

## Ustalenie najekonomiczniejszych warunków prowadzenia fermentacji w drożdżowni

Détermination des conditions les plus économiques de la fermentation dans la fabrication des levures

Dr. WITALI HELLER

Fabryka Drożdżowo-Gorzelnicza „Henryków“

Nadeszło 23 marca 1934

Poniżej podaję w ogólnej postaci rozważania, które doprowadziły do wyznaczenia najbardziej korzystnych pod względem ekonomicznym, ilości poszczególnych surowców, stosowanych w jednym z działów produkcji drożdży, w t. zw. fermentacji. Kalkulacja kosztów fermentacji stanowi ważną pozycję w kalkulacji ogólnej, gdyż prawie wszystkie surowce, potrzebne do fabrykacji, użyte zostają w tem właśnie stadjum produkcji.

Przy ustalaniu najkorzystniejszych ilości poszczególnych składników, używanych do fermentacji, należało pominąć w rozumowaniu melasę, której ilości muszą odpowiadać każdorazowemu zapotrzebowaniu drożdży, oraz te składniki (superfosfat, powietrze i in.), których procentowa zawartość nie może ulegać zmianie ze względu na warunki procesu i wymaganą jakość produktu. Natomiast wchodzi w grę przede wszystkim składniki, posiadające jednakowe działanie, lecz różniące się co do ceny. Składnikami takimi są substancje, zawierające azot, jak np. siarczan amonu, amonjak, fosforan dwuamonowy i inne, których wzajemny stosunek możemy w dość szerokich granicach zmieniać, zachowując przy tem stałą ogólną, potrzebną dla odżywiania drożdży ilość azotu. W Polsce wchodzi w grę prawie wyłącznie siarczan amonu i amonjak stosowany przeważnie, jako 25%-owa woda amonjakalna o c. wł. 0,91, które w dalszym ciągu będziemy oznaczali przez S.-a. i  $\text{NH}_3$ . Zaznaczamy, że 1 kg S.-a. zawiera prawie dokładnie tyle azotu, co 1 litr  $\text{NH}_3$ . Suma ilości kg S.-a. i litrów  $\text{NH}_3$  powinna być stała.

W procesie fermentacji uwzględnić należy inne jeszcze czynniki, a mianowicie: przy małej zawartości  $\text{NH}_3$  w ogólnej sumie (S.-a. +  $\text{NH}_3$ ) wyzwala się tyle kwasu, że chcąc utrzymać kwasowość zacieru na określonym najbardziej korzystnym dla rozwoju drożdży poziomie, należy nadmiar kwasu zobojętniać

sodą. Zwiększając stopniowo udział  $\text{NH}_3$ , przechodzimy przez stan kiedy sama  $\text{NH}_3$  wystarcza do utrzymania określonej kwasowości zacieru, wreszcie przy jeszcze większej zawartości  $\text{NH}_3$  trzeba dodawać odpowiednie ilości kwasu siarkowego.

Ustalmy, że:

$a$  = cena 1 l  $\text{NH}_3$ ,

$b$  = cena 1 kg S.-a.,

$c$  = cena 1 kg sody,

$d$  = cena 1 l stężonego kwasu siarkowego,

$A$  = suma (kg S.-a. + l  $\text{NH}_3$ ),

$x$  = zawartość l  $\text{NH}_3$  w tej sumie,

$A - x$  = zawartość kg S.-a. w tej sumie,

$z$  = ilość dodanej sody w kg,

$z'$  = ilość dodanego kwasu w l,

$B$  = stały koszt innych składników (w danych warunkach),

$y$  = koszt ogólny.

Wtedy możemy przedstawić  $y$  następującym równaniem ogólnym:

$$y = ax + b(A - x) + cz + dz' + B \quad (1)$$

Dostosowując równanie (1) do faktycznych warunków procesu fermentacyjnego, musimy, zgodnie z wyżej powiedzianem, rozróżnić trzy wypadki:

- 1)  $z > 0$ ;  $z' = 0$ ;  $x_0 > x \geq 0$  — dodawana jest tylko soda,
- 2)  $z = 0$ ;  $z' = 0$ ;  $x = x_0$  — bez dodatku sody i kwasu,
- 3)  $z = 0$ ;  $z' > 0$ ;  $A \geq x > x_0$  — dodawany jest tylko kwas.

Pomijamy tu oczywiście drobne ilości kwasu względnie sody, dodawane niekiedy w czasie fermentacji w wypadku 1) i 2) lub 3) i 2).

Dla ułatwienia zadania załóżmy narazie, że mamy do czynienia z wypadkiem 2).

Wówczas

$$y = (a - b)x + bA + B \quad (2)$$

Wykreślając tę funkcję, otrzymamy dla  $a > b$  prostą rosnącą, przecinającą oś kosztów w punkcie  $y = bA + B$  (rycyna 1), której nachylenie względem osi zależy od różnicy cen  $a$  i  $b$ .

Prosta ta posiada jeden rzeczywisty punkt (praktycznie odcinek prostej), odpowiadający wypadkowi 2) dla wartości  $x = x_0$ , kiedy  $y = y_0$ .

Jest rzeczą oczywistą, że dla wartości  $x > x_0$  (wypadek 3) koszt będzie większy niż w wypadku 2), gdyż wzrasta cena sumy ( $\text{NH}_3 + \text{S.-a.}$ ), do której dochodzi jeszcze koszt  $dz'$  kwasu siarkowego. Zmiana kosztu wyraża się równaniem

$$\Delta y = y - y_0 = (a - b(x - x_0) + dz' > 0 \quad (3)$$

a więc

$$y > y_0.$$

Wypadek 1) jest nieco bardziej złożony. Możemy jednak i dla  $x < x_0$  znaleźć zmianę ogólnego kosztu  $\Delta y$ . Znak tej zmiany zależy przy danym stosunku wzajemnym cen  $a$ ,  $b$  i  $c$  wyłącznie od wielkości  $z$ , czyli od ilości użytej sody. Zmianę kosztu wyrazić można przez zależność

$$\Delta y = y - y_0 = -(a - b)(x_0 - x) + cz \quad (4)$$

Łatwo zauważyć, że możliwe są trzy wypadki:

$$\alpha) \quad z > \frac{a - b}{c}(x_0 - x); \quad \Delta y > 0$$

$$\beta) \quad z = \frac{a - b}{c}(x_0 - x); \quad \Delta y = 0$$

$$\gamma) \quad z < \frac{a - b}{c}(x_0 - x); \quad \Delta y < 0$$

Wypadkowi  $\gamma$ ) odpowiada na rycinie 2 obszar KLM, prosta KL odpowiada wypadkowi  $\beta$ ), zaś w obszarze ponad prostą KL leżą punkty spełniające warunek  $\alpha$ )

Bardziej korzystny, niż rozważany już wypadek 2)  $z = 0$ , byłby więc tylko wypadek  $\gamma$ ). Ze względu na małą wartość współczynnika  $\frac{a - b}{c}$ , która wynosi przy obecnym układzie cen około 0,25, wypadek  $z < 0,25(x_0 - x)$  w praktyce nigdy nie ma miejsca. Nie zachodzi też nigdy wypadek  $\beta$ ), lecz ma się zawsze do czynienia z wypadkiem  $\alpha$ ):  $z > 0,25(x_0 - x)$ . Stwierdzone zostało w przeszło stu próbach fermentacyjnych w drożdźni „Henryków”, że wartość  $z$  conajmniej dwukrotnie przewyższa ową najniższą granicę  $z = 0,25(x_0 - x)$ ,

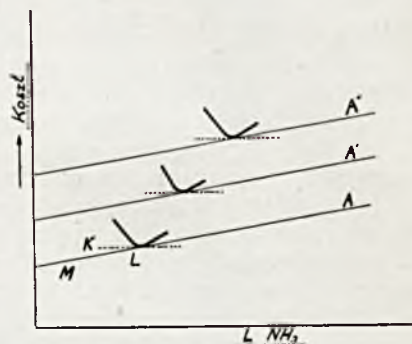
co zresztą można przewidzieć teoretycznie, uwzględniając alkalizację sody wobec  $\text{NH}_3$  oraz dodatkowe wchodzące w grę ilości S.-a.

Zanim tę teorię przedstawię, stwierdzić możemy, przy obecnym układzie cen na chemikalja co następuje: Po pierwsze, minimum kosztów chemikaljów, użytych do fermentacji w drożdźni, dla danej sumy ( $\text{NH}_3 + \text{S.-a.}$ ), odpowiada tej ilości  $\text{NH}_3$ , jaką można stosować, nie używając sody, ani kwasu. Wogólności twierdzenie to jest ważne, dopóki spełniony jest warunek  $z > \frac{a - b}{c}(x_0 - x)$ . Jest

przy tem rzeczą ważną, że minimum kosztów odpowiadają równocześnie najlepsze warunki prowadzenia samego procesu fermentacyjnego, gdyż nie wprowadzamy do zacieru zbędnych, niepożytecznych składników.

Po wtóre, dla zwiększających się sum ( $\text{NH}_3 + \text{S.-a.}$ ),  $A$ ,  $A'$ ,  $A''$ ..., minimum kosztów przesuwa się w stronę wzrastających zawartości  $\text{NH}_3$ .

Na rycinie 2 przedstawiony jest schematycznie wykres kosztów, jako funkcji  $\text{NH}_3$  dla kilku, równomiernie wzrastających wartości  $A$ ,  $A'$ ,  $A''$ ... Z wykresu tego wyżej podane wnioski dają się z łatwością odczytać.



Rycina 2.

Nie poprzestając na praktycznym ustaleniu warunków najmniejszego kosztu fermentacji pokażę w dalszym ciągu, że możliwe jest, przy pewnych założeniach, teoretyczne wyznaczenie całego przebiegu krzywej kosztów dla wszystkich wartości:  $0 \leq x \leq A$ . Aby umożliwić rozwiązanie zadania założmy, że wszelkie zmiany kwasowości zacieru zachodzą mogą, *ceteris paribus*, tylko naskutek zmian ilości  $\text{NH}_3$  i S.-a. Dla znalezienia równania krzywej kosztów dla całego zakresu  $x$ , wystarczy wtedy znaleźć:  $z = f(x)$  i  $z' = F(x)$ . Ażeby wyznaczyć tę funkcję zgodnie z rzeczywistością zachodzącymi procesami powinniśmy uwzględnić możliwość następujących wypadków.

1. W procesie fermentacyjnym przyswajany jest przez drożdże z S.-a. wyłącznie amonjak, wytwarzający się stale w miarę jego zużycia, przez przesuwanie się równowagi

hydrolitycznej:  $(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2NH_4OH$ , przez co następuje nagromadzenie się równoważnej ilości kwasu siarkowego. Zaznaczamy jednocześnie jak to przez szereg badaczy stwierdzone zostało, iż azot amonjakalny jest zawsze całkowicie przez drożdże przyswajany.

2. Przyswojony zostaje w całości zarówno amonjak jak i kwas siarkowy. S.-a. wówczas udziału w zmianach kwasowości nie bierze wcale.

3. Zachodzić może wypadek pośredni, a mianowicie: tylko część kwasu zostaje przez drożdże przyswojona, względnie zaabsorbowana.

Łatwo stwierdzić na zasadzie prostych stosunków stechiometrycznych, że w każdym z tych wypadków zarówno  $x$  jak i  $x'$  będzie funkcją liniową  $x$  (w wypadku 3, jeśli zakładamy, że chodzi o określoną, stałą część kwasu).

Rozpatrzmy kolejno dwa obszary na rysunku 1:

I.  $0 \leq x \leq x_0$ . Podstawiając do ogólnego równania (1):  $z' = 0$ ;  $z = n(x_0 - x)$ , otrzymamy:

$$y = (a - b - cn)x + (bA + cnx_0 + B) \quad (5)$$

II.  $x_0 \leq x \leq A$ . Podstawiając:  $z = 0$ ;  $z' = n'(x - x_0)$ , otrzymujemy:

$$y = (a - b + dn')x + (bA - dn'x_0 + B) \quad (6)$$

gdzie  $n$  i  $n'$  są to współczynniki proporcjonalności. Krzywa kosztów składa się więc z dwóch odcinków prostej załamującej się w punkcie  $x = x_0$ . Opuszczając obliczenie liczbowe tych współczynników stwierdzić możemy, że dla używanego gatunku sody współczynnik  $n = 0,6$ , jeśli przyjmemy założenie 2. Przyjmując założenie 1 wartość  $n$  będzie 2 razy większa:  $n = 1,2$ . Wychodząc bowiem z położenia  $x = x_0$ , kiedy  $z = 0$  i  $z' = 0$ , które dla każdego  $A$  musi być znalezione doświadczalnie, i przesuując się w kierunku wartości  $x < x_0$ , musimy nie tylko uzupełnić sodą brak alkalizacji, spowodowany przez zmniejszenie się ilości  $NH_3 - (x_0 - x)$ , lecz również zobojętnić kwas siarkowy powstający w równoważnej ilości z równoważnej ubytkowi  $NH_3$  dodatkowej ilości S.-a. Wreszcie w wypadku 3 wartość współczynnika leżeć będzie w granicach:  $0,6 < n < 1,2$ . Analogiczne stosunki zachodzą i dla współczynnika  $n'$ , którego wielkość zależy od mocy użytego kwasu.

W praktyce najprawdopodobniej ma miejsce właśnie wypadek 3, jak to można było stwierdzić na podstawie bardzo dużej liczby obserwacji i prób w drożdźni „Henryków”; przytem proces fermentacyjny zdaje się zachodzić w ten sposób, że wypadek 3 jest bardziej zbliżony do wypadku 2, aniżeli do

wypadku 1. Przesunięcia w jednym lub drugim kierunku zależą będą zapewne od gatunku drożdży zarodowych.

Analizując w dalszym ciągu równania (5) i (6) widzimy że współczynnik kątowy równania (6)  $(a - b + dn')$  jest dla  $a > b$  zawsze większy od zera. Podstawienie najmniejszej wartości liczbowej:  $n = 0,6$  do równania (5) pozwala stwierdzić, że  $a - b - cn < 0$ . Współczynniki kątowe obu odcinków prostej posiadają przeciwne znaki, a więc łamana posiada w punkcie  $x = x_0$  minimum. Stwierdzono również, że w praktyce istotnie krzywa kosztów ma w przybliżeniu przebieg liniowy.

Ustaliliśmy więc na drodze teoretycznej ciekawy warunek stosunku cen:

$$\frac{a - b}{c} < n \quad \dots \quad (7)$$

czyli w naszym wypadku conajmniej:  $\frac{a - b}{c} <$

$< 0,6$ , przy którego zachowaniu ważny jest podany wyżej warunek najmniejszych kosztów prowadzenia fermentacji (bez użycia sody i kwasu). Sądząc z obecnych cen rynkowych, przy których, jak wyżej podano  $\frac{a - b}{c} = 0,25$ , jesteśmy jeszcze od tej niższej granicy znacznie oddaleni.

Porównyując dane uzyskane w praktyce z przewidywaniami teorii wnioskować możemy, że przebieg i charakter krzywej kosztów fermentacji dadzą się przez podaną teorię w dobry sposób wytłómaczyć.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Feststellung des wirtschaftlich optimalen Bedingungen bei der Durchführung der Gärungsprozesses in der Hefefabrik.

Es wird der Gärungsprozess in der Hefefabrik vom wirtschaftlich-chemischen Standpunkt, behandelt. Die Gleichung der Kostenkurve wird theoretisch aufgestellt und ein Kostenminimum wird festgestellt. Dem Kostenminimum entspricht eine Gärung ohne Säure- und Alkalizusatz, wenn die Bedingung:  $\frac{a - b}{c} < n$ , erfüllt ist. Es bedeutet:  $a$  — den Preis

von 1 l Ammoniakwasser,  $b$  — den Preis von 1 kg Ammonsulfat,  $c$  — den Preis von 1 kg Soda,  $n$  — einen Koeffizienten, der auf Grund physiologisch-chemischer Betrachtungen berechnet, in den Grenzen:  $0,6 < n < 1,2$ , liegen kann. Der Vergleich des aus Gärungsversuchen ermittelten Wertes von  $n$  mit dem theoretischen Werte führt zum Schluss, dass der physiologische Prozess während der Gärung auf solche Weise sich abspielt, dass von der Hefe praktisch der ganze Ammoniakstickstoff und ein Teil der, aus Ammonsulfat entstehenden Schwefelsäure, assimiliert wird.

Die obenerwähnte Bedingung des Kostenminimums bleibt bei den heutigen Preisen der Rohstoffe immer erfüllt. Alle Schlüsse der Theorie sind durch Beobachtungen in der Praxis der Hefefabrikation vollständig bestätigt worden.

Henryków k/Warszawy. Hefefabrik.

# Sorbit w niektórych owocach i winach owocowych krajowych

La sorbite dans quelques fruits et dans les vins des fruits du pays

W. KRASZEWSKI, F. PERGAMENTÓWNA i D. BLOCHÓWNA

Zakład Chemji Technicznej Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie

Nadeszło 2 czerwca 1934

Wykrywanie domieszki wina owocowego w winie gronowem polega na stwierdzeniu w niem obecności sorbitu, który jakoby znajduje się we wszystkich owocach za wyjątkiem winogron. Do wykrywania sorbitu stosuje się najczęściej metodę J. Werdera<sup>1)</sup>, polegającą na strącaniu z odpowiednio przygotowanego wina tego związku pod postacią 2-benzalorsobitu, otrzymanego przez J. Meuniera<sup>2)</sup>.

Wkrótce po opublikowaniu metody Werdera, która posiada niektóre strony ujemne, zaczęto ją modyfikować. C. Zäch<sup>3)</sup> przemienia wyosobniony benzalorsorbit w 6-octan, Bleyer i Diemair<sup>4)</sup> proponują skłócanie zageszczzonego wina z aldehydem benzoosowym i kwasem siarkowym na trzęsawce w ciągu godziny, ci sami badacze wspólnie z Lixem<sup>5)</sup> stwierdzili podczas dalszych doświadczeń, że kondensacja z aldehydem benzoosowym przebiega ilościowo, jeżeli się zastosuje mieszadło elektryczne. Następnie zaczęto badać wpływ temperatury na przebieg kondensacji. M. Fischler<sup>6)</sup> otrzymał najlepsze wyniki w temperaturze  $-17^{\circ}$ , natomiast Bleyer, Diemair i Lix<sup>7)</sup> twierdzą, że najodpowiedniejszą temperaturą jest  $+20^{\circ}$ . Nowsze badania wykazały, że temperatura nie odgrywa wielkiej roli. Ci sami badacze stwierdzili, że na przebieg kondensacji wywierają ujemny wpływ dekstryny i usuwają je metanolem. Z oczyszczonego w taki sposób wina można wyosobnić sześć razy więcej benzalorsobitu.

Na Zachodzie głównym surowcem do wyrobu wina owocowego są jabłka, mniejsze zastosowanie mają gruszki i wszystkie prawie badania, dotyczące się wykrywania sorbitu, były wykonywane z mieszaninami win jabłkowych i gruszkowych z winami gronowemi. W Polsce natomiast wina owocowe są wyrabiane nie tylko z jabłek i gruszek, ale i z innych owoców.

Ponieważ nie posiadamy żadnych danych, dotyczących się zawartości sorbitu w owocach krajowych, przystąpiliśmy do badania nie-

których win owocowych i owoców, pochodzących z rynków wileńskich (rok 1932).

Na ilość sorbitu w owocach ma prawdopodobnie duży wpływ klimat, skład gleby i stopień dojrzałości, przemawia za tem badanie Jermstadta<sup>8)</sup> który stwierdził, że jarzębina norweska zawiera daleko mniej sorbitu, niż francuska.

Poniżej podajemy zestawienie wyników badania niektórych win owocowych. Sorbit był wyosobniony według pierwotnej metody J. Werdera, ponieważ nie rozporządzaliśmy literaturą, tyjącą się metod zmodyfikowanych.

	z ja- blek	z jagód czarn.	z jabł. rajsk.	z tru- skawek
Ciepłota właściwa w $15^{\circ}$	1,0218	1,0001	1,0281	1,0414
Alkohol w % wagowych	6,59	10,43	8,98	8,15
Ekstrakt . . . . .	8,59	3,62	10,61	13,94
Kwasow. og. % kw.				
cytr. . . . .	0,579	0,856	0,601	0,910
Kwasy lotne . . . . .	0,172	0,173	0,229	0,185
Cukier przemieniony . . . . .	0,415	0,031	0,245	1,077
Sacharoza . . . . .	4,703	0,093	6,724	8,239
Garbniki . . . . .	0,0036	0,0084	0,0060	0,0072
Sorbit w $100 \text{ cm}^3$ . . . . .	0,101	0,024	0,210	?

Ilość sorbitu w winach z jabłek i czarnych jagód była obliczona z ilości 2-benzalorsobitu, a w winie z jabłek rajszych z 6-octanu. Co się tyczy wina truskawkowego, to i z niego otrzymano osad w ilości 6,6 mg ponieważ jednak nie można było otrzymać z tak małej ilości 6-octanu, a próba Reifa<sup>9)</sup> wypadła ujemnie — wina truskawkowe albo nie zawierają zupełnie sorbitu, albo bardzo mało. Podane powyżej ilości sorbitu są zbyt niskie przede wszystkim dla tego, że metoda Werdera nie jest dokładna, a następnie dla tego że podczas oczyszczania surowego benzalorsobitu i krystalizacji pewne straty są nieuniknione.

Z pośród owoców najwięcej sorbitu zawiera jarzębina — 6 do 7% według G. Tanerta<sup>10)</sup> i wobec tego przystąpiliśmy do zbadania owoców jarzębiny pospolitej, zebranych w końcu września 1932 r. i zamierzaliśmy wyosobnić z nich sorbit, aby go użyć do badań porównawczych w celu stwierdzenia, jaką ilość sorbitu można wyosobnić stosując metodę J. Werdera i jej modyfikacje. Do wyosobniania sorbitu zastosowaliśmy metodę Vincent, Delachanala<sup>11)</sup>.

1) J. Werder. Mitt. Lebensm. Hyg. 20, 7, (1929).  
 2) J. Meunier, Compt. rend. 108, 148 (1889) i 110, 577, (1890).  
 3) C. Zäch. Mitt. Lebensm. Hyg. 20, 14, (1929).  
 4) Bleyer i Diemair. Chem. Ztg. 55, 621, 641, (1929).  
 5) Bleyer, Diemair i Lix. Z. Untersuch. Lebensm. 62, 297, (1931).  
 6) M. Fischler. Wein u. Rebe. 13, 100, (1931).  
 7) Blaeyer, Diemair i Lix. Z. Untersuch. Lebensm. 62, 297, (1931).

8) Jermstadt. Arch. Pharm. 8, 68, 69, (1931).  
 9) G. Reif. Z. Untersuch. Lebensm. 1, 2, 82, 87, (1931).  
 10) G. Tanert. Bull. soc. chim. biol. 12, 541, 543, (1931).  
 11) Vincent, Delachanal, Compt. rend. 114, 486,

Jagody jarzębiny posiadały skład następujący:

Wody . . . . .	80,96%
Związków nierozpuszczalnych . . . . .	8,74 „
Ekstraktu . . . . .	10,30 „

Związki nierozpuszczalne zawierały:

Popiołu . . . . .	0,20 „
Błonnik . . . . .	4,91 „
Pentozanów . . . . .	1,10 „
Związków azotowych . . . . .	1,57 „

Ekstrakt zawierał:

Cukru przemienionego . . . . .	2,04 „
Dekstryn . . . . .	1,86 „
Kwasów nielotnych (kw. cytr.) . . . . .	2,07 „
Kwasów lotnych (kw. oct.) . . . . .	0,10 „
Związków pektynowych . . . . .	1,56 „
Związków azotowych (N. 6,25) . . . . .	0,18 „

Jeżeli założymy, że różnica między ilością ekstraktu, obliczonego z ciężaru właściwego i sumą znalezionych w nim składowych części odpowiada zawartości sorbitu, to zbadana jarzębina powinna zawierać go około 2,5%. Jednak za pomocą metody Delachanala wyosobniono minimalną ilość pod postacią kilkunastu kryształków. Wobec tego przystąpiliśmy do wyosobniania sorbitu według metody Werdera z porcji po 100 g jagód. Otrzymany z nich wyciąg wodny poddawano fermentacji, oczyszczano roztworem octanu ołowiu, usuwano nadmiar ołowiu, zagęszczano pod zmniejszonym ciśnieniem, strącano dekstrynę i zagęszczano przesącz do konsystencji syropu. Syrop mieszano z aldehydem benzoosowym, świeżo wyosobnionym z pochodnej siarczynowej i z kwasem siarkowym 1:1 w ciągu godziny i strącano benzalorsorbit wodą na drugi dzień. Choć próby były wykonywane stale w sposób jednakowy, jednak wyniki były różne. Niekiedy nie otrzymywano zupełnie osadu, albo tak mało, że obecność sorbitu można było stwierdzić tylko kolorymetrycznie sposobem Reifa. Ogromny wpływ na udanie się kondensacji posiada konsystencja syropu. Te próby, których wyniki były dodatnie, dały średnio 35,5 mg jednobenzalorsorbitu o t. top. 169—170° co odpowiada zaledwie 0,024% sorbitu.

Następnie próbowaliśmy wyosobnić sorbit według metody Kostermann-Fachmanna pod postacią 6-octanu<sup>12)</sup> ale otrzymaliśmy osady maziste, nie dające się przekrystalizować.

Aby się przekonać, jaką ilość sorbitu można wyosobnić stosując metodę Werdera zbadaliśmy kilka prób wina francuskiego gronowego, do którego dodano określono ilość sorbitu.

- I. 100 cm<sup>3</sup> wina, 0,2 sorbitu. Otrzymano 0,1321 g jednobenzalorsorbitu, (t. top. 170°) co odpowiada 45,5% ilości teoretycznej.

Następne próby były wykonane według metody Diemair-Lixa<sup>13)</sup>, którzy zalecają stosowanie aldehydu benzoosowego i kwasu siarkowego w określonym stosunku, co umożliwia dowolne otrzymanie 1 albo 2-benzalorsorbitu.

- II. 100 cm<sup>3</sup> wina, 0,5 g sorbitu, 0,3 g aldehydu benzoosowego, 0,4 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego 1:1. Otrzymano 0,102 g jednobenzalorsorbitu, czyli zaledwie 13% ilości teoretycznej.
- III. 100 cm<sup>3</sup> wina, 0,5 g sorbitu, 0,75 g aldehydu, 0,5 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego 1:1. W tych warunkach powinien się utworzyć 2-benzalorsorbit. Wyosobniony produkt okazał się również jednobenzalorsorbitem. Otrzymano 0,3945 g co odpowiada 52% ilości teoretycznej.

Jak wynika z tych doświadczeń stosując metodę Werdera można wyosobnić średnio 33% sorbitu, a w najlepszym wypadku pięćdziesiąt kilka %.

Wobec tak nikłych wyników nasunęła się myśl zastosowania metody Schotten-Baumann. Przedwstępne próby wykazały, że z roztworu alkalicznego pod wpływem chlorobezwodnika kwasu benzoosowego sorbit wypada pod postacią oleistej cieczy, która się zestala po pewnym czasie tworząc masę białą, lepka, plastyczną, trudno rozpuszczalną w metanolu, etanolu, eterze, octanie etylu, benzenu, chloroformie, łatwiej w kwasie octowym. Po przekrystalizowaniu z octanu etylu, przy zastosowaniu lejka ogrzewanego parą otrzymuje się biały proszek, makroskopowo bezkształtny, składający się z mikroskopijnych bezbarwnych igiełek, topniejących w 216—217°. Aby się przekonać jakiego rodzaju benzoosan otrzymuje się w tych warunkach określiliśmy ciężar cząsteczkowy metodą Rasta.

11 mg produktu, 91,8 mg kamfory, obniżenie temp. top. 6°. Znalezione 798, boliczono dla 6-benzoosanu 806.

Aby zbadać, jaką wydajność można osiągnąć stosując metodę Schotten-Baumann wykonaliśmy następujące próby:

- I. 0,2 g sorbitu rozpuszczono w 100 cm<sup>3</sup> normalnego ługu i zbenzoilowano 1 g chlorobezwodnika. Otrzymano 0,3 g zamiast 0,88 g co odpowiada 34% ilości teoretycznej.
- II. 0,2 g sorbitu w 100 cm<sup>3</sup> normalnego ługu zbenzoilowano jak wyżej. Otrzymano 0,3424 g co odpowiada 38,9% ilości teoretycznej.
- III. Do 100 cm<sup>3</sup> wyciągu wodnego z jagód jarzębiny dodano 0,2 g sorbitu, trochę drożdży i pozostawiono w cieplarni. Przefermentowany płyn oczyszczono octanem ołowiu, usunięto nadmiar ołowiu węglanem sodowym i przesączono. Przesącz zbenzoilowano 0,5 cm<sup>3</sup> chlorobezwodnika, dodawanego kroplami utrzymując oddziaływanie alkaliczne przez dodawanie normalnego ługu. Gdy po dłuższym skłócaniu wydzielona oleista ciecz się zestaliła, oddzielono osad, przemyto go roztworem sody i przekrystalizowano z octanu etylu. Otrzymano 0,2556 g 6-benzoosanu zamiast 0,88 g czyli 29% ilości teoretycznej.

<sup>12)</sup> M. Kostermann i W. Fachmann, Z. Untersuch. Lebensm. 100, 103, (1931).

<sup>13)</sup> Dimair i Lix, Z. Untersuch. Lebensm. 5, 309, 310, (1930).

Jak wynika z tych kilku przykładów metoda Schotten-Baumann'a może w zupełności zastąpić metodę Werdera, nad którą ma tę przewagę, że nie potrzeba płynu badanego zagęszczać i że otrzymuje się stale jeden produkt, a wydajność jest taka sama, średnio 33%. Zdaje się, że cukry nie mają wielkiego wpływu na wyniki, ponieważ zarówno glikoza jak i fruktoza tworzą benzoesany maziaste, łatwo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Dalsze badania w tym kierunku są w toku.

Następnie określiliśmy tą samą metodą zawartość sorbitu w owocach jarzębiny.

- I. Z wyciągu wodnego z 25 g jagód otrzymano 0,0278 g 6-benzoesu, to ze 100 g — 0,1112, co odpowiada 0,0251% sorbitu.
- II. Z wyciągu wodnego z 17,8 g jagód otrzymano 0,0197 g 6-benzoesu, to ze 100 g — 0,1106, co odpowiada 0,0249% sorbitu.

Ilości te są nieco większe, niż te które otrzymano metodą Werdera — 0,024.

Zestawienie wyników badania niektórych owoców.

	Truskawki	Po-rzeczki	Agrest	Wiśnie
Woda . . . . .	89,31	82,84	85,20	74,00
Ekstrakt . . . . .	7,80	11,76	10,80	14,70
Związki nierozp.	2,89	5,40	3,99	11,30 (pest. 8,95)
Cukru przemienion.	1,54	5,07	4,01	6,43
Kwasowość (cytr).	1,78	2,60	1,63	3,71
Popiołu . . . . .	0,39	0,58	0,41	0,82
Związ. azotowych	1,30	1,09	1,29	1,09
Związ. bezatow.				
wyciąg . . . . .	2,79	3,00	3,46	2,65
Pentozanów . . . . .	0,81	0,87	0,74	0,65
Blonnik . . . . .	1,51	3,85	2,65	0,299
Sorbit w 100 g . . . . .	0	0,015	?	0,054

Wiśnie były bardzo drobne i dla tego taki duży procent pestek (średnio 5,2%), wszystkie owoce były nie zupełnie dojrzałe. Co się tyczy sorbitu, to truskawki nie zawierają go, taki sam wynik otrzymano przy badaniu wina truskawkowego. Z agrestu, po kilku nieudanych próbach, wyosobniono zaledwie 8,8 mg osadu, którego nie można było dokładnie

zbadać, a do dalszych prób zabrakło materjału. Z porzeczek i agrestu sorbit był wyosobniony metodą Werdera, a z wiśni metodą Schotten-Baumann'a. Jeżeli uwzględnimy straty podczas krystalizacji 6-benzoesu sorbitu i średnią wydajność 33%, to wiśnie zawierały około 0,2%. Muttelet<sup>14)</sup> znalazł w wiśniach 0,125 do 0,29% nie znalazł natomiast sorbitu w truskawkach, a także i w porzeczkach.

E. Vogt<sup>15)</sup> podaje wyniki badań porównawczych, wykonanych w instytucie winnictwa we Freiburgu. Na podstawie licznych doświadczeń stwierdzono że metoda Werdera bardzo często zawodzi i że głównym źródłem błędów są: konsystencja pozostałości po odparowaniu, własność aldehydu benzoosowego, sposób i czas trwania mieszania składników. Tak samo i podana przez Bleyera wydajność 97 — 100% znajduje się pod znakiem zapytania. Daleko lepsze wyniki otrzymuje się zapomocą aldehydu o-chlorobenzoosowego, stosowanego przez Litterscheida<sup>16)</sup>..

#### ZUSAMMENFASSUNG.

In Polen wird zur Bereitung von Obstwein ausser Aepfel und Birnen auch viel Beerenobst benutzt. Verfasser haben einige Obstweine und Obstarten auf Sorbitgehalt untersucht. Es wurden Erdbeer-, Heidelbeer-, Apfel-, Paradiesapfel-Weine, Erdbeeren, Johannisbeeren, Stachelbeeren und Sauerkirnschen untersucht.

In den Erd- und Stachelbeeren wurde kein Sorbit gefunden, in der Kirschen — 0,054%, in den Johannisbeeren — 0,015%. In Apfelwein — 0,101%, in Heidelbeerwein — 0,024% und in Paradiesapfelwein — 0,21%. In Wirklichkeit ist der Gehalt grösser, da man nach der Methode von Werder durchschnittlich nur 33% Sorbit isolieren kann.

Versuchsweise wurde die Schotten-Baumann'sche Methode angewandt und es hat sich gezeigt, dass dieselbe ganz gut die Werder'sche ersetzen kann. Die Ausbeute beträgt zwar auch nur 33%, aber das lästige Abdampfen fällt weg und man bekommt immer einen einheitlichen Körper — Hexabenzoylsorbit, der bei 216 — 217° schmilzt und schwer in den üblichen Lösungsmitteln löslich ist. Zucker scheint ohne Einfluss zu sein, da die Benzoylverbindung es Trauben- und Fruchtzuckers sehr leicht löslich und leicht zu trennen sind.

Wilno. Institut für technische Chemie der Stefan Batory - Universität.

Dr. inż. ANTONI LIKIERNIK

## NOWOCZESNE SPOSOBY KWAŚNEGO ROZKŁADU FOSFORYTÓW

Méthodes modernes de la décomposition des phosphorites par les acides

Nadeszło 14 kwietnia 1934.

Nowoczesny przemysł dąży do wytwarzania wysokowartościowych, tak zwanych „pełnych” nawozów, zawierających niektóre lub wszystkie składniki konieczne dla odżywiania roślin. Nawozy takie nie powinny zawierać niepotrzebnego balastu podrażającego koszty przewozu i wprowadzającego do gleby niejednokrotnie szkodliwe składniki, wywierające ujemny wpływ na rozwój roślin. Wysoka zawartość czynnych składników takich stężonych nawozów wywołuje pewne trudności przy rozsiewaniu, którym zapobiedz można przez rozcieńczanie ich domieszkami nieczynnymi wprawdzie, ale

i nie szkodliwymi dla roślin. Rozcieńczanie takie może odbywać się już bezpośrednio na miejscu użycia.

Dla wytwarzania tych stężonych nawozów musi się rozporządzać czystymi związkami azotowymi, potasowymi i fosforowymi. Azotany, sole amonowe i potasowe są obecnie łatwo dostępne w każdej żądanej jakości, a pewne trudności,

<sup>14)</sup> C. F. Muttelet, Ann. fals. 23, 602, 605 (1930).

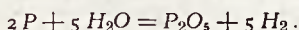
<sup>15)</sup> E. Vagt Z. Untersuch. Nahrungsm. (1934).

<sup>16)</sup> F. M. Litterscheid, Z. Untersuch. Nahrungsm. 62, 297, (1931).

jak np. hygroskopijne własności niektórych wytworów zostaną niewątpliwie wkrótce usunięte. Zagadnienie soli fosforowych przedstawia się nieco inaczej. Fosfor, występujący w przyrodzie jako nierozpuszczalny fosforan trójwapniowy, trzeba dopiero przerobić na związki przyswajalne przez rośliny. Wprawdzie od dawna spotyka się zapatrywanie, że naturalne fosforyty, odpowiednio zmielone i zaprawione pewnymi domieszkami (humus, błonnik i t. d.) wykazują dobre działanie, ale zagadnienie to nie jest jeszcze ostatecznie rozstrzygnięte i zdania fachowców są podzielone<sup>1)</sup>. W pewnych wypadkach naturalne fosforyty są dość skutecznymi nawozami, jest to jednak zależne od a) rodzaju gleby, b) rodzaju fosforytu i c) rodzaju rośliny. W glebie kwaśnej, zawierającej duże ilości ciał organicznych działanie naturalnych fosforytów jest dość znaczne, w większości jednak wypadków działanie nieprzerobionych fosforytów jest niedostateczne, a więc dla osiągnięcia szybkiego i pewnego działania konieczna jest przeróbka na przyswajalne związki fosforowe.

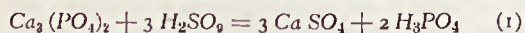
Dla otrzymania czystych fosforanów trzeba wytworzyć kwas fosforowy. Kwas ten, do niedawna produkowany w stosunkowo niewielkich ilościach, stał się w ostatnich latach przetworem, wytwarzanym w skali wielko-przemysłowej. Kwas fosforowy jest produktem wyjściowym nie tylko dla fosforanów używanych jako nawozy (fosforan dwuamonowy, fosforan potasowy), ale również i dla fosforanów, stosowanych obecnie w znacznych ilościach do zmiękczenia wody, czyszczenia metali, obciążania jedwabiu, ochrony od rdzy, do wyrobu proszków do pieczenia i t. p. Równoległe ze wzrostem zapotrzebowania nastąpił rozwój sposobów wyrobu kwasu fosforowego. Sposoby te podzielić można na dwie zasadnicze grupy: otrzymywanie kwasu fosforowego przez utlenianie fosforu i bezpośrednio z fosforytów przez działanie kwasów.

Fosfor, otrzymywany z fosforanów naturalnych przez redukcję, utlenia się albo bezpośrednio, albo też według F. G. Liljenroth'a<sup>2)</sup> katalitycznie parą wodną, przyczem otrzymuje się pięciotlenek fosforu i wodór, według równania:



Metoda ta wymaga wielkich inwestycji i jest bardzo kosztowna. Gdyby udało się oczyścić wodór od porywanych par fosforu i pięciotlenku i tamsamem umożliwić użytkowanie go dla syntezy amonjaku, sposób ten mógłby współzawodniczyć z innymi sposobami wyrobu kwasu fosforowego. Fosfor utleniać można również dwutlenkiem węgla<sup>3)</sup>. Przeprowadzenie fosforu w kwas fosforowy może się też odbywać pośrednio przez azotki fosforu lub też przez związki fosforo-metalowe<sup>4)</sup>. Wytwarzanie fosforu połączone jest z wielkim nakładem energii, a usunięcie, względnie użytkowanie tworzących się przy tym żużli sprawia znaczne trudności, tak że termiczne sposoby wyrobu kwasu fosforowego jeszcze nie przyjęły się ogólnie w przemyśle<sup>5)</sup>. Trudności tak gospodarczej, jak i technicznej natury zmusiły do zajęcia się udoskonaleniem dawno już znanego kwaśnego rozkładu fosforytów.

Do rozkładu fosforytów najlepiej nadaje się kwas siarkowy, gdyż tworzy on sól wapniową trudno rozpuszczalną, przez co umożliwiające jest łatwe rozdzielenie obu produktów reakcji, zachodzącej według równania:



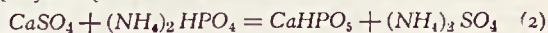
Technicznie wykonanie tej podwójnej wymiany nie jest jednak takie proste, jakby to się mogło wydawać. Otrzymanie dobrej wydajności, odsączenie powstałego gipsu, oczyszczenie kwasu

fosforowego od zanieczyszczeń powoduje dość znaczne trudności.

Przy sposobie dekantacyjnym firmy Dorr<sup>6)</sup> miele się fosforyt na mokro z rozcieńczonym kwasem fosforowym. Do otrzymanej w ten sposób zawiesiny dodaje się jeszcze rozcieńczonego kwasu fosforowego i po bardzo dobrym wymieszaniu rozkłada się kwasem siarkowym, używając małego nadmiaru; by mieć pewność, że cały fosforan został rozłożony. Oczywiście przy obliczaniu ilości kwasu siarkowego uwzględnić trzeba i kwas potrzebny do rozkładu węglanów, fluorków i ewentualnie innych soli, zanieczyszczających fosforyt. Osadzający się siarczan wapnia powinien wypaść jako gips (z dwiema cząsteczkami wody krystalizacyjnej) w drobnokrystalicznej formie, co należy obserwować pod mikroskopem, gdyż w przeciwnym razie bezpostaciowy, bezwodny siarczan wapnia otacza ziarenka nierozłożonego jeszcze fosforytu, uniemożliwiając dalszy rozkład. Zawiesina gipsu w kwasie fosforowym przechodzi następnie przez szereg osadników, zwykle sześć, w ten sposób, że gips przepompowuje się w odwrotnym kierunku do prądu roztworu kwasu fosforowego, stężając go tamsamem oraz oddzielając i przemywając gips. Po przejściu przez wszystkie osadniki przesącza się gips przez filtry obrotowe i przemywa, dodając wodę z przemycia do ostatniego osadnika. W ten sposób otrzymać można około 25%-owy roztwór kwasu fosforowego. Metoda ta, pracująca sposobem ciągłym jest tak udoskonalona technicznie, że przy przeróbce stu tonn fosforytu na dobę potrzeba na zmianę zaledwie trzech robotników do dozoru aparatów. Dla ogrzewania potrzeba nieznacznych ilości pary, a dla napędu mieszadeł i pomp niewielkiej siły motorycznej. Fabrykacja tym sposobem jest zatem bardzo tania. Wydajność jest prawie ilościowa.

Ta sama firma wypracowała sposób wyrobu kwasu fosforowego przez podwójne sączenie<sup>7)</sup>. Otrzymuje się tą drogą 30—31%-owy roztwór kwasu fosforowego. Koszty ruchu są w tym wypadku większe niż przy sposobie dekantacyjnym, ale inwestycje znacznie mniejsze. Bardziej stężone roztwory osiągnąć można, gdy osadzanie siarczanu wapnia przeprowadza się w ten sposób, że wypada nie gips, lecz sól o zawartości pół drobiny wody krystalizacyjnej lub sół bezwodna. Według S. Nordengrena<sup>8)</sup> (sposób eksploatowany przez towarzystwo „Lurgi”) te formy siarczanu wapnia dają się łatwo odsącać, zwłaszcza w wyższych stężeniach. Tworzenie się ich osiągnąć można przez odpowiednie regulowanie temperatury i stężenia, tak że podczas sączenia nie następuje wchłanianie wody i tworzenie się gipsu. Przez rozkład fosforytu w otwartym naczyniu w temperaturze nieco niższej niż punkt wrzenia roztworu otrzymać można w ten sposób 35%-y roztwór kwasu fosforowego. Rozkładając w autoklawie i zastosowując system filtracyjny Dwight-Lloyd'a dojść można nawet do 65%-owego roztworu.

Odsączone i dobrze przemyte siarczan wapnia można użytkować bądź jako taki, bądź też przerobić go znanym sposobem na siarczan amonowy i węglan wapnia. Podobną reakcję przeprowadzają A. Holz i T. v. Dusen-Berdell<sup>9)</sup>, działając na siarczan wapnia ługiem potasowym i dwutlenkiem węgla pod ciśnieniem. Ci sami<sup>10)</sup> polecają też następującą wymianę:



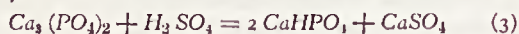
Z kwasu fosforowego wytwarzać można, jak to już wyżej zaznaczono, pełnowartościowe nawozy, nie zawierające niepotrzebnego balastu. Nawozy te jednak, choć pod wzglę-

dem chemicznym idealne, z rozmaitych powodów (wysoka cena, trudności przy rozsiewaniu, trudności normalizacji i dopasowania do szczególnych właściwości gleby i roślin) nie przyjęły się jeszcze ogólnie. Dlatego też przemysł wytwarza jeszcze nawozy fosforowe innego rodzaju, otrzymując je wprost z fosforytów, a nie pośrednio z kwasu fosforowego. Bardzo dobrym nawozem jest też mączka Thomasa, produkcja jej jednak, zależna od przemysłu stalowego jest ograniczona i nie może pokryć zapotrzebowania. Przez prażenie fosforytów z różnemi domieszkami osiąga się nawozy zbliżone chemicznie do żużli Thomasa. Wytwórczość taka jest jednak kosztowna i tylko w specjalnych warunkach gospodarczych może liczyć na powodzenie. Przetwory te posiadają bardzo dobre własności nawozowe i niewątpliwie po pokonaniu pewnych trudności technicznych zdobędą należne im stanowisko w przemyśle nawozowym. Fosforyty prażone były wyrabiane już z końcem ubiegłego stulecia w Szwecji (*Wiborghosphat*, *Woltersphosphat*), podczas wojny w Belgji przez niemieckie władze okupacyjne (*Vestaphosphat*, *Germaniaphosphat*), a obecnie produkcja ich w Niemczech osiągnęła około 30 000 t rocznie (*Rhenaniaphosphat*). U nas fosforyty takie wypuściły na rynek Zakłady Chorzowskie (*supertomasyna*).

Mimo jednak rozwoju tych nowych nawozów fosforowych, nawozy typu superfosfatu zachowały, narazie przynajmniej, jeszcze poważne znaczenie dla zaopatrywania rolnictwa w związki fosforowe. Do niedawna był superfosfat, przy światowej pojemności wytwórczej około 15 000 000 t rocznie<sup>11)</sup>, najważniejszym ilościowo przetworem chemicznym. W ostatnich latach sytuacja uległa zasadniczej zmianie, przyczem powody nie są wyłącznie kryzysowo-konjunkturalnej natury. Światowa wytwórczość superfosfatu spadła z 9 000 000 t w roku 1929 na 6 200 000 t w roku 1932, w Polsce spadek produkcji jest jeszcze większy: 330 000 t na 24 000 t<sup>12)</sup>. Superfosfat posiada poważne strony ujemne. Gips, zawarty w tym nawozie nietylko podraża przewód, ale posiada też w pewnych wypadkach szkodliwe działanie. Zaletą gipsu jest tworzenie szkieletu superfosfatu oraz wchłanianie nadmiaru wilgoci. Zalety te jednak nie równoważą złych własności.

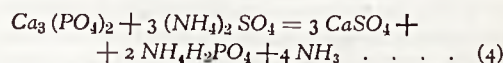
Przemysł superfosfatowy, chcąc usunąć ujemne strony tego nawozu, stara się w rozmaity sposób przerobić superfosfat: działając nań amonjakiem, wyługowując wodą (dla oddzielenia fosforanu jednowapniowego od gipsu) i t. d. Wszystkie te próby nie zadowolaly jednak, a postęp w tej dziedzinie przemysłu był niewielki. Ulepszenia przy wyrobie superfosfatu szły przeważnie w kierunku lepszego wyzyskania urządzeń mechanicznych dla mielenia, suszenia, magazynowania i transportu. Z innych nowszych ulepszeń zasługuje na uwagę propozycja Zanotti'ego<sup>13)</sup>, polecającego użycie oleum zamiast kwasu siarkowego, oraz J. Turka<sup>14)</sup>, który rozpyla fosforyt w kwasie, sposobem znanym już w innych dziedzinach przemysłu. Oberphos Co.<sup>15)</sup> opisuje sposób wyrobu superfosfatu pod ciśnieniem, przyczem wyzyskuje ciepło rozcieńczenia kwasu siarkowego, zwilżając fosforyt wodą i następnie dopiero działając kwasem. Zużytkowanie gipsu, zawartego w superfosfacie odbywać się może w sposób analogiczny do przeróbki gipsu, powstałego przy całkowitym rozkładzie fosforytu<sup>16)</sup>.

Możliwość oszczędzenia prawie połowy kwasu siarkowego skłoniła już kilkadziesiąt lat temu do prób bezpośredniego otrzymywania fosforanu dwuwapniowego według równania<sup>17)</sup>:



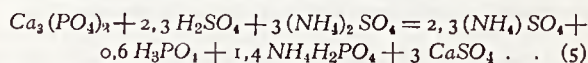
Przebieg reakcji jest jednak inny i fosforan dwuwapniowy otrzymuje się tylko w nieznacznych ilościach<sup>18)</sup>. Sól tę wyrabia się już od dłuższego czasu przez strącanie z roztworów kwasu fosforowego lub fosforanów, albo też przez działanie kwasu fosforowego na fosforyt. Fosforan dwuwapniowy stosuje się w rolnictwie jako tak zwany *precypitat* lub *superfosfat podwójny*. Wyrób tego nawozu wykazuje w ostatnich czasach znaczne postępy: zastosowano użycie stężonego kwasu fosforowego i ługowanie sposobem ciągłym<sup>19)</sup>.

Zamiast kwasu siarkowego próbowano stosować dwutlenek siarki. Przez pewien czas sposoby te były nawet przeprowadzane technicznie<sup>20)</sup>, ale bez większego powodzenia. Większe znaczenie ma zastosowanie kwaśnych siarczanów do rozkładu fosforytów. Już od dłuższego czasu sprawą tą zajmuje się cały szereg patentów i publikacji<sup>21)</sup>. W nowszych czasach I. G.<sup>22)</sup> wyzyskuje w tym celu hydrolizę siarczanu amonowego w następujący sposób: działanie siarczanu amonowego na fosforyt odbywa się w takich warunkach, że następuje hydroliza siarczanu, przyczem stale usuwa się tworzący się amonjak. Kwas powstający przy hydrolizie działa na fosforyt, tak, że równowaga hydrolizy ustala się odpowiednio do zużycia kwasu. Usuwanie amonjaku przyspiesza się przez przepuszczanie obojętnych gazów lub pary wodnej. Hydroliza wzrasta wraz z temperaturą, jest więc wskazane, pracować powyżej punktu wrzenia roztworu i pod ciśnieniem, np. w autoklawie. Przebieg tych reakcji przedstawić można równaniem sumarycznym:



Po oddzieleniu gipsu zubożętnia się roztwór amonjakiem celem otrzymania fosforanu dwuamonowego.

Na podstawie patentów F. G. Liljenrotha firma Dorr<sup>23)</sup> wypracowała sposób ciągły, polegający na znanej przeciuprądowej dekantacji, według sumarycznego równania:



Kwas fosforowy zubożętnia się amonjakiem, a gips przeprowadza się znanym sposobem w siarczan amonowy, wracający do fabrykacji. Węglan wapnia zawiera jeszcze pewne ilości siarczanu amonowego. Poddaje się go działaniu kwasu azotowego, przyczem powstaje saletra wapniowa i dwutlenek węgla, wracający do obiegu. Siarczan amonowy, zawarty w przesączu, reaguje według równania:



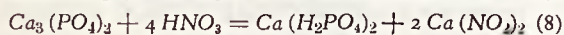
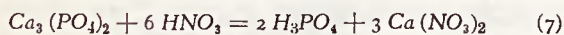
Powstający w ten sposób azotan amonowy podnosi zawartość azotu saletry wapniowej z 14 na około 15,5%. Otrzymuje się tak obok saletry wapniowej nawóz, zawierający około 20% azotu amonjakalnego i 20%  $P_2O_5$ , rozpuszczalnego w wodzie. Podobny sposób polecają Wolfkowitz i Kamzolkin<sup>24)</sup>

Nawozy, wytworzone przez działanie kwasu solnego na fosforyty zawierają hygroskopijny i szkodliwy dla roślin chlorek wapnia, tak że nie znalazły zastosowania w przemyśle. Rozkład kwasem solnym stosuje się tylko dla otrzymania roztworów, z których strąca się precypitat. Fosforan jednowapniowy oddzielić można od chlorku wapnia sposobem, podanym przez „Société d'Etudes pour la Fabrication des Engrais Chimiques”<sup>25)</sup>, działając na fosforyt 18 — 24%-owym kwasem solnym, przez co otrzymuje się 23 — 30%-owy roztwór chlorku wapnia, w którym fosforan jednowapniowy jest



trudno rozpuszczalny. Z roztworów, powstałych przez działanie kwasu solnego na fosforyty można strącić wapń kwasem siarkowym lub rozpuszczalnymi siarczanami, jednak sposoby techniczne, oparte na tej zasadzie nie przedstawiają żadnych korzyści w stosunku do rozkładu kwasem siarkowym. Inne sposoby przeróbki takich roztworów są analogiczne do metod używanych przy rozkładzie kwasem azotowym i są opisane poniżej.

Rozkładając fosforyty kwasem azotowym otrzymuje się obok kwasu fosforowego względnie fosforanów wapniowych azotan wapnia, przez co osiąga się w jednej operacji produkcję jeszcze jednego czynnego składnika nawozowego. Przy działaniu kwasu azotowego na fosforyt wchodzi w grę następująca reakcja:



Reakcjom tym towarzyszy znaczne wywiązywanie się tlenków azotu, przyczem masa bardzo się nagrzewa. Pracując według równania (8) otrzymujemy masy mniej lub więcej twarde, dające się trudno osuszyć. W licznych patentach<sup>25)</sup> opisano sposoby, według których przeprowadza się ten proces, unikając strat azotu i uzyskując produkt mniej lub więcej podatny do użytku. Szczególną uwagę zwrócono na suszenie i na zwalczanie własności higroskopijnych<sup>27)</sup>. Mimo bardzo licznych prób w tym kierunku, metody te nie zyskały większego znaczenia. W handlu znajduje się tego rodzaju produkt wyrobiony przez szwajcarskie towarzystwo „Lonza” pod nazwą *Nitrophosphat* lub *Phosphatsalpeter*<sup>28)</sup>. Praca według równania (9) nie jest celowa, gdyż w ten sposób tworzą się tylko nieznaczne ilości fosforanu dwuwapniowego<sup>29)</sup>, a więc wydajność rozpuszczalnego  $P_2O_5$  jest bardzo mała.

Pracując według równania (7) lub (8) w odpowiednim stężeniu kwasu azotowego, otrzymuje się roztwory zawierające azotan wapnia i kwas fosforowy względnie fosforan jednowapniowy. Dalsza przeróbka takich roztworów odbywać się może według schematu, który podaje tablica I.

Usunięcie wapnia przez krystalizację (rubryka 1) stosują E. Johnson i Odda Smeltverk A. B.<sup>30)</sup>, wymrażając roztwór i otrzymując w ten sposób  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ . Zupelne usunięcie wapnia z tego roztworu nie jest jednak możliwe. Metoda nadaje się więc tylko do częściowej przeróbki.

Otrzymywanie precipitatu (rubryki 2 i 3) jest już dawno znane, z nowszych patentów, następujące zasługują na uwagę:

F. C. i F. Palazzo<sup>31)</sup> zubożniają 10 — 15%-owym wodorotlenkiem sodu, potasu lub amonu poniżej 35°, dekantują osad i suszą w próżni przy 50 — 60°. W ten sposób otrzymuje się produkt o zawartości 40 — 43%  $P_2O_5$ .

I. G.<sup>32)</sup> strąca fosforan dwuwapniowy w dwóch fazach, najpierw na zimno, następnie przy 60°. Strącania dokonuje się mlekiem wapiennym lub zawiesiną węglanu wapnia w obecności łatwo rozpuszczalnych soli wapniowych. Otrzymuje się tak wysokowartościowy wytwór, zawierający do 50%  $P_2O_5$  rozpuszczalnego w roztworze cytrynianu amonu, prawie cały kwas fosforowy jest więc przeprowadzony w stan przyswajalny dla roślin. Ługi macierzyste można przerobić na nawozy azotowe. W innym patencie ta sama firma<sup>33)</sup> opisuje sposób otrzymywania precipitatu o stałym składzie przez wymywanie osadu nasyconym roztworem fosforanu wapniowego przy  $P_H = 4$ , lub nieco poniżej.

Zamiast solami wapniowymi strącać można solami magnezu, otrzymany w ten sposób fosforan dwumagnezowy może być użyty jako nawóz, chociaż o skuteczności nawozów magnezowych zdania są jeszcze podzielone. Sole magnezowe mają posiadane działanie stymulacyjne na rośliny<sup>34)</sup>.

Można również strącać nierozpuszczalne fosforany metali ciężkich, rozkładając je następnie i regenerując odczynnik, użyty do strącenia. Do tej grupy (rubryka 4) należą następujące patenty:

Strącanie kwasu fosforowego jako fosforanu miedzi<sup>35)</sup>, na który działa się amonjakiem i ogrzewa następnie z wodorotlenkiem lub węglanem potasu, przyczem amonjak ulatnia się i  $CuO$  wypada jako osad. Z ługu macierzystego otrzymuje się fosforan potasu. Tlenek miedzi i amonjak wracają do fabrykacji.

Strącanie podwójnego fosforanu żelazowo-amonowego<sup>36)</sup>, i przeróbka tegoż na fosforan amonowy przy równoczesnej regeneracji tlenku żelaza.

Strącanie fosforanu ołowiu<sup>37)</sup>, z następującem otrzymaniem kwasu fosforowego przez rozpuszczanie w kwasie solnym.

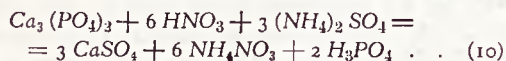
Ostatnią grupę (rubryka 5) tworzą metody, polegające na strącaniu wapnia jako nierozpuszczalnych soli. W tym wypadku w roztworze pozostaje kwas fosforowy obok nadmiaru kwasów, użytych do rozkładu fosforytu i do strącenia wapnia. Roztwory te mogą być przerobione na fosforany lub na nawozy mieszane. Proponowano strącanie jako węglanu, siarczanu, szczawianu lub fluorku. Szereg patentów chroni regenerację kwasów z tych osadów<sup>38)</sup>. Wszystkie te metody

T A B L I C A I.

	1	2	3	4	5
Sposób działania:	Krystalizacja	Zubożnianie wodorotlenkami lub węglanami sodowców lub amonu	Zubożnianie mlekiem wapiennym lub węglanem wapnia	Strącanie solami metali ciężkich	Strącanie solami lub kwasami, tworzącymi z $Ca$ sole nierozpuszczalne
Roztwór:	$H_3PO_4$	Azotany sodowców lub amonu	Azotan wapnia	Azotan wapnia, wzgl. inne sole wapniowe	$H_2PO_4$ wzgl. rozpuszczalne fosforany
Osad:	Azotan wapnia	$CaHPO_4$	$CaHPO_4$	Fosforany metali ciężkich	Nierozpuszczalne sole wapniowe

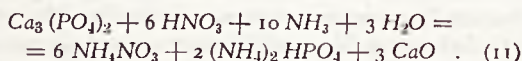
są skomplikowane i wymagają kilkakrotnych operacji, tak że dla umożliwienia ich technicznego zastosowanie polecono następujące ulepszenia:

Na podstawie propozycji F. G. Liljenrotha, firma Dorr wypracowała następujący sposób<sup>39)</sup>: fosforyt wylugowuje się sposobem ciągłym kwasem azotowym, z powstającego roztworu azotanu wapnia strąca się siarczan wapnia siarczanem amonowym, według sumarycznego równania:



Po odsączeniu gipsu, roztwór zobojętnia się amonjakiem, otrzymując mieszaninę azotanu amonu (65%) i fosforanu dwuamonowego (35%). Mieszanina ta zawiera 29,5% N (z czego 11,25% jako azot amonjalkalny) i 17,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , rozpuszczalnego w wodzie. Gips przerabia się na siarczan amonowy i węglan wapnia. Siarczan amonowy powraca do fabrykacji, a węglan wapnia przerabia się jak w równaniu (5).

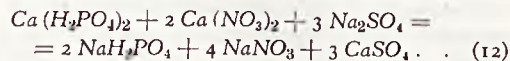
Ten cykl przeróbki zmodyfikować można jeszcze w następujący sposób, który odnosi się też do metody, wyrażonej równaniem (5): węglan wapnia po dokładnym przemyciu wypala się, dwutlenek węgla zużytkowuje się do przemiany gipsu na węglan, pozostaje więc jedynie  $\text{CaO}$  jako produkt uboczny. W ten sposób przerzania się wszystkie surowce na przetwory użyteczne, gdyż i wapno można w jakikolwiek sposób zużytkować. Ten przebieg przeróbki można wyrazić następującym sumarycznym równaniem:



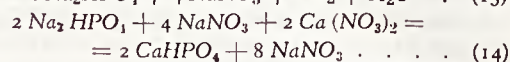
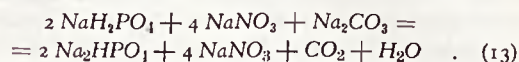
Zamiast siarczanu amonowego użyć można i innych siarczanów, regeneracja gipsu jest wówczas uciążliwsza. Zastępując w równaniu powyższym siarczan amonowy siarczanem potasu otrzymuje się obok gipsu kwas fosforowy i azotan potasowy. Reakcja ta jednak nie przebiega tak prosto, gdyż powstają straty potasu, wywołane tworzeniem się soli podwójnych, jak syngenitu  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i siarczanu potasowo-pięć-wapniowego  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Dla uniknięcia tych strat i dla obejścia rafinacji soli potasowej wypracowano następujący sposób fabrykacji<sup>40)</sup>: sylwinit rozpuszcza się w roztworze chlorku amonu, zawierającym siarczan amonu w ilości równoważnej do użytej soli potasowej, przepuszczając równocześnie przez roztwór prąd amonjaku. W ten sposób otrzymuje się jako osad glazeryt i chlorek potasu oraz amonjalkalny roztwór chlorku amonowego i chlorku sodowego. Osad po oddzieleniu od roztworu wylugowuje się zimną wodą, otrzymując roztwór soli kuchennej i stały siarczan sodu, który rozpuszcza się i używa do działania na fosforyt, przyczem otrzymuje się gips, zanieczyszczony siarczanami sodu i potasu. Roztwór chlorków oziębia się dla osadzenia części chlorku amonowego, a ług macierzysty poddaje się Solvay'owskiemu procesowi. Po oddzieleniu kwaśnego węglanu sodowego, ług macierzysty, zawierający chlorek i węglan amonu, miesza się z gipsem, otrzymanym przy rozkładzie fosforytu i odsadza od utworzonego węglanu wapnia. W pozostającym ługu, zawierającym siarczan i chlorek amonu rozpuszcza się sylwinit i t. d. Pracuje się więc w zamkniętym obiegu fabrykacyjnym, zużywając sól potasową surową, kwas azotowy, fosforyt, amonjak i dwutlenek węgla jako surowce, otrzymując zaś saletrę potasową, sodę, chlorek amonowy i kwas fosforowy jako wytwory. Amonjak można, jak to się zwykle czyni w fabrykach sody, regenerować, wówczas

jako produkt końcowy występuje chlorek wapnia zamiast chlorku amonowego.

J. Margoles<sup>41)</sup> proponuje następującą przeróbkę roztworów, otrzymanych przez rozkład fosforytów kwasem azotowym; wapń strąca się rozpuszczalnym siarczanem:

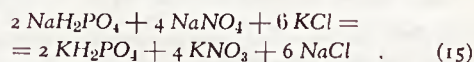


Z roztworu w ten sposób otrzymanego można wytwarzać fosforan dwusodowy i przerobić go na fosforan dwuwapniowy:



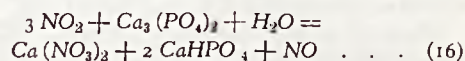
otrzymując saletrę sodową jako produkt uboczny.

Można też produkować nawóz mieszany, zawierający azot, fosfor i potas, według równania:

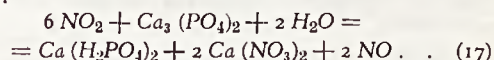


Roztwór oddziela się od soli kuchennej, która przy danym stężeniu wypada, i po przesączeniu i wysuszeniu otrzymuje się przetwór o 18%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 9% N i 42%  $\text{K}_2\text{O}$ . Dla przeprowadzenia tej reakcji użycie czystego chlorku potasu nie jest konieczne, można pracować surowym chlorkiem, oszczędzając w ten sposób koszty jego oczyszczania.

Zamiast kwasu azotowego można użyć do rozkładu fosforytów bezpośrednio tlenków azotu, tak jak otrzymuje się je przy utlenianiu amonjaku, unikając ich absorpcji. Sposoby, polegające na tej reakcji nie osiągnęły dotychczas technicznego powodzenia. E. Briner i J. P. Lugin<sup>42)</sup> badali tę reakcję, której ogólny przebieg daje się wyrazić w następujący sposób:



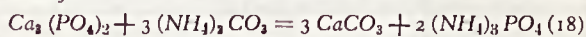
W obecności większych ilości wody reakcja przebiega według równania:



W stanie suchym fosforan trójwapniowy nie jest atakowany, w stanie wilgotnym tworzy się fosforan dwu-, względnie jednowapniowy obok  $\text{NO}$  i azotanu wapnia, bez tworzenia się azotynu.

Z innych kwasów polecano do rozkładu fosforytów kwasy: siarkowodorowy, nadchlorowy, fluorowodorowy, octowy, mrówkowy i węglowy<sup>43)</sup>. Metody te jednak nie znalazły technicznego zastosowania.

Analogicznie do przeróbki siarczanu wapnia na siarczan amonowy i węglan wapnia starano się o przeprowadzenie reakcji:



Próby zrealizowania tej reakcji spелżyły na niczem, gdyż wydajności są minimalne<sup>44)</sup>. Również i działanie kwaśnego węglanu sodu nie prowadzi do celu<sup>45)</sup>.

Próbowano rozkładać fosforyty i innymi kwaśnymi i obojętnymi solami, ale bez powodzenia technicznego. P. Jolibois i G. Chandron<sup>46)</sup> rozkładają fosforyt roztworem chlorku ołowiu. Powstaje przytem  $\text{PbCl}_2 \cdot (3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{PbO})$ , na który działa się kwasem azotowym, otrzymując roztwór azotanu i fosforanu amonu. Azotan ołowiu zamienia się na chlorek zapomocą  $\text{KCl}$ , a wapń odchodzi jako chlorek.

Omówione powyżej sposoby przeróbki fosforatów na rozpuszczalne fosforany odbywają się w wodnych roztworach, Aby poznać dokładnie chemizm tych reakcji konieczne jest zbadanie systemu  $CaO - P_2O_5 - H_2O$  i wpływu elektrolitów na ten układ. Mimo licznych badań doświadczalnych w tym kierunku<sup>47</sup>), własności tego układu nie są jeszcze w dostateczny sposób wyjaśnione. Dopiero w ostatnich latach zdołano dzięki nowoczesnym metodom, zwłaszcza rentgenograficznym zidentyfikować niektóre z występujących tu związków. Trudności badania polegają na własnościach osadów, skutkiem których otrzymanie połączeń o stałym składzie jest bardzo uciążliwe<sup>48</sup>), tak że nawet rozpuszczalności poszczególnych soli nie są dokładnie znane. Działanie kwasów i soli na fosforany wapnia były przedmiotem nielicznych zaledwie prac<sup>49</sup>), które nie wyjaśniły jeszcze przebiegu zachodzących tu przemian chemicznych.

## PIŚMIENICTWO.

1. U. Pratolongo: Giorn. chim. ind. applicata **13**, 1 (1931). J. Stoklasa: Biochemischer Kreislauf des Phosphations im Boden (1911). R. Percotti: Mem. d. R. Staz. di Pat. Veg. di Roma (1919). J. W. Ames i W. Kitsuta: J. Am. Soc. Agron. **24**, 103 (1932). P. Ehrenberg: Z. angew. Chem. **43**, 238 (1930). G. Claude: Franc. pat. 515276. H. Plausen: Pat. niem. 372565. Soc. de Tebakka: Pat. franc. 640888. Hauff: Pat. amer. 1261025.
2. F. G. Liljenroth: Pat. niem. 406411 i i.
3. Metallgesellschaft: Pat. franc. 648296.
4. Norsk-Hydro: Pat. niem. 453833. E. Urbain: Pat. franc. 683187.
5. A. Guyer: Ausschnitte a. n. Gebieten d. chem. Technik, Zürich 1931.
6. Dorr G. m. b. H.: Pat. niem. 402096.
7. H. Tiedemann i W. Gundelach: Chem. Fabrik **6**, 497 (1933). Kundtdünger Patent Verwertungsges.: Pat. ang. 356627, 313036, 366547, Pat. franc. 663215.
8. H. Lehrecke: Chem. Fabrik **6**, 505 (1933). S. Nordgren: Pat. amer. 1776595, Pat. ang. 314976, 378670 i i.
9. A. Holz i T. v. Dusen-Berdell: Pat. franc. 679572.
10. A. Holz i T. v. Dusen-Berdell: Pat. ang. 316583.
11. E. S. Mittler, Die deutsche chem. Ind. Berlin 1930.
12. Wiadom. Przemysłu Chem. **8**, 23 (1933).
13. V. Zanotti: Pat. franc. 512788.
14. J. Turk: Pat. austr. 127379.
15. Oberphos Co.: Pat. amer. 1837304.
16. U. Orlandi i G. Levi: Pat. franc. 663900. G. Singleton: Pat. amer. 1546946. A. Holz: Pat. ang. 316583.
17. J. Baumann: Chem. Ztg. **47**, 317 (1923). F. Kannhäuser: Chem. Ztg. **47**, 121 (1923). A. B. Adams: Pat. austral. 29603/1930.
18. A. Likiernik: Diss. E. T. H. Zürich 1933.
19. H. Tiedemann i W. Gundelach: Chem. Fabrik **6**, 497 (1933). Chem. Fabr. Budenheim: Pat. niem. 553924, 553814. W. C. Weber: Chem. Met. Eng. **40**, 72 (1933).
20. G. E. Hänisch i M. Schröder: Pat. niem. 37209, 38120. Grillo: Pat. niem. 79156. F. J. Machalske: Pat. amer. 902425. E. Thilo i R. Heicke: Pat. niem. 517181.
21. E. Bauer: Z. angew. Chem. **33**, 132 (1920). C. Matignon: Chimie & industrie 1893, 343. B. Neumann i Kleylein: Z. angew. Chem. **33**, 74 (1920). General Chemical Co.: Pat. amer. 1747588. J. Zawadzki i T. Kiślański: Przemysł Chem. **11**, 121 (1926).
22. I. G.: Pat. franc. 720140.
23. F. G. Liljenroth: Pat. ang. 313036, Pat. niem. 528013. Kundstdünger-Patent-Verwertungs — A. G.: Pat. niem. 564133.
24. S. J. Wolfkowitz i W. Kamzolkin: Chem. Zentr. 1929, II, 1962.
25. Soc. d'Et. pour la Fabr. et l'Empl. des Engr. Chim.: Pat. franc. 710132.
26. O. Kausch: Phosphor, Phosphorsäure u. Phosphate, J. Springer, Berlin. 1929. A. Likiernik: Diss. E. T. H. Zürich 1933. H. Siebeneicher: Z. angew. Ch. **46**, 596 (1933).
27. Norsk-Hydro: Pat. niem. 276814, 217309, Pat. franc. 738210. Lonza: Pat. szwajc. 129011, 129 891, 136930, 136933, 137748, 137749, 140433, 147805, 150627, 151688. Du Pont: Pat. amer. 1849508..
28. Neue Züricher Ztg. nr. 1251 z 4.VII 1932.
29. A. Guyer i A. Likiernik: Helv. Chim. Acta **16**, 1034 (1933).
30. E. Johnson i Odda Smeltverk A. S.: Pat. węgl. 101130, Franc. pat. 682423.
31. F. C. i F. Palazzo: Pat. ang. 316605, Pat. szwajc. 144099, 146192.
32. I. G.: Pat. niem. 489671.
33. I. G.: Pat. niem. 553379.
34. F. Honcamp: Handb. d. Pflanzenern. u. Düngelehre, J. Springer, Berlin 1931.
35. Soc. d'Et. pour la Fabr. et l'Empl. des Engr. Chim.: Pat. franc. 693319.
36. I. G.: Pat. niem. 480198.
37. Ch. Milberg: Pat. niem. 436280.
38. S. B. Newberry i H. N. Barrett: Pat. amer. 1020153. I. G.: Pat. niem. 492143. Ruhrchemie: Pat. franc. 722012.
39. R. Berr: Ind. chim. belge 1930, 383. Dorr G. m. b. H. Pat. niem. 490566. F. G. Liljenroth: Pat. niem. 542588.
40. Chemieverfahren: G. m. b. H.: Pat. szwajc. 150317.
41. J. Margoles: Pat. franc. 682518, 684483, 689302, 696138.
42. E. Briner i J. P. Lugrin: Helv. Chim. Acta **13**, 76 (1930).
43. C. Seybold i F. Heeder: Pat. niem. 72171. L. Mond: Pat. ang. 5072/1890. W. Palmaer: Pat. amer. 748523. J. Hechenbleikner: Pat. amer. 1313 379. S. Sadtler: Pat. amer. 1326533. P. de Wilde: Pat. franc. 327669.
44. N. D. Pellich: Chem. Zentr. 1930, II, 1593. J. H. Blumenberg: Pat. amer. 1252318.
45. J. Pinow: Z. Elektrochem. **27**, 309 (1921).
46. P. Jolibois i G. Chandron: Compt. rend. **192**, 1650. Soc. d'Et. pour la Fabr. et l'Empl. des Engr. Chim.: Pat. niem. 545428, 549646, 564441.
47. A. Rindell: Compt. rend. **134**, 112 (1902). K. Buch: Z. anorg. Chem. **52**, 325 (1907). H. Basset: Z. anorg. Chem. **53**, 34, 49 (1907), **54**, 1 (1908). H. Daneel i K. W. Feoelich: Z. Elektrochem. **36**, 302 (1930). Z. anorg. Chem. **188**, 14 (1930).
48. G. Trömel: Z. physik. Chem. **158**, 422 (1932). M. Mehmel: Z. physik. Chem. B. **15**, 223 (1932). M. A. Bredig i H. H. Franck: Z. Elektrochem. **38**, 158 (1832).
49. W. Stollenwerk: Z. angew. Chem. **40**, 613 (1927). E. Thilo: Z. physik. Chem. **148**, 361 (1930). C. Mückenberger: Z. anorg. Chem. **169**, 81 (1927). B. Neumann i Kleylein: Z. angew. Chem. **33**, 74 (1920). J. Zawadzki i T. Kiślański: Przemysł chem. **11**, 121 (1926). A. Guyer i A. Likiernik: Helv. Chim. Acta **16** 1034 (1933).

## RESUME.

Les engrais phosphorés, obtenus par décomposition par des acides, ont gardé une certaine importance, malgré qu'on ait introduit au marché des engrais phosphorés obtenus par voie thermique, ainsi que des engrais d'une haute valeur, contenant du phosphore, du potassium et de l'azote nitrique ou ammoniacal. Pour réagir contre la diminution de l'usage du superphosphate, l'industrie moderne propose différentes améliorations. On a recouru aux nouvelles méthodes de fabrication de l'acide phosphorique et des phosphates solubles, par l'action d'acides et des solutions salines aqueuses. Ces méthodes ne sont pas encore répandues dans l'industrie mais les travaux commencés présentent des possibilités de développement.

## SPRAWOZDANIE Z DZIAŁALNOŚCI LABORATORJUM NAUKOWEGO SPÓŁKI AKCYJNEJ EKSPLOATACJI SOLI POTASOWYCH PRZY POLITECHNICE LWOWSKIEJ ZA ROK 1933/34

L'activité en 1933/34 du Laboratoire scientifique fondé par la Soc. An. pour l'Exploitation des Sels de Potasse auprès de l'Ecole Polytechnique à Lwów

Laboratorium Naukowe Spółki Akcyjnej Eksploatacji Soli Potasowych prace swe prowadziło przy Zakładzie Technologii Przemysłu Solnego Politechniki Lwowskiej.

Zakład ten, podobnie jak w latach ubiegłych, był subwencjonowany przez Spółkę Akcyjną Eksploatacji Soli Potasowych. Subwencja ta pokrywała wszystkie wydatki Zakładu, innych zaś źródeł dochodów Zakład nie posiadał wogóle.

W Zakładzie Technologii Przemysłu Solnego, mieszczącym się w trzech ubikacjach, oprócz kierownika Dr. Inż. Donata Längauera, pracował, w charakterze asystenta, p. W. Pawlak, oraz czterech słuchaczy czwartego i trzeciego roku Wydziału Chemii, którzy wykonywali także, oprócz zwykłych ćwiczeń, prace nad tematami mogącymi mieć pewne znaczenie praktyczne. Szczególnie w tym roku ustaliła się ścisła współpraca pomiędzy tym Zakładem, a Zarządem Spółki Akcyjnej Eksploatacji Soli Potasowych. Wyniki, bezpośrednio po ich osiągnięciu, podawano do wiadomości Zarządu, względnie zainteresowanych kopalń.

Osiągnięcie współczesnego poziomu wiedzy w dziedzinie równowag nie jednorodnych było i będzie głównym celem działalności Zakładu Technologii Przemysłu Solnego. Zamiar ten najlepiej da się osiągnąć przez rozwiązywanie licznych problemów praktycznych, które ciągle nasuwa powolny, lecz nieustający rozwój przemysłu potasowego w Polsce.

Charakter samej pracy polegał na opracowywaniu doświadczeń pewnych ulepszeń, względnie nowych sposobów przeróbki, a także na zbadaniu niektórych, szczególnie wyższych zjawisk w metodach przeróbki soli potasowych. Zasadniczym kierunkiem, w jakim postępowały prace Zakładu była przeróbka surowców siarczanowych. Chodziło jedynie o przeróbkę langbeinitu praktycznie przemycanego od soli kuchennej, tak zwanego kalimagu.

Szczegółowo została zbadana, dawno w zasadzie znana metoda rozkładu langbeinitu wodą, względnie ługami, aż do osiągnięcia nasycenia ługów siarczanem magnezu i kalimagnezją, przy tym rozkładzie cały langbeinit ma przejść na kalimagnezję. Szybkość rozkładu langbeinitu przy tym stosunku mas wody i soli, jaki wynikałby z równań teoretycznych, jest bardzo mała, zwiększa się, gdy wzrasta stosunek masy wody względnie ługu do masy langbeinitu. Jeśli zamiast wody stosować ług, zawierający siarczan magnezu i potasu, to część tych soli wydziela się w postaci kalimagnezji. Zwiększając masę ługu w stosunku do masy langbeinitu, osiągamy większe wydzielenie kalimagnezji z ługu, lecz równocześnie wydajność reakcji spada, bo nie osiągamy końcowego stężenia siarczanu potasu i magnezu. Te wyniki są w całkowitej zgodności z doświadczeniami niemieckich badaczy.

Zauważono, że rozkład langbeinitu postępuje nie wzdłuż linii teoretycznej, przyjętej w dziele D'Ansa za nasycenie kalimagnezją, lecz znacznie niżej. Wyglądałoby to tak, jak gdyby rozkład ten odbywał się w roztworach nienasyconych i langbeinit nierozłożony zmniejszał rozpuszczalność kalimagnezji. Dokładniejsze badania tego zjawiska są w toku. Składy roztworów wzięte z prób. Rozkłady langbeinitu w skali półtechnicznej potwierdzają wyżej powiedziane.

Przy przeróbce langbeinitu drogą jego rozpuszczania i następnym wykrystalizowaniu kalimagnezji, prędkość rozpuszczania langbeinitu jest rzeczą bardzo ważną. Z tego powodu przeprowadzono szereg oznaczeń. Zostało stwierdzone, że w wodzie langbeinit rozpuszcza się najprędzej, bo w ciągu pierwszej godziny przechodzi 80% całej ilości langbeinitu, potrzebnej do całkowitego nasycenia. Prędkość rozpuszczania się w ługu nasyconym kalimagnezją i wodą prawie dorównywa prędkości rozpuszczania się we wodzie. Natomiast w ługach pokryształicznych jest znacznie mniejsza tak, iż po pierwszej godzinie przechodzi tylko 60% do roztworu. Prędkości rozpuszczania się zostały zbadane przy temperaturach od 12° do 80°. Ciekawe jest, że w 60° prędkość rozpuszczania się jest większa, niż w 80°. Zanieczyszczenia koloidalne obniżają prędkość rozpuszczania się. Wyniki te pogłębiły nasze wiadomości co do istoty procesu i wprowadziły pewne poprawki w zamierzonej przeróbce.

W dalszym ciągu zostały zbadane metody zmniejszenia ilości ługów odpadkowych, pod warunkiem, że ta sama ilość siarczanu magnezu zostanie odprowadzona z procesu. Zmniejszenie objętości tych t. zw. martwych ługów obniża straty siarczanu potasu w procesie. Znane były sposoby polegające na odparowaniu ługów, natomiast zbadano i opatentowano nową metodę przez rozkład langbeinitu w ługach pokryształicznych. Taki langbeinit następnie się rozpuszcza. Z powodu stosunkowo małej szybkości rozpuszczania się langbeinitu, zwrócono uwagę na kwestję, czy przez połączenie przeróbki langbeinitu z przeróbką chlorku potasu nie dałoby się uzyskać korzystniejszych warunków przeróbki.

Dotychczas znane były metody przeróbki langbeinitu na siarczan potasu przez kalimagnezję. Według nowego sposobu otrzymuje się siarczan potasu wprost z langbeinitu, przez dodanie chlorku potasu. Ilość wody potrzebnej do wytwarzania siarczanu potasu wprost z langbeinitu jest taka, że langbeinit w niej, powyżej 40°, całkowicie się rozpuści i wytwarza się roztwór nienasycony. Jeśli odsączymy ten roztwór od ilu i innych części nierozpuszczalnych i dodamy chlorku potasu, to już po 1/2 godzinie zamieni się on całkowicie na zupełnie czysty siarczan potasu. Jeśli nie odsączymy od pozostałości nierozpuszczalnej, a dodamy wprost chlorku potasu — to otrzymamy siarczan 90%. Jednak wydajność tej reakcji jest mała, bo tylko około 60% — 40% potasu zostaje w ługach poreaacyjnych. Próbowano ten potas odzyskać — ługiem takim rozkładającym langbeinit, lecz prędkość tego rozkładu okazała się minimalna. Natomiast odparowując, a później chłodząc te ługi uzyskujemy prawie całą ilość zawartego w nich potasu, w postaci mieszaniny chlorku potasu i langbeinitu, które z powrotem idą do przeróbki na siarczan potasu. Postępowanie to, po opracowaniu doświadczeń, zostało przez Spółkę Akcyjną Eksploatacji Soli Potasowych zgłoszone do ochrony patentowej. Częściowo została zbadana możliwość otrzymywania węglanu potasu z langbeinitu i wogóle z siarczanów magnezowo-potasowych. Langbeinit w atmosferze beztlenowej redukowany węglem przechodzi na mieszaninę siarczku potasu i tlenku magnezu. Jeśli mieszaninę tę wylu-

gować wodą i następnie działać dwutlenkiem węgla, to siarczek potasu przechodzi na węglan potasu, zaś telnik magnezu na węglan magnezu. Po odsączeniu roztworu węglanu potasu, węglan magnezu przez dodatek chlorku potasu znanymi metodami da się przerobić na węglan potasu. Postępowanie to także zostało zgłoszone do ochrony patentowej.

Wykaz publikacyj w roku 1933/34 i patentów:

1. Långauer — „O łożach w sylwincicie i sposobach ich oddzielania”, „Przegląd Górniczo-Hutniczy”, T. XXV — 1933.
2. Långauer-Olpiński — „O polu nasycenia chlorkiem potasu III”. Roczniki Chemji — T. XIV — 1934.

3. Långauer — „O prędkości rozpuszczania się langbeinitu” wysłane do druku w „Przemysle Chemicznym”.
- 1). „Sposób otrzymywania węglanu potasu z produktów redukcji siarczanów magnezowo-potasowych”, zgłoszono 10.X.1934.
- 2). „Sposób otrzymywania siarczanu potasu bezpośrednio z langbeinitu”, zgłoszono 30.V.1934.
- 3). „Sposób otrzymywania siarczanu potasu z langbeinitu”. Dodatkowy patent do patentu Nr. 19789, zgłoszono 7.VII.1934.

M. CENTNERSZWER

## JUBILEUSZOWY ZJAZD MENDELEJEWOWSKI ZWOŁANY KU UCZCZENIU SETNEJ ROCZNICY URODZIN D. I. MENDELEJEWĄ DO LENINGRADU NA 10—13 WRZEŚNIA 1924 R.

Congrès à l'occasion du centenaire de D. J. Mendelejew. Leningrad 10—13 septembre 1934

10-go września o godz. 3-ej po poł. otwarty został w Pałacu Urickiego (tylej Dumie Państwowej) w Leningradzie uroczysty Zjazd Chemików, zwołany z powodu stulecia urodzin Wielkiego odkrywcy układu okresowego pierwiastków, D. I. Mendelejewa. W Zjeździe tym przyjęło udział około 700 chemików Związku S. S. R. oraz 26 chemików zagranicznych (wielu z żonami). Najliczniej przedstawione były Niemcy (10 przedstawicieli z prof. P. Waldenem na czele), dalej Polska i Szwecja (po 3 członków), Anglja (2 członków), Czechosłowacja (2 przedstawicieli: jeden z Uniwersytetu Czeskiego, drugi z Niemieckiej Politechniki), Stany Zjednoczone A. P., Włochy, Finlandja, Austrja, Bułgarja, Danja — po jednym przedstawicielu. Polska reprezentowana była przez Wiceprezesa Polskiej Akademji Umiejętności prof. W. Świętosławskiego, Prof. H. Lachsa i wyż. podpisanego, Turcja zaś przez przedstawicielkę płci żeńskiej, panią prof. Remzie. Nieobecni, — choć zaproszeni — byli przedstawiciele Francji, Hiszpanji i Holandji. Referaty, wygłoszone podczas Zjazdu, były poświęcone przeważnie konsekwencjom zasadniczych koncepcji Mendelejewa, które zostały zrealizowane i rozwinięte przez badaczy naukowych w ciągu półwiecza po ich wygłoszeniu przez autora. Większość referatów wygłoszona była w języku rosyjskim, niektóre zaś w językach obcych (przeważnie po niemiecku).

Jubileuszowy Zjazd Mendelejewowski zwołany i zorganizowany został przez Akademię Umiejętności Związku S. S. R. Zagaił Zjazd przewodniczący Komitetu Organizacyjnego akademik N. S. Kurnakow, który w krótkim przemówieniu wskazał na różnorodność zagadnień, do rozwiązania których dążył wielki umysł Mendelejewa. Najważniejszym z osiągniętych przezeń wyników był układ okresowy pierwiastków, którego wszechstronnemu zbadaniu we wszystkich jego konsekwencjach i zastosowaniach poświęcona była lwią część wygłoszonych na Zjeździe referatów. Po oficjalnych mowach powitalnych, wygłoszonych przez Prezydenta Akademji prof. A. P. Karpińskiego, przedstawicieli Sow-narkomu i rady m. Leningradu, wygłosili krótkie pozdrowienia prof. Walden w imieniu gości zagranicznych i prof. W. Świętosławski w imieniu Polskiego Towarzystwa Che-

micznego i w imieniu chemików polskich. Prof. Bajkow scharakteryzował twórczość naukową Mendelejewa i wskazał na związek odkrycia układu okresowego z pierwszym wydaniem jego „Zasad chemji”. Następnie zaś A. A. Iwanow poświęcił swój referat „pracom Mendelejewa w dziedzinie metrologji”.

Dn. 11-go września posiedzenie Zjazdu rozpoczęte zostało obszernym wykładem akad. D. S. Roźdestwenskiego, w którym autor zestawiał wyniki analizy widmowej z układem okresowym i naszkicował rozwój pojęć o wartościowości homopolarnej i heteropolarnej w świetle mechaniki kwantowej. F. Paneth (Londyn) mówił o stosunku realnych pierwiastków chemicznych do hipotetycznej „pramaterji”. J. B. Rumer w wykładzie „o chemji kwantowej” podał w poglądowy sposób nowoczesne modele atomów i cząsteczek, oparte na mechanice kwantowej. W popołudniowym posiedzeniu Pani Liza Meitner (Berlin-Dahlem) podała w referacie „o jądrze atomu w stosunku do układu okresowego” piękne zestawienie różnych metod, zastosowanych dotąd do wywoływania sztucznej przemiany jądra, i osiągniętych różnymi metodami wyników. W. Biltz (Hanower) wygłosił nieco przydługi referat „o chemji objętościowej substancji stałych”, a A. Bołdyrew „o strukturze krystalicznej i o promieniach jonowych pierwiastków chemicznych”.

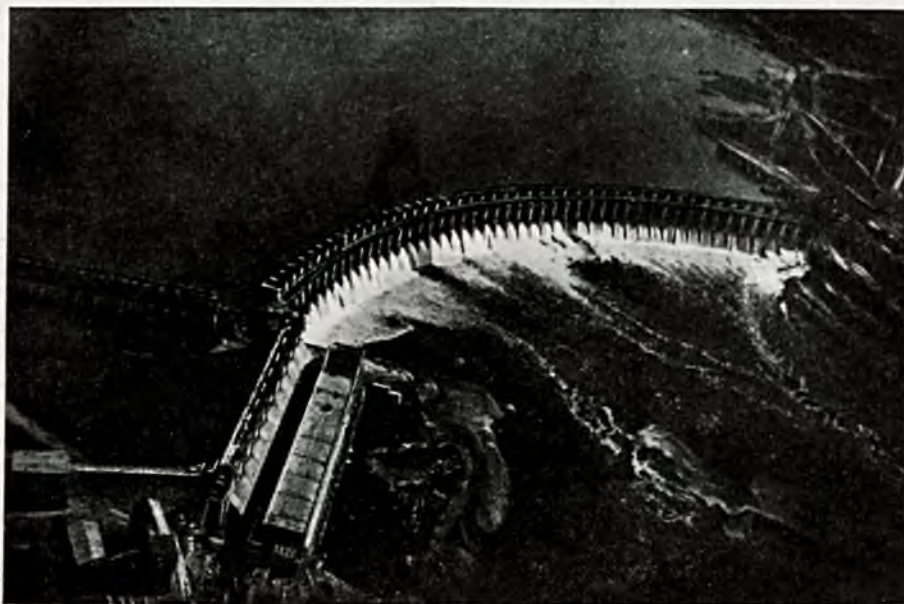
Trzeci dzień Zjazdu rozpoczął się od doskonałego odczytu akad. A. Fersmana „o zastosowaniach prawa okresowego Mendelejewa w geochemji”, wygłoszonego z wielką swadą i w sposób bardzo popularny (w zastosowaniu do audytoryum, którego znaczna część składała się z delegatów fabrycznych). I. I. Czerniajew odczytał następnie referat o chemicznym charakterze sfery wewnętrznej związków zespolonych, a prof. Grinberg o chemji fizycznej związków zespolonych. Na posiedzeniu popołudniowym wygłosił akademik P. Walden referat „o elektrolitach i rozpuszczalnikach”, w którym ten znakomity badacz streścił główne wyniki swych długoletnich prac nad przewodnictwem i własnościami roztworów niewodnych, — akademik Kurnakow „o szczególnych punktach w teorii D. I. Mendelejewa i o topologii wykresów chemicznych” oraz N. I. Stepanow

„o szczególnych punktach w teorii D. I. Mendelejewa i metryce wykresu chemicznego”. Dwa odczyty N. D. Zelińskiego (o zjawiskach kontaktowych) i S. S. Nametkina (o pracach D. I. Mendelejewa w dziedzinie badania nafty i przemysłu naftowego), wygłoszone na posiedzeniu popołudniowym, zamknęły część odczytową tego niezmiernie interesującego Zjazdu.

Oprócz wymienionych wyżej referatów, związanych z pracami Mendelejewa, wygłoszono kilka referatów, dotyczących nowoczesnych zagadnień chemii i chemii fizycznej, połączonych z nader interesującymi i ożywionymi dyskusjami nad poruszonemi w nich tematami. W Uniwersytecie Leningradzkim przemawiali p. prof. W. Świętosławski (o badaniu stopnia czystości preparatów metodą ebulioskopową) i pani Ida Noddackowa (o wynikach najnowszych badań nad nowo odkrytymi pierwiastkami: mazurem i renem). W lokujum, które odbyło się w Zakładzie Fizyki Chemicznej,

innymi w związku ze stuleciem urodzin Mendelejewa wydane zostały na nowo jego „Zasady Chemii” oraz inne prace w trzech tomach. Jeszcze bardziej zaskakująca jest ilość egzemplarzy, w jakich te wydawnictwa się rozchodzą: niektóre podręczniki wydawane są w ilości kilkudziesięciu tysięcy egzemplarzy i cieszą się ogromnym popytem (Nie wiem, czy prawdziwa jest wersja, że po ukazaniu się niektórych dzieł naukowych tworzyły się przed księgarniami „ogonki”?).

W związku z opisanym powyżej Zjazdem delegaci i uczestnicy Zjazdu mieli możliwość zwiedzenia kilku wielkich fabryk, znajdujących się w Leningradzie, jako to: fabryki „Czerwony Treugolnik” (opony, obuwie gumowe i inne techniczne wyroby gumowe), „Czerwony Chemik” (fabryka kwasów nieorganicznych i materiałów wybuchowych), optyczno-mechanicznej fabryki (produkującej szkło i przyrządy optyczne), fabryki chemicznej na Ochcie (materiały wybuchowe), „Krasnyj Putiłowiec”, „Newskij Chemicznyj Kom-



Rycina 1.

Dniepropes (Dnieprowska hydroelektryczna stacja).

przemawiali: znakomity fizykochemik bułgarski prof. Stranski (znany czytelnikom z odczytu, wygłoszonego niedawno w Polskim Tow. Chem.) na temat szybkości powstawania zarodków krystalicznych podczas krystalizacji cieczy przechłodzonych i prof. Huttig z Pragi Czeskiej „o czynnych tlenkach”. Należy zaznaczyć, że wszystkie posiedzenia naukowe cieszyły się ogromną frekwencją, jaka wogóle bardzo rzadko daje się zauważyć na zebraniach naukowych. Poza zebraniem naukowymi zaś odbyło się, jak to zwykle bywa, kilka zebrań towarzyskich. Największą świetnością odznaczał się bankiet, urządony dla 400 delegatów Zjazdu w byłym pałacu cesarskim w Peterhofie.

W obszernych kuluarach Pałacu Urickiego urządzona była wystawa książek i czasopism chemicznych: naukowych i technicznych. Uczestnicy Zjazdu z podziwem oglądali tę wystawę, która uderzała przedewszystkiem liczbą wystawionych obiektów, które obejmowały nie tylko tłumaczenia z języków obcych, ale i poważne dzieła oryginalne. Między

binat” (stearyna i przetwory tłuszczu) i „Plastmas” (sztuczne masy plastyczne).

Głębokie wrażenie wywarły na zagranicznych uczestnikach Zjazdu wielkie instytuty badawcze, uposażone w najbardziej nowoczesne urządzenia i przyrządy, rozporządzające częstokroć setkami pracowników naukowych i rozwijające produkcję naukową w bardzo szybkim tempie. Wymienimy tutaj na pierwszym miejscu Instytut Optyczny Akademii Nauk Związku S. S. R., składający się właściwie z 2 instytutów: fizycznego (dyrektor akademik Wawilow) i chemicznego (dyrektor akademik Grebenszczikow). Zakład ten, urządony stosownie do ostatnich wymagań nauki, posiada zarówno cele teoretyczne, jak i praktyczne. Dzięki badaniom prowadzonym zupełnie celowo, obecnie już fabryki szkła i przyrządów szklanych i optycznych obywiają się zupełnie bez fabrykatów zagranicznych. Dalej wymienić należy Zakład Fizyki Chemicznej, pozostający pod kierownictwem akademika Semionowa, autora licznych prac o reakcjach wybu-

chowych, traktowanych przezeń jako specjalny dział reakcyj „łańcuchowych”. Oprócz tych z zakładów zwiedzono jeszcze „Wszeczwiązkowy Instytut Metrologii i Standaryzacji” (dawną Pałacę Miar i Wag, założoną niegdyś przez Mendelejewa), Instytut Fizyko-Techniczny i Badań Promieniotwórczych.

Delegaci Zjazdu wzięli następnie udział w wielkiej wycieczce, która prowadziła przez Moskwę, Dnieprostroj, Charków i Kijów. W Moskwie delegaci spędzili 3 dni, które były całkowicie wypełnione posiedzeniami naukowymi w Instytucie Chemii Fizycznej im. Karpowa, w Uniwersytecie Państwowym i w „Klubie Uczonych”, zwiedzaniem fabryk i zakładów naukowych oraz muzeów i zabytków historii i sztuki starej stolicy Rosji. Szczególne zainteresowanie uczestników tej wycieczki wywołał Instytut Chemii Fizycznej im. Karpowa, pozostający pod kierownictwem akademika Bacha i wice-dyrektora Frumkina. W Zakładzie tym, podzielonym na kilka działów zasadniczych, pracuje stu kilkudziesięciu pracowników naukowych nad badaniami, dotyczącym nowoczesnych zagadnień chemii fizycznej. Wynikami tych badań wypełnione jest czasopismo chemii fizycznej, wydawane w językach zachodnio-europejskich (przeważnie w języku niemieckim) na bardzo dobrym papierze.

W Instytucie Karpowa odbyło się kolokwium, poświęcone sprawom korozji metalów, w którym przyjęli żywy udział profesorowie Palmaer (Stockholm), Heyrovsky (Praga Czeska), Broenstedt (Kopenhaga), Frumkin (Moskwa) i Centnerszwer (Warszawa). W „Klubie Uczonych” Prof. Mark z Wiednia wygłosił bardzo ciekawy referat o zastosowaniu dyfrakcji elektronów w nauce i w przemyśle.

Wycieczka do Dnieprostroju była jednym z najciekawszych momentów całego pobytu uczestników Zjazdu na terytorjum Związku S. S. R. W pobliżu stacji kolejowej Zaporże (dawniej Aleksandrowsk) wybudowana została wielka tama o długości ok. półtora kilometra, za pomocą której poziom Dniepru podniesiony został w tem miejscu o 37 metrów. Dzięki temu „porohy”, t. j. rafy skaliste, wystające nad poziomem rzeki, zostały pokryte głęboką warstwą wody i przestały być przeszkodą i niebezpieczeństwem dla żeglugi. Z lewej strony tamy wybudowano trójkomorowy kanał dla przepuszczania statków, idących w górę albo w dół rzeki, zaopatrzony w 4 wielkie śluzy. Z prawej strony rzeki znajduje się stacja elektryczna, zbierająca wodę, płynącą z góry rzeki i przetwarzającą energię spadku wody na energię elektryczną. Stacja ta będzie posiadała 9 turbogeneratorów, z których każdy rozwijać ma dzielność 90 000 KM. Dotąd ustawiono 5 maszyn, z których 4 są czynne. Energia elektryczna, produkowana przez ten wielki mechanizm, ma być spożywana w rozmaity sposób. Znaczna jej część będzie skierowana do 4 większych miast Zaporża: Dniepropietrowska (byłego Jekaterynosławia), Kamieńska, Krzywego Rogu i Nikopolu. Znaczna część energii ma być zużyta na elektryfikację wsi i miasteczek w 200-tu kilometrowym promieniu (dotąd zdołano zelektryfikować dopiero powierzchnię o promieniu 20-tu km). Wreszcie reszta energii elektrycznej będzie zasilała następujące fabryki:

1) Kombinat Aluminjowy, który ma otrzymywać za pomocą elektrolizy 20 000 ton glinu metalicznego rocznie (w następstwie do 40 000 ton rocznie) z rosyjskich bauksytów, zawierających mniej niż 30%  $Al_2O_3$ . Przeróbka tego materiału i przygotowanie go do elektrolizy odbywać się ma podług metody Kuzniecowa i Żukowskiego. Kombinat

Aluminjowy pracuje dotąd w bardzo ograniczonej skali i ma być gotów dopiero w roku 1937.

2) Elektrostalownia wyrabia stopy żelazne: ferrochrom, ferrokrzem, ferrcromangan i stal do przyrządów w piecach elektrycznych.

3) Koksownia obliczona jest na produkcję półtora miliona ton koksu rocznie. Gazy koksownicze (amonjak, benzen i inne) obecnie nie są zużytkowywane ale spalają się u wylotu kolumny.

4) Kombinat Metalurgiczny posiada obecnie dwa wielkie piece do wytapiania żelaza z rud. Liczba tych pieców ma być powiększona do sześciu.

5) Fabryka stali do przyrządów posiada 10 pieców elektrycznych, z których 2 typu niemieckiego „Demag”, 8 zaś skopjowano podług nadesłanych modeli w Moskwie.

Projektowane są dalej:

6) fabryka szamoty i cegły ogniotrwałej,

7) cementownia,

8) wytwórnia metalicznego magnezu, mająca produkować ok. 1000 tonn tego metalu rocznie.

Uderzającą jest szybkość budowy tego „olbrzyma”, który powstał na miejscu małego miasteczka: Kiczkas i liczy obecnie ok. 135 000 mieszkańców.

Przedostatnim etapem tej ciekawej podróży był Charków, niedawno jeszcze stolica Rzeczypospolitej Ukrainkiej. W Charkowie wielkie zainteresowanie wzbudził „Intsytyt Fizyki Technicznej”, imponujący nietyle wielkością i ilością współpracowników, ile doborem doskonałych przyrządów i zasięgiem zadań, rozwiązywanych w tym Zakładzie. Przedewszystkiem wspomnieć należy dział kryogeniczny (laboratorium niskich temperatur), którym kieruje wybitny znawca tych metod Dr. Ruhemann. Dział ten zaopatrzony jest nietylko w maszyny do skraplania powietrza i wodoru najnowszego systemu, ale posiada również maszynę do skraplania helu i znaczną ilość tego gazu. Jest to więc jeden z nielicznych zakładów naukowych w Europie, w którym można posuwać badania prawie do zera bezwzględnego. Drugi dział, zasługujący na uwagę ze względu na nowoczesne urządzenia, jest to dział „rozbijania atomów”, pozostający pod kierunkiem Prof. A. Lejpunsky'ego. Najwyższe napięcia, stosowane w tych badaniach, dochodzą do półtora miliona volt. W budowie jest jednak nowy gmach, w którym znajdują się urządzenia, pozwalające na osiągnięcie znacznie wyższych napięć.

W Charkowie odbyło się w związku z wizytą delegatów Zjazdu i gości zagranicznych nadzwyczajne posiedzenie Towarzystwa Chemicznego, na którym wygłoszone zostały referaty przez Prof. Świętosławskiego, Noddacka i Centnerszwerę.

Większość uczestników wycieczki powróciła z Charkowa do Moskwy, część zaś, powracając drogą zachodnią przez Zdobunowo, zatrzymała się przez dzień w małowicznym Kijowie, gdzie urządono dla gości zagranicznych nadzwyczajne zebranie Ukrainkiej Akademii Nauk. pod przewodnictwem wice-prezydenta tej Akademii Prof. Schlüttera. Bankiet w hotelu Continental, na którym wygłoszone zostały liczne przemówienia w różnych językach, zakończył tę ciekawą wycieczkę, doskonale zorganizowaną przez Akademię Nauk Związku S. S. R.

Znaczyć należy doskonałą sprawność funkcjonowania

całego aparatu organizacyjnego, szczerzy i serdeczny nastrój, jaki panował wśród uczestników Zjazdu i szeroką gościnność, okazaną przez członków Akademji i jej delegatów, którzy zorganizowali zarówno sam Zjazd w Leningradzie, jakoteż liczne pokazy zakładów naukowych i fabryk (które zwykle

są szczelnie ukryte przed wzrokiem „niepowołanych”) i wreszcie podróż przez wielką połać Związku S. S. R., — podróż, urządzoną z wielkim komfortem i wytwornymi przyjęciami we wszystkich punktach, odwiedzanych przez uczestników wycieczki.

## Pracownia i szkoła

Laboratoire et enseignement

Prof. CZESŁAW GRABOWSKI

### KATEDRA I ZAKŁAD MASZYNOZNAWSTWA OGÓLNEGO I CHEMICZNEGO NA WYDZIALE CHEMICZNYM POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

La Chaire et l'Institut des installations d'industrie chimique à la Faculté chimique d'École Polytechnique à Warszawa

#### Część I.

#### Zadania dydaktyczne Katedry w pierwszych dwóch latach studjów.

W roku akad. 1919/20 na wydziale chemicznym Politechniki warszawskiej utworzona została najprzód katedra, a następnie zakład maszynoznawstwa ogólnego i chemicznego, która zasadniczo obejmuje dwie nauki: 1) maszynoznawstwo ogólne (nazywane na niektórych politechnikach encyklopedją maszynoznawstwa) i 2) naukę o aparaturze przemysłu chemicznego, nazwaną w Politechnice warszawskiej „maszynoznawstwem chemicznem”. Z katedrą tą obecnie związane są bezpośrednio następujące przedmioty: 3) wstęp do maszynoznawstwa, 4) mechanika techniczna, 5) budownictwo fabryczne, oraz 6) technika ciepła przemysłu chemicznego (wykładana przez Kierownika zakładu maszyn. og. i chem. specjalnie dla dyplomantów tego zakładu). Poza katedrą stoją jeszcze dwa pokrewne przedmioty: 7) podstawy elektrotechniki (wykładane dla wszystkich studentów wydziału chemicznego) i 8) budowa pieców (dla studentów specjalizujących się z ceramiki). Zespół wyżej wymienionych ośmiu przedmiotów stanowi na wydziale chemicznym osobną grupę nauk, które *naukami inżynierskimi* nazwać należy, gdyż nie tylko ułatwiają one studjowanie *technologii chemicznej*, lecz dążą do celu dalszego, a mianowicie mają one za zadanie przygotowywać chemików do pełnienia *obowiązków inżynierskich w przemyśle chemicznym*.

#### 1. Wstęp do maszynoznawstwa i kreślenia techniczne.

Obecny program nauk technicznych wydziału chemicznego Politechniki Warszawskiej w pierwszym roku studjów obejmuje wstęp do maszynoznawstwa wraz z kreśleniami technicznymi i mechaniką techniczną.

W semestrze I studenci 1) słuchają kursu wstępu do maszynoznawstwa (2 godz. tyg.), który zawiera a) podstawowe wiadomości z geometrii wykreślnej, a następnie b) elementarne wiadomości o częściach maszyn (kształtownikach, śrubach, klinach, rurach, zaworach, łożyskach i t. d.) uzupełnione wstępnymi wiadomościami z technologii metali oraz zasadniczymi pojęciami o wytrzymałości materiałów. Równocześnie 2) studenci odrabiają elementarne kreślenia techniczne według następującego programu: pół rokuśza wykresów z geom. wykr. i 4 arkusze rysunków technicznych. I ark. — kształtowniki, śruby, rury (wedł. wzorów) II, III i IV modele proste i części maszyn z natury (wentyle, łożyska i t. p.).

Program kreśleń technicznych ułożony został w taki sposób, by mógł go wykonać przeciętny student wydziału chemicznego<sup>1)</sup> w ciągu 13 — 14 tygodni, pracując po 18 godzin tygodniowo<sup>2)</sup>.

Rozumie się, że studenci mniej uzdolnieni muszą poświęcać na kreślenia techniczne więcej czasu i w razie opóźnień spowodowanych chorobą kończą kreślenia (lub odrabiają arkusze poprawkowe) dopiero w semestrze letnim (co utrudnia im w tym semestrze normalne studja).

Nauka kreśleń technicznych (tak samo jak i nauka analizy chemicznej) wymaga od studenta 3 — 4 godzin dziennie sumiennej *nieprzerywanej* pracy; rozkładanie pracy na drobne raty czyni tę pracę mało produkcyjną, a tem samem znacznie powiększa ilość czasu, którą na naukę elementarnych kreśleń technicznych należałoby poświęcić<sup>3)</sup>. Rysunek techniczny jest to alfabet każdego inżyniera. Wymagania z rysunków tych na wydziale chemicznym. Politechniki Warszawskiej nie są bynajmniej wygórowane, o czym przekonac się łatwo, oglądając najlepsze rysunki na wystawach prac rysunkowych, urządzanych co pewien czas w Politechnice. Obniżenie obecnego poziomu odbiłoby się fatalnie na sprawności dalszych studjów w zakresie nauk inżynierskich. Dla tego też uważam za rzecz zupełnie niedopuszczalną (*bez świadomej reorganizacji pro-*

<sup>1)</sup> Zwracam uwagę czytelników, że na wydział chemiczny wstępują przeważnie kandydaci mniej uzdolnieni w kierunku rysunkowym. Pewną selekcję tych kandydatów daje egzamin konkursowy z rysunków aparatów fizycznych. (Oprócz tego egzaminu kandydaci zdają egzaminy z matematyki, fizyki i z jednego z trzech języków obcych — niemieckiego, francuskiego lub angielskiego).

Kursy wakacyjne urządzone dla kandydatów przez Bratnią Pomoc Stud. P. W. bezwarunkowo przygotowują studentów do szkicowania modeli.

<sup>2)</sup> Kreśleniami technicznymi bezpośrednio kieruje starszy asystent zakładu inżynier-mechanik 5 razy na tydzień od 16 do 19-ej a w soboty w godzinach obiadowych. Pomaga mu często jeden z asystentów inżynierów-chemików. (Na przyszły rok zaangażowany został w tym celu student wydziału mechanicznego). Wykładowca kontroluje pracę w kreślarni 1 raz na tydzień (2 godziny, a według programu zaproponowanego przez Radę Wydziału na rok przyszły — 4 godz.). W godzinach popołudniowych studenci semestru I mają jeszcze po 2 godziny ćwiczeń z matematyki (w 3 grupach) i po 2 godziny ćwiczeń z mechaniki (w 2 grupach), a w soboty ćwiczenia z fizyki (3 godz.).

<sup>3)</sup> Pewną oszczędność czasu udało się uzyskać, gdyby Zakład posiadał większą liczbę asystentów i mógł do studentów I semestru stosować pewne rygory ustalone w szkołach zawodowych.



gramu na niekorzyść nauk inżynierskich), by studenci wydziału chemicznego politechniki warszawskiej równocześnie uczyli się kreśleń technicznych i pracowali w laboratorium chemicznym, o ile w tym samym semestrze mają obowiązek słuchania poważnych przedmiotów, które wymagają pracy w domu w ciągu całego roku akademickiego<sup>4)</sup>. Dla tego też na wydziale chemicznym Politechniki Warszawskiej *praca w laboratorium rozpoczyna się w semestrze II-im*.

W semestrze II wykładana była dotychczas jedna godzina tygodniowo dodatkowego kursu wstępu do maszynoznawstwa, który traktował głównie o wytrzymałości materiałów (o rozciąganiu, ściskaniu, ścinaniu i gięciu). Wykłady te od r. ak. 1934/5 zostaną skasowane, a treść ich włączona zostanie do zreformowanego kursu mechaniki technicznej<sup>5)</sup>, o której mowa będzie niżej w rozdziale 4.

Studenci, którzy wykonali pomyślnie kreślenia techniczne, złożyli egzamina ze wstępu do maszynoznawstwa i z matematyki oraz odrobili w semestrze letnim pewne minimum zadań z analizy jakościowej zostają zakwalifikowani na drugi rok studjów<sup>6)</sup>.

## 2. Maszynoznawstwo ogólne.

Na drugi rok studjów z pośród nauk inżynierskich przypada maszynoznawstwo ogólne: po 2 godziny wykładów w semestrze III i IV, po 2 godziny ćwiczeń (w 1 lub w 2 grupach) w audytorjum oraz zadania rysunkowe i obliczeniowe wykonywane w kreślarni i w domu.

Kurs maszynoznawstwa ogólnego obejmuje bardzo różnorodny materiał techniczny i ze względu na sposób ujęcia tego materiału mógłby być traktowany jako tak zwana „fizyka przemysłowa”. Kurs ten składa się z następujących działów: 1) dokończenie kursu wytrzymałości materiałów (wykładanego w pierwszym roku studjów), a mianowicie — najprostsze wypadki statycznie niewyznaczalne, kotły i wirówki, skręcanie wałów<sup>7)</sup>; 2) uzupełnienia kursu części maszyn; 3) chemiczno-techniczna teoria spalania, zasady przenoszenia ciepła i bilanse cieplne kotłów parowych; 4) zasadnicze systemy palenisk i kotłów parowych (w ujęciu schematycznym)

<sup>4)</sup> Pewne nieporozumienie w sprawie liczby godzin kreśleń technicznych w semestrze I mógł spowodować zwyciężaj umieszczania w programie wydziału takiej liczby godzin ćwiczeń, za jaką wykładowca otrzymuje honorarium nauczycielskie.

<sup>5)</sup> W semestrze letnim roku akademickiego 1933/4 zamiast 1 godziny tygodniowej wykładów odbywały się dla studentów II semestru w dwóch grupach raz na dwa tygodnie po dwie godziny ćwiczeń w audytorjum (zaliczonych w programie do wstępu do maszynoznawstwa), które obejmowały zagadnienia praktyczne z wytrzymałości prostych części maszyn. Ćwiczenia te włączone zostaną do ćwiczeń z mechaniki technicznej.

<sup>6)</sup> Nieodrobienie wyżej wymienionego programu pociąga za sobą skreślenie z listy studentów.

<sup>7)</sup> W porównaniu z kursem wytrzymałości materiałów, wykładanym na wydziale mechanicznym lub na inżynierji jest to kurs bardzo elementarny i obejmuje niektóre zasadnicze działy wybrane (i nieco zmodyfikowane) z podręcznika Stephana przeznaczonego dla szkół zawodowych (a więc operującego tylko matematyką elementarną). Jedyne zastosowanie do owych elementarnych zagadnień matematyki wyższej nadaje wykładom postać akademicką, co równocześnie ułatwia ujęcie przedmiotu. Po wystudjowaniu tego przedmiotu studenci wydziału chemicznego nie są jeszcze dostatecznie przygotowani, by mogli sami studjować, jeżeli zajdzie potrzeba, oddzielne rozdziały takiego podręcznika, jak „Kurs wytrzymałości materiałów” prof. Timoszenki (przetłumaczony z rosyjskiego przez prof. Hubera).

5) krótki kurs maszyn parowych tłokowych i silników spalinowych (4 zasadnicze typy). Punkty 3 i 4-ty wymienionego programu traktowane są jako wstęp do nauki o aparatach przemysłu chemicznego.

Zakres ćwiczeń z maszynoznawstwa ogólnego jest obecnie następujący: 1) obliczenia momentów bezwładności kształtowników, obliczenia wytrzymałości belek, wałów transmisyjnych (kombinowaną metodą graficzno-analityczną), obliczenia nitów kotłów parowych; 2) bilanse cieplne palenisk i kotłów parowych; 3) rysunki schematyczne części maszyn, kotłów parowych, maszyn parowych i silników spalinowych, 4) rysunek szczegółowy kotła parowego (kopja z uzupełnieniami), razem 11 zadań. Wymienione ćwiczenia wykonywane są w sposób następujący: najprzód zadanie omówione zostaje podczas ćwiczeń w audytorjum, następnie studenci otrzymują indywidualne zadania do wykonania w domu lub (pod dozorem asystenta) w kreślarni; wreszcie gdy praca została oddana i poprawiona przez asystenta, zdają u tegoż asystenta odpowiednie colloquium. Z colloquiów tych odrzuca widać, czy z odrabianego ćwiczenia student uzyskał należyłą korzyść.

Do programu ćwiczeń należy jeszcze wycieczka do kotłowni i sali maszyn Politechniki. Wycieczki te odbywają się małymi grupami (około 10 osób) pod kierunkiem asystentów w maju, kiedy kotły są w remoncie.

Wyżej omówimy kurs maszynoznawstwa ogólnego nie uwzględnia zupełnie ani pomp do cieczy i gazów, ani też turbin parowych. Z powodu braku czasu wykłady wymienionych mechanizmów musiały być przełożone do kursu maszynoznawstwa chemicznego.

Pomimo wielu braków i usterek nie tylko w samym programie lecz i w wykonaniu programu maszynoznawstwa ogólnego sądzę, że od lat 8 — 10 studenci wydziału chemicznego, którzy złożyli egzamin z maszynoznawstwa ogólnego, są już dostatecznie przygotowani do słuchania wykładów o aparatach przemysłu chemicznego.

## 3. Stopniowy rozwój programu studjów w zakresie maszynoznawstwa ogólnego.

Katedra maszynoznawstwa ogólnego i chemicznego obejmująca szeroki zakres wiedzy technicznej nie mogła być odrazu należycie przystosowana do zadań wydziału chemicznego politechniki.

Za czasów okupacji w polskiej Politechnice Warszawskiej, która wówczas była dopiero w stadjum organizacji, studenci wydziału chemicznego słuchali wykładów maszynoznawstwa ogólnego wspólnie ze studentami inżynierji, mechaniki i elektrotechniki. Przedmiot ten wykładany był najprzód przez inż. St. Patschkego (rektora politechniki 1916/7 — do 8.XII 17), a po jego śmierci przez inż. St. Łukasiewicza (obecnego profesora dzwignic we Lwowie).

Dla ówczesnego wydziału budowy maszyn i elektrotechniki wykłady te były jedynie wykładami propedeutycznymi, nie mogły więc równocześnie uwzględniać potrzeb przyszłych inżynierów chemików. Traktowały one zbyt obszernie o silnikach, udzielając wiele miejsca turbinom parowym, lecz uwzględniały w zbyt skrypt małym stopniu kotły parowe<sup>8)</sup>.

<sup>8)</sup> Np. w skryptach wykładów prof. Patschkego znajdujemy teorię przepływu pary przez dysze turbin parowych. Teoria ta wymaga znajomości termodynamiki technicznej, dla tego też w wykładach prof. Łukasiewicza została ona opuszczona.

Organizatorzy wydziału chemicznego Politechniki Warszawskiej pragnęli, by wykształcenie techniczne chemików oparte było na mocnych podstawach teoretycznych. Dla tego też (do r. 1922/3 zamiast obecnego wstępu do maszynoznawstwa) studenci I semestru słuchali specjalnych wykładów geometrii wykreślnej prof. Garlickiego (2 godziny tygodniowo) i odrabiali odpowiednie ćwiczenia, które zajmowały mniej więcej tę samą ilość czasu, co i obecne kreślenia techniczne. W pierwszym roku studjów studenci słuchali (do r. 1923/4) wykładów mechaniki teoretycznej prof. H. Czopowskiego wspólnie z wydziałami inżynierji wodnej i lądowej. Niestety wykłady te traktowały bardzo szczegółowo statykę (wraz z pewnemi wiadomościami z dynamiki<sup>9</sup>) w zakresie potrzebnym inżynierom konstruktorom, lecz wykładów dalszych kinematyki i dynamiki w drugim roku studjów studenci wydziału chemicznego wcale nie słuchali.

Gdy w jesieni r. 1919 objąłem katedrę maszynoznawstwa ogólnego i chemicznego, program maszynoznawstwa ogólnego różnił się od programu obecnego jedynie tem, że mieścić miał w sobie cały kurs wytrzymałości materiałów i części maszyn, obecny kurs kotłów parowych i silników a także kurs pomp, co w dwóch godzinach rocznych trudno było wykonać; natomiast ćwiczenia w semestrze III polegać miały głównie na nauce kreśleń technicznych<sup>10</sup>.

Dysproporcja pomiędzy szerokim fundamentem teoretycznym i skromnym gmachem technicznym stała się zbyt raziąca, by długo ją można było tolerować. Nie znając rysunków technicznych, studenci nie mogli słuchać wykładów maszynoznawstwa, a na naukę rysunku technicznego nie mieli odpowiedniego czasu. Powstało więc naturalne pytanie, czy nie lepiej podstawę teoretyczną zredukować do minimum i większą część czasu przeznaczoną na geometrię wykreślną przeznaczyć od razu na taki przedmiot, który by uczył bezpośrednio rysunków technicznych. Przedmiot ten nazwano wstępem do maszynoznawstwa; wyklada go obecnie p. Sławomir Kieresant-Wiśniewski inżynier mechanik. Rezultaty reformy okazały się pomyślne.

W pierwszych latach pracy Katedry maszynoznawstwa praca ta była bardzo utrudniona wskutek tego, że Katedra utworzona została dopiero latem r. 1919, gdy inne katedry Politechniki zostały już ukonstytuowane i zdążyły podzielić pomiędzy siebie spuściznę po politechnice rosyjskiej. Aczkolwiek w Warszawskiej politechnice rosyjskiej na wydziale chemicznym nauki techniczne wykłady były w znacznie szerszym zakresie niż w obecnej politechnice polskiej<sup>11</sup>) jednak

Natomiast głębsza znajomość kotłów parowych jest niezbędną dla każdego inżyniera chemika po pierwsze dla tego, że w wielu zakładach przemysłowych może on być inżynierem odpowiedzialnym za bezpieczeństwo instalacji kotłowej; powtórze dla tego, że jak zaznaczyłem wyżej (w rod. 2), punkty 3 i 4 obecnego programu maszynoznawstwa ogólnego stanowią propedeutykę nauki o aparatach przemysłu chemicznego.

<sup>9</sup>) Ptrz. Prof. Henryk Czopowski. *Mechanika teoretyczna*. T. I. Wydanie Komisji wydawn. T-wa Bratn. Pom. Stud. Pol. Warsz.

<sup>10</sup>) Za okupacji studenci odrabiali kreślenia techniczne w semestrze II i *rozpoczynali analizę jakościową*, słuchając równocześnie chemii organicznej. Trudno więc sobie wyobrazić, by tak różnorodna praca mogła być produkcyjna.

<sup>11</sup>) Studenci wydziałów chemicznych politechnik rosyjskich słuchali całego szeregu oddzielnych kursów nauk technicznych, albo wspólnie z wydziałem mechanicznym, albo specjalnie przeznaczonych dla chemików; były to kursy wytrzymałości materiałów, mechaniki stosowanej (t. j. nauki

Zakład Maszynoznawstwa Ogólnego i Chemicznego nie otrzymał po politechnice rosyjskiej prawie żadnej spuścizny (z wyjątkiem nielicznych przygodnie znalezionych mało wartościowych rysunków pokazowych). Więc w r. 1919 Katedra maszynoznawstwa nie tylko nie posiadała ani modeli, ani odpowiednich rysunków pokazowych, ani biblioteki, lecz nie miała również lokalu na kreślarnię. Kreślarnia wydziału chemicznego w ciągu czterech lat pięć razy przenoszona była z miejsca na miejsce (z jednego z laboratoriów na galerje gmachu fizyki, do auli i do przygodnie zwolnionej ciasnej kreślarni), aż nareszcie znalazła się w miejscu obecnie zajmowanym w jednej z sal nowozbudowanego gmachu przeznaczanego na kreślarnie dla studentów młodszych semestrów.

Sala posiada około 130 stolików, pracują w niej cały rok (w osobnym oddziale) studenci starszych semestrów; dla tego też w semestrze zimowym (gdy studenci I semestru odrabiają kreślenia techniczne) niema na sali miejsca do ćwiczeń z maszynoznawstwa ogólnego dla studentów semestru III. A zatem ćwiczenia te muszą być wykonywane prawie wyłącznie w domu, a praca kierownicza asystentów koncentruje się w gabinecie asystenckim<sup>12</sup>). Natomiast w semestrze letnim miejsc w kreślarni nie tylko wystarcza dla studentów IV semestru, lecz z kreślarni studenci bardzo często korzystają w celu zbiorowego uczenia się różnych przedmiotów.

Pierwsze modele i części maszyn zakład otrzymał jako dary zakładów przemysłowych. Zbiór ten stopniowo został dopełniany z dotacyi zakładu i aczkolwiek dla konstruktora był by on mało wartościowy, lecz obecnie można na czas pewien<sup>13</sup>) uważać go za wystarczający do celów dydaktycznych Wydziału chemicznego.

Jak zaznaczyłem wyżej, wymieniony program posiada pewne luki i wady, lecz pomimo to sądzę, że poziom wykształcenia technicznego studentów chemji po dwóch latach studjów odpowiada w zupełności temu miejscu, jakie w ogólnym programie studjów Rada Wydziału udzieliła naukom technicznym.

Wprawdzie przeciętny student wydziału chemicznego, który nie posiada odpowiedniej praktyki nabytej poza politechniką, nie mógłby pracować zarobkowo w biurze technicznym jako rysownik<sup>14</sup>), lecz po złożeniu egzaminu z maszynoznawstwa ogólnego studenci orjentują się już w nieskomplikowanych rysunkach technicznych, umieją wykonywać rysunki proste, a co najważniejsza, posilując się cyrkiem i linijką, rysują z łatwością na kratkowanym papierze zupełnie przy-

ogólnej o mechanizmach, którą przez długie lata wykladał w Petersburgu prof. Hipolit Jewniewicz), kursu kotłów parowych i silników, a w niektórych politechnikach nawet kursu statyki graficznej. Ilość rysunków technicznych była znacznie większa niż na wydziale chemicznym polskiej politechniki Warszawskiej. Wszyscy studenci chemicy wykonywali *projekt kotła parowego* na kilku arkuszach. Dalsze informacje podam niżej.

<sup>12</sup>) Stan ten, rozumie się, nie jest normalny i stanowi źródło pewnych niewłaściwych zwyczajów (co nie może być tematem do dyskusji w „Przem. Chem.”). Zmiana na lepsze może nastąpić dopiero wtedy, gdy przynajmniej ćwiczenia z maszynoznawstwa chemicznego i prace dyplomowe przeniesione zostaną do projektowanego skrzydła w nowym gmachu technologii chemicznej.

<sup>13</sup>) T. j. dopóki nie zajdzie potrzeba uwzględnienia pewnych nowości technicznych.

W obecnym zbiorze Zakład posiada już kilka wentyli najnowszej konstrukcji wytwarzających minimalne opory hydrauliczne.

<sup>14</sup>) Były jednak wypadki, że specjalnie uzdolnieni studenci pracowali w biurach technicznych i patentowych.

zwoicie *schematy* mechanizmów i instalacji wchodzących w zakres wykładanego kursu<sup>15)</sup>.

Umiejętność ta według mego przekonania niezbędna jest przedewszystkiem do studiów nad *aparatami przemysłu chemicznego*, które posiadają bardzo różnorodny charakter; następnie w praktyce fabrycznej okaże się ona pożyteczną dla każdego *inżyniera ruchu przemysłu chemicznego*, gdyż inżynier ten obowiązany jest zdawać sobie dokładnie sprawę ze zjawisk w powierzonych mu instalacjach (co nieraz wymaga znajomości nie tylko schematu aparatu, lecz również i wielu szczegółów). Wreszcie — czego dowodzić nie mam potrzeby — umiejętność ta jest niezbędna dla tych inżynierów chemików, którzy pragnęli by pracować *twórczo* nad aparaturą swego przemysłu. Umiejętność ta nie polega jedynie na wyrobieniu pewnej *pamięci wzrokowej* (aczkolwiek pamięć taka wrodzona lub nabyta w szkole średniej jest również pożyteczna), lecz wymaga ona również *krytycznego poglądu na treść rysunku*<sup>16)</sup>.

Podczas ćwiczeń z maszynoznawstwa ogólnego studenci IV semestru korzystają również z biblioteki Zakładu; w ten sposób przyzwyczajają się oni do samodzielnego studjowania skryptów wydziału mechanicznego lub analogicznych podręczników z zakresu części maszyn, kotłów parowych i silników.

Uważając obecny *poziom wykształcenia technicznego* naszych studentów przed „półdyplomem” za dostateczny (aczkolwiek o pewnych brakach tego wykształcenia pomówię niżej), stanowczo *obawiam się* wszelkiego *obniżenia* tego poziomu ze względu na wyższy cel Katedry — naukę o *aparaturze przemysłu chemicznego*.

#### 4. Mechanika techniczna.

Jak wspomniałem, wyżej, do r. 1923/4 studenci wydziału chemicznego słuchali tylko bardzo obszernego kursu *statyki* przeznaczonego dla wydziałów inżynierji lądowej i wodnej. Wprawdzie w kursie tym stojącym na wysokim poziomie teoretycznym podawane były stale realne przykłady techniczne, lecz aczkolwiek zakres tego kursu wychodził znacznie poza ramy potrzeb wydziału chemicznego, nie uwzględniał on jednak zupełnie kinematyki i dynamiki, gdyż działy te pod nazwą „mechaniki teoret. II” wykładane są na inżynierji dopiero w drugim roku studiów, a wykładów tych studenci wydziału chemicznego zupełnie nie słuchali.

Kiedy w r. 1923 wyjaśniona została potrzeba dostosowania programu mechaniki do potrzeb wydziału chemicznego, w myśl wyżej wymienionej zasady, że *wykształcenie techniczne* chemików opierać się powinno na *gruntownych podstawach teoretycznych*, Rada Wydziału chemicznego zaprosiła na wykłady mechaniki D-ra Antoniego Przeborskiego profesora mechaniki teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego, nazywając wykłady te wykładami *mechaniki technicznej* (po 2 godz. w semestrze I i II<sup>17)</sup> i równocześnie utworzyła specjalne

<sup>15)</sup> Na repetycjach student zwykle najprzód szkicuje z pamięci „na brudno” bez cyrkla i linijki zadany mechanizm lub aparat, a potem przerysowuje szkic na kratkowanym papierze, stosując liniję i cyrkiel i dobierając odpowiednio wymiary aparatu.

<sup>16)</sup> Z wyjaśnień wyżej podanych jest rzeczą jasną dla każdego inżyniera praktyka, że Katedra maszynoznawstwa nie wkracza bynajmniej w szczegóły konstrukcyjne i nie dąży do tego, by chemikom dać wykształcenie mechaniczne konstrukcyjne.

<sup>17)</sup> Przez pewien czas w semestrze I 3 godziny, w II 2 godziny.

ćwiczenia w audytorjum w dwóch grupach po 2 godz. tygodniowo w semestrze I i II. Ćwiczenia te — pod kierownictwem Profesora — prowadził zawsze jeden z asystentów Zakładu maszynoznawstwa ogólnego i chemicznego inżynier mechanicz lub absolwent wydziału mechanicznego<sup>18)</sup>. Aczkolwiek wykłady te prowadzone były w zakresie bez porównania mniejszym i na poziomie znacznie niższym, niż kurs mechaniki teoretycznej, wykładany przez tegoż Profesora dla matematyków, lecz nosząc wyraźnie *analityczny* charakter, stanowiły przedewszystkiem uzupełnienie *matematycznego wykształcenia* chemików, wymagały więc od studentów poważnego wysiłku myśli i dużej ilości pracy. Niestety sprawa bezpośredniego wykorzystania tych wykładów do nauk inżynierskich na wydziale chemicznym pozostała otwartą, gdyż wychodziły one znacznie poza te podstawy, na których oparty jest skromny kurs maszynoznawstwa ogólnego. Natomiast ćwiczenia z mechaniki były już bezpośrednio dostosowane do potrzeb kursów wytrzymałości materiałów i części maszyn.

Obecnie gdy po kilku latach pracy nad reformą studiów Komisja programowa doszła do wniosku, że zakres szeregu wykładanych nauk należy zwięzić, by umożliwić studentom szybsze kończenie studiów, Rada Wydziału (pomiędzy innymi redukcjami godzin wykładowych) uchwaliła zredukować również o dwie godziny semestralne liczbę godzin z grupy nauk inżynierskich. Aby reforma ta nie spowodowała zbyt wyraźnego obniżenia poziomu technicznego wykształcenia chemików, należało przedewszystkiem *zwięzić* zbyt szeroki *fundament teoretyczny*, jaki stanowił dla tych przedmiotów *obecny kurs mechaniki*. Uchwalono zatem 1) skasować 1 godzinę wykładów wstępu do maszynoznawstwa w semestrze II, 2) 1 godzinę maszynoznawstwa chemicznego w semestrze V (które obecnie wykładane będzie w 2 godzinach w semestrze V i VI zamiast 3 godz. w semestrze V i 2 w VI), 3) program kursu *mechaniki technicznej* dostosować ściśle do potrzeb kursu *maszynoznawstwa ogólnego*, a także *maszynoznawstwa chemicznego*.

Z ogólnego układu programu studiów na wydziale chemicznym wynika, że kurs mechaniki technicznej musi być równoległy do kursu *matematyki wyższej*, w którym geometria analityczna wykładana jest dopiero w końcu semestru II<sup>19)</sup>. Na wydziale chemicznym mechanika nie może być traktowana jako nauka podstawowa na równi z fizyką i trzema działami chemii<sup>20)</sup>, a zatem nie może być odkładana na semestry dalsze, kiedy wykładane już są kursy wytrzymałości materiałów i części maszyn.

Miejsce, jakie zajmuje mechanika techniczna w planie studiów wydziału chemicznego, wskazujemy wyraźnie, że: 1) działy ogólne, t. j. statyka, kinematyka i dynamika, mogą być

<sup>18)</sup> Ćwiczeń tych poprzednio nie było.

<sup>19)</sup> Na wydziale mechanicznym Politechniki Warszawskiej studenci w semestrze I słuchają obszernego kursu geometrii analitycznej (patrz p. 4 Spisu wykładów na str. 11 „Programu” Politechniki Warszawskiej, na r. ak. 1933/4), a dopiero w semestrze II rozpoczynają mechanikę, która wykładana jest równoległe przez dwóch profesorów — prof. M. Hubera i prof. M. Broszkę — w ciągu trzech semestrów (II — III — IV), dla tego jest rzeczą naturalną że jako *nauka podstawowa* na wydziale mechanicznym mechanika wykładana jest w *ujęciu analitycznym*.

<sup>20)</sup> Uważam za rzecz zupełnie bezcelową, kształcić chemików jako przyszłych *inżynierów eksperymentatorów*, wdrażać ich równocześnie do myślenia kategorjami mechaniki analitycznej, która jest nauką samodzielną, niezależną od zastosowań technicznych.

jedynie skromnym *technicznym* rozwinięciem *mechanicznego* działu fizyki<sup>21</sup>); 2) a zatem w semestrze I (z powodu braku odpowiedniego przygotowania słuchaczy z matematyki wyższej) wykłady posiadać powinny charakter elementarny<sup>22</sup>); 3) w wykładach tych stosowane być powinny metody graficzne, do których studenci przyzwyczajając się powinni ze względu na późniejsze wykłady chemii fizycznej i maszynoznawstwa chemicznego; 4) dopiero w końcu semestru I w wykładach tych stosować można metody analizy wyższej; 5) wykłady mechaniki technicznej stale powinny być popierane przykładami technicznymi (w kursie) z dziedziny maszyn prostych i części maszyn (co ułatwi znakomicie wykłady maszynoznawstwa ogólnego); 6) w kursie tym logicznie zmieścić się powinna pierwsza część kursu wytrzymałości (wykładana dotychczas w semestrze II we wstępie do maszynoznawstwa) jako uzupełnienie statyki; 7) wreszcie przyszli inżynierowie chemicy, którzy w przemyśle chemicznym stale będą mieli do czynienia z cieczami i gazami, bezwarunkowo posiadać powinni choćby elementarne wiadomości z *hydromechaniki technicznej*<sup>23</sup>).

Dla tego też program wykładów mechaniki technicznej obejmować powinien następujące działy: 1) krótkie wiadomości o wektorach w ujęciu graficznym, 2) statykę, 3) kinematykę i 4) dynamikę, 5) pierwszą część kursu wytrzymałości materiałów (rozciąganie, ściskanie, ścinanie, momenty bezwładności, gięcie); 6) krótkie wiadomości z hydromechaniki technicznej.

W tym ostatnim dziale niema bynajmniej potrzeby podawać ogólnych równań hydrodynamiki (we współrzędnych

$x, y, z$ ). Wystarczy wyprowadzić równanie Daniela Bernoullie'go w postaci różniczkowej, jako ogólne równanie dynamiczne dla cieczy i gazów t. zw. doskonałych (t. j. nie podlegających siłom lepkości), a następnie postać całkową tego równania dla cieczy. Wreszcie po wyjaśnieniu podstaw fizycznych ruchu laminarnego i burzliwego podać należy techniczną postać tego równania, uwzględniającą opory hydrauliczne. Oporom tym poświęcić należy specjalny wykład. Wreszcie uważam za pożądane, by Wykładowca zapoznał słuchaczy z zasadami hydraulicznej teorii ciągu (dla komór pionowych według zasad Gruma Grzymajły, dla komór poziomych — według Krupskiego i Jeśmana).

O ile wymieniony program wejdzie w życie od r. ak. 1934/5, to zwiąże on w jedną logiczną całość następujące przedmioty: wstęp do maszynoznawstwa, mechanikę techniczną, budownictwo fabryczne<sup>24</sup>) i maszynoznawstwo ogólne, a także ułatwi wykłady maszynoznawstwa chemicznego, które dzięki odpowiednim przesunięciom w programach będą mogły być zredukowane o jedną godzinę semestralną (jak to proponuje Komisja programowa)<sup>25</sup>).

Spodziewam się również, że dzięki projektowanym przesunięciom<sup>26</sup>), można będzie w kursie maszynoznawstwa ogólnego podać teorię wytrzymałości naczyń cylindrycznych Lamé'go (b. ważną dla inżynierów chemików), a podczas ćwiczeń pogłębić teorię spalania i teorię ogrzewania kotłów parowych, gdyż (jak wykazała praktyka ostatnich lat) studenci naszego wydziału opanowują ten dział z trudnością<sup>27</sup>).

c d. n.

## Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Association des Ingénieurs-Chimistes de la République Polonaise

Inż. JÓZEF MILEWSKI

### ZAGADNIENIE TOWAROZNAWSTWA I JEGO NAUCZANIA

Z pomiędzy zagadnień, interesujących ze względów zawodowych, jeżeli nie ogół, to przynajmniej część zorganizowanych inżynierów-chemików znalazła się ostatnio na porządku dziennym sprawa towaroznawstwa, a w szczególności sprawa jego nauczania. Towaroznawstwo jest, jak wiadomo, nauką o towarach t. j. o tych przedmiotach, służących do zaspakajania wszelkich potrzeb ludzkich, które są obiektami handlu. Z tego względu stanowi towaroznawstwo ważny przed-

<sup>21)</sup> I nie powinny bynajmniej dążyć do zadań, które ma na celu mechanika teoretyczna, jako nauka samodzielna aczkolwiek oparta na zasadniczych pojęciach i prawach fizyki.

<sup>22)</sup> W r. 1891/2 na wydziale matematycznym uniwersytetu Petersburskiego słuchałem „mechanicznego działu fizyki” wykładanego przez prof. (wówczas jeszcze docenta) Oresta Chwolsona. Wykłady te prowadzone były w semestrze I, kiedy studenci słuchali dopiero b. obszernego kursu wstępu do analizy. Prof. Chwolson nie stosował w nich zupełnie rachunku różniczkowego i całkowego, lecz posiłkował się jedynie metodami matematyki niższej. Kurs ten uważam za znakomitą propedeutykę mechaniki i analizy wyższej dla inżynierów.

<sup>23)</sup> Dział ten ma szczególne znaczenie dla „maszynoznawstwa chemicznego”, a specjalnie dla wykładów o nowoczesnych poglądach na *przenoszenie ciepła* w aparatach przemysłowych, gdyż poglądy te oparte są na prawach hydromechaniki.

miot w wykształceniu handlowym, obowiązujący z reguły we wszystkich szkołach handlowych. Jednak nie wyłącznie w handlowych, gdyż np. Rozporządzenie Ministra Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego z r. 1933 o organizacji Szkolnictwa zawodowego przewiduje nauczanie towaroznaw-

<sup>24)</sup> Budownictwo fabryczne według nowego programu ma być wykładane już w semestrze II. Zgodnie z wymienionym programem mechaniki będzie ono mogło (jak i dawniej) korzystać z wiadomości o wytrzymałości materiałów, które studenci nabeżdą na początku semestru II. O ile kurs budownictwa uwzględni zasady obmurowania prostego kotła parowego i prostego pieca, będzie to wielkiem ułatwieniem w odpowiednich miejscach wykładów maszynoznawstwa ogólnego i maszynoznawstwa chemicznego.

<sup>25)</sup> Uwzględniając wyżej wymienione postulaty, Rada Wydziału chemicznego wystąpiła do Ministerstwa W.R.O.P. z wnioskiem, by wykłady mechaniki technicznej powierzone zostały p. inżynierowi mechanikowi Stanisławowi Niewiadomskiemu doświadczonemu asystentowi zakładu maszynoznawstwa ogólnego i chemicznego.

<sup>26)</sup> Np. teoria śruby (w ujęciu prostym — technicznym), teoria napędu korbowego (prawa kinematyczne i dynamiczne) mogą z łatwością być umieszczone w kursie mechaniki i t. p.

<sup>27)</sup> Studenci jednej z zagranicznych politechnik, którzy (po złożeniu w zagranicznej politechnice egzaminu półdyplomowego) wstępują na nasz wydział, mają b. poważne trudności podczas studjowania tego działu.

stwa nie tylko w szkołach handlowych wszelkiego typu, ale również w szkołach chemiczno-technologicznych (towaroznawstwo ogólne i specjalne), szkołach gospodarstwa domowego (towaroznawstwo artykułów codziennej potrzeby) i szkołach hotelarskich (towaroznawstwo stosowane).

Jak widzimy programy przyszłości są przychylne dla towaroznawstwa, czego nie można powiedzieć o chwili bieżącej. W szkołach chemiczno-przemysłowych obecnie towaroznawstwo nie jest wykładane, a istniejąca przy Wydziale Chemii Politechniki Lwowskiej katedra towaroznawstwa została ostatnio ze względów oszczędnościowych skasowana.

To pewne lekceważenie towaroznawstwa nie jest słuszne, gdyż, zdaniem moim, należy dążyć do tego, aby programy szkół chemicznych wszelkich stopni do Politechniki włącznie przystosować jaknajbardziej do wymagań życia praktycznego. Z tego zaś wynika, że w nauczaniu nacisk winien być położony na przedmioty o jaknajwiększym znaczeniu praktycznym, do których należy niewątpliwie towaroznawstwo.

Towaroznawstwo nie jest nauką w ścisłym znaczeniu tego słowa. Co najwyżej możnaby powiedzieć, że, o ile technologia chemiczna jest nauką stosowaną w stosunku do chemii, o tyle towaroznawstwo jest nauką stosowaną w stosunku do technologii chemicznej i nauk przyrodniczych (botaniki, mineralogii). Towaroznawstwo jest zatem jakgdyby nauką stosowaną drugiego stopnia. Powyższy stan rzeczy sprawia, że co do towaroznawstwa ścierają się różne opinie, ale zasadniczo sprowadzają się one do dwóch kierunków w ujmowaniu i nauczaniu tej umiejętności — kierunków, które można nazwać ekonomicznym i technologicznym. Jak wynika z samego określenia, jeden z nich kładzie większy nacisk na rolę, jaką towary spełniają w obrotach handlowych (a więc podkreśla wszystko to, co ma wpływ na te obroty jak np. opakowanie, sposoby transportu, odpowiednie zwyczaje kupieckie i t. d.) drugi zaś kierunek podkreśla sposoby otrzymywania, szczególne cechy towarów i t. d. Oczywiście z natury rzeczy towaroznawstwo, jako nauka handlowa musi uwzględniać w szerokim zakresie pierwsze z wymienionych właściwości towarów, jednak zaniedbywanie czynnika technologicznego ma skutki opłakane, przedewszystkiem pod względem dydaktycznym. Jest chyba pewnikiem, że znacznie pewniej, prędzej i skuteczniej przenikają do świadomości uczącego się wiadomości, ujęte w sposób syntetyczny, wynikające, jako logiczne wnioski z podstawowych założeń — niż gdy przychodzą one jako zbiór oderwanych faktów. Z powyższych względów nauczanie towaroznawstwa wyda bezspornie lepsze rezultaty, gdy system nauczania będzie ujęty od strony technologii chemicznej, jeśli chodzi o wyroby przemysłowe i od strony botaniki i mineralogii, jeśli chodzi o produkty naturalne.

Z powyższej tezy wynikają już kwalifikacje wykładowcy towaroznawstwa, choć oczywiście strona ściśle handlowa musi być w nauczaniu towaroznawstwa uwzględniona i wykładowca musi być w odpowiedni arsenał wiadomości uzbrojony. Dopiero wykładowca, który opanował wszystkie wyszczególnione elementy tej nauki, będzie naprawdę dobrym wykładowcą.

Jednak w Ministerstwie Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego, jeśli chodzi o programy nauczania towaroznawstwa, to zwyciężył — miejmy nadzieję, że nieostatecznie — kierunek ekonomiczny i refleks tego nastawienia, wbrew woli może nawet odpowiednich czynników, odbija się na nastrojach przy badaniu kwalifikacji wykładowców,

przechylając szalę często na rzecz kandydatów z wykształceniem przyrodniczym, a nawet czysto ekonomicznym.

Wbrew temu, zdaje się nie ulegać wątpliwości, że człowiek o wykształceniu technologicznym, a zatem w naszych warunkach inżynier-chemik w pierwszym rzędzie, jest najodpowiedniejszym materiałem na wykładowcę towaroznawstwa. Inżynierowi-chemikowi łatwiej jest przyswoić sobie brakujące wiadomości ekonomiczno-handlowe, niż ekonomiście opanować zagadnienia technologiczne. Praktyka życia wskazuje, że nie będzie on nawet dążył do ich opanowania, a wprost zostaną pominięte w wykładzie z oczywistą szkodą dla nauki przedmiotu. Że technolog, względnie chemik winien być powoływany do wykładania towaroznawstwa, za tą tezą, poza oczywistą współzależnością towaroznawstwa i technologii chemicznej, przemawiają jeszcze nader liczne obserwacje życiowe. Na wszystkich stanowiskach, które można by uważać za wykonywanie praktyczne towaroznawstwa, widzi się w przeważającej liczbie, jeżeli nie wyłącznie chemików. Chemicy, a nie ekonomiści są w urzędach celnych, w urzędach badania żywności, urzędach probierczych i t. d. Nie jest przecież przypadkiem, że jako rzeczoznawcy towarowi w sądach występują wyłącznie chemicy, jak również nie jest przypadkiem, że autorami podręczników polskich towaroznawstwa są wyłącznie chemicy (Dr. A. Bolland, Dr. W. Humnicki, inż. A. Drewnowski).

Rola chemika w urzędzie celnym np. nie sprowadza się bynajmniej do roli analityka. Chemik celny musi być towaroznawcą, musi mieć znajomości zwyczajów handlowych, dotyczących badanych towarów, bez której to znajomości analiza ściśle chemiczna byłaby niemożliwa lub niemiarodajna. Śmiało można powiedzieć, że badanie towarów w takich wypadkach co najmniej w połowie opiera się na doświadczeniu towaroznawczem.

Sprawa nauczania towaroznawstwa jest o tyle aktualna w chwili obecnej, że Ministerstwo Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego po ostatecznym ustaleniu programów szkół zawodowych, która to sprawa jest w toku, zajmie się w najbliższej przyszłości kwestją kwalifikacji wykładowców. Odpowiednie normy zawarte będą w rozporządzeniu wykonawczem do rozporządzenia Pana Prezydenta Rzeczypospolitej: „O kwalifikacjach zawodowych do nauczania w szkołach i na kursach zawodowych” (D. U. R. P. 91/1932). Z inicjatywy jednego ze swoich okręgów prowincjonalnych, Związek Inżynierów-Chemików interwenjował w powyższej sprawie w M. W. R. i O. P. i złożył tam stosowny memoriał. Tezy Z. I. Ch. spotkały się naogół z przychylnym przyjęciem, co uprawnia do przypuszczenia, że gdyby nawet w M. W. R. i O. P. ostatecznie przechylono się na stronę ekonomiczno-handlowego kierunku nauczania towaroznawstwa to jednak prawa inżynierów-chemików do wykładania tego przedmiotu nie będą w niczem uszczuplone, ani nawet kwestjonowane. Oczywiście wykładowcy winni być obznajmieni z wymaganiami handlowymi programów, ale nabycie odpowiednich wiadomości nie jest rzeczą ani trudną, ani budzącą jakiegokolwiek wątpliwości.

Wszystkie te kwestje znajdą swoje rozwiązanie w rozporządzeniu, o którym była wyżej mowa i co do którego jak można oczekiwać, Z. I. Ch. będzie miał możność jeszcze wypowiedzenia swojej opinii, zresztą zarówno co do towaroznawstwa jak i co do nauczania wszystkich innych przedmiotów mniej lub więcej z chemją związanych. Sprawa ta niema

dla Z. I. Ch. charakteru zasadniczego, jednak choćby z tego względu, że wielu członków Związku styka się z praktycznymi zagadnieniami towaroznawstwa bądź z racji działalności handlowej, bądź z racji zajmowania stanowisk towaroznawczych — opinia Z. I. Ch. w tych sprawach winna przyczynić się do

pozytywnego ustalenia wielu kwestyj. Nie trzeba dodawać, że Z. I. Ch. do współpracy w ten sposób z czynnikami państwowymi jest zawsze gotów, mając na widoku nie tylko obrotną praw zawodowych, ale i przyczynienie się choćby w najdrobniejszym zakresie do pracy państwowo-twórczej.

## Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

### † Ś. p. Józef Pietruszyński.

Dnia 31 września r. b. zmarł ś. p. Józef Pietruszyński, długoletni dyrektor fabryki chemicznej Kijewski i Scholtze, wybitny przedstawiciel starszej generacji chemicznej pracującej na polu technicznym.

Odszedł od nas pracownik dzielny, obywatel wysoce uspołeczniony, człowiek o wielkich walorach moralnych.

Ś. p. Józef Pietruszyński urodził się w r. 1866, studiując wyższe ukończył w r. 1891 na Uniwersytecie Warszawskim, wydziale fizykomatematycznym. W 27 roku życia wszedł do przemysłu chemicznego, obejmując stanowisko w firmie Kijewski i Scholtze w Targówku pod Warszawą, gdzie pracował do końca życia, więc przez przeszło lat czterdzieści. Od r. 1908 — 1933 był dyrektorem technicznym, ustąpił z tego stanowiska z powodu choroby, pozostał jednak członkiem zarządu przedsiębiorstwa. W okresie tym godnie reprezentował tradycje tej najstarszej fabryki chemicznej dawnego zaboru rosyjskiego, której 100-letnią rocznicę założenia obchodziliśmy przed dwunastu laty.

Dzięki wytrwałym staraniom i dzielnej postawie Pietruszyńskiego fabryka Kijewski i Scholtze była jedyną wytwórnią kwasu siarkowego, która pracowała podczas okupacji niemieckiej i najmniejsze poniosła straty wskutek rekwizycji.

Niezależnie od wytężonej pracy zawodowej Pietruszyński znajdował czas na działalność społeczno-oświatową i na pracę w stowarzyszeniach chemicznych. Brał czynny udział w dawnym Kole Chemików przy Stowarzyszeniu Techników, był członkiem założycielem i przez lat szereg członkiem Komisji Rewizyjnej Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Z chwilą powstania Politechniki Warszawskiej, gdy przemysł chemiczny w Polsce dopiero zaczynał się odbudowywać, nieraz chodziliśmy do fabryki Kijewskiego nie tylko na wycieczki, lecz również celem prowadzenia pomiarów i ćwiczeń studenckich. Zarówno w czasie najazdu bolszewickiego w r. 1920, gdy chętnie udzielał pomocy osobistej i fabrycznej dla pewnych prac wojskowych, czy później, gdy chodziło o fachowe badania i porady w budzącym się do nowego życia przemyśle polskim, nie szczędził bezinteresownie swego czasu dla potrzeb ogólnych. Usłużny, koleżeński, szczerzy pozostawił po sobie wspomnienie człowieka kryształowego i szczerzy żal tych wszystkich, którzy mieli sposobność go bliżej poznać i zaszczyc z nim współpracować.

J. Zawadzki.

### † Ś. p. inż. Edmund Kropiwnicki.

We wrześniu r. b. zmarł w Warszawie w 64-ym roku życia wybitny technolog chemik polski — ś. p. inżynier technolog Edmund Kropiwnicki.

Zmarły pochodził ze starej podolskiej rodziny szlacheckiej, ukończył gimnazjum klasyczne w r. 1891 w Niemirowie Podolskim, poczem udał się na studia wyższe do Petersburga. Tutaj studjuje początkowo na wydziale matematycznym uniwersytetu, gdzie słuchał wykładów mechanicznego działu fi-

zyki Chwolsona (wówczas jeszcze docenta) i (wspólnie z przyrodnikami) wykładów chemji prof. Konowałowa. Następnie przenosi się do Instytutu technologicznego<sup>1)</sup> i w r. 1897 kończy wydział chemiczny<sup>2)</sup>.

W 90-tych latach ubiegłego stulecia w Petersburskim instytucie technologicznym, aczkolwiek znajdował się on w stolicy Rosji, w mieście mundurów, a wewnątrz uczelni czuwało oko inspekcji (t. j. władz opiekuńczych, które faktycznie pełniły obowiązki policji politycznej) — panowała jednak atmosfera sympatyczna dla młodzieży polskiej, która w tej obcej uczelni czuła się wyzwolona z pod jarzma rosyjskiej szkoły średniej. Z pośród tej młodzieży ś. p. kolega Kropiwnicki (pomimo ukraińskiego brzmienia nazwiska i dobrej wymowy rosyjskiej) wyróżniał się jako szlachcic polski w najlepszym tego słowa znaczeniu<sup>3)</sup>. Wykłady profesorów Hipolita Jewniewicza, Beilsteina oraz technologów nieorganika Krupskiego<sup>4)</sup> i organika Bogajewskiego wyrobiły w nim głębokie zamiłowanie do wiedzy, to też profesorowie technolodzy zwracają na ś. p. Kropiwnickiego specjalną uwagę i widzą w nim przyszłą siłę naukową. Prof. Bogajewski angażuje go na stanowisko swego asystenta, mając zamiar wysunąć jego kandydaturę na stypendjum w celu przygotowania go do objęcia katedry farbiarstwa w nowoutworzonej rosyjskiej politechnice w Warszawie. Gdy jednak stypendjum takie przyznane zostało starszemu wiekiem i pracą inż. Chardinowi prof. Krupskij (który poprzednio angażował już ś. p. inż. Kropiwnickiego do współpracy w projektowaniu pieców do szkła i porcelany dla przemysłu) zaproponował mu przerzucenie się do technologii nieorganicznej i w r. 1899 wyrobił mu stanowisko kierownika działu technicznego dwóch hut szklarskich (braci Kostierowych) pod Moskwą. Tutaj ś. p. inż. Kropiwnicki zapoznaje

<sup>1)</sup> t. j. do dwuwyziałowej politechniki z 5-letnim kursem studjów.

<sup>2)</sup> Który mógł być do pewnego stopnia uważany jako wydział inżynierji chemicznej, gdyż pierwsze dwa lata studjów na tym wydziale były faktycznie wspólne z wydziałem mechanicznym.

<sup>3)</sup> Pamiętam dobrze jak pewnego razu (w r. 1895) podczas ćwiczeń z budownictwa prof. Iw. Iw. Szaposznikow wychwalał szeroko studentów polaków za ich pracę sumienną i staranną, a potem zwrócił się do kol. Kropiwnickiego (rozumie się — żartem): „niech Pan opracuje projekt gmachu sejmu Rzeczypospolitej,” a potem dodał z ubolewaniem: „zmarowaliście waszą Rzeczpospolitą!”

<sup>4)</sup> Aleksander Krupskij (o ile mi wiadomo) pochodzi z rodziny duchownych prawosławnych, lecz pomimo to był wielkim sympatykiem młodzieży polskiej. Według wersji, która kursuje wśród starszej generacji technologów (której autentyczności sprawdzić nie mogę) w 80-tych latach ub. stulecia profesorowie Beilstein i Krupskij sprzeciwili się kategorycznie wprowadzeniu numerus clausus dla polaków w instytucie technologicznym. Jako uczony profesor Krupskij nie pozostawił prawie żadnej spuścizny naukowej, lecz pomimo to uczniowie jego widzieli w nim niemal genialnego profesora, gdyż stworzył on szkołę krytycznego poglądu na technologię chemiczną.

się z teorjami budowy pieców metalurgicznych Toldta i Juptnera i na piecach szklarskich powtarza doświadczenia wykonane poprzednio przez znakomitych metalurgów. Osiągnięte w ten sposób wyniki stosuje on do obliczania i konstruowania nowych pieców. Prace te uzyskują aprobatę prof. Krupskiego, który wysuwa kandydaturę ś. p. inż. Kropiwnickiego na katedrę technologii nieorganicznej w Warszawie i deleguje go do politechniki warszawskiej w celu przyznania mu odpowiedniego stypendjum na studia zagraniczne. Dyrektor politechniki prof. Lagorio z początku potraktował kandydaturę ś. p. inż. Kropiwnickiego bardzo życzliwie, lecz gdy z papierów kandydata doszedł do wniosku, że ma do czynienia z polakiem, zapytał ś. p. Kropiwnickiego, czy uważa się on jeszcze za polaka, a gdy głęboko oburzony ś. p. Kropiwnicki dał kategoryczną odpowiedź twierdzącą, Lagorio odmawia udzielenia mu stypendjum.

Wkrótce potem inż. Kropiwnicki obejmuje stanowisko dyrektora hut szklarskich firmy Malcowych w gubernji Orłowskiej. Profesorowie petersburscy radzą mu nie zrażać się odmową dyrektora Lagorio i przygotowywać się do katedry. Lecz nadszedł listopad 1905 roku i pierwsza rewolucja rosyjska. Dla ś. p. inż. Kropiwnickiego jako człowieka miłującego naukę praca wśród zrewolucjonowanej niekulturalnej ludności nie była łatwa. Społeczeństwo polskie ogłasza bojkot warszawskiej politechniki rosyjskiej, więc ś. p. inż. Kropiwnicki porzuca ostatecznie myśl objęcia katedry w Warszawie i wyjeżdża do Petersburga, gdzie powraca do swej pierwszej specjalności i wkrótce otrzymuje stanowisko kolorysty a następnie dyrektora zakładów włókienniczych Pahla i na tem stanowisku pozostaje do końca r. 1918.

Wśród tej pracy zawodowej znajduje on jednak czas, by ogłosić drukiem wyniki swych prac w przemyśle szklarskim i w latach 1908 — 9 drukuje w fachowym czasopiśmie rosyjskim („Stieklowodoczyk”) kilkadziesiąt prac, które uzyskały uznanie fachowców i profesorów rosyjskich<sup>5)</sup>.

Rewolucja 1918 r. pozbawia znów ś. p. inż. Kropiwnickiego warsztatu umiłowanej pracy; wyjeżdża on wtedy do Finlandji, gdzie piastuje godność prezesa Komitetu Polskiego i honorowego Konsula Rzeczypospolitej Polskiej, a przegodnie przysmuguje udział w projektowaniu jednej z hut szklarskich.

W r. 1921 ś. p. inż. Kropiwnicki przyjeżdża do Polski, lecz i tutaj życie zmusza go do pracy w obydwóch różnorodnych dziedzinach technologii, którym poświęcał się kolejno w Rosji.

Początkowo pracuje on w Komitecie przemysłowym w Centralnym Związku Polskiego Przemysłu, Górnictwa, Handlu i Finansów przy Ministerstwie Spraw Wojskowych. Po zlikwidowaniu Komitetu w r. 1923 obejmuje stanowisko profesora w Wyższej Szkole Intendentury, a w r. 1928 przechodzi do Instytutu technicznego Intendentury, gdzie ogłasza drukiem następujące prace:

1) Własności wełn krajowych i rezultaty zastosowania do wyrobu tkanin wojskowych (r. 1928).

<sup>5)</sup> Niestety w zamęcie rewolucji r. 1918 zginęła cenna biblioteka prywatna ś. p. inż. Kropiwnickiego, a z nią i prace autora. Starania niżej podpisanego, by sprowadzić do Politechniki Warsz. roczniki wymienionego czasopisma, nie dały pomyślnego rezultatu. O pracach tych znajdujemy bardzo pochlebne wzmianki w podręczniku budowy pieców kijowskiego profesora Dementjewa („Tieplota i zawodskija pieczy”), który niejednokrotnie (np. na str. 573) na prace te polewuje się, polecając je swoim czytelnikom.

2) Barwienie tkanin wojskowych trwałemi barwnikami krajowemi (1929). Wydania Inst. techn. Intendentury.

3) Analiza standartów wełn obcych oraz surowca wojskowego jako podstawa do standaryzacji wełn krajowych (Przegląd Intendencki Nr. 1 r. 1931).

Wreszcie od r. 1932 aż do zgonu pracował w Urzędzie Patentowym przy Min. Przem. i Handlu.

Równocześnie jednak ś. p. inż. Kropiwnicki nie tylko nie zrywa ze swą drugą specjalnością, lecz pracuje twórczo w dziedzinie budowy pieców.

Zapoznaje się on bliżej z pracami prof. Gruma Grzymajły<sup>6)</sup> i pod wpływem jego teoryj 1) skonstruował nadzwyczaj ekonomiczny piecyk pokojowy opalany gazem<sup>7)</sup> i 2) uzyskał patenty na zasady racjonalnej konstrukcji pieca gazowniczego z retortami pionowemi i z dolnem ładowaniem mechanicznem.

Od r. ok. 1925/6 do r. 1930/1 wykładał na wydziale chemicznym Politechniki Warsz. ceramikę (wraz z zasadami budowy pieców ceramicznych), a od r. 1931/2 (wskutek utworzenia oddzielnej docentury ceramiki) budowę pieców i szklarstwo. Równocześnie prowadził on ze studentami ćwiczenia z budowy pieców i wraz z niżej podpisanym kierował pracami dyplomowemi z tej dziedziny.

Wreszcie pozostawia w rękopisie „Podręcznik do budowy pieców”, w którym starał się zebrać dane teoretyczne i praktyczne niezbędne do projektowania pieców szklarskich. Śmierć nie pozwoliła mu dokończyć tej cennej pracy.

Urzędowy szowinizm rosyjski stanął na przeszkodzie ś. p. inż. Kropiwnickiemu, gdy w młodości zapragnął On życie swoje poświęcić wyłącznie pracy naukowej. Nienormalne warunki życiowe, które panowały w państwie rosyjskiem, przerzuciły Go z jednej specjalności do drugiej. Lecz pomimo podwójnego obarczenia umysłu niósł On wysoko sztańdar wiedzy i do rozbudowy nauk technicznych w odrodzonej Ojczyźnie dołożył nie jedną pożyteczną cegiełkę.

Charakter szlachetny, pogodny, pełny życiowego optymizmu zjednywał zawsze ś. p. inż. Kropiwnickiemu sympatję ludzi, z którymi wypadło Mu pracować.

Cześć Jego pamięci! *Prof. Cz. Grabowski*

#### Zjazd Delegatów Związku Chemików Polskich.

W dniach 7 i 8 października odbył się w Warszawie w lokalu Związku Zjazd Delegatów Związku Chemików Polskich, w którym wzięli udział delegaci wszystkich Oddziałów Związku. W wyniku dwudniowych obrad Zjazdu uchwalony został nowy podział organizacyjny Związku na 10 oddziałów oraz szereg regulaminów i instrukcyj normujących zasadniczo prace Związku.

Pozatem Zjazd zajmował się sprawami bezrobocia wśród chemików, sprawami uprawnień chemików, sprawami bezpieczeństwa pracy w przemyśle chemicznym i t. d.

Zjazd postanowił powołać do życia Kasę Przewodności przy Związku, Laboratorium Związkowe oraz założyć organ prasowy Związku.

<sup>6)</sup> Pierwszą pracę z dziedziny hydraulicznej teorii ciągu prof. Grum Grzymajło ogłosił w r. 1905, lecz teorię swoją rozwinął on dopiero po r. 1910. Nie mógł więc ś. p. inż. Kropiwnicki z teoryj tych korzystać podczas swych badań pieców szklarskich.

<sup>7)</sup> Piecyk ten opisany został przez autora w czasopiśmie „Gaz i Woda” (Nr. 4 — 5, r. 1927) i przez niżej podpisanego w rozdz. 8 „Zasad hydraulicznej teorii ciągu” (str. 27 odbitki z „Techniki ciepłej”).

W wyniku dokonanych wyborów Zarząd Główny Związku ukonstytuował się jak następuje: kol. Antoni Morawiecki — Prezes, kol. W. Jastrzębski — I Wiceprezes, kol. W. Żytko — II Wiceprezes, kol. Z. Ledóchowski — Sekretarz, kol. A. Asztemborski — Skarbnik, kol. St. Dąbrowski — Z-ca Sekretarza, kol. M. Fałęcki — Z-ca Skarbnika, kol. A. Kassur — Przewodniczący Komisji Regulaminowej, kol. E. Redler — Bibliotekarz i kol. C. Wernerówna — Kierownik Komisji Pracy. Pozatem do Zarządu Głównego weszli kol. M. Łabanow — Przewodniczący Komisji Laboratoryjnej i kol. P. Wojciechowski — Przewodniczący Sekcji Autonomicznej.

Obradom przewodniczył Prof. Dr. Wiktor Lampe Prezes Honorowy Związku.

Oddział Poznański Polskiego Towarzystwa Chemicznego odbył w dniu 8 czerwca b. r. swoje 56-te posiedzenie naukowe na którym Dr. Kazimierz Kalinowski z Zakładu Chemii Farmaceutycznej U. P. mówił na temat: *W sprawie budowy niektórych substancji organicznych dipolowych.*

Zbadano stałą dielektryczną kilku uretanów w temperaturze 63,1° a mianowicie: estru metylowego, etylowego, propylowego i butylowego kwasu karbaminowego.

U tych ciał badanych stwierdzono, że ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego stała dielektryczna maleje (tablica I).

TABLICA I.

Stałe dielektryczne czterech pierwszych członów niektórych szeregów homologicznych.

$NH_2COOCH_3$ . . . 17,13 <sup>1)</sup>	$CH_3OH$ . . . 35,0 <sup>2)</sup>
$NH_2COOC_2H_5$ . . . 13,64	$C_2H_5OH$ . . . 28,8
$NH_2COOC_3H_7$ (n) . . . 11,06	$C_3H_7OH$ . . . 22,0
$NH_2COOC_4H_9$ (n) . . . 9,56	$C_4H_9OH$ . . . 19,2
$CH_3COOH$ . . . 6,29 <sup>2)</sup>	$CH_3CN$ . . . 38,0 <sup>2)</sup>
$C_2H_5COOH$ . . . 3,15	$C_2H_5CN$ . . . 27,7
$C_3H_7COOH$ . . . 2,70	$C_3H_7CN$ . . . 20,3
$C_4H_9COOH$ . . . 2,67	$C_4H_9CN$ . . . 17,4

Spadek taki stałej dielektrycznej można również stwierdzić w innych szeregach homologicznych związków alifatycznych (tablica I). W celu wytlómaczenia tego spadku stałej dielektrycznej przyjęto dla cząsteczek dipolowych, budowę ogólnie

przyjętą, a więc asymetryczną (Debye) z tem, że przeprowadzono podział cząsteczki dipolowej na części przewodzące i nieprzewodzące, jak to założył Cl. Maxwell dla wytłómaczenia u dielektryków pozostałości elektrycznej. Dla części przewodzących założono, że wartość stałej dielektrycznej jest zależna od prądu przewodzonego, a więc że jest zależna od czynników (temperatura, częstotliwość pola zmiennego) wpływających na tenże prąd przewodzony. Natomiast dla części nieprzewodzących, a więc właściwej części dielektrycznej, zgodnie z założeniem H. A. Lorentz'a, przyjęto dla stałej wartości ok. 1.

Ogólnie zatem biorąc wartość stałej dielektrycznej substancji dipolowych organicznych wyżej rozpatrywanych zależy od wartości stałej dielektrycznej warstw przewodzących i od ich objętości. Czynniki wpływające na wartość stałej dielektrycznej warstw przewodzących a więc temperatura i częstotliwość pola zmiennego wpływają również na ułożenie się cząsteczek dipolowych w polu elektrycznym (Debye) a zatem i z tego powodu wpływają na wartość stałej dielektrycznej substancji dipolowych.

W cząsteczce dipolowej część rodniowa posiada warstwy nieprzewodzące stosunkowo niewielkie, tak że wartość stałej dielektrycznej dla tej części cząsteczki dipolowej wypada ok 1—2 w zależności od długości rodniaka. Część zaś grupowa posiada warstwy przewodzące znaczne (a więc grupa przyczynia się znacznie do zwiększenia liczby przesuwalnych elektronów i to w znacznych granicach), ponieważ po wprowadzeniu tej grupy polarnej w rodzaju CN, OH, NO następuje znaczne zwiększenie stałej dielektrycznej. Dla uproszczenia przyjęto zatem dla cząsteczki dipolowej obecność tylko dwóch warstw, a więc warstwy nieprzewodzącej i przewodzącej i podano na tej podstawie jakościową zależność, w postaci wzoru, na wartość stałej dielektrycznej w szeregu homologicznym substancji dipolowych w zależności od długości łańcucha węglowodorowego.

Unaocznienie wpływu warstw przewodzących i nieprzewodzących na ogólną wartość stałej dielektrycznej dostarczyły badania substancji przewodzących i nieprzewodzących przeprowadzone w dwóch kondensatorach specjalnego typu.

Jeden z tych kondensatorów miał trzy płytki metalowe połączone szeregowo w drugim kondensatorze okładki były oddzielone szkłem od substancji badanej.

## Książki i czasopisma nadesłane do Redakcji

Livres et journaux envoyés à la rédaction

**Archiwum Chemii i Farmacji** wydawane staraniem Działu Chemii Państwowego Zakładu Higjenu zamknęło zeszytem czwartym swój tom I, objętości 268 stron. Dla zorjentowania naszych czytelników w zakresie tego nowego czasopisma naukowego, skupiającego już szereg poważnych autorów, podajemy treść tego pierwszego tomu, na którą składa się następujące 19 prac:

I. Becker i J. Suszko: O działaniu kwasu nadbenzoowego na alkaloidy kory chinowej. M. Dominikiewicz: Synteza przemysłowa gwajakolu i widoki jej rzeczywistnienia. Sulfonylany glinowe i glinosulfokwasy szeregu aromatycznego oraz ich uzdolnienie do pewnych reakcji syntetycznych. O stałości rdzenia glinokrzemowego w kaolinie i jego pochodnych. O anhydrokaolinianach sodowych. O działaniu azotanu sre-

bra na ultramaryny szeregu bogatego w krzemionkę. O znaczeniu pochodnych srebrnych dla poznania natury i budowy ultramaryn. M. Dominikiewicz i M. Kijewska: O pewnych osobliwościach w syntezie izatyn. Synteza izatyny z punktu widzenia ekonomicznego. Gryszkiewicz-Trochimowski: O pewnych amidach podstawowych kwasów karbonowych pirydyny. S. Jurkowski: Analiza wody mineralnej ze Źdroju Głównego w Krynicy. Z. Kołodziejaska: Metoda chemiczna oznaczania witaminy „C”. Z. Markuze: Czyliście żywakostu zawierają witaminy? J. Opieńska-Blauth: Oznaczanie strofantyny w nalewkach i nasionach strofantusowych. A. Rausch: Analiza wody mineralnej „Solanka Druskienicka Nr. 1”. W. J. Strażewicz: Badanie porównawcze niektórych gatunków kozłka na zawartość i jakość olejku. J. Suszko: Rola czynnika przestrzennego w biogenezie alkaloidów. A. Szniołlis i H. Marcinkowska-Łopieńska: Badanie wód polskich na zawartość jodu w związku z zagadnieniem wola.

<sup>1)</sup> Wartości otrzymane przez autora.

<sup>2)</sup> Wartości na stałą dielektryczną wzięte z tablic Landolt—Börnstein, Roth—Scheel 1040, 1923.