dla porównania)	44,1	3,6
„ węgierska	39,4	0,3
„ krajowa	36,5	0,3
Twaróg krowi tłusty	41,4	0,2
„ „ chudy	42,0	0,2

Widzimy więc, że obydwaj sposoby dają wyniki dobre i mogą znaleźć szerokie zastosowanie w stwierdzeniu zafalszowań. Bryndza węgierska wykazuje domieszkę tłuszczu kokosowego i znaczny dodatek twarogu krowiego, bryndza krajowa jest sporządzona prawie wyłącznie z twarogu krowiego i tłuszczu kokosowego. Twarogi krowie wykazują zaledwie ślady albuminy.

Jestem przekonany, że obecnie byłby odpowiedni czas do ujęcia handlu bryndzą w ustawowe ramy.

## ZUSAMMENSTELLUNG

### Über den Schafkäse aus der polnischen Tatra.

Der Autor beschreibt auf Grund eines Referates des Herren Franz Gorecki, Referenten für Molkereiwesen in dem Klempolnischen Landes-Ausschusse, die Bearbeitung von Schafkäse in der Versuchstation für Schafkäsefabrikation in Hala Tomanowa im Tatragebirge. Nach dieser Einführung wird die Analyse der Schafmilch und des Schafkäses ausführlich behandelt. Es wird aber festgestellt, dass im Handel der Schafkäse sehr viel gefälscht wird und zwar durch Zusatz von Kokosfett oder Schweineschmalz und Kuhquark. Die Beurteilung gründet sich hier einerseits auf die genauen Analyse des Käsefettes, andererseits auf den Gehalt von löslichen Einweissstoffen. Es hat sich herausgestellt, dass der Schafkäse sehr viele, im Wasser leicht lösliche, Eiweissstoffe enthält. Die Probe gestaltet sich folgendermassen: 5 g der bei gewöhnlicher Temperatur entfetteten und an der Luft ausgetrockneten Käsemasse werden mit Wasser gut eingerieben und in einem Messkolben von 100  $cm^3$  mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Man lässt die Aufschwemmung 24 Stunden unter öfterem Umschwenken stehen. Nachher wird die Lösung rein abfiltrirt und 12  $cm^3$  davon in einen graduirten Zylinder von 25  $cm^3$  gegossen. Zu dieser Lösung gießt man 6  $cm^3$  einer Lösung von Pikrin und Zitronensäure (je 1,5 g auf 100  $cm^3$  Wasser) zu und lässt 24 Stunden stehen. Der Niederschlag von Schafkäse nimmt 3 bis 4  $cm^3$  ein, während er bei Kuhquark nur 0,2 bei einem Handelsbrinsen (aus Kuhquark) 0,3, bei einem ungarischen Brinsen (entschieden Kuhquark) 0,3  $cm^3$  eingenommen hat.

## O zmianę metod badania cementu.

Faut-il changer les méthodes d'examen du ciment.

Inż. Antoni EIGER.

(Nadeszło 9 lutego 1930).

Badanie cementu różni się dość znacznie od badania innych materiałów, a to z dwóch przyczyn.

Pierwsza z nich polega na fałszywej, że bada się cement jako tworzywo w formie, w której nigdy prawie używany nie jest, w przeciwieństwie np. do żelaza, które badamy już w stanie gotowym bezpośrednio przed użyciem. Cement w praktyce używany bywa w całym szeregu różnych mieszanin (zapraw), z których każda posiada odmienne cechy. Wszystkie nasze próby natomiast dotyczą wyłącznie mieszaniny prawie nigdy nie używanej i to zarobionej w warunkach wręcz odmiennych niż w praktyce.

Druga różnica jest związana z istotą procesu twardnienia cementu względnie jego zapraw. Jak wiadomo proces ten, rozpoczynający się z chwilą zadania zaprawy wodą, trwa, co prawda z coraz mniejszą intensywnością, do kilkunastu lat. Ten okres, oczywiście, uniemożliwiłby wszelkie badanie i dlatego, korzystając z okoliczności, że po upływie już kilku tygodni zmiany są stosunkowo nieznaczne, można określenie właściwości cementu ograniczyć do pierwszego okresu tego procesu.

Metody, powstałe dla badania cementu, obejmują próby mechaniczne, które charakteryzować mają pierwszy okres twardnienia i chemiczne, których zadaniem jest stwierdzenie,



czy skład cementu jest taki, że dalszy proces twardnienia odbywać się będzie normalnie, względnie czy cement nie zawiera składników, które w warunkach, w jakich ma on być użyty, nie będą ujemnie wpływały na przebieg procesu twardnienia, czyli w rezultacie na wytrzymałość zaprawy, w skład której ten cement wchodzi.

Stosowane dotychczas metody badania, zarówno mechaniczne jak i chemiczne, są, podobnie jak wszystko co cementu dotyczy, oparte na czystej empirji. Wynikło to i z praktycznych konieczności, jak i z braku wszelkich teoretycznych wiadomości o istocie cementu i procesów związanych z jego twardnieniem. Dlatego też większość norm i metod badania, ustanowionych dla cementu, pochodzi z okresów, w których zarówno sposoby używania cementu, jak i poglądy na jego istotę były zupełnie odmienne od dzisiejszych, i dlatego też narzuca się dziś ich rewizja. Celem niniejszego jest wskazanie tych punktów, których rewizja jest konieczna i kierunku, w którym pójść ona winna.

Omówimy tutaj rozbiór chemiczny, jako dziedzinę, w której najwyraźniej zachowały się przepisy oparte na mylnych poglądach na istotę cementu.

Najważniejszym składnikiem cementu jest wapno, które określamy po przeprowadzeniu go w  $CaO$ . Niema przepisu normującego jego dopuszczalną procentową zawartość, natomiast są wskazane granice stosunku wapna do sumy krzemionki i trójtlenków żelaza i glinu, tak zwanego modułu hydraulicznego, który to stosunek winien leżeć między 1,8 i 2,2. Historia tego przepisu jest następująca. Około 1880 r. badacz niemiecki, *M i c h a e l i s*, zanalizował znaczną ilość cementów, których właściwości fizyczne były dobre. Okazało się, że dla wszystkich tych cementów moduł leżał w wyżej oznaczonych granicach. Poniżej 1,8 cementy wykazywały skłonność do zbyt szybkiego wiązania, powyżej 2,2 nie miały stałej objętości.

Podobną empiryczną formułkę starano się stworzyć dla krzemionki, tlenków żelaza i glinu.

Wysuwano między innymi argument, że na podstawie stosunku krzemionki do sumy trójtlenków żelaza i glinu, czyli tak zwanego modułu krzemianowego (silikatowego), można zdać sobie sprawę z dalszego przebiegu twardnienia danej zaprawy, względnie z tego, że

cement o większej zawartości  $SiO_2$  jest odporniejszy na działanie kwasów i t. p.

Przedewszystkiem dzisiaj większość cementów posiada charakter szybkotwardniejących, którą to właściwość metoda prób wytrzymałościowych wykazuje nam i tak w zniekształconym stanie, wnioski więc wysnute z tych prób nie będą słuszne w praktyce.

Następnie przebieg twardnienia jest o wiele bardziej zależny od konsystencji zaprawy i ilości zawartego w niej cementu, niż od powyższych właściwości chemicznych. Przypuszczenia o większej odporności na czynniki chemiczne (np. wodę morską) cementów o większej zawartości krzemionki polegają na tem, że w cementach takich obecność wolnego wapna łatwiej jest wykluczyć, niż w cementach wysokowapiennych.

W wielu wypadkach np. pod działaniem  $SO_3$  obecność glinu decyduje o tworzeniu się związków niszczących zaprawę (sulfoglinian wapnia), na co również stosunek glinu do  $SiO_2$  niema żadnego wpływu.

W miarę wzrastania wymagań stawianych wytrzymałościom cementu, zwłaszcza na zgniatanie, zawartość wapna zaczęła wzrastać. Okazało się, że istnieją cementy doskonale, wykazujące wytrzymałości bez porównania wyższe niż cementy badane przez *M i c h a e l i s*a, a których moduł hydrauliczny przekraczał 2,4. Pochodzi to stąd, że absolutna zawartość wapna w cemencie jest mniej ważna, niż sposób, w który wapno to jest związane z pozostałymi hydraulicznymi składnikami, to jest trójtlenkami glinu i żelaza oraz krzemionką. Jest bowiem niedopuszczalnem, by cement zawierał wapno w postaci niezwiązanej, to jest jako tlenek. Obecność wolnego wapna przejawia się w skutkach bądź pęcznieniem zaprawy (brak stałej objętości), co zresztą wykrywamy przeważnie odrazu przy doraźnej próbie, bądź też ułatwia względnie powoduje, że zaprawa niszczeje pod wpływem czynników zewnętrznych, chemicznych. Działanie to może być dwojakie. Albo wapno tworzy rozpuszczalne sole i w tej postaci bywa wylugowywane z cementu — ma to miejsce np. pod działaniem  $CO_2$  i kwasów organicznych. Albo też wapno tworzy połączenie silnie zwiększające swą objętość jak gips i sulfoglinian — co ma miejsce wskutek działania  $SO_3$ . Jedno i drugie okazuje się w skutkach przez rozkład cementu,



a więc przez zniszczenie wykonanego z teog cementu przedmiotu. Proces tak zwanej karbonatacji (Carbonatierung) cementu, przy którym pod działaniem  $CO_2$  wolne wapno przechodzi w nierozpuszczalne i odporniejsze  $CaCO_3$ , przebiega bardzo powoli tak, iż po kilkunastu nawet latach powstała w ten sposób warstwa ochronna posiada kilka milimetrów grubości. Działanie ochronne w tym wypadku przebiega o wiele wolniej, niż działanie niszczące.

Specjalnie przy budowlach narażonych na działanie wody morskiej, jedynie obecność wolnego wapna, jak to stwierdziły wieloletnie badania, posiada decydujące znaczenie.

Dlatego też przepis, opierający się na stanie rzeczy z przed pięćdziesięciu blisko lat, winien być zastąpiony przez próbę, stwierdzającą nieobecność wolnego wapna. Istniejące prócz modułu *Michaelisa* inne formułki, jak np. *Newberry*'ego, *Candlot'a* i innych są oparte na mniej lub więcej uzasadnionych przypuszczeniach co do formy związków, w których wapno w cemencie występuje i dlatego nie można, zdaniem mojem, stwierdzać nieobecności wolnego wapna jedynie na podstawie formułki, powstałej z założenia, że wapno jest związane, a sięgnąć trzeba do metody doświadczalnej.

Istnieją takie sposoby podane przez *Emle*'ya i innych. Jeden z nich bada się obecnie w Politechnice Warszawskiej i nie wątpię, że da dogodną metodę, która pozwoli na stwierdzenie obecności lub nieobecności tego najszkodliwszego czynnika, jakim jest wolne wapno. Obecność wolnego wapna, będącą objawem złego wypalenia cementu, starano się również stwierdzić pośrednio przez badanie ciężaru gatunkowego, opierając się na przypuszczeniu, że właściwie wypalony cement powinien posiadać pewien określony c. g., który też, na zasadzie powyższych przesłanek wprowadzono do norm. Jednakże twierdzenie to jest bezwzględnie niesłuszne. Mogło ono dawać pewne przybliżone pojęcie o stopniu wypalenia przy klinkrze pochodzącym z pieców *Dietzsch*a, zawierającym zawsze pewien procent niedopalu o mniejszym ciężarze gatunkowym. Było to raczej stwierdzeniem ilości tego niedopalu i dawało możliwość odrzucania cementu, w którym osiągałby on ilość powodującą złe skutki w praktyce.

Obecnie wiemy, że ciężar gatunkowy klinkru normalnie wypalonego zależy w znacznej

mierze od zawartości żelaza. Jest zupełnie do pomyślenia klinkier wypalony z gliny bogatej w żelazo, a ubogiej w glin, którego ciężar gatunkowy będzie bardzo wysoki, a który zawierać będzie (między innymi właśnie ze względu na przewagę żelaza nad glinem) tak wielką ilość wolnego wapna, że uniemożliwi ona zupełnie jego stosowanie. Z drugiej strony wiemy, że cementy tak zwane białe (nie zawierające żelaza) posiadają c. g. 3,05 — 3,10 (czemu dały wyraz normy Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej przewidujące niższą granicę dla nich niż dla cementów zwykłych), co im nie przeszkadza dorównywać, względnie przewyższać inne cementy. Widzimy więc, że pojęcie c. g. nie charakteryzuje bynajmniej właściwości cementu. O ile chodzi o wykrycie wolnego wapna (nieprawidłowe wypalenie), to, niezależnie od proponowanej wyżej metody bezpośredniego jego stwierdzenia, miarodajniejszą i pewniejszą od formułek względnie próby c. g. jest próba stałości objętości, która zawartość nawet drobnych ilości tego szkodliwego czynnika pozwala zupełnie pewnie stwierdzić.

Na podstawie powyższego wydaje mi się, że oznaczanie c. g., jako oparte na fałszywym przypuszczeniu i dające w rezultacie tylko wyniki osiągane nierównie lepiej innymi próbami, należy, podobnie jak to uczyniły Niemcy, Szwajcaria i t. p., usunąć.

Podobnie sprawa przedstawia się np. z określeniem zawartości żelaza, które oznaczamy po przeprowadzeniu go w  $Fe_2O_3$ . Tymczasem jest rzeczą niezmiernie ważną, czy w cemencie podczas procesu palenia przez brak tlenu, to jest przez płomień redukcacyjny, nie powstaje  $FeO$ . Badania nad konstytucją cementu wykazały, zgodnie z praktyką, że jedynie  $Fe_2O_3$  wiąże wapno. Jeżeli więc w masie, w której wysokość wapna została obliczona dla „nasyceńia” całego żelaza, część tego żelaza będzie istniała w postaci  $FeO$ , wówczas odpowiednia ilość  $CaO$  pozostanie w stanie wolnym ze wszystkimi skutkami, o których była mowa wyżej.

Przykład tych dwóch z pośród najważniejszych składników dostatecznie wyjaśnia, jak niedostateczne są obecne metody chemicznego rozbioru. Przeprowadzając nieznanne nam powiązania lub związki chemiczne w elementy i określając je procentowo, postępujemy równie błędnie, jak gdybyśmy chcieli bardzo złożony empiryczny związek organiczny określać przez



procentowy stosunek  $C$ ,  $S$ ,  $H$ ,  $N$ , względnie np. w postaci  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2O$  i  $NO_2$  bez żadnej troski o sedno sprawy — właściwe powiązanie w drobnie.

Ażeby, po negacji obecnych metod, wskazać drogę, która wydaje mi się właściwą, powrócę do wstępu, w którym stwierdziłem, że zadaniem rozbioru chemicznego jest przede wszystkim upewnienie się, że cement nie zawiera takich składników, które pod wpływem bądź to czasu, bądź czynników zewnętrznych, spowodować mogą niszczenie zrobionych z tego cementu zapraw lub przedmiotów. Dlatego też rozbiór chemiczny musi wykazywać nie z jakich składników składa się cement, bo na to pytanie nauka nie dała jeszcze odpowiedzi, lecz jakich składników, o których szkodliwości przekonało nas wieloletnie doświadczenie, nie zawiera wcale, względnie w ilościach nieszkodliwych. Tą drogą poszły normy amerykańskie, propozycja moja nieco je uzupełnia, względnie w jednym wypadku upraszcza metodę postępowania. Uważam, za możliwe przeprowadzenie tych wszystkich określeń w czasie jednej doby, co da nam możliwość odrzucenia cementu niewłaściwego natychmiast, nie czekając na wynik prób mechanicznych. Jest to również w zgodzie z pierwotną naszą

tezą, gdyż nawet dobre wyniki innych prób charakteryzują jedynie pierwszy okres (28 dni), nieistotny i nie mający żadnego znaczenia, jeżeli cement zawiera składniki zagrażające trwałości wykonanych z niego robót.

Składnikami temi są: a) wolne wapno, b) siarka, c) części tak zwane nierozpuszczalne, d) magnezja.

Rozumiemy, że metody rozbioru podlegają i podlegać powinny stałej ewolucji. Nie uważamy za cel niniejszego wskazywania, jakimi metodami składniki te winny być oznaczone, pragniemy jedynie stwierdzić konieczność przejścia od metod opartych na przestarzałych i martwych formułkach do takich, które założeniem swem odpowiadają dzisiejszemu stanowi nauki, wynikami zaś — praktycznym zastosowaniom cementu — i pobudzić badaczy tej dziedziny do pracy w tym kierunku.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Abänderungsbedürftigkeit der Untersuchungsmethoden des Zementes

Der Verfasser unterzieht die bisherigen Methoden der Untersuchung von Zementen einer Kritik, im besonderen die auf Michaelis zurückgehende Methode des Silikatmoduls, und er weist dagegen auf Methoden hin, welche die Bestimmung schädlicher Bestandteile zum Ausgangspunkt nehmen.

## Piec obrotowy do otrzymywania soli glinowych z gliny.

Four rotatif pour l'extraction des sels d'aluminium de l'argile.

L. WASILEWSKI. J. Z. ZALESKI

Dział Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego

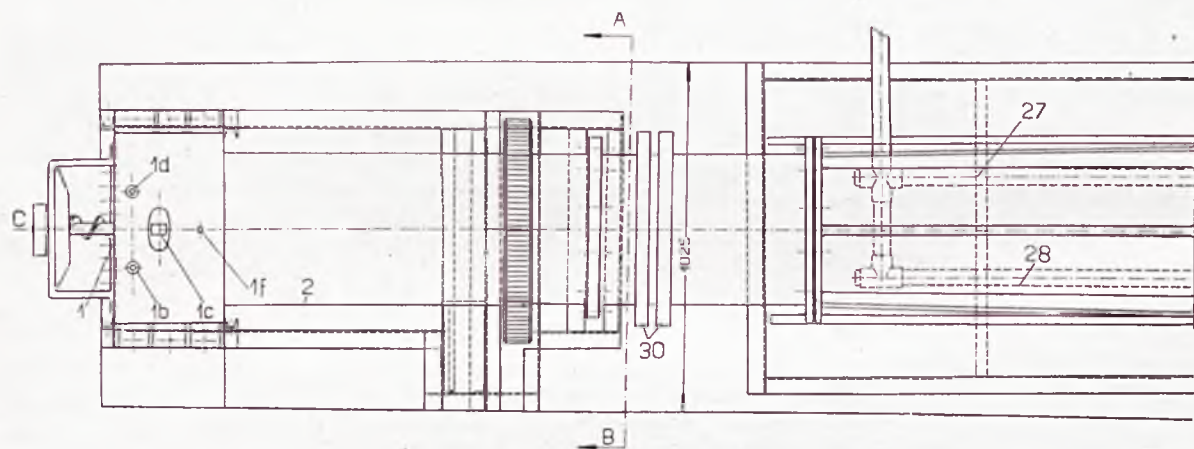
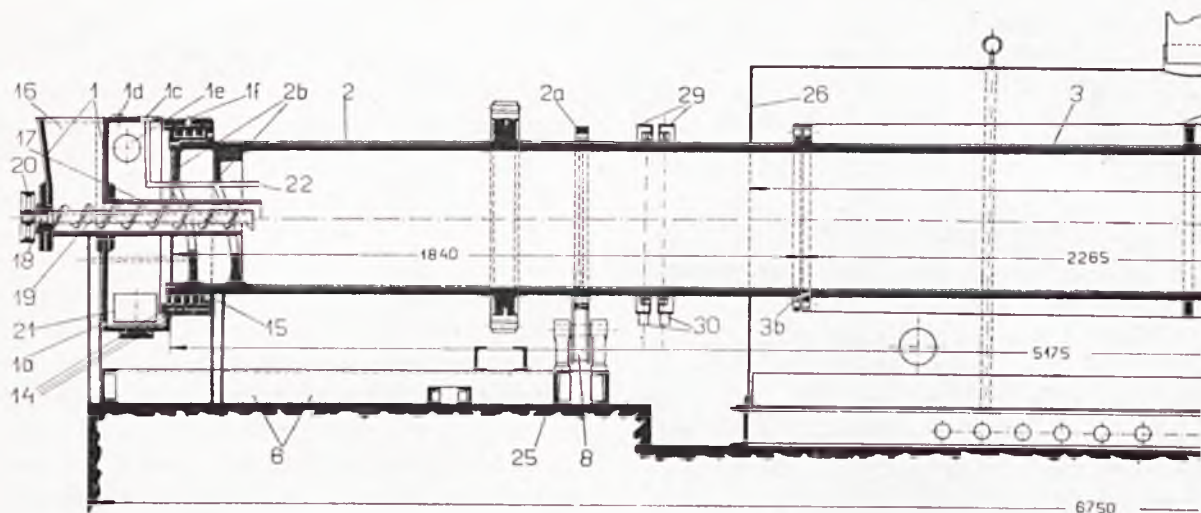
(Nadeszło dnia 17 lutego 1930 r.)

Komunikat 20.

Głównym surowcem dla produkcji glinu i soli glinowych są dotychczas boksyty i lateryty. Jakkolwiek złoża tych kruszców w dzisiejszym stanie rzeczy są zupełnie wystarczające, to jednakże liczyć się należy już teraz z koniecznością zwrócenia się do innych, bardziej rozpowszechnionych na całej kuli ziemskiej surowców, takich jak: gliny, kaoliny, łupki, leucyty, szpaty i t. p. Opieranie przemysłu (aluminjowego) glinowego wyłącznie na boksycie, jest dla krajów pozbawionych tego surowca ze względów samoobrony niewystarczające, gdyż w razie odcięcia dowozu, cały ten przemysł musiałby stanąć. Kwestja tedy należytego rozwiązania problemu przeróbki glino-krzemianów ma i dziś specjalne znaczenie dla niektórych krajów.

Ze względu na znaczną różnicę procentowej zawartości  $SiO_2$  w boksycie i w glinokrzemianach, surowce te podlegać muszą zupełnie innym procesom przeróbki. Boksyty przerabia się za pomocą alkaliów, wszelkie zaś glinokrzemiany wymagają stosowania metod kwaśnych. Ponieważ posiadają one znacznie niższą procentową zawartość  $Al_2O_3$ , stanowią surowce mniej wartościowe, powodujące w fabrykacji większe koszty przeróbki.

Główną trudność przy przeróbce tych materiałów, czy to na sole, czy też na  $Al_2O_3$ , stanowi otrzymanie produktu wolnego od krzemionki i żelaza. Szereg metod i sposobów mniej lub więcej ekonomicznych, już to w operacjach przedwstępnych jak np. szlamowanie lub ele-



Rys. 1.

ktroosmoza, już to w toku samej przeróbki, usuwa te szkodliwe zanieczyszczenia.

Przy licznych metodach roztwarzania glin i t. p. materiałów, dla produkcji soli glinowych jako produktu handlowego, czy też półproduktu dla produkcji  $Al_2O_3$ , stosuje się przeważnie kwasy mineralne względnie siarczany  $K$ ,  $Na$ ,  $NH_4$ . Metody te różnią się pomiędzy sobą stosunkami ilościowymi reagentów oraz warunkami przebiegu reakcji. Kwas siarkowy używano do rozkładu glinokrzemianów w najrozmaitszych ilościach, koncentracjach i przy różnych temperaturach; więc np. stosowano duży nadmiar stężonego  $H_2SO_4$  dla zatrzymania żelaza w ługu pokryształicznym<sup>1)</sup>, prażono glinę w  $400^\circ$  ze stężonym  $H_2SO_4$  pod ciśnieniem<sup>2)</sup>, rozkładano rów-

nież glinokrzemiany działaniem  $H_2SO_4$  i  $NaCl$  przy ogrzewaniu do wyższej temperatury. Cały szereg innych patentów w najrozmaitszy sposób przewiduje możliwość odpowiedniego rozkładu glinokrzemianów przy udziale kwasu siarkowego<sup>1)</sup>.

Analogicznie rzecz się przedstawia z kwasem azotowym, który stosuje się głównie w Norwegii do rozkładu szeregu glinokrzemianów, jak np. labradoryt i inne<sup>2)</sup>.

Podobną różnorodność metod spotykamy przy roztwarzaniu glin, kaolinów i t. p. kwasem solnym. Próbowano działać kwasem solnym bezpośrednio<sup>3)</sup>, kwasem siarkowym na mieszaninę

<sup>1)</sup> Pat. franc. 58 763, 607 537; Pat. niem. 380 234, 369 233, 383 435; Pat. nor. 35 193; Pat. am. 156 710, Pat. ang. 243 183.

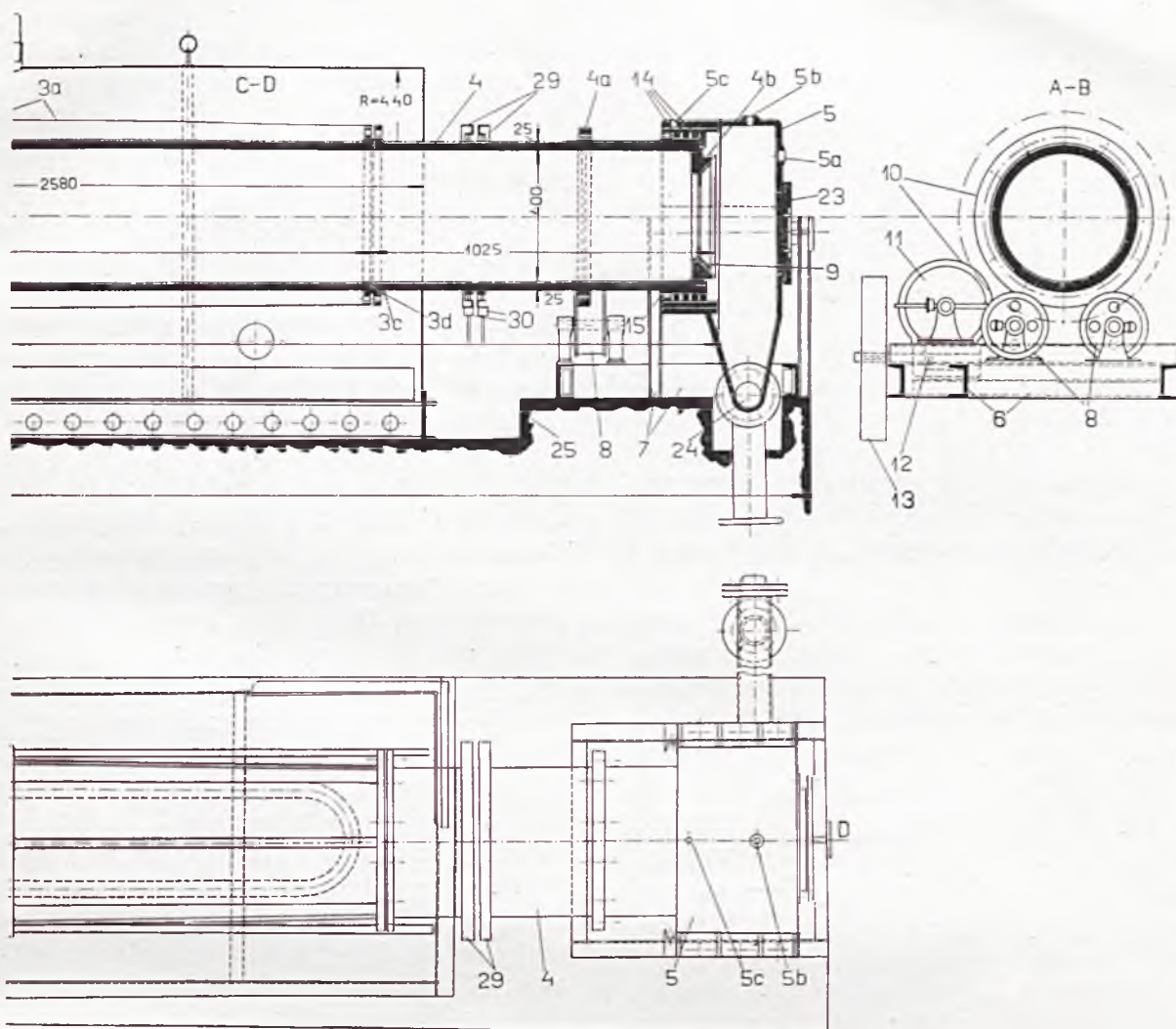
<sup>2)</sup> Pat. niem. 339 211, 339 819.

<sup>3)</sup> Pat. niem. 429 129; Pat. franc. 74 983, 587 199.

<sup>1)</sup> Pat. niem. 232 563.

<sup>2)</sup> Pat. franc. 585 984



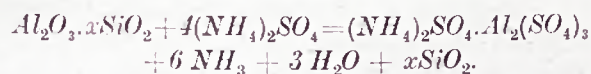


gliny i soli kuchennej<sup>1)</sup>, gazowym  $HCl$  z parą wodną lub bez<sup>2)</sup>, wreszcie gazowym  $Cl^3$ ). Przy stosowaniu do rozkładu chloru otrzymujemy z dystalacji czysty  $AlCl_3$ .

Pierwszym, który wpadł na pomysł stosowania siarczanu amonowego samego i w mieszaninie z innymi siarczanami do rozkładu glinokrzemianów był R i n m a n<sup>4)</sup>. Prowadzi on rozkład glinokrzemianów przy pomocy soli amonowych w temperaturze około 500°. Pomysł takiego rozkładu oparł na spostrzeżeniu, że siarczan amonu pod wpływem ogrzewania działa na glinokrzemiany przy jednoczesnym wywiązywaniu się amoniaku. Później jeszcze szereg wynal-

azców wnosił pewne poprawki, jednak nieistotne<sup>1)</sup>. Ten przebieg został dopiero przez nas bardzo dokładnie przestudjowany co pozwoliło nam na posunięcie metody rozkładu znacznie naprzód, tak pod względem metodycznym jak i aparaturowym.

Opracowana przez nas metoda, jakkolwiek w zasadzie jest zbliżona do metod podawanych przez R i n m a n a, to jednak w szczegółach decydujących o charakterze procesu jest odmienna. Polega ona na rozkładzie glin za pomocą siarczanu amonu. Reakcja przebiega według wzoru:



W stosunku do innych metod ma ona szereg zasadniczych zalet:

<sup>1)</sup> Pat. niem. 360 201, 170 549, 388 996.

<sup>1)</sup> Pat. ang. 241 184.

<sup>2)</sup> Pat. niem. 411 580 369 233;

<sup>3)</sup> Pat. franc. 527 068; Pat. niem. 379 627, 380 502.

<sup>4)</sup> Pat. niem. 198 707.

1) prażenie prowadzimy w stosunkowo niskiej temperaturze, a zatem unikamy strat skutkiem rozkładu  $NH_3$  i siarczanu.

2) produktem końcowym w naszej metodzie jest alun amonowo-glinowy, łatwo krystalizujący, co przy metodzie oczyszczania tą drogą od żelaza ma wybitne znaczenie.

3) jakkolwiek siarczanu amonu dodajemy w ilości teoretycznej, to reakcja zachodzi przy ciągłym nadmiarze siarczanu, a to dzięki odpowiedniej konstrukcji pieca.

Opierając się na poprzednich naszych teoretycznych pracach i spostrzeżeniach<sup>1)</sup>, wykonaliśmy próby rozkładu w większych ilościach i na specjalnie dla tego celu zaprojektowanych aparatach. Zarówno aparaty jak i wyniki pracy na nich będą stanowiły przedmiot niniejszego komunikatu.

Przepracowano tutaj dwie możliwości, a mianowicie pracowano w piecu nieruchomym szybowym przy ogrzewaniu bezpośrednim przegrzaniem gazami od wewnątrz, oraz pracowano w piecu obrotowym ogrzewanym z zewnątrz.

W wypadku pierwszym, ze względu na to, że ma się tutaj do czynienia z masą bardzo drobno sproszkowaną, która nie pozwalała by na swobodne uchodzenie gazów, zastosowano brykietowanie wymieszanej masy rozdrobnionego siarczanu amonowego, ze zmieloną gliną. Brykiety te dobrze się trzymają i w miarę ogrzewania nie tylko się nie rozpadają, lecz przeciwnie, robią się jeszcze bardziej spoiste. Jednakże przepływ gazów gorących, spalinowych, bezpośrednio przez masę nagromadzonych brykietów, powodował zbyt łatwe przegrzewanie się masy, i znaczniejsze straty w amonjaku, dzięki obecności gazów, zawierających tlen. W drugim wypadku nie potrzeba już było stosować brykietowania, jak również nie trzeba było przepływu gazu przez masę reagującą. Wydzielający się amonjak i para wodna zostawały w sposób ciągły usuwane do absorberów, skutkiem czego panowała w piecu atmosfera beztlenowa, co powodowało szereg korzyści, na które w dalszym ciągu wskażemy.

Chodziło w pierwszym rzędzie o to, ażeby aparat taki, stanowiący piec, odpowiadał następującym wymaganiom: 1) ruch ciągły, 2) odpowiednia odporność na działania chemiczne,

3) maksymalna szczelność, 4) niemożliwość miejscowych przegrzań, 5) odpowiedni rozkład temperatur z możliwością kontroli, 6) sprawność funkcjonowania i łatwość obsługi, 7) możliwie wielka zdolność przeróbki, 8) łatwość demontażu dla oczyszczania pieca.

Na rysunku 1. widzimy budowę pieca obrotowego<sup>1)</sup>, stosowanego do prób na większą skalę, mianowicie do produkcji około 300 kg alunu glinowo amonowego na dobę. Części jego składowe są następujące: 1 komora nadawcza; 1a otwór dla wody kondensacyjnej; 1b otwór na termometr; 1c otwór na termoparę; 1d otwór na manometr; 1e otwór dla  $NH_3$  i  $H_2O$ ; 1f otwór dla oliwienia pierścieni uszczelniających; 2 rura obrotowa część druga; 2a pierścień podtrzymujący; 2b nadlew ślimakowy; 3 rura obrotowa część trzecia; 3a żebra wzmacniające rury; 3b 3c otwór na termoparę; 3d otwór na termometr; 4 rura obrotowa część czwarta; 4a pierścień podtrzymujący; 4b próg przesypowy; 5 komora odbiorcza; 5a otwór na manometr; 5b otwór na termometr; 5c otwór do oliwienia pierścieni uszczelniających; 6 statyw pod 1; 7 statyw pod 5; 8 rolki podtrzymujące 2, 3, 4; 9 dodatkowy próg do 4b; 10 para kół zębatach; 11 kolo ślimakowe; 12 ślimak; 13 wał i kolo napędowe; 14 pierścienie uszczelniające; 15 śruby do 14; 16 wysp komory nadawczej; 17 rura; 18 oś do napędu 19; 19 ślimak doprowadzający; 20 napęd do 19; 21 wąż; 22 termopara; 23 wąż; 24 ślimak do odprowadzania masy; 25 podmurowanie; 26 płaszcz ochronny do ogrzewania; 27 i 28 rury doprowadzające gaz; 29 pierścienie odbiorcze z podkładkami; 30 szczotki odbiorcze do 29.

Ślimak odprowadzający 19 mieszanę i odprowadzający 24 prażonkę pozwala na prowadzenie ruchu ciągłego. Wszystkie części stykające się bądź z masą, bądź z gazami i parami są wykonane z materiału na nie odporne, a mianowicie siluminu. Ze względu na trudności odlewnicze nie można było użyć czystego Al; przy piecach technicznych ze względów na wytrzymałości mechaniczne, można zrobić z Al tylko wewnętrzne wyłożenie.

Szczelność między częścią obrotową 2, 3 i 4 a komorami nadawczą 1 i odbiorczą 5 zapewnia uszczelnienie labiryntowe pierścieni metalowych 14. Mieszanka oraz prażonka otaczające ślimaki

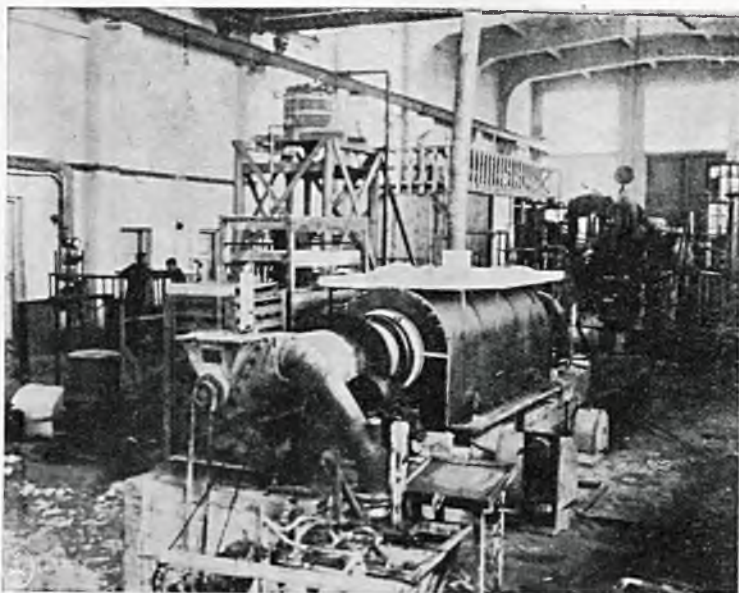
<sup>1)</sup> L. Wasilewski. Przemysł Chem. 12. 40. (1928).

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



nadawczy i odbiorczy uszczelniają wlot i wylot. Celem uniknięcia strat  $NH_3$ , skutkiem ewentualnych małych nieszczelności, utrzymuje się w piecu nieznaczne vacuum zapomocą pompy ssącej, komunikującej z piecem przez absorbery, dzięki czemu pary  $NH_3$  i wody łatwiej mogą uchodzić. Vacuum w piecu kontrolujemy zapomocą manometrów: na komorze odbiorczej 5a i nadawczej 1d.

Grube ściany pieca 2, 3 i 4 z dobrze przewodzącego materiału, a więc metalowe przy równoczesnym ruchu obrotowym, utrudniają miejscowe przegrzania. Masa w piecu miesza się dokładnie skutkiem jego obrotów oraz małego nachylenia ( $8\text{ cm}/6\text{ m}$ ) dla ułatwienia posuwania się ku wylotowi. Urządzenie takie ma zasadnicze znaczenie, gdyż w miejscach przegrzania następowalby rozkład alunu, a znowu część mieszanki należycie nie wyprażona miałaby małą wydajność. W naszym wypadku stosowano ogrzewanie pieca nie gorącymi gazami odpadkowymi (np. spalinowymi), co oczywiście w technice nie byłoby trudnem, lecz za pomocą powierzchniowego spalania gazu na kawałkach szamoty, rozłożonej wzdłuż osi pieca pod spodem. Różna wielkość otworów doprowadzających oraz wentyl, regulujący dopływ gazu, pozwalają na odpowiedni rozkład temperatur w piecu. I tak począwszy od komory nadawczej mamy wzrost temperatury do  $3/4$  długości pieca, poczem znowu



Rys. 2.

spadek w kierunku wylotu. Pomiar temperatur umożliwiają termopary w 1c, 3b i 3c, oraz termometry w 5b, 3d i 1b.

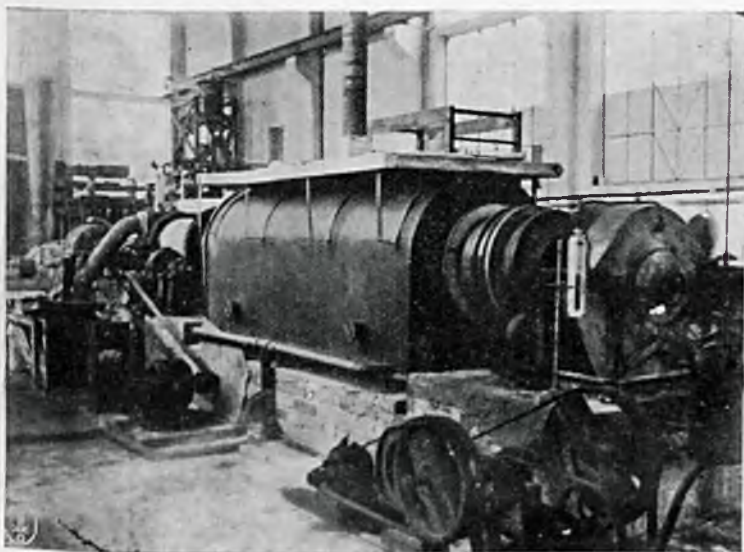
Dzięki automatycznemu doprowadzaniu mieszanki i wyprowadzaniu prażonki, dobremu uszczelnieniu, odpowiedniemu napędowi i urządzeniu dla ruchu obrotowego, daniu swobody przy rozszerzaniu się pieca wskutek nagrzania, zapewniono dostateczną sprawność pieca, oraz łatwość obsługi.

Maksymalną zdolność przeróbki zapewnia równomierne doprowadzenie ciepła do całej masy (będącej ciągle w ruchu), oraz możliwie wielka pojemność pieca przy danej długości.

Przez zdjęcie komory nadawczej i odbiorczej uzyskuje się dostęp do całego wnętrza pieca: w ten sposób została zapewniona łatwość demontażu dla gruntownego czyszczenia pieca. Dorywczego czyszczenia, czy też drobnych poprawek można dokonywać nawet podczas biegu pieca przez włady w komorze nadawczej i odbiorczej.

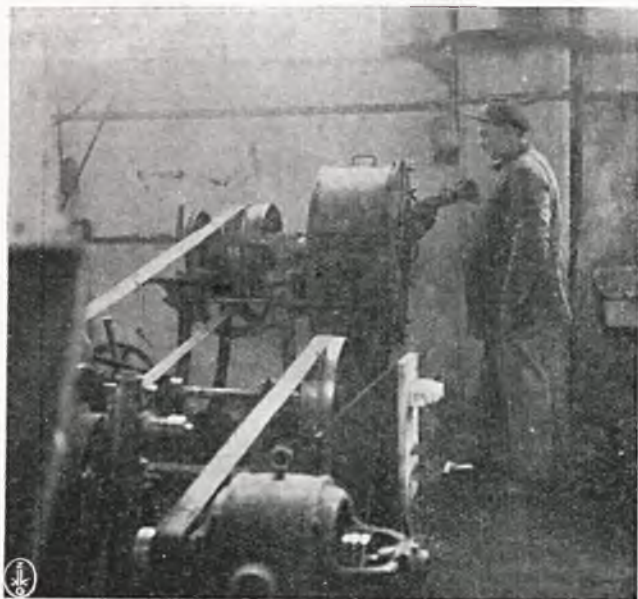
Zebrane dane doświadczalne pozwolą wprowadzić szereg udoskonaleń przy projektowaniu pieca w skali fabrycznej.

Dodatkową, a zarazem nieodłączną część pieca stanowi urządzenie absorbcyjne dla  $NH_3$ .



Rys. 3.





Rys. 4.

Absorbery zastosowano dla ciągłego ruchu pieca. Pary przychodzą z pieca przez rurę do pierwszego absorbera, skąd reszta niezaabsorbowana przechodzi przez przewód do drugiego absorbera, ssana za pośrednictwem płóeczki przez pompę ssącą.

Prowadzenie pieca nie nastęrcza trudności, a zmechanizowane napełnianie i wypróżnianie wymaga minimalnej obsługi.

Przy prowadzonych badaniach korzystaliśmy z 3 gatunków glin a mianowicie: z zawartością 31,0%  $Al_2O_3$ , 26,8%  $Al_2O_3$  i 24,8%  $Al_2O_3$ .

Techniczny siarczan amonowy zakupiono w gazowni.

Schemat przeróbki według opisywanej metody przedstawia się następująco:

Glinę wysuszoną miele się w młynie kulowym z automatycznym od-siewaniem (około 450 oczek na  $1\text{ cm}^2$ ). Im drobniejsze ziarno, tem łatwiej potem ulega rozkładowi w piecu.

Glinę miesza się z odważoną ilością siarczanu amonowego w stosunku 1  $Al_2O_3$  na 4  $(NH_4)_2SO_4$  t. j. takim by po reakcji w piecu powstał alun amonowo-glinowy.

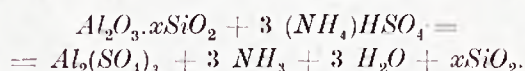
W ten sposób sporządzoną mieszankę wprowadza ślimak automatycznie do pieca. Masa przy ciągłym mieszananiu posuwa się ze spadkiem pieca w stronę wylotu, przechodząc

w coraz gorętszą sferę pieca na  $3/4$  jego długości, poczem z równoczesnym spadkiem temperatury posuwa się ku komorze odbiorczej, skąd ślimak wyprowadza ją na zewnątrz. Reakcje zachodzące w piecu są następujące:

Siarczan amonowy ulega częściowemu rozkładowi na kwaśny siarczan amonu i amonjak.



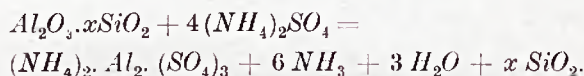
Kwaśny siarczan amonu działa na glinę, tworząc siarczan glinowy i uwalniając  $SiO_2$ .



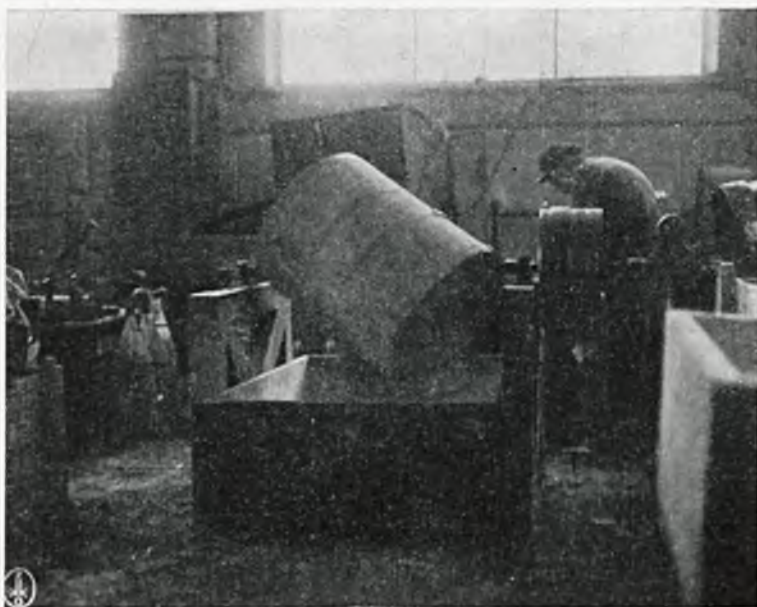
Utworzony siarczan glinowy wiąże się z nierozłożonym siarczanem amonu na alun amonowo-glinowy:



czyli w sumie reakcja przedstawia się następująco:



Sublimujący nieco w gorącej części pieca siarczan amonu osiada na świeżo doprowadzanej chłodnej mieszance (ciąg w piecu w kierunku przeciwnym do jego spadku) dzięki czemu uzyskujemy w mieszance pewien nadmiar siarczanu amonowego stale cyrkulujący wewnątrz pieca, co korzystnie wpływa na proces rozkładu.



Rys. 5.



Odnosnie do fizyko-chemicznej strony procesu rozkładu, prowadzone badania miały na celu uzyskanie jak największej wydajności rozkładu przy możliwie małych stratach na siarczanie amonu i amonjaku. Przy niedostatecznym n. p. wyprężeniu, część siarczanu amonu wychodzi z pieca razem z prażonką, za wysoka znowu temperatura powoduje rozkład  $NH_3$  jak również siarczanów. Trudności te jednak są wszystkie do pokonania i tak na podstawie przeprowadzonych badań można je wszystkie wyeliminować, licząc jedynie około 1% strat na  $NH_3$  skutkiem rozkładu i drobnych nieszczelności w aparaturze.

Odnosnie do temperatury reakcji przeprowadzono badania w granicach od 360 — 450° (temperatura ściany pieca w najgorętszej jego sferze).

W tablicy I podano kilka danych z rozkładu glin w zależności od czasu i temperatury.

TABLICA 1.

Rozkład glin w piecu obrotowym w zależności od czasu i temperatury.

L.p.	Czas przebywania masy w piecu	Temperatura ściany pieca w najgorętszej części	Wydajność
1	około 5 godz.	około 430°	18%
2	26 „	430 „	95 „
3	7 „	440 „	19 „
4	16,5 „	450 „	91 „
5	26 „	430 „	95 „
6	16,5 „	450 „	91 „
7	16,5 „	450 „	91 „
8	16,5 „	410 „	86 „
9	21 „	398 „	82 „
10	30 „	398 „	88 „

Z tabelki powyższej widzimy, że tak czas nagrzewania, jak i temperatura mają wpływ na wydajność przebiegu rozkładu. Z doświadczenia drugiego widzimy, że można tutaj będzie dojść niemal do 100%-ego rozkładu, opierając się na dotychczasowych danych z ruchu, gdzie w poszczególnych wypadkach analizy wykazywały do około 97% wydajności. Ponieważ przy wyższych temperaturach następuje rozkład siarczanów, więc do większej wydajności należy iść zwiększeniem czasu przebywania masy w piecu. Przy odnośnych próbach zwiększenia czasu nagrzewania, zamiast zmniejszać ilość doprowadzanej mieszanki, podnoszono próg przesypowy pieca, czyli zwiększano jego pojemność, unikając w ten sposób zmniejszania jego zdolności przerobki. Na-

leży tutaj zaznaczyć, że temperatury w tablicy I oznaczają temperaturę ściany pieca (w najgorętszej jego części), a nie masy w piecu, która skutkiem spadku temperatury, a następnie endotermicznego charakteru reakcji jest niższa.

Dla zobrazowania w jaki sposób zachodzi rozkład gliny w miarę posuwania się mieszanki od wlotu pieca pobrano przy jednym z biegów 3 próbki: I, II i III.

Wyniki analizy podaje tablica 2.

TABLICA 2.

I — próbka od strony wlotu pieca  
II — „ ze środka „  
III — „ od strony wylotu „

Próbka	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , rozp. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> całk. wydajność w %	ze 100 g wypalanej masy ekstrahowano:			% Nierozp. + woda cząstecz.	Razem
		% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub>	% NH <sub>3</sub>		
I	22,4	3,20	39,07	15,60	42,13	100
II	22,8	3,26	37,34	14,39	45,01	100
III	95,3	13,61	36,90	4,08	45,41	100

Po przeliczeniu otrzymamy (100 g wypalanej masy):

Próbka	I	II	III
Alun bezwodny %	14,85	15,13	52,81
Siarczan amonu „	47,93	44,76	—
$NH_3$ „	2,19	1,78	0,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> „	—	—	1,83
Nierozpuszcz. „	35,03	38,33	45,20
Razem	100,00	100,00	100,00

W powyższej tabliczce uwidocznia się stopniowy rozkład gliny z przejściem w alun amonowoglinowy. I tak widzimy: procentowy wzrost alunu amonowego, procentowy spadek siarczanu amonowego (którego w próbce III zupełnie brak, a zatem jak wspomniano wyżej można uniknąć jego strat)

%-owy spadek  $NH_3$ . Obecność jego w próbce III w ilości 0,16% ma miejsce skutkiem własności absorbcyjnych krzemionki. Tę niewielką procentową stratę na  $NH_3$  można jeszcze zredukować przez dłuższe wygrzewanie lub też przedmuchiwanie masy przed zsypaniem się jej do komory odbiorczej.

Obecność wolnego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w próbce III w ilości 1,83% spowodowana została zbyt wysoką tem-

peraturą pieca (rozkład siarczanów) i ta strata jest zatem do uniknięcia.

Jak widzimy metoda rozkładu gliny w opisanym piecu obrotowym pozwala na automatyczny ruch ciągly, zapewnia dostateczną trwałość aparatury, zmniejszając koszty amortyzacji, ogranicza straty amonjaku do minimum i pozwala na uzyskiwanie niemal 100%-owej wydajności

Prażonkę, po wyjściu z pieca o temperaturze około 95°, wprowadza się wprost do ekstraktora z wodą dla wylugowania alunu. Po odfiltrowaniu od szlamu, który stanowi dobry materiał dla produkcji szkła wodnego, w krystalizatorze wykryształizowuje z roztworu alun amonowo-glinowy.

Wraz z alunem przechodzą tutaj częściowo do roztworu i sole żelaza. Można je jednak łatwo usunąć, korzystając z wielkiej różnicy rozpuszczalności alunu przy różnych temperaturach. Tą drogą uzyskuje się alun o zawartości 0,002%  $Fe_2O_3$ , co odpowiadałoby 0,02%  $Fe_2O_3$  w przeliczeniu na tlenek glinowy.<sup>1)</sup> Inne metody pozwalają na uzyskanie jeszcze bardziej czystych alunów<sup>2)</sup>.

#### STRESZCZENIE.

Opracowano metodę rozkładu glinokrzemianów za pomocą siarczanu amonowego na skalę

póltechniczną. Rozkład przeprowadzono w specjalnie skonstruowanym piecu obrotowym o następujących charakterystycznych cechach: ruch ciągly, odporność na działania chemiczne, szczelność, równomierne nagrzewanie masy, odpowiedni rozkład temperatur, łatwość obsługi i demontażu. Uzyskany z rozkładu glinokrzemianów alun amonowo-glinowy może stanowić półprodukt dla produkcji  $Al_2O_3$ . Zbadano wpływ temperatury i czasu nagrzewania na reakcje zachodzące w piecu i na wydajność tlenku glinowego (uzyskano ponad 97%). Straty amonjaku przy powyższej metodzie są minimalne.

#### ZUSAMMENFASUNG,

Es wurde der Aufschluss von Aluminiumsilikaten mittels Schwefelammonium in halbtechnischer Skala bearbeitet. Der Aufschluss fand in einem dazu speziell konstruierten Drehofen statt. Der Drehofen wies folgende charakteristischen Vorzüge auf: kontinuierlichen Betrieb, chemische Widerstandsfähigkeit, Luftdichtheit, gleichmässiges Erwärmen der Masse, entsprechende Temperaturverteilung, einfache Bedienung und Auseinandernahme. Der durch die Zersetzung der Aluminiumsilikate gewonnene Ammoniakalun, kann als Übergangsprodukt für die  $Al_2O_3$ -Produktion gelten. Es wurde dabei der Einfluss von Temperatur und Erwärmungsdauer auf die im Drehofen vorkommenden Reaktionen und auf die Ausgiebigkeit an  $Al_2O_3$ , die 97% erreicht, untersucht. Die Ammoniak-Verluste sind bei dieser Methode sehr unbedeutend.

## Sprawozdanie z działalności Koła Inżynierów Chemicznego Instytutu Badawczego za rok 1929

Compte rendue des travaux du cercle d'ingénieurs de l'Institut des Recherches Chimiques en 1929.

W styczniu ubiegłego roku inżynierowie, pracownicy Chemicznego Instytutu Badawczego utworzyli Koło, mające za zadanie ugruntowywanie i wcielanie w życie idei Chemicznego Instytutu Badawczego, pogłębianie wiedzy zawodowej członków oraz ochronę interesów zawodowych i wzajemną pomoc koleżeńską.

Wychodząc z założenia, że sprawy zawodowe inżynierów-chemików na terenie szerszym objęciem utworzony w roku bieżącym Związek Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej, powstałe Koło Inżynierów ograniczyło się do działalności na terenie Chemicznego Instytutu Badawczego.

Dla osiągnięcia postawionych sobie zadań

Koło zorganizowało cały szereg posiedzeń naukowych, na których wygłaszano referaty, odnoszące się do zagadnień i problemów, opracowywanych w Chemicznym Instytucie Badawczym. Referaty te i następująca po nich dyskusja, umożliwiały wzajemne dzielenie się zdobytymi doświadczeniami, dając niejednokrotnie cenne wskazówki dla dalszej pracy.

W roku sprawozdawczym wygłoszono następujące referaty:

1. Mantel Stanisław: Otrzymywanie woltoli. —
2. Żabicki Stefan: Siarczan amonowy z gipsu. —
3. Narkiewicz Henryk: Laboratoryjny piec obrotowy o działaniu ciągłym. —
4. Grochowski Mieczysław: Z badań nad punktami zaplonienia paliw stałych ze szczególnem uwzględnieniem odmian petrograficznych węgla polskich i ich pozostałości ekstrakcyjnych. —
5. Roga

<sup>1)</sup> S. Żabicki, Przemysł Chem. 12, 77, (1928)

<sup>2)</sup> L. Wasilewski i S. Mantel, Przemysł Chem. 12, 48, (1928)



Błażej i Chorąży Michał: Brykietowanie mialu półkoksowego z użyciem węgla jako środka wiążącego. — 6. Kłosiński Jan: Kalkulacja kosztów produkcji aluminium w Polsce i projekt huty aluminium. — 7. Maćczyński Maciej: O badaniu izolacyj cieplnych. — 8. Roga Błażej: Sprawozdanie z podróży naukowej do zachodnio europejskich zagłębi węglowych. — 9. Zaleski Zdzisław: Piec obrotowy do prażenia gliny z siarczanem amonowym. — 10. Jaworski Waclaw: Ubezpieczenie od wypadków. — 11. Mantel Stanisław: Zastosowanie chiolitu do elektrolizy tlenu glinowego. — 12. Pfanhauser Jerzy: Metoda ksylenowa i jej zastosowanie do oznaczania zawartości wody w odmianach petrograficznych węgla polskich. — 13. Roga Błażej: Instalacje do dystalacji węgla w niskich temperaturach. — 14. Grochowski Mieczysław i Karczewski Waclaw: Zagadnienie paliwa ciekłego w Polsce. — 15. Grochowski Mieczysław: Otrzymywanie olejów lekkich z węgla i jego przetworów jak paku, smoly pogazowej, prasmoły i frakcyj fenolowych, na drodze uwodorniania. — 16. Karczewski Waclaw: Synteza gazuwa paliw ciekłych. — 17. Wasilewski Ludwik: Odsiarkowywanie gazów koksowniczych. — 18. Krzyżkiewicz Jan: Analiza gazów i aparaty

stosowane w technice i do badań ścisłych. — 19. Bądzyński Waclaw: Odparowywanie roztworów azotanu amonowego.

Oprócz posiedzeń naukowych Koło organizuje również wycieczki naukowe. W roku sprawozdawczym urządzono 3 wycieczki.

Celem usprawnienia i odpowiedniego wykształcenia personelu niższego (laborantów i robotników laboratoryjnych) zorganizowało Koło Inżynierów Chemicznego Instytutu Badawczego w czasie od 28 listopada 1929 do 8 stycznia 1930 kurs dla laborantów pod kierownictwem inż. Haliny Starczewskiej. Kurs obejmował wiadomości z chemji, fizyki, techniki laboratoryjnej, elektrotechniki oraz higieny pracy. Kurs ukończyło 15 osób.

Na propozycję Komisji Słownictwa Technicznego przystąpili członkowie Koła Inżynierów do współpracy nad słownikiem z dziedziny technologii chemicznej.

W okresie sprawozdawczym Koło liczyło 27 członków zwyczajnych i 3 członków przybranych.

Na Walnem Zebraniu, odbytem dnia 29 marca 1930 r. na miejsce ustępującego zarządu w osobach pp. inżynierów B. Rogi, J. Kłosińskiego i St. Mantla wybrano pp. inżynierów Z. Zaleskiego, B. Karpińskiego i J. Krzyżkiewicza.

## Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

**XII Zjazd Gazowników i Wodociągowców Polskich** odbędzie się w Drohobyczu w dniach 8—11 maja b. r. Decyzja odbycia Zjazdu w zagłębiu naftowym zapadła na Zjeździe, odbytym w ubiegłym roku, w Poznaniu, gdzie sprawa zużytkowania gazu ziemnego w miastach i zakładach przemysłowych była żywo omawiana. Problem ten zyskuje stale na aktualności w związku z wzrastającą produkcją gazu ziemnego oraz rozbudową gazociągów dalekosieżnych. To też Zjazd tegoroczny wzbudził żywe zainteresowanie, tak w kołach gazowników polskich, jak i w sferach przemysłu naftowego, czego dowodem są licznie zgłaszane referaty, jak również szeroka współpraca kół miejscowych w Komitecie organizacyjnym.

Na konferencjach odbytych w związku z organizacją obecnego Zjazdu ustalono, że Zjazd odbyć się ma pod hasłem możliwości zastąpienia węgla innymi surowcami: wodą, koksem, gazem ziemnym, węglem brunatnym, torfem, i objąć ma również dziedzinę gazociągów dalekosieżnych. Hasło to ma znaleźć wyraz w sprawach wodociągowo-kanalizacyjnych w związku z wodociągami dalekosieżnymi. W referatach zjazdowych omówiony zostanie również problem przeróbki chemicznej gazu ziemnego. Nawiązanie bezpośredniego kontaktu na Zjeździe przez ludzi pracujących w różnych gałęziach gospodarki

gazowej i wspólna wymiana myśli może więc mieć doniosłe znaczenie dla rozwiązania szeregu problemów z gospodarczego punktu widzenia niezmiernie ważnych. Już dotychczas zgłoszone referaty obejmują zakresem swojej treści niezmiernie aktualne i interesujące tematy.

W szczególności zgłoszono dotychczas następujące referaty: Prof. Dr. Witkiewicz: „Gaz ziemny jako źródło energii”; Inż. Wandycz: „Na pograniczu węgla i ropy”; Inż. Zardecki: „Zastosowanie gazu ziemnego we Lwowie”; Inż. Szulce: „O technicznej stronie budowy gazociągów dalekosieżnych”; Inż. J. Konopka: „O budowie gazociągów dalekosieżnych w polskich zagłębiach węglowych”; Dr. Jamróz: „Warunki bezpieczeństwa gazociągów”; Dr. Tomasiak: „Chlorowanie gazu ziemnego”; Inż. Piotrowski: „Gaz ziemny jako surowiec”; Inż. Winkler: „Krakowanie gazu ziemnego”; Inż. Krajewski: „Spalanie gazu ziemnego pod kotłami”; Inż. Psarski: „Znaczenie gazoliniarni adsorbeyjnej dla fabrykacji gazu węglowego”; Inż. Billewicz: „Rentowność zużytkowania ubocznych produktów w małych gazowniach”; Inż. Reutt: „Wodociągi miasta Drohobycza”.

Program Zjazdu został ułożony w ten sposób,



aby jego uczestnicy mieli również możność zwiedzenia kopalń, zakładów gazowych i przemysłowych w zagłębiu naftowym, jak również okolic podkarpackich. W ogólnym zarysie przedstawia się on następująco:

Dzień 8 maja 1930 (czwartek) godz. 16-ta:

1) Otwarcie Zjazdu przez przewodniczącego Zrzeszenia w sali ratuszowej w Drohobyczu; 2) Przemówienia powitalne; 3) Wybór Prezydium Zjazdu; 4) Sprawozdanie z wykonania uchwał XI Zjazdu; 5) Referaty treści ogólnej.

Dzień 9 maja (piątek) godz. 9—13: Obrady w Sekejach. Przerwa obiadowa. Godz. 14.30 wyjazd do Borysławia, zwiedzenie kopalń i zakładów przemysłowych. W drodze powrotnej zwiedzenie Truskawca.

Dzień 10 maja (sobota): godz. 9—13 obrady w sekejach, godz. 13 wyjazd do rafinerji naft. „Polmin”, godz. 13.30 śniadanie w „Polminie”, godz. 14.30 zwiedzenie rafinerji, godz. 16.30 powrót do Drohobycza, godz. 17.00 Walne zebranie Zrzeszenia Gazowników i Wodociągowców Polskich, godz. 19 Walne zebranie Związku Gospodarczego Gazowni i Zakładów Wodociagowych P. P., godz. 21 wspólna wieczerza.

Dnia 11 maja (niedziela): godz. 10 Zebranie plenarne i zamknięcie Zjazdu, godz. 11.30 wyjazd do Daszawy, godz. 12.30 śniadanie w „Gazolinie”, godz. 13.30 zwiedzenie kopalń daszawskich, godz. 15 odjazd do Stryja.

W razie wystarczającej ilości zgłoszonych uczestników, odbędą się w dniach następnych wycieczki do Siedmiogrodu, Skolego i Wrochty.

Sekretariat Komitetu Organizacyjnego Zjazdu działa aż do dnia otwarcia Zjazdu w Borysławiu (S. A. Gazolina), i udziela wszelkich informacji dotyczących udziału w Zjeździe.

**Achema VI** wystawa aparatów chemicznych odbędzie się we Frankfurcie nad Menem od 10-tego do 22 czerwea 1930 r. W tym roku wprowadzono nowość propagandową dotąd nie znaną. Rozsyła się mianowicie do sfer zainteresowanych zaproszenia z wezwaniem do zgłaszania swego udziału w zwiedzaniu wystawy. Zgłaszający się zyskują książkę *Achema* za darmo oraz zniżki przy zwiedzaniu wystawy. Natomiast kierownictwo wystawy może wystawcom podać zawczasu wykaz zgłoszonych odwiedzających. W ten sposób wystawcy mogą już przed wystawą zaopatrzyć przyszłych zwiedzających w opisy swych towarów i zwrócić w ten sposób ich uwagę, przez co z pewnością unikną przeoczenia swych wyrobów przez zainteresowanych.

**Jak powstaje wielki przemysł.** W r. 1846 profesor gimnazjalny ś. p. Hipolit Cegielski, zapoczątkował w Poznaniu fabrykację maszyn i narzędzi rolniczych. Z warsztatu, który początkowo zatrudniał kilkunastu ludzi i który wyrabiał jedynie plugi, radła i wozy, powstała z biegiem czasu placówka przemysłowa, obejmująca coraz szerszy horyzont produkcji i zajmująca dziś jedno z naczelných miejsc w produkcji krajowej wielkich zakładów przemysłowych. I tak w roku 1854 powstaje na terenie fabryki Ce-

gielskiego pierwsza w Poznaniu odlewnia żelaza, przystosowując temsamem wytwórczość fabryki do wznagających się wciąż potrzeb rolnictwa. W roku 1886 fabryka rozpoczyna budowę lokomobil oraz wielkich młocarni, kotłów parowych i otwiera dział urządzeń dla gorzelni i krochmalni. Wreszcie w 1926 roku, po znacznym rozszerzeniu zakresu produkcji, mimo ciężkiego kryzysu gospodarczego, jaki w okresie tym przechodziło życie gospodarcze kraju, Zakłady Cegielskiego uruchomiły fabrykę parowozów, wyposażoną w jaknajbardziej nowoczesne urządzenia warsztatowe. W końcu zaś r. 1928 rozszerzono dział wagonowy na budowę wagonów osobowych nowoczesnego typu. Z drobnego warsztatu dziś zakłady H. Cegielski S. A. w Poznaniu zatrudniają przeszło 4.500 robotników i urzędników, posiadając w kapitale akcyjnym i rezerwowym kwotę przeszło 14 milj. złotych. O żywotności przedsiębiorstwa najlepiej świadczy stały i znaczny wzrost produkcji, której wartość w roku 1929 przekroczyła 48 milj. złotych. W ten sposób Zakłady Cegielskiego stały się jedną z największych placówek przemysłowych w kraju, pracując na całym terenie Rzplitej, jak również eksportując swą produkcję na rynki zagraniczne.

#### Światowa produkcja ropy:

	r. 1928	r. 1929
Stany Zjedn.	12 026 666	13 421 146
Wenezuela	1 413 333	1 809 000
Rosja	1 170 666	1 400 006
Meksyk	668 000	586 660
Persja	561 066	600 000
Rumunja	426 519	481 749
Holenderskie Indje Wsch.	380 000	400 000
Kolumbja	365 333	266 666
Peru	159 600	175 080
Argentyna	121 333	160 000
Indje ang.	110 666	120 000
Trynidad	103 333	113 866
Polska	73 600	66 851
Sarawak, ang. Borneo	70 533	72 666
Egipt	24 533	33 334
Japonja	24 000	25 666
Ekwador	14 533	17 000
Niemcy	9 106	9 229
Irak	8 666	13 333
Kanada	8 240	10 933
Francja	6 933	7 666
Sachalin	6 786	8 133
Czechosłowacja	2 000	2 040
Włochy	573	533
Inne	316	346
<b>Razem</b>	<b>17.657.000</b>	<b>19.801.910</b>

**Próba oświetlenia ulic gazem ziemnym we Lwowie.** Dnia 28 III. b. r. zaświecono na moście kulparkowskim (w miejscu, gdzie dawniej znajdowała się pochodnia gazowa, zapalona w dniu ukończenia przez S. A. „Gazolina” budowy rurociągu Daszawa — Lwów) żarową lampę na czysty gaz ziemny. Lampa ta, konstrukcji inż. Piwońskiego, (wykonanie firmy „Polmet” we Lwowie) daje jasno i równomierne światło o sile 1000 świec.



**Konkurs na pracę dydaktyczną** ogłasza Redakcja czasopisma „Fizyka i Chemia w Szkole” (Warszawa, Chłodna 5 m. 10) na jeden z następujących czterech tematów: 1) Zasady dynamiki w szkole średniej, 2) Druga zasada termodynamiki w szkole średniej, 3) Pole sił i potencjał w nauczaniu fizyki w szkole średniej, 4) Sposób traktowania ogólnych zagadnień chemicznych w szkole średniej.

Prace konkursowe powinny zawierać szczegółowy tok nauczania w zakresie jednego z powyższych tematów, obejmujący zarówno rozważania teoretyczne, jak doświadczenia pokazowe i ćwiczenia uczniowskie. Bliższe szczegóły w powyższym piśmie. Nagroda wynosi 1000 złotych oraz honorarium autorskie. Termin nadsyłania prac: 1 września 1930 r.

## Patenty Polskie z dziedziny technologii chemicznej za rok 1929.

- | <b>Bielenie i farbowanie.</b>   | <b>Kl. 8.</b> | <b>Wytrawy odporne.</b> Sposób wytwarzania — ych wielobarwnych. Durand et Huguenin A. G. 1929 r. P. P. 11337.   | n 4            |
|---|---------------|---|----------------|
| <b>Barwienie.</b> Sposób — ia wiskozy. I. G. Farbenindustrie A. G. 1929 r. P. P. 11304.   | m 7           | <b>Traktowanie tkanin.</b> Sposób — płynami i urządzenie do tego służące. J. Brandwood. 1929 r. P. P. 11286.  | a 9            |
| <b>Farbowanie.</b> Sposób — ia wełny. I. G. Farbenindustrie A. G. 1928 r. P. P. 9731.   | m 8           | <b>Nasycanie tkanin.</b> Sposób — kwasem. E. Gessner A. G. 1929 r. P. P. 10847.   | a 14           |
| <b>Farbowanie i drukowanie.</b> Sposób — ia materiałów. I. G. Farbenindustrie A. G. 1929 r. P. P. 10862.  | m 8           | <b>Nadawanie efektów wełny.</b> Sposób pozabawiania polysku i — nitkom, przędzy i tkaninom jedwabnym z octanu celulozy. S-te pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta” 1929 r. P. P. 9865.        | k 2            |
| <b>Farbowanie.</b> Sposób — ia materiałów włókienniczych, skór, włosów i in. materiałów. E. Schueller. 1929 r. P. P. 10936.   | m 10          | <b>Tkaniny jedwabne.</b> Sposób i urządzenie do obciążania — ych. René Clavel. 1929 r. P. P. 9936.  | m 11           |
| <b>Połączenia rozpuszczalne.</b> Sposób otrzymywania łatwo w wodzie rozpuszczalnych połączeń z nierozpuszczalnych w wodzie płynów lub ciał stałych. J. Gruszkiewicz. 1929 r. P. P. 10845.             | i 5           | <b>Jedwab sztuczny.</b> Sposób drukowania wywabów na — ym. René Clavel. 1929 r. P. P. 10916.  | n 3            |
| <b>Alkohole.</b> Sposób rozpuszczania — i wyższych. H. Th. Böhme A. G., Chem. Fabr. i H. Bertsch. 1929 r. P. P. 9968.   | k 2           | <b>Materiały włókniste.</b> Sposób uszlachetniania roślinnych — ych. Heberlein u. Co. A. G. 1929 r. P. P. 11322.  | k 1            |
| <b>Bielenie.</b> Sposób — ia tkanin roztworami wydzielającymi czynny tlen. Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler. 1929 r. P. P. 10559.   | 1             | <b>Juta.</b> Sposób krochmalenia i wykończania — y. J. Gürtler. 1929 r. P. P. 10926.  | k 1            |
| <b>Bielenie, pranie, farbowanie.</b> Sposób i urządzenie do — ia lub innej obróbki materiałów włókienniczych i podobnych. Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vorm. Roesler. 1929 r. P. P. 10958. | a 18          | <b>Dekatywowanie.</b> Sposób i urządzenie do jednoczesnego podgrzewania, prasowania, — ia, podsuszania i ewentualnego wysuszania pasów materiału w jednym ciągu pracy. H. Mały 1929 r. P. P. 11336. | b 13           |
| <b>Merceryzowanie.</b> Sposób i urządzenie do — ia włókien tkackich. Tootal Broadhurst Lee Comp. Limited. 1929 r. P. P. 10464.  | a 20          | <b>Kadź farbiarska.</b> J. Buhle. 1929 r. P. P. 11334.  | a 18           |
| <b>Merceryzowanie.</b> Środek do — ia tkanin i przędzy bawełnianych. S. Grosberg. 1929 r. P. P. 10839.  | k 2           | <b>Maszyna drukarska</b> do drukowania jednobarwnych i wielobarwnych materiałów. J. Nagy i G. Boda. 1929 r. P. P. 11252.  | c 7            |
| <b>Metalizowanie.</b> Sposób — ia nici, koronek, wstążek i podobnych materiałów włóknistych na drodze elektrolitycznej. A. Borensztedt. 1928 r. P. P. 9817.   | n 5           | <b>Zmywanie rąk.</b> Środek higieniczny do szybkiego — J. Paroszkiewicz. 1929 r. P. P. 10338.   | 5              |
| <b>Metalizowanie.</b> Sposób otrzymywania jedwabiu sztucznego metalizowanego, względnie — ia gotowych materiałów włóknistych. A. Borensztedt. 1929 r. P. P. 10410.                                    | n 5           |   |                |
| <b>Wywabianie plam.</b> Środek do — z wszelkich tkanin oraz do podobnych celów. A. Marynowski. 1929 r. P. P. 10461.   | i 5           | <b>Paliwo.</b>  | <b>Kl. 10.</b> |
| <b>Wytrawianie.</b> Sposób — ia na tkaninach zabarwień barwników zasadowych, otrzymanych z surogatów taniny. I. G. Farbenindustrie A. G. 1929 r. P. P. 10960.   | n 4           | <b>Rozkładanie węgla.</b> Sposób — na jego składniki. A. Pistorius i C. Bunge. 1928 r. P. P. 9826.  | a 24           |
|   |               | <b>Dystylacja węgla.</b> Piec z komorą pionową do okresowej — kamicznego. F. ma A. Klönne. 1929 r. P. P. 10121.   | a 22           |
|   |               | <b>Dystylowanie węgla.</b> Sposób — kamiennego lub brunatnego w temperaturze niskiej. G. Seavia 1929 r. P. P. 10237.  | a 36           |
|   |               | <b>Dystylowanie w niskiej temperaturze.</b> Sposób — węgla stłoczonego w celu otrzymania paliwa bezdymnego. Comp. des Mines de Vicoigne, Noeux et Drocourt. 1929 r. P. P. 10576.                    | a 36           |

- Dystylacja sucha.** Urządzenie do — ej materiałów opalowych. Metallbank u. Metallurgische Ges. A. G. 1929 r. P. P. 11092. a 24
- Materiały palne.** Sposób i urządzenie do dystylacji — ych z uzyskiwaniem wielkich ilości gazów. International Combustion Engineering Corp. 1929 r. P. P. 10097. a 24
- Retorta pionowa** do odgazowywania materiałów palnych. Ch. Turber. 1929 r. P. P. 10441. a 34
- Smola pogazowa.** Sposób i urządzenie do dystylacji — ej i wytwarzania paku o dowolnym stopniu twardości. The Barrett Comp. 1929 r. P. P. 10905. a 20
- Smola pogazowa.** Sposób i urządzenie do dystylacji. The Barrett Comp. 1929 r. P. P. 10906. a 20
- Smary.** Sposób wytwarzania, przy dystylacji materiałów palnych, oleju surowego, nadającego się do wyrobu — ów. H. Nielsen i B. Laing. 1929 r. P. P. 10173. a 24
- Brykiety półkoksowe.** Sposób wyrobu — ych z bitumicznego węgla kamiennego. Koks-und Halbkoks-Brikettierungs G. m. b. H. 1928 r. P. P. 9758. b 4
- Brykietowanie paliwa.** Sposób — drobno sproszkowanego albo innych sproszkowanych materiałów. O. Reynard i F. Ford Tapping. 1929 r. P. P. 10442. b 3
- Brykietowanie pyłu węglowego.** Sposób wytwarzania z melasy lub ługów podzweźnikowych środka wiążącego do — F. L. Schmidt. 1929 r. P. P. 10898. b 5
- Odwadnianie paliwa.** Sposób — wilgotnego I. G. Farbenindustrie A. G. 1929 r. P. P. 10123. c 6
- Ług siarczynowy.** Sposób zwęglania organicznych składników — ego. C. G. Schwalbe. 1929 r. P. P. 10113. a 22
- Piec** do suchej dystylacji lub częściowego odgazowywania materiałów palnych. O. Hellmann 1929 r. P. P. 10375. a 30
- Piec pionowy** dystylacyjny. Kohlenveredlung A. G. 1929 r. P. P. 9929. a 23
- Piec koksowy** leżący z pionowami kanałami grzejnemi. F-ma C. Still. 1929 r. P. P. 9995. a 6
- Hutnictwo żelaza. Kl. 18.**
- Stal.** Sposób nodporniania — i przeciwko działaniu gorących gazów i par. Fried. Krupp A. G. 1928 r. P. P. 9760. c 8
- Stal szybko tnąca.** Stahlwerk Becker A. G. 1929 r. P. P. 10508. b 20
- Surowiec żelaza.** Sposób oczyszczania. F. Wüst. 1929 r. P. P. 10141. b 1
- Żelazo.** Sposób wyrobu czystego — a zapomocą świeżenia, H. van Royen. 1929 r. P. P. 10870. b 8
- Szare żelazo lane.** Sposób wyrobu — ego. F-ma H. Lanz. 1929 r. P. P. 10359. b 1
- Stop żelaza** do wyrabiania aparatów i ich części, stosowanych przy cieplnym rozkładzie węglowodorów. Electro-Metallurgical Company. 1929 r. P. P. 11289. b 20
- Stop żelazo-chromowy.** Th. D. Kelly. 1929 r. P. P. 10480. b 20
- Stop żelaza z miedzią.** Sposób otrzymywania. Th. D. Kelly. 1929 r. P. P. 10776. b 20
- Żeliwo.** Sposób wytwarzania przegrzanego — a w kopalakach. K. Emmel und Vereinigte Stahlwerke A. G. 1929 r. P. P. 10542. b 1
- Hartowanie żeliwa.** Sposób — w jego warstwach wierzchnich. Aubert et Duval Frères. 1929 r. P. P. 10370. c 1
- Piec do prażenia rudy.** Górnośląskie Zjednoczone Huty Królewska i Laura, Sp. Akc. Górnictwo-Hutnicza. 1929 r. P. P. 10558. a 1
- Piec obrotowy** przetapiający, który może służyć równocześnie do uszlachetniania ładunku. W. Buoss. 1929 r. P. P. 11300. b 7
- Brukowanie. Kl. 19.**
- Materiały bitumiczne.** Sposób pokrywania dróg, ulic, placów, bulwarów, chodników i tym podobnych miejsce zapomocą emulsyj — ych. S-té d'Etudes Chimiques pour l'Industrie. 1929 r. P. P. 10046. c 3
- Elektrotechnika. Kl. 21.**
- Trzonek żarówki** odporny na kwasy. F-ma C. Konradty, 1929 r. P. P. 9942. f 43
- Farby, pokosty, lakiery, klej. Kl. 22.**
- Barwniki azowe.** Sposób otrzymywania — ych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1928 r. P. P. 9759. a 1
- Barwniki azowe.** Sposób otrzymywania — ych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1929 r. P. P. 10407. a 1
- Barwniki azowe.** Sposób wytwarzania silnie zasadowych — ych. J. R. Geigy A. G. 1929 r. P. P. 11068. a 1
- Barwniki azowe.** Sposób otrzymywania nowych — ych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1929 r. P. P. 11087. a 1
- Barwniki azowe.** Sposób otrzymywania — ych. I. G. Farbenindustrie 1929 r. P. P. 10136. a 1
- Barwniki azowe.** Sposób otrzymywania nierozpuszczalnych w wodzie — ych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1929 r. P. P. 10391. a 1
- Barwniki azowe.** Sposób otrzymywania — ych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1929 r. P. P. 10208. a 6
- Barwniki wieloazowe.** Sposób otrzymywania — ych. G. I Farbenindustrie A. G. 1929 r. P. P. 10942. a 9