

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XIX

WRZESIEŃ — PAŹDZIERNIK 1935

9—10

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

## Ś. p. Dr. Zenon Martynowicz Dyrektor Chemicznego Instytutu Badawczego

Wspomnienie pośmiertne  
napisał Prof. Dr. Kazimierz Kling



Dnia 23 sierpnia 1935 r. zmarł w Otwocku pod Warszawą długoletni, zasłużony Dyrektor Chemicznego Instytutu Badawczego Dr. Zenon Martynowicz.

Gdy rozwój spółki „Metan” we Lwowie, będącej zawiązkiem Chemicznego Instytutu Badawczego, założonej w r. 1916 z inicjatywy ówczesnego profesora politechniki lwowskiej Ignacego Mościckiego, obecnego Pana Prezydenta Rzeczypospolitej wymagał specjalnej opieki administracyjnej, profesor Mościcki zaproponował w r. 1921 współpracę w prowadzeniu agend administracyjnych spółki Drowi Zenonowi Martynowiczowi, podówczas wicedyrektorowi Państwowego Instytutu Farmaceutycznego w Warszawie.

Dr. Martynowicz, zrozumiałszy odrazu doniosłość społeczną instytucji, oddał się jej całkowicie i przyspieszył zrealizowanie dawno powziętej myśli Inicjatora — przekształcenia skromnej w swej działalności spółki lwowskiej na stowarzyszenie społeczne o szerokich podstawach, na Chemiczny Instytut Badawczy, z siedzibą w stolicy Państwa.

Walory charakteru Dra Zenona Martynowicza, Jego prawość, szlachetna bezinteresowność i całkowite oddanie się sprawie publicznej zdecydowały, że Twórca Instytutu, w historycznym dniu 1 czerwca 1926 r. z katedry profesora Politechniki lwowskiej, wolą Zgromadzenia Narodowego wyniesiony do godności pierwszego Obywatela Rzeczypospolitej, przejął Swą funkcję dyrektora Chemicznego Instytutu Badawczego na osobę Dra Zenona Martynowicza.

Takto pełnienie funkcji dyrektora Instytutu przez ś. p. Dra Zenona Martynowicza zbiega się całkowicie z dniem objęcia władzy przez Pana Prezydenta Rzeczypospolitej.

Od tej chwili zaczyna się orgja pracy ś. p. Dra Martynowicza. Bez odpoczynku, nieomal bez wytchnienia zdążył On do najbliższego celu — doprowadzenia do budowy i organizacji pierwszych gmachów Chemicznego Instytutu Badawczego na Żoliborzu w Warszawie, oraz umocnienia podwalin pod trwałą egzystencję finansową Instytutu, zapoczątkowaną wartościami twórczymi jego Założyciela.

Nie naukowe badania laboratoryjne, rejestrowane publikacjami, są treścią owocnej działalności zmarłego Dyrektora. Umiejętności, uzdolnienia i wysiłki Jego pracy na terenie Chemicznego Instytutu Badawczego idą w innym kierunku. Harmonizować wyniki badawczej pracy naukowej kierowników i personelu Instytutu, zwracać je na aktualne odcinki krajowego przemysłu chemicznego, utrzymywać kontakt przemysłu z placówką badawczą, to były poczynania Dyrektora w czasie Jego działalności, dając w sumie poważny dorobek Instytutu, ku realnemu pożytkowi przemysłu chemicznego i Państwa.

Wielkie, a skuteczne wysiłki Zmarłego w gromadzeniu pierwszych środków finansowych do budowy gmachów, ich wykończenie i rozbudowa w czasie dobrej konjunktury, a przeprowadzenie instytutu przez ciężkie lata kryzysu do chwili obecnej — zaliczyć należy do trwałych zasług złączonych z Jego Osobą.

\* \* \*

Ś. p. Dr. Zenon Stanisław Martynowicz urodził się dnia 14 grudnia 1880 r. jako syn ś. p. Jana, notariusza w Rozwadowie powiatu tarnobrzeskiego i Eleonory ze Sługockich. Po ukończeniu gimnazjum studjuje początkowo farmację i uzyskuje w r. 1904 stopień magistra. Wyjeżdża następnie do Wiednia, słuchając tam wykładów profesorów jak Liebena, Wegscheidera, Skraupa, Exnera, Wettsteina.

W r. 1906 powraca do kraju i pracuje w dziedzinie chemii organicznej w uniwersytecie lwowskim pod kierunkiem profesora Bronisława Radziszewskiego, gdzie w r. 1910 uzyskuje stopień doktora filozofji i pełni następnie przez dwa lata

funkcje asystenta. W r. 1912 przenosi się na stałe do Wiednia, uzyskując tam stanowisko adjunkta państwowego Zakładu Chemiczno-Farmaceutycznego tamtejszego Ministerstwa Spraw Wewnętrznych. W r. 1918 po ukończeniu wojny światowej przyjeżdża do kraju celem wzięcia udziału w organizacji i urządzaniu Państwowego Instytutu Farmaceutycznego w Warszawie. W założonym świeżo instytucie pracuje w charakterze wicedyrektora aż do chwili propozycji uczynionej Mu przez Profesora Ignacego Mościckiego objęcia agend organizacyjnych, szybko rozwijającej się spółki „Metan” we Lwowie. Mimo wieloletniej, zapracowanej już emerytury rządowej, rzuca zabezpieczenie finansowe i z całą energią zabiera się do pracy w instytucji społecznej, doceniając w pełni jej znaczenie. Dzieje się to w październiku 1921 r. W tymto czasie dojrzewa myśl profesora Mościckiego przejścia od skromnych początków „Metanu” do szerszej skali chemicznego, badawczego instytutu poza Lwowem. Ś. p. Dr. Martynowicz przejęty zapalem Inicjatora nie szczędzi Swych trudów. Jeździ po Polsce, budzi zrozumienie potrzeby zorganizowania pierwszego tak pomyślanego Instytutu, wygłasza odczyty na ten temat w Warszawie i Poznaniu. I oto dnia 24 marca 1922 r. aktem notarialnym, spółka „Metan” przekształca się na Stowarzyszenie Społeczne: Chemiczny Instytut Badawczy, oddając cały swój majątek wraz z wartościami patentowymi na wyłączną własność nowej instytucji, która wszystkie swe wysiłki ma stawić do usług społeczeństwa. Zapada decyzja, że siedzibą Instytutu będzie Warszawa i że należy najrychlej wystarać się o grunt i doprowadzić do budowy pierwszych gmachów.

Na terenie stolicy zaczynają się tymczasem próby podobnych, choć nieco odmiennych zamierzeń. Nastroje bezpośrednie po wojnie kierują myśl na szczuplejszy odcinek pracy chemicznej — na pracę w dziedzinie obrony przeciwgazowej. Dr. Martynowicz jest wszędzie. Bierze udział i w tych poczynaniach, czynny w Obywatelskim Komitecie Obrony Przeciwgazowej, w jego ścisłym Komitecie Wykonawczym, czy wreszcie w przekształconym zeń w r. 1924 Towarzystwie Obrony Przeciwgazowej. W całokształcie tej akcji jest jednak stale zwolennikiem szerszej podstawy technologicznej pracy chemicznej, nietylko w dziedzinie przeciwgazowej. Przedstawia opinię, że część środków przeznaczonych przez społeczeństwo na cele obrony chemicznej, powinna iść na utworzenie instytutu badawczego pojętego obszerniej w myśl wskazań profesora Ignacego Mościckiego.

Wypadki układają się korzystnie. Ministerstwo Spraw Wojskowych widzi konieczność wydzielenia badawczych spraw przeciwgazowych w oddzielną, sobie tylko podległą organizację i zakłada własnym sumptem Wojskowy Instytut Przeciwgazowy z siedzibą przy ul. Ludnej. Dość duże już środki zebrane przez Towarzystwo Obrony Przeciwgazowej mogą obecnie zasilić instytucję pokrewną, służącą do pielęgnowania bardziej „cywilnych” tematów przemysłu chemicznego, mających w ostatecznym celu również obronę Państwa.

Trzeba było bliżej znać w tym okresie ś. p. Dra Martynowicza i przypatrywać się Jego upartej, a konsekwentnej pracy, aby zrozumieć zasługi położone około ustalania podwalin Chemicznego Instytutu Badawczego.

Nie zaniedbuje On żadnej okazji, aby w czyn wprowadzić swe szlachetne zamierzenia.

Współ ze ś. p. dyrektorem Janem Zaglencznym, jako prezesem Towarzystwa Obrony Przeciwgazowej apeluje śmiało do przemysłu i społeczeństwa o datki i dary w naturze dla nowo powstającego w Warszawie Instytutu. Apel nie pozostaje bez skutku. Towarzystwo Obrony Przeciwgazowej wnosi na cele budowy

gmachów instytutu własną kwotę Zł. 357 778.85, Ministerstwo Robót Publicznych Zł. 20 000, pracownicy kolei w Wilnie Zł. 19 770.87, co z wartościami Chemicznego Instytutu Badawczego w wysokości Zł. 401 795.79 czyni poważną sumę Zł. 794 345.50. Suma ta umożliwia już rozpoczęcie budowy.

Duże i wiele trudów wymagające wysiłki na terenie Władz Wojskowych o grunt pod budowę gmachów ukończone są wreszcie pomyślnie. Instytut otrzymuje na długoterminową dzierżawę od Władz Wojskowych teren poforteczny na Żoliborzu o powierzchni około 20 mórg z tem, że przewłaszczenie tych gruntów zależne będzie tylko od przeprowadzenia potrzebnych formalności.

Akcja Dra Martynowicza nie ogranicza się tylko do terenu Rzeczypospolitej. Wykorzystując osobiste stosunki z ówczesnym konsulem generalnym w Chicago Dr. Zdzisławem Kurnikowskim, doprowadza w Stanach Zjednoczonych Ameryki do powstania wśród Polonji tamtejszej Komitetu Budowy Gmachów Naukowo-Badawczych im. Tadeusza Kościuszki i tą drogą przysparza Instytutowi pierwszej pokaźnej, a tem cenniejszej kwoty 30 000 dolarów amerykańskich.

Zdobywszy teren, cały ogrom organizacji pracy około budowy instytutu bierze ś. p. Dr. Martynowicz niemal na siebie. Nie ogląda się na niczyją pomoc. Nie odrzuca jednak żadnej, gdy widzi dobrą wolę. Staraniem Jego jest, aby praca prowadzona była najracjonalniej, najszybciej i najtaniej. Sam jeździ po słupy do ogrodzenia terenu, wyprasza zniżki na ich przewóz u władz kolejowych, sam uzgadnia plany z architektami i inżynierami, a po rozpoczęciu budowy dozoruje osobiście pracy robotników. Wieczory zużywa na konferencje i przekonywania o potrzebie świadczeń na rzecz budującego się instytutu. Nawet cięższa choroba, na którą często zapada nie przerywa Jego czynności. Telefon umieszczony przy łóżku umożliwia mu dalsze kierowanie pracami.

To też pamiętną i chlubną datą w życiu ś. p. Dyrektora Martynowicza był dzień 14 stycznia 1928 r. kiedy w obecności Inicjatora i Wysokiego Protektora Instytutu Pana Prezydenta Rzeczypospolitej, przedstawicieli rządu, świata naukowego i przemysłowego J. E. ks. Kardynał Kakowski dokonał poświęcenia nowych wykończonych gmachów.

Prezes Towarzystwa Obrony Przeciwigazowej ś. p. Jan Zaglenczny wskazał podówczas w swem przemówieniu na pietrzące się trudności, które poprzedziły dokończenie budowy Instytutu i podkreślając zasługi Dra Martynowicza przypomniał znamienne słowa zmarłego profesora Jana Bieleckiego:

„Pamiętajcie, że nie mówimy tu o zwykłym budynku szkolnym czy fabrycznym, mówimy tu o instytucji, która ma być podstawą przemysłu chemicznego Polski, ma być podstawą Jej obrony. Gmach ten jest tak Polsce potrzebny, jak jest potrzebny kościół parafji i kiedy proboszcz przystępuje do budowy kościoła nie zajmuje się kwestją, czy pieniądze są, bo wie, że fundusze na tę budowę znaleźć się muszą”.

I znalazły się. Ile jednak poważnej zasługi w tej akcji Zmarłego Dyrektora wiedzą tylko ci, którzy patrzyli podówczas na Jego wytężoną pracę.

Uprzytomnijmy sobie, że są to czasy inflacji. Szereg osób i firm deklaruje ofiary, określając ich wysokość. Towarzystwo Obrony Przeciwigazowej bierze materiały budowlane na kredyt. Waluta spada. Wytwarzają się sytuacje niekiedy tragiczne. Nie mogąc podolać spłacie zaciągniętych długów Dr. Martynowicz angażuje własny kredyt u znajomych, oddając czasami całą swą osobistą, skromną gotówkę na cele instytucji.

Personel czynny podczas budowy, widząc przykład Dyrektora naśladuje Go ochotnie, pracując ponad siły i godzi się na zwłoki w wypłacie należności.

Hart ducha ś. p. Dra Martynowicza, Jego dobra wola, zupełne oddanie się sprawie ostatecznie zwyciężają.

A już podczas wieloletniego kierowania Zarządem Instytutu ujawniają się nowe walory ś. p. Dyrektora.

Spokój, wytrawność i ostrożność w podejmowaniu sądów, takt i umiar we współzyciu z kolegami i personelem Instytutu, przeradzająca się niekiedy w szlachetny upór stanowczość i konsekwencja w przeprowadzaniu słusznych zamierzeń — to tylko dorywczo wybrane rysy charakteru i usposobienia Zmarłego, które narastały i dziwnie umacniały się z wiekiem.

To też personel Instytutu cenił swego Dyrektora, darząc Go pełnem zaufaniem i zasięgając niejednokrotnie Jego spokojnej i wytrawnej rady.

Do chlubnych kart z działalności ś. p. Dra Martynowicza na niwie społecznej --- zaliczyć należy również okres w latach 1928 do 1933 roku, kiedyto piastuje godność wice-prezesa, a następnie prezesa Zarządu Głównego Ligi Obrony Powietrznej i Przeciwigazowej.

Będąc uprzednio równocześnie wice-prezesem Towarzystwa Obrony Przeciwigazowej i Ligi Obrony Powietrznej Państwa, a więc dwóch odrębnych, a jednak pokrewnych sobie organizacyj — ś. p. Dr. Martynowicz był jednym z głównych inicjatorów i wykonawcą wielkiego dzieła: połączenia obu stowarzyszeń w r. 1928 pod nazwą Ligi Obrony Powietrznej i Przeciwigazowej.

Dzięki temu, to połączenie prac około rozwoju obrony przeciwigazowej ludności cywilnej, z pracami nad rozwojem polskiego lotnictwa zrodziły w ramach już tylko jednej teraz wspólnej organizacji, nowy poważny dział pracy społecznej, tak ważnej dla obrony Państwa, pod nazwą O. P. L. G. „Obrony Przeciwlotniczej i Przeciwigazowej”.

Wiele myśli i inicjatywy ś. p. Dra Martynowicza było czynnych w urzeczywistnieniu i opracowaniu zasad tak wielkiej dzisiaj instytucji Państwowej, która stała się nawet wzorem pod tym względem dla kilku państw zagranicznych.

Za prezesury ś. p. Dra Martynowicza zaznacza się też duży rozmach w inicjatywie i poczynaniach L. O. P. P-u w dziedzinie prac polskiego lotnictwa. Wykończenie warsztatów lotniczych na Okęciu, pomoc pierwszym entuzjastom naszego szybownictwa w okresie zaczątków tego ważnego, a podówczas mało jeszcze popularnego sportu, budowa wielu lotnisk i obiektów lotniczych przypada za okres kierowniczej pracy ś. p. Dra Martynowicza w Zarządzie Głównym L. O. P. P.

Nie można też pominąć inicjatywy Zmarłego Prezesa w sprawie powołania do życia Komitetu Pań do Budowy Cywilnej Szkoły Gazowej pod protektoratem ś. p. Pani Prezydentowej Michaliny Mościckiej. Dzięki tej inicjatywie zostały do prac Ligi wciągnięte całe zastępy polskich niewiast.

Jego udział w charakterze Członka Komitetu Głównego Polskiego Czerwonego Krzyża jest jednym jeszcze dowodem, że nie uchylał się od żadnej pracy, gdzie tylko widział możliwość służenia interesowi publicznemu.

Za zasługi położone około wykończenia gmachów i organizacji Chemicznego Instytutu Badawczego ozdobiony został w r. 1928 krzyżem komandorskim „Polonia Restituta”.

Od lat przeszło dwóch wysiłki fizyczne i troski o dobro Instytutu, który na skutek ciężkiego kryzysu przemysłu chemicznego musiał z konieczności ogra-

niczać swą działalność czynią jednak widoczny i wyraźny wyłom w zdrowiu Dyrektora.

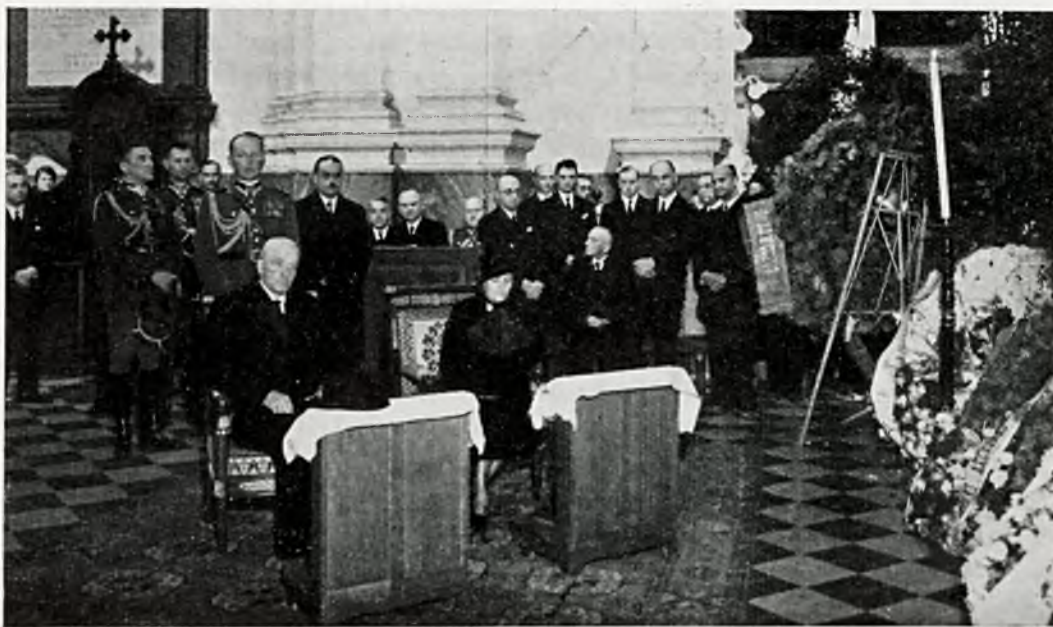
Silna niedomoga sercowa wzmaga się z miesiąca na miesiąc i powoduje powolne schorzenie ogólne.

Ś. p. Dyrektor niesie jednak resztki swego nadwątlonego zdrowia w darze instytucji, którą ukochał i dla której żył. Jeszcze w grudniu roku ubiegłego zwleka się z łóżka, aby wziąć udział w uroczystym posiedzeniu Kuratorjum Instytutu, poświęconem uczczeniu trzydziestolecia pracy naukowej Pana Prezydenta Rzeczypospolitej. Jeszcze na kilka tygodni przed zgonem, wyzyskując każde chwilowe polepszenie w nieuleczalnej chorobie interesuje się żywo sprawami Instytutu, a zwłaszcza jego personelem inżynierskim i technicznym, którego serdecznym przyjacielem i opiekunem był przez cały okres swej kierowniczej pracy w Instytucie.

Niestety, śmierć kładzie przedwcześnie, w 54 roku życia, kres Jego zmaganiom się z ciężką i uporczywą chorobą, pozostawiając wielki, szczery i prawdziwy żal wśród kolegów i pracowników Instytutu i tej części społeczeństwa, która miała sposobność śledzić wyniki Jego owocnej pracy.

Pan Prezydent Rzeczypospolitej, przyglądając się przez wieloletni okres działalności Zmarłego Dyrektora darzył Go zawsze pełnem zaufaniem i życzliwością, zaznaczając to ostatecznie Swą obecnością, wraz z Małżonką na nabożeństwie żałobnem w dniu pogrzebu i złożeniem u trumny wieńca z napisem: „Niestrudzonemu współpracownikowi Zenonowi Martynowiczowi — Ignacy Mościcki”.

Ubył Jeden z dobrze zasłużonych i ofiarnych obywateli.



Pan Prezydent Rzeczypospolitej wraz ze Swoją Małżonką na nabożeństwie żałobnem w dniu pogrzebu ś. p. Dyrektora Zenona Martynowicza.

# O kalorymtrze przepływowym do badania ciepła krzepnięcia cementu<sup>1)</sup>

Sur un calorimètre pour mesurer la chaleur de la prise du ciment

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

Chemiczny Instytut Badawczy

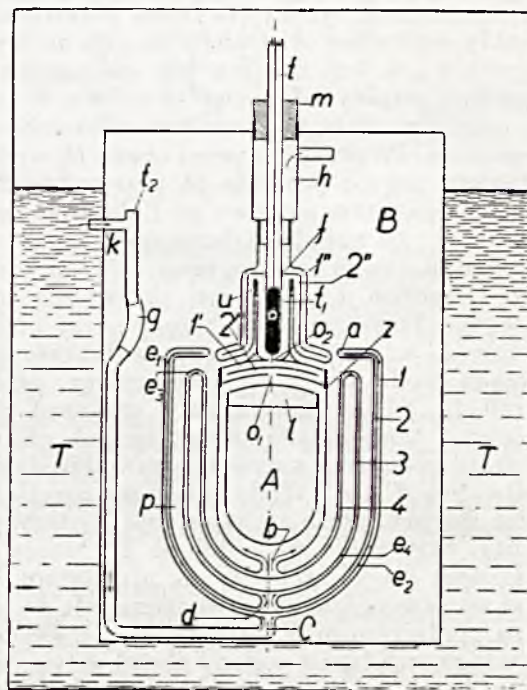
Komunikat 70

Nadeszło 4 września 1935

W ostatnich czasach wzrosło zainteresowanie ciepłem krzepnięcia cementu, przyczem prowadzone były pomiary pośrednie i bezpośrednio zainicjowane przez badaczy amerykańskich<sup>2)</sup>, a następnie prowadzone przez innych badaczy<sup>3)</sup>. Od kilku lat podjęliśmy w Zakładzie Chemji Fizycznej Politechniki Warszawskiej, a następnie w Chemicznym Instytucie Badawczym prace<sup>4)</sup> mające na celu ustalenie najdogodniejszych metod bezpośredniego badania przebiegu długotrwałych procesów cieplnych. W tym znaczeniu przebieg procesu krzepnięcia cementu należy do szczególnie ciekawych z punktu widzenia badań kalorymetrycznych. Początkowo zastosowaliśmy do tego celu kalorymetr adiabatyczny, przekonaliśmy się jednak, że nadaje się on specjalnie do bezpośredniego mierzenia ciepła krzepnięcia cementu dopiero w tym okresie reakcji, kiedy ilości ciepła są bardzo niskie. Szereg współpracowników przeprowadził te badania w latach 1931 — 1933, (Taczanowska, Lesieniówna) mierząc bezpośrednio wydzielane ciepło od początku procesu krzepnięcia, aż do tysiąca godzin od chwili zarobienia cementu (ponieważ chodziło o badanie metodyczne, prace te ogłoszone drukiem nie były). Oczywiście po upływie dłuższego czasu od zarobienia cementu wydzielane ciepło jest bardzo nieznaczne, tak więc naprzykład blok cementu umieszczony w kalorymtrze adiabatycznym ogrzewał się po upływie tysiąca godzin od chwili zarobienia cementu z prędkością 0,003°/godz.

Przekonaliśmy się jednak, że najciekawszy pierwszy okres krzepnięcia jest niedogodnie badać zapomocą kalorymetru adiabatycznego nie tylko ze względów technicznych, ale także z tego powodu, że blok ogrzewa się do coraz to wyższej temperatury, krzepnie w co-

raz to innej temperaturze i z coraz to inną prędkością. Wobec tego przeszliśmy do innych typów kalorymetrów. Niżej przytaczamy opis kalorymetru „przepływowego”, lub „labiryntowego”, którego konstrukcja przedstawiona jest na rycinie 1.



Rycina 1.

Kalorymetr składa się z naczynia A, w którym umieszczona jest zaprawa cementowa w ilości około 280 g (wymiary kalorymetru można oczywiście dowolnie zmieniać). Pokrywa *l* zamyka szczelnie kalorymetr właściwy A, w razie potrzeby dla lepszego uszczelnienia używana jest piceina lub inne szczeliwo. Kalorymetr A umieszczony jest bezpośrednio w wodzie, będącej nieustannie w ruchu i przepływającej od dołu do góry, wchodząc przez dolny przewód *b* i wychodząc przez wąski otwór *o*<sub>1</sub>. Całość zawarta jest w układzie labiryntowym, utworzonym z szeregu naczyń wąskich *1, 2, 3, 4* oddzielonych od siebie przestrzeniami *p*, wypełnionymi powietrzem.

Jak wskazuje rycina 1, do labiryntu wcho-

<sup>1)</sup> Praca przedstawiona w d. 5/VI.1935 Wydziałowi Technologicznemu Akademii Nauk Technicznych w Warszawie.

<sup>2)</sup> Hubert Woods, Harold H. Steinour, and Howard R. Starka, Ind. Eng. Chem. **24** 1299 (1932).

<sup>3)</sup> R. Sandri, Zement **22**, 593, (1933); Kleinfogel i Hajnol-Kónyi, Zement **22**, 2, (1933); E. Marcotte, Le Ciment, **39**, 284, (1934); O. F. Hamus, Cement Manuf. **7**, 244, (1934); W. Lerch i R. M. Bogue, Zeman **24**, 155, (1935).

<sup>4)</sup> W. Świątosławski i S. Rosiński, Przemysł Chem. **18**, 590 (1934).

dzi woda z termostatu  $T$  po przewodzie  $k$  i skierowuje się w dół do przewodu  $c$ , skąd wchodzi następnie do zewnętrznego, wąskiego przewodu labiryntowego  $1$ . Doszedłszy do miejsca  $a$  zmienia swój kierunek i po wewnętrznym przewodzie labiryntowym  $2$  wraca w dół do przewodu  $d$ , skąd wchodzi do przewodu  $3$ , zawraca ponownie i ścieka w dół po przewodzie labiryntowym  $4$ . Dostaje się wreszcie przez przewód  $b$  do centralnej komory  $A$ .

Opisana dotychczas część przyrządu stanowi dolny układ labiryntowy. Wszystkie wymienione części stanowią jedną całość. Następnie woda po przejściu przez komorę centralną  $A$  wchodzi z kolei do drugiego układu labiryntowego, biorącego początek od wąskiego otworu  $O_1$ . Cała górna część przyrządu może być wyjęta celem wstawienia komory centralnej  $A$ . Opiera się ona na występach  $z$  i w tym miejscu jest uszczelniona zapomocą piceiny lub innego szczeliwa. W razie potrzeby część ta może być umocowana na gwincie. Po przejściu przez otwór  $O_1$  woda przebiega prawie poziomo po przewodzie  $2'$ , wraca z powrotem pionowo po  $1'$  do wąskiego otworu  $O_2$ , tu napotyka termometr  $t_1$  lub w przypadku użycia termoogniwa, — zwój końców termopar  $t_1$ . W tym przypadku inne końce termopar umieszczone są w przewodzie  $k$  w miejscu  $t_2$ . Aby zabezpieczyć ogrzaną wodę przed jej oziębieniem, przestrzeń  $t_1$ , gdzie umieszczamy przyrząd do mierzenia temperatury, otoczona jest płaszczem, utworzonym z dwóch przewodów labiryntowych  $2''$  i  $1''$ . Woda zatem po przejściu przez miejsce, gdzie się rejestruje jej temperatura, skierowuje się w dół po  $2''$ , wraca z powrotem po  $1''$ , wchodzi do przestrzeni  $h$ , skąd po przewodzie odprowadzana jest do lewaru, połączonego z przepływościerznią (opis tego urządzenia podany został w Rocznikach Chemji<sup>3)</sup>). Jak, widąc z załączonego rysunku, przewody labiryntowe zewnętrzne  $1''$ ,  $2''$ , stanowiące z górną nasadką, służącą do umocowania termometru, jedną całość, mogą być w razie potrzeby usuwane, gdyż są przytwierdzone zapomocą gwintu do przewodów labiryntowych  $1'$ ,  $2'$ , stanowiących jednocześnie pokrywą komory centralnej. Przy badaniach serjowych używać należy nie termometru, a termopary, dołączając do całości układ automatycznie rejestrujący krzywą zmian temperatury.

Całość przyrządu ustawiona jest w większym termostacie  $T$ , posiadającym dużą bezwładność cieplną. W naszym przypadku jest to zbiornik, zawierający 1600 l wody, mieszanej zapomocą trzech mieszadeł śrubowych, umieszczonych w rurach tak, aby w jednej z

tych rur woda była tłoczona od dołu ku górze, w dwóch innych rurach w kierunku przeciwnym. Zastosowanie jednego ze znanych termoregulatorów elektrycznych umożliwi utrzymanie stałości temperatury z dokładnością od  $0,001^\circ$  do  $0,002^\circ$ . Aby przyrząd działał sprawnie spełniony być musi warunek o ile możliwości równomiernego posuwania się wody wzdłuż przewodów labiryntowych, aby nie tworzyły się smugi, przepływające z prędkościami większemi w jednym miejscu, a mniejszemi w drugim poziomym przekroju tego samego przewodu labiryntowego. Aby umożliwić tę jednorodność przepływu, umieszczono w szerokich miejscach przewodów labiryntowych u dołu i u góry przewężenia  $e_1, e_2, e_3, e_4$ . Ponieważ grubość przewodów wynosi od 2 do 3 mm, przewężenia te wykonane są w ten sposób, że do powierzchni wewnętrznej ścianki przewodu przytopiony jest wzdłuż całego obwodu metalowy drut o przekroju takim, aby w miejscu przewężenia woda przechodziła przez możliwie wąskie przejście (kilka dziesiątych mm).

Zasada działania tego przyrządu jest jasna. Jeżeli przepuszczać będziemy przez kalorymetr  $v$  cm<sup>3</sup> wody na godzinę, gdzie  $v$  nie może być mniejsze niż dziesięciokrotna ilość wody, zawartej w całym kalorymetrze przepływowym, wówczas po stosunkowo krótkim czasie ustali się równowaga dynamiczna, przy czem wypływająca woda posiadać będzie w miejscu  $t_1$  temperaturę o  $\Delta t^\circ$  wyższą od temperatury wody wchodzącej  $T$ . Przewody labiryntowe mają na celu zabezpieczenie przed stratami ciepła, w chwili bowiem osiągnięcia dynamicznej równowagi przy zastosowaniu dostatecznej liczby przejść labiryntowych  $1, 2, 3, 4$ , można kalorymetr zabezpieczyć całkowicie przed stratami ciepła. Ciepło bowiem, udzielone przez wodę z komory centralnej  $A$  wodzie z przewodu  $4$ , oraz wody z przewodu  $4$  wodzie w przewodzie  $3$  i t. d. nie zostanie stracone, gdyż po pewnym czasie woda ta dostanie się sama do komory centralnej  $A$ . Po osiągnięciu zatem równowagi termicznej ustali się określony rozkład temperatur  $t_A > t_4 > t_3 > t_2 > t_1$ , przy czem przy prawidłowym działaniu przyrządu,  $t_1$  będzie równe temperaturze termostatu  $T$ ,  $t_2$  zaś praktycznie nie będzie się różnić od  $t_1$ . Jeżeli chodzi o górną część kalorymetru, to utworzony układ labiryntowy zabezpiecza ogrzaną wodę, opuszczającą komorę  $a$ , przed możliwymi stratami ciepła w myśl tej samej zasady działania labiryntu. Przy przejściu przez wąski otwór  $O_1$  uzyskujemy przedewszystkiem wymieszanie wody, opuszczającej komorę. Aby ją jeszcze lepiej wymieszać, utworzone są przewody labiryntowe  $2'$  i  $1'$ . Woda ostatecznie wymieszana przechodzi przez wą-

<sup>3)</sup> W. Świętosławski. Roczniki Chem. 15. 343 (1935).



skie przejście *O* i przed dalszemi stratami ciepła zabezpieczona jest przewodami labiryntowymi 2' i 1'', jak to było podane w opisie.

Ilość ciepła wydzielona przez obiekt, umieszczony w komorze *A*, w jednostce czasu, naprzykład w ciągu godziny, oblicza się z równania:

$$\Delta Q = v \cdot d \cdot c \cdot \Delta t$$

gdzie *v* oznacza ilość przepływającej wody w ciągu godziny, *d* gęstość wody w temperaturze *T*, *c* — ciepło właściwe wody w temperaturze *T* i  $\Delta t$  różnicę temperatur pomiędzy wodą wypływającą i wodą w termostacie. Oczywiście, że dla pomiarów technicznych można przyjąć *d* = 1 i *c* = 1 wówczas wzór przybiera postać uproszczoną:

$$\Delta Q = v \cdot \Delta t.$$

Ważną osobliwością metody jest, że w wyrażeniu na ilość wydzielonego ciepła nie wchodzi wcale pojemność cieplna kalorymetru i obiektu, wydzielającego ciepło. Ma to znaczenie szczególne przy badaniu ciepła krzepnięcia cementu, niema bowiem potrzeby mierzyć lub obliczać teoretycznie ciepło właściwe tworzącego się produktu reakcji cementu z wodą.

Dane doświadczalne:

Dotychczasowe badania nasze miały na celu opracowanie metodyki badań i dlatego wzięliśmy cement dowolny, pochodzący z jednej z fabryk polskich, badaliśmy przytem efekt cieplny, wydzielany w ciągu pierwszych 35 *godz* od chwili zarobienia go wodą. Ponieważ zarobienie cementu i zmontowanie apa-



Rycina 2.

ratyry zajmuje pewną ilość czasu, pozatem potrzeba pewnego czasu na doprowadzenie całości układu do stanu dynamicznej równowagi, właściwe badania ciepła krzepnięcia cementu rozpoczynaliśmy dopiero po upływie trzech godzin od chwili jego zarobienia. W dwóch tylko przypadkach powiodło się uchwycić przebieg efektu cieplnego nawet

przed upływem dwóch godzin od zapoczątkowania reakcji. W serji pomiarów zmienialiśmy w szerokich granicach ilość wody, przypadającej na 1000 *g* cementu.

Na rycinie 2 podane są wykresy przebiegu ciepła krzepnięcia cementu w zależności od ilości użytej wody. W tablicy zaś podane są wyniki liczbowe.

TABLICA 1

Nr. krzywej	$\frac{Q}{H_2O} / 1000$ g cementu	Q w ciągu 35 <i>godz</i>	czas pojawienia się maksimum	Uwagi
1	372	39,85 <i>kal</i>	14 <i>godz</i> 36 <i>min</i>	Wykres posiada minimum występujące po 2 <i>godz</i> 25 <i>min</i>
2	310	40,15 ..	15 .. 25 ..	—
3	248	41,56 ..	14 .. 00 ..	—
4	184	34,93 ..	12 .. 35 ..	—
5	120	23,55 ..	11 .. 25 ..	—
6	80	17,30 ..	9 .. 00 ..	Krzywa posiada minimum występujące po 2 <i>godz</i> 20 <i>min</i>

Z przytoczonych danych możemy wnioskować, że ilość wydzielonego ciepła jest największa w przypadku użycia 248 *g* wody na 1000 *g* cementu. Przy użyciu większej ilości wody otrzymuje się liczby, różniące się mało od liczby maksymalnej (41,56 *kal* w ciągu 35 *godz*). Przy użyciu mniejszych ilości wody oczywiście ilość wydzielonego ciepła gwałtownie spada. Przytem jest rzeczą charakterystyczną, że czas, w którym pojawia się maksimum wydzielonego ciepła zmniejsza się w miarę zmniejszenia się ilości dodanej wody. Porównując krzywe 2 i 6 stwierdzamy, że używając znacznego niedomiaru wody, wywołujemy pojawienie się maksimum o 6 *godz* 25 *min* wcześniej, aniżeli wówczas, gdy użyjemy nadmiaru wody.

Na podstawie uzyskanych liczb przeliczyliśmy, ile kaloryj ciepła, wydzielonych w ciągu 35 godzin krzepnięcia, przypada na 1 *g* wody w zależności od współczynnika *K*, odpowiadającego ilości gramów cementu użytych na 1 *g* wody. W tablicy 2 przytoczone są dane liczbowe, wskazujące na zależność  $Q_{H_2O}$  jako funkcji *K*.

TABLICA 2

$K = \frac{1000}{a}$	$Q_{H_2O}$	Uwagi
2,69	107,13	Produkt twardy matowy
3,23	129,51	.. .. "
4,03	167,58	.. .. "
5,44	190,00	.. kruchy chropowaty
8,33	196,25	.. bardzo kruchy
12,50	216,25	.. w postaci proszku

Wspominaliśmy, że właściwe badanie kalorymetryczne rozpoczynane było po upływie trzech godzin od chwili zarobienia cementu. Parę razy jednak powiodło się rozpocząć notowania temperatur przed upływem drugiej godziny od chwili rozpoczęcia reakcji. Na podstawie przebiegu krzywych 1 i 6 widać wyraźnie, że natychmiast po zarobieniu cementu wodą rozpoczyna się okres dość intensywnego wydzielania ciepła, który równie gwałtownie maleje, przechodząc przez minimum po upływie 2 godz 20 min lub 2 godz 30 min. Jest rzeczą jasną, że stosowana metoda uniemożliwia zbadanie tej części krzywej, wobec tego musieliśmy w oddzielnych pomiarach przeprowadzić badanie ciepła, wydzielanego w ciągu pierwszych 2½ — 3 godz od chwili zarobienia cementu. Narazie ograniczyliśmy się do stosowania metodyki następującej: W zwykłym kalorymetrze, zawierającym około 1½ l wody, umieszczaliśmy „drucianą etażerkę” z szeregiem półek z cienkiej blachy miedzianej zaopatrzonych kilkumilimetrowymi brzegami. Na półkach tych umieszczaliśmy suchy cement i pozostawialiśmy przed włożeniem etażerki do kalorymetru dłuższy czas obok kalorymetru w pokoju termostatowym. W chwili rozpoczęcia pomiaru etażerkę wstawiano do kalorymetru i w ciągu trzech godzin mierzono wydzielany efekt cieplny. Przy wykonaniu doświadczenia zwracano szczególną uwagę, aby początkowa temperatura pomiaru kalorymetrycznego  $t_0$  była dobrana tak, aby bieg temperatury w kalorymetrze w tym okresie był równy zeru. Aczkolwiek metoda ta budzi zastrzeżenia z punktu widzenia swej dokładności, daje ona wystarczająco zgodne wyniki, a błąd pomiaru zmienić może wogóle bardzo nieznacznie wynik ostateczny pomiaru ciepła krzepnięcia cementu, gdyż ciepło wydzielone w okresie pierwszych trzech godzin wynosi za ledwie kilka kaloryj na 1 g cementu. W przypadku tylko co opisanym badania pierwszego okresu wydzielania ciepła prowadzone nie były. Metodę tę zastosowaliśmy badając in-

ny cement. Nizej przytaczamy uzyskane wyniki doświadczenia.

Czas trwania pomiaru od chwili zetknięcia cementu z wodą.	Ciepło wydzielone
1 godz	1.36 kal
1 „ 20 min	2.23 „
1 „ 47 min	3.00 „

Dane te uważać należy za orientacyjne. Zagadnienie wymaga jeszcze dalszego opracowania.

Narazie ograniczyliśmy się do podania opisu kalorymetru i przykładów liczbowych, sądzymy jednak, że przyrząd może oddać usługi przemysłowi cementowemu, szczególnie, gdy się uzbiera materiał systematyczny. Zastosowanie automatycznej rejestracji temperatur może uczynić z tego kalorymetru podręczny przyrząd do badania jakości cementów, otrzymywanych w technice.

### Wyniki.

1. Opisano budowę i sposób działania przepływowego kalorymetru labiryntowego, przystosowanego do badania ciepła krzepnięcia cementu w ciągu pierwszych kilkudziesięciu godzin jego krzepnięcia.

2. Wykazano, że krzywe ciepła krzepnięcia w czasie posiadają minimum i maksimum.

3. Zmieniając ilość wody użytej do zarobienia cementu, zmieniamy kształt krzywych i przesuwamy maksimum, które pojawia się tem wcześniej, im mniej użyto wody do zarobienia cementu.

### SUMMARY.

1. A flow calorimeter of the new labyrinth-type and its application to the study of the reaction of cement with water has been described.

2. The heat evolved has been plotted against the time and the existence of a minimum and of a maximum has been established.

3. The variation of heat evolved with the quantity of water used per gram of cement has been investigated. It has been shown that, when this quantity of water is decreased, the maximum is displaced towards the origin.

Physico-Chemical Laboratory  
Polytechnic High School Warsaw  
and Chemical Research Institute Warsaw.

## Parageneza siarczanu potasu i magnezu

Paragenèse de la sulfate de potassium et magnésium

GRZYMEK JERŻY i KUCZYŃSKI TADEUSZ

Zakład Nieorganicznej Technologji Chemicznej Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 11 maja 1935

Wszystkie sposoby przeróbki langbeinitu na kalimagnezję i siarczan potasu opierają się na doskonale zbadanym i opisanym diagramie stanu równowag układu trójskładnikowego  $K_2SO_4MgSO_4, H_2O^1$ ). Między innymi

następujące istotne wnioski dają się wysnuć z tego diagramu. Pomiędzy polem egzystencji siarczanu potasu, a polem istnienia siarczanu magnezu leżą pola soli podwójnej, a więc koegzystencja siarczanu potasu obok siarczanu magnezu jest niemożliwa. Drugi wniosek jest, że przy przeróbce langbeinitu w dwu

<sup>1)</sup> J. D'Ans. Die Lösungsgleichgewichte. Berlin. 1933.

stadjach z wodą przy pracy na ług końcowy wydajność nie może być zbyt dobra, ponieważ jak to jeden z nas zaznaczył w poprzednich pracach<sup>2)</sup> ilość wody potrzebna do rozkładu szenitu na siarczan potasowy jest ze względu na stany równowag za duża, aby móc z tych ługów bogatych przy reakcji z langbeinitem otrzymać od razu bezpośrednio ług martwy, wykazujący najlepszy stosunek magnezu do potasu.

Powyższe fakta są niewątpliwe i przeprowadzenie techniczne przeróbki langbeinitu musi się z tem liczyć.

Ponieważ te fakta są dla nas niekorzystne, przeto należałoby w pierwszym rzędzie w dalszym ciągu opracowywać ten układ celem znalezienia sposobów umożliwiających przecież takie zmiany w tym układzie, któreby pozwalały na osiągnięcie lepszych wydajności, względnie wskazywały na możliwości innych sposobów przeróbki langbeinitu. Osiągnięcie takich zmian jest możliwe przez przejście z tego układu trójskładnikowego na korzystniejszy układ więcej-składnikowy, względnie przez stosowanie metastabilnych t. j. fałszywych stanów równowagi, które uczyniłyby się dostatecznie trwałymi.

W pierwszym stadjum badań zajęto się zagadnieniem czy przy rozkładzie szenitu na siarczan potasowy wodą da się stosunek  $Mg : K^2$  w ługu bogatym przesunąć na korzyść przez stosowanie dodatków. Jako dodatku postanowiono spróbować metanolu. Można było mieć pewną nadzieję udania się eksperymentu, opierając się na orjentacyjnej zasadzie, że metanol silniej zmniejszy rozpuszczalność soli mniej rozpuszczalnej we wodzie, a słabiej obniży rozpuszczalność więcej rozpuszczalnej soli, szczególnie zaś hygroskopijnej.

Dla orientacji zbadano najpierw rozpuszczalność siarczanu potasu i siarczanu magnezu osobno w roztworach alkoholu metylowego w temperaturze 20°. Wyniki były następujące:

TABLICA 1.

Rozpuszczalnik	MgSO <sub>4</sub> osobno	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> osobno
1000 mol H <sub>2</sub> O . . . . .	52 mol	11,5 mol
1000 „ H <sub>2</sub> O+20% wagowo CH <sub>3</sub> OH	26 „	2,5 „
1000 „ H <sub>2</sub> O+50% „ CH <sub>3</sub> OH	5 „	0,6 „

Powyższa tablica udowadnia, że alkohol metylowy osobno znacznie bardziej obniża rozpuszczalność siarczanu potasowego, aniżeli siarczanu magnezowego. Wobec powyższego rezultatu uprawniającego do przypuszczenia silnej zmiany składu ługów bogatych wobec

<sup>2)</sup> T. Kuczyński. Die Langbeinitverarbeitung. Mardryt 1934 i Przemysł Chem. 18, 463, 1934.

metanolu, zbadano skąd ługów bogatych w temperaturze optymalnego ich składu 47° w zależności od dodawania pewnych ilości metanolu. Wyniki tych oznaczeń są zawarte w tablicy 2 w przerachowaniu na 1000 mol H<sub>2</sub>O.

TABLICA 2.

t	%CH <sub>3</sub> OH	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	stosunek	wydajność
47°	0	18,8	36,3	1 : 1,9	48 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„	10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	12,5	21,69	1 : 1,73	45 „
„	20 „	6,84	14,54	1 : 2,12	53 „
„	35 „	1,55	5,7	1 : 3,66	73 „

Rzeczywiście tablica ta przekonuje, że wprawdzie przy małych ilościach metanolu stosunek molarny  $Mg : K_2$  w ługu bogatym przesuwają się w sposób dla nas niekorzystny, to jednak to minimum wydajności daje się dość szybko przekroczyć i przy zawartości powyżej 20% metanolu wydajność procesu szybko rośnie. Gdybyśmy tę rzecz graficznie przedstawili w diagramie, to zauważylibyśmy, że pole egzystencji szenitu zmniejsza się na korzyść powiększenia się pola siarczanu potasu.

Byłoby interesującym poznać jeszcze zależność rozpuszczalności w roztworach alkoholu metylowego w zależności od temperatury. Oznaczono na razie tylko rozpuszczalność siarczanu magnezu w zależności od temperatury. Rezultaty podaje tablica 3.

TABLICA 3.

Politermy MgSO<sub>4</sub> w roztworach metanolu.

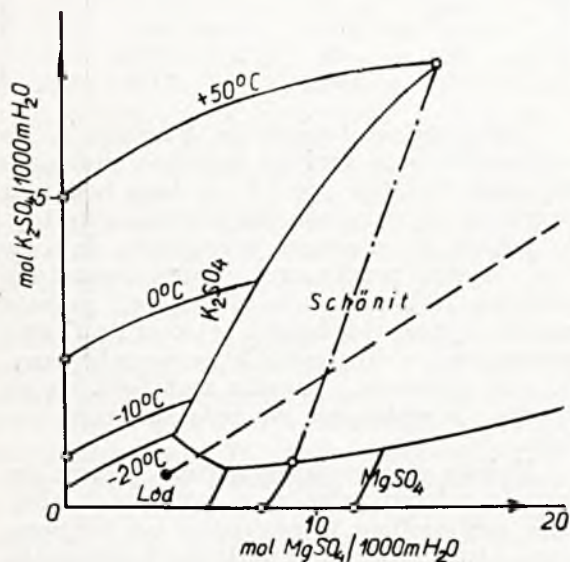
t°	CH <sub>3</sub> OH% <sub>0</sub>	MgSO <sub>4</sub>
15,5°	20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	21 mol (1000 mol) H <sub>2</sub> O
— 2	20 „	13 „
— 9	20 „	8,3 „
17,5	50 „	7,3 „
2	50 „	4,02 „
0—10	50 „	2,5 „

Politerm dla siarczanu potasowego nie oznaczono. Skład ługu bogatego oznaczono tylko w temperaturze — 10°; przy 50% wagowych metanolu roztwór zawierał na 1 000 mol wody 8 mol MgSO<sub>4</sub> i 0,6 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a więc stosunek  $K_2 : Mg$  był już jak 1 : 13,3.

Należałoby systematycznie powykreślać i powyznaczać wszystkie politermy tego układu. Duże jednak trudności eksperymentalne, związane z tem błędy, dalej bardzo wysokie koszty pędzenia termostatu w niskich temperaturach powodowały zaniechanie dalszych badań. Pomimo jednak małej ilości oznaczonych punktów, załączają się dla ilustracji diagram. Widać na nim doskonale, w jakim

kierunku idzie wpływ metanolu na składy roztworów i przesunięcia się pól (rycyna 1).

Zaniechanie tych badań było spowodowane także tem, że ostatnie doświadczenie nasunęło zupełnie inne myśli. Roztwór bogaty zawierający 50% metanolu w temperaturze  $-10^{\circ}$  wykazuje skład właściwy ługom martwym, stosunek bowiem potasu do magnezu jest tu taki, jak w wodnym ługu martwym, stojącym w stanie równowagi ze siarczanem magnezu<sup>3)</sup>.



Rycyna 1.

Układ  $K_2SO_4$ — $MgSO_4$ — $H_2O$ —20%  $CH_3OH$ .

Mimowoli nasunęło się przypuszczenie, że ług bogaty i ług martwy są w tych temperaturach i w tym układzie identyczne. Ścisłej mówiąc, pole szenitu, które jak z poprzednich badań wynikało, zostało już zmniejszone, kończy się w niskich temperaturach punktem potrójnej współzystencji siarczanu potasu, szenitu i siarczanu magnezu, a dalej jest linia współzystencji siarczanu potasu i siarczanu magnezu. Zwykle bowiem pola egzystencji są ograniczone dwiema temperaturami: górną i dolną. Często dają się zrealizować te dwie temperatury, jak np. przy hydratach i np. przy kainicie<sup>4)</sup>. Oczywiście przy układzie trójskładnikowym, temperatura dolna współzystencji siarczanu potasu i siarczanu magnezu nie może być zrealizowana, ponieważ punkt zamarzania tych roztworów leży dość wysoko. Dodatek zaś metanolu obniża bardzo punkty zamarzania, przez to uwalnia nam dużą część pola do badania i uprawdopodobnia możliwość osiągnięcia takiego punktu.

Dla udowodnienia powyższych przypusz-

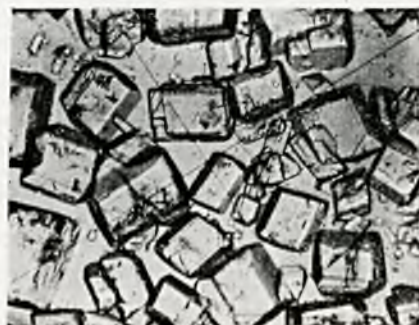
czeń postanowiono robić doświadczenia w temperaturach bardzo niskich —  $50$  do  $-40^{\circ}$ .

Przedewszystkiem przeprowadzono kryształizację czystego siarczanu potasu z roztworów metanolu. Załączona fotografia (rycyna 2) wykazuje, że ten siarczan potasowy ma inną



Rycyna 2.

zewnątrzną postać, aniżeli siarczan potasowy wykrystalizowany z roztworu wodnego i podobny jest nieco do szenitu. Jednak przez porównanie fotografii powyższej ze szenitem (rycyna 3) można zupełnie pewnie jeden związek od drugiego odróżnić. Rozpoznanie zaś charakterystycznych igieł siarczanu magnezu nie przedstawia żadnych trudności. Po tych wstępnych doświadczeniach przystąpiono do chłodzenia ługu bogatego w 50%-towym metanolu z temperatur około  $+10^{\circ}$  do  $-40^{\circ}$  w odpowiednim termostacie chłodzonym parującym bezwodnikiem węglowym. Termostat ten był ręcznie regulowany. Jeżeliśmy osiągnęli linię współzystencji siarczanu potasu z siarczanem magnezu, to, gdyby się nawet szenit w pierwszej chwili wydzielił, rozpadnie się on następnie na siarczan potasowy



Rycyna 3.

i siarczan magnezu. Już po półtora godzinie próbka wykazała współzystencję wszystkich faz obok siebie, względnie po dłuższym czasie współzystencję czystego siarczanu potasu i siarczanu magnezu obok sie-

<sup>3)</sup> Gdyby nie małe cyfry rozpuszczalności w roztworach metanolu, można by na tem, oprócz bardzo piękne metody rzeróbki langbeinitu.

<sup>4)</sup> J. D'Ans l. c.

bie, co utrwalono na fotografiach (ryciny 4 i 5) A więc parageneza siarczanu potasu i siarczanu magnezu została urzeczywistniona.

Należałoby teraz oznaczyć punkt potrójny współzystencji trzech faz i linię współzystencji dwu faz. Na razie praca w termostatach niskotemperaturowych jest za kosztowna dla nas dla przeprowadzenia tych ba-



Rycina 4.

dań. Kinetyka bowiem procesu w niskich temperaturach jest wolna, oznaczanie stanu równowag wymaga bardzo długiego biegu termostatu. W przeciwnym razie można popełnić zbyt duże błędy eksperymentalne i oznaczyć za nisko lub za wysoko punkt potrójny. Możliwość oznaczenia za wysoko punktu potrójnego nasunęła następującą myśl: Czy przypadkiem nie jest możliwe nawet w roztworach wodnych osiągnięcie fałszywych stanów równowag współzystencji siarczanu potasu i siarczanu magnezu. Teoretycznie taka współzystencja wyglądałaby w sposób następujący: Pole szenitowe z naszego diagramu układu trójskładnikowego znika, a na to miejsce mamy linię metastabilnego stanu równowagi współzystencji siarczanu potasu i

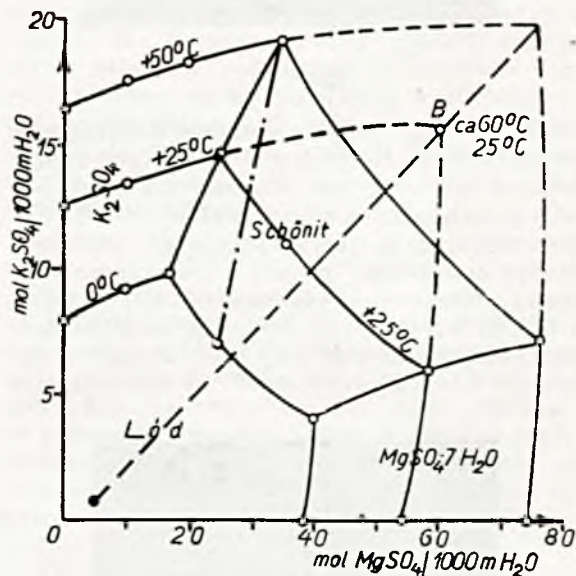


Rycina 5.

siarczanu magnezu. Czy osiągnięcie takiego stanu metastabilnego byłoby możliwe? Musimy się posłużyć następującym rozumowaniem: Z roztworu nasyconego względem szenitu, po ochłodzeniu może wykrystalizo-

wać tylko szenit. Możemy zaś z tych wielu roztworów, leżących w stanie równowagi z szenitem, wybrać roztwory o składzie, które leżałyby na linii hipotetycznej metastabilnego stanu równowagi pomiędzy siarczanem potasu a siarczanem magnezu, da się ona w przybliżeniu wykreślić (rycina 6).

Gdybyśmy do roztworu o składzie leżącym w polu szenitowym dodali gotowego siarczanu potasu i siarczanu magnezu, to obie te fazy jako nietrwale będą znikać. Rozpuszczają się one, tworzy się przez pewną chwilę roztwór przesycony i krystalizuje szenit. Co by było, gdybyśmy użyli ługu bardzo przesyconego. Wówczas taki bardzo przesycony ług nieposiadający zarodków szenitu jużby nie potrafił rozpuszczać siarczanu potasu i siarczanu magnezu. Osiągnęłoby się zatem przy dostatecznym przesyconiu metastabilny stan

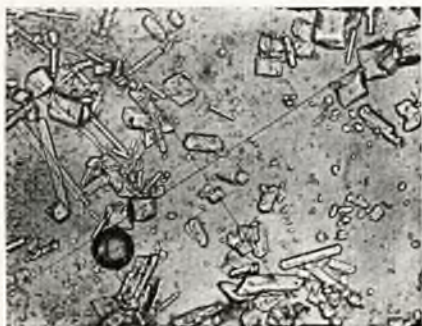


Rycina 6. Układ  $K_2SO_4$ — $MgSO_4$ — $H_2O$  z hipotetyczną linią metastabilnej równowagi.

równowagi między siarczanem potasu, a siarczanem magnezu. Przy jeszcze większym przesyconiu uzyskaloby się nawet narastanie tych kryształów.

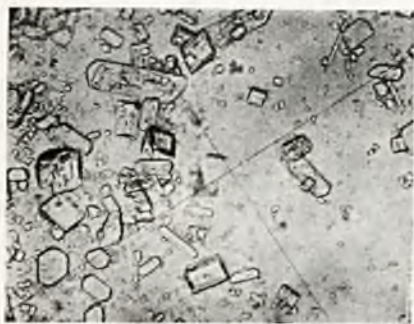
Udanie się tych doświadczeń może być prawdopodobne, ponieważ roztwory te są skłonne do przesyceń. Zresztą można osiągnąć jeszcze większe przesyconia stosując dodatki utrudniające samorzutne zarodkowanie. W obecności takich ciał, przy gładkich bardzo ścianach naczynia i chronieniu roztworów przed zaszczepieniem z zewnątrz można osiągnąć bardzo znaczne przesyconia. Zdecydowano się na wybór garbników jako koloidu utrudniającego zarodkowanie. Wśród kupnych garbników, których rozpuszczalność w stężonych roztworach tych soli jest różna, najbardziej obniżył napięcie powierzchniowe,

mierzone stalagmometrem Traubego ekstrakt, sosnowy (także garbnik dębowy sulfitowany), podczas gdy inne znacznie mniej obniżały napięcie powierzchniowe. Dlatego też wybrano do doświadczeń ekstrakt sosnowy. Okazało się, że można było bez trudności przechładzać takie nasycone roztwory szenitowe nawet o 60°.



Rycina 7.

Wobec tego przystąpiono do doświadczeń krystalizacji. Roztwory otrzymane syntetycznie lub też przez rozpuszczanie langbeinitu przechładzano z temperatury 50° do 25°, zaszczipiając je równocześnie po przechłodzeniu siarczanem potasu i siarczanem magnezu. Roztwory syntezowane miały skład w 60° 15,5  $K_2SO_4$  i 58,5  $MgSO_4$  na 1000 moli  $H_2O$ . Krystalizowały one dość szybko, a załączone fotografie (ryciny 7 i 8) udowadniają



Rycina 8.

współegzystencję metastabilną siarczanu magnezu i siarczanu potasu obok siebie, przy czym częstokroć przecież znachodzono czasem także i kryształki szenitu, szczególnie gdy przesylenie ustępowało. Przeprowadzenie doświadczeń wymaga na razie dużych ostrożności. W każdym razie udało się otrzymać z roztworów wodnych krystalizację siarczanu potasu i siarczanu magnezu, a zupełnie uniknąć pola szenitowego.

Roztwory te są znacznie bardziej przesycone siarczanem potasu niż siarczanem magnezu (patrz diagram). Siarczan magnezu, jako dwuwartościowy łatwiej ulega przesyleniu. Mimowoli nasuwa się tu myśl, że z takich ługów przesyconych można krystalizować bez trudności naprzód sam czysty siarczan magnezu. Ten fakt jest niezmiernie korzystny ze względu na oddzielenie tych dwu ciał od siebie. Można także metodą opanowanej krystalizacji<sup>5)</sup> tworzyć jedne kryształy większe, a drugie mniejsze i w ten sposób oddzielać je od siebie.

W praktyce schemat przeróbkowy musi być nieco bardziej skomplikowany, a to ze względu na możliwości wykrywania przeciw pewnej ilości szenitu.

Wydaje się, że powyższa metoda jest ogólną. Możemy zatem nie dopuścić do samorzutnego zarodkowania soli podwójnej i otrzymywać roztwory przesycone i krystalizować obok siebie sole pojedyncze<sup>6)</sup>. Praca roztworami przesyconymi w praktyce nie powinna napotykać na specjalne trudności, szczególnie, że takie metody są znane i stosowane w Ameryce. Rozwój zaś dziedziny fałszywych stanów równowagi w roztworach jest bardzo ważnym postulatem technicznym i w tej dziedzinie, jak to widać z pracy Piechowicza<sup>7)</sup> można uzyskać bardzo interesujące rezultaty.

Powyższe wstępne doświadczenia dały, jak widać, bardzo wyraźne wskazówki, dlatego też kontynuuje się je celem zupełnego zawiadnięcia poruszonymi problemami i ilościowego ich ujęcia. Najważniejszym problemem jest zbadanie układu w metastabilnych stanach równowagi należycie utrwalonej przez dodatek ciał utrudniających zarodkowanie, a nie wstrzymujących w zupełności narastania kryształków.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurde das System  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot H_2O$  unter Zugabe von Methanol untersucht. Dadurch gelang es die Erstarrungstemperatur stark zu erniedrigen und so konnte das System bei tiefen Temperaturen untersucht werden. Dabei stellte es sich heraus, dass eine untere Temperaturgrenze des Schönitfeldes existiert, so dass in tiefen Temperaturen eine Paragenese von Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat auftritt.

Ebenso kann bei reinen wässrigen Lösungen eine Linie des metastabilen Zustandes der Koexistenz von Magnesium- und Kaliumsulfat aufgezeichnet werden und auch durch starke Unterkühlung der Lösungen in Anwesenheit von Kolloiden realisiert werden.

Man kann also aus unterkühlten Lösungen, die mit dem Schönit im Gleichgewicht stehen, Kaliumsulfat und Reichhardt nebeneinander auskristallisieren.

<sup>5)</sup> T. Kuczyński, Pat. pol. 20678. Z. Stanisz. Przemysł Chem. 18, 25, 1934.

<sup>6)</sup> Zgl. do ochrony patentowej.

<sup>7)</sup> T. Piechowicz. Przemysł Chem. 19, 122 (1935).

# Aparat do mierzenia dyfuzji gazów przy tkaninach gumowanych

Un appareil pour déterminer la perméabilité aux gaz des tissus gommés

JÓZEF ROJEK

Laboratorium Wojskowych Warsztatów Balonowych

Nadeszło 3 czerwca 1935

Przy oznaczeniu dyfuzji gazów przez tkaniny balonowe w Laboratorium Wojskowych Warsztatów Balonowych na dotychczasowych aparatach, sprowadzanych z zagranicy (Schopper, Renard), okazało się, iż aparaty te nie odpowiadają w zupełności naszym wymaganiom. Przy oznaczaniu np. wagą Renarda otrzymuje się wyniki stałe za niskie z powodu nasycenia dyfundującego gazu parą wodną, zaś przy aparacie Schoppera, wyniki są nieprawdziwe szczególnie przy tkaninach podwójnych, gdyż aparat ten nie posiada możliwości uszczelnienia. Z tych powodów Laboratorium W. W. Balonowych zmuszone było skonstruować aparat, któryby odpowiadał

całkowicie wymaganiom wyżej przytoczonym. Aparat zbudowany jest na znanej zasadzie dyfuzji z tem, że jako ulepszenia do niego zastosowano:

- 1) uszczelnienie wodne automatyczne,
- 2) możliwość natychmiastowego wprowadzenia poprawki na temperaturę.

## Opis aparatu.

Na podstawie  $p$  z nóżkami regulującymi jest umocowany statyw  $S$  na którym w uchwytach znajduje się biureta  $C$  i naczynie szklane  $B$  z manometrem  $M$ . Szklane naczynie  $B$  połączone jest węzłem gumowym z biuretą  $C$  oraz rurką miedzianą z kurkiem  $6$ . Na podstawie  $p$  jest przymocowane urządzenie do zakładania próbek tkaniny, oraz zbiorniczek z wodą do uszczelnienia  $g$ . Gaz wchodzi wentylem  $5$ .

## Próba dyfuzji

- 1) Założenie próbki.

Po odkręceniu koła  $K$  i odsunięciu przycisku osi  $O$  zakłada się próbkę uprzednio wyciętą według formatu koła o  $100\text{ cm}^2$  powierzchni — przekręca docisk do poprzedniego położenia i dociska kołem  $K$ . Po założeniu próbki pociąga się w górę łańcuszek  $w$  zbiorniczek z wodą w naczyniu  $g$ , przez co automatycznie woda uszczelnia próbkę w rowku  $r$ .

- 2) Napełnienie biurety  $C$ .

Po otwarciu kurka  $1$  i zamknięciu kurka  $2$  ciecz wchodzi przez lejek  $r$ , aż osiągnie znaczek  $0$  w biurecie  $C$  — wówczas zamykamy kurek  $1$ .

- 3) Nastawienie ciśnienia.

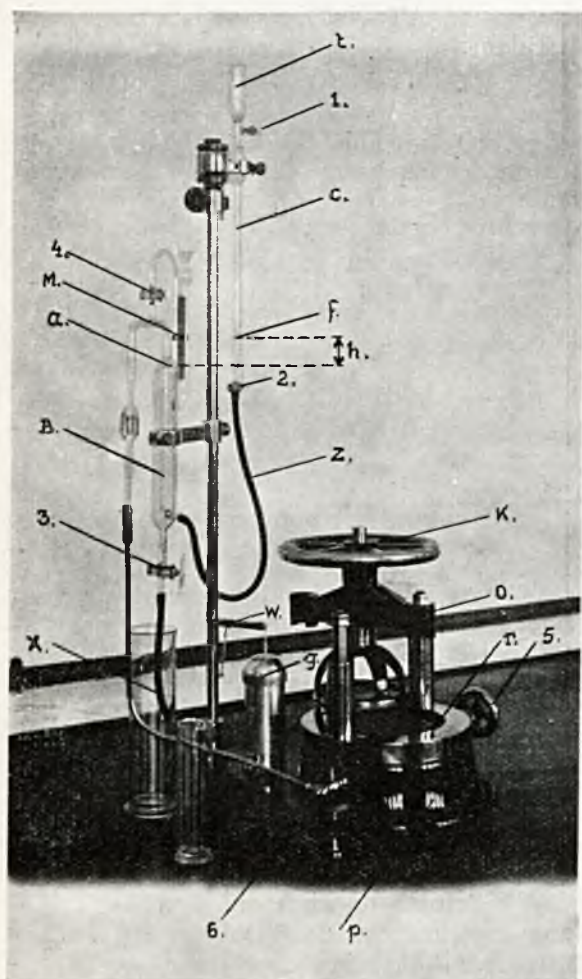
Ciśnienie w naczyniu  $B$ , biurecie  $C$  i pod próbką badaną musi być w ciągu całego pomiaru niezmiennie. Ciśnienie to jest utrzymywane przez różnicę wysokości otworów dopływowych  $a$  i  $f$  w naczyniu  $B$  i biurecie  $C$  a odczytywane na manometrze  $M$ .

Należy uważać by w węzle  $z$  nie było powietrza.

- 4) Napełnianie gazem.

Po otwarciu kurków  $5$ ,  $6$  i  $3$  przepuszcza się wodór przez aparat przez  $5\text{ min}$  w celu wypędzenia powietrza. Szybkość przepływu wodoru reguluje się ilością bąbelków w naczyniu  $X$ .

Teraz zaczyna się właściwy pomiar. Po zamknięciu kurków  $5$  i  $3$  a otwarciu kurka  $2$



Rycina 1.

ustala się w aparacie ciśnienie i odczytuje w biurecie *C* poziom wody. Po 15 min robi się znów odczyt na biurecie *C* i z ilości  $cm^3$  wody, która ubyła z biurety oblicza się dyfuzję 1  $m^2$  tkaniny w ciągu 24 godz według wzoru:  
 $X \text{ litrów} = (y \text{ cm}^3) \cdot 96 \cdot 100.$

Aparat powyższy został skonstruowany przez autora i wykonany całkowicie przez pracowników Wojskowej Wytwórni Balonowej.

ZUSAMMENFASSUNG.

Vorrichtung zur Messung der Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen durch gummierte Stoffe.

Verfasser beschreibt einen Apparat zu obigem Zwecke, welcher in den Armee-Werkstätten für Ballonbau (Warszawa, Legionowo) konstruiert wurde, nachdem es sich herausgestellt hatte, dass im Schopper'schen Apparat, besonders bei doppeltem Stoff, der Wirklichkeit nicht entsprechende Werte erhalten werden, während die Renard'sche Wage stets zu niedrige Werte angibt, infolge der Sättigung des diffundierenden Gases mit Wasserdampf.

## Próba teoretycznego oświetlenia syntezy amonjaku metodą Fausera

Essai de calcul d'un appareil pour synthèse de l'ammoniac par la méthode Fauser

Inż. L. KOWALCZYK

Zakład Maszynoznawstwa Ogólnego i Chemicznego Politechniki Warszawskiej

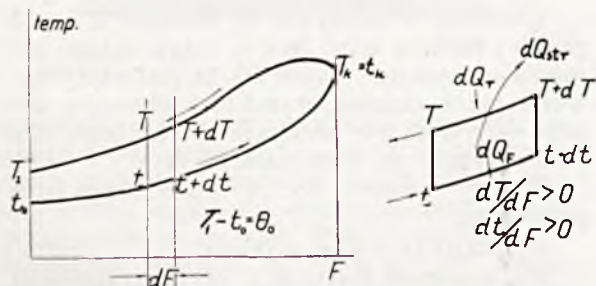
Nadeszło 27 marca 1935.

(Dokończenie).

### 9. Bilans cieplny aparatu kontaktowego.

W komorze kontaktowej skutek wydzielania się ciepła reakcji rozkład temperatur wzdłuż powierzchni ogrzewalnej gazu tak ogrzewanego jak i ogrzewającego jest bardziej skomplikowany niż we właściwym wymienniku i zastępczej różnicy temperatur nie możemy wyrazić znanym wzorem logarytmicznym, a skutkiem tego bez dokładnego bilansu cieplnego nie mamy możliwości oznaczyć powierzchni ogrzewalnej komory kontaktowej.

Podstawę do układania bilansu cieplnego dają nam wzory, wyprowadzone w rozdziale 4 oraz temperatury gazów w różnych punktach aparatu, założone w tymże rozdziale. Dla lepszego uświadomienia sobie tej sprawy ułożymy bilans cieplny na elementarnym odcinku  $dF$  powierzchni ogrzewalnej aparatu kontaktowego dla gazu grzejącego i ogrzewanego, przy czym dla uproszczenia oznaczymy przez  $T$  temperatury gazu grzejącego, a przez  $t$  — gazu ogrzewanego. Temperatury te będziemy liczyli jako średnie w przekroju poziomym.



Rycina 8. Rozkład temperatur (schemat) gazu ogrzewającego i ogrzewanego w komorze kontaktowej.

Z ryciny 8 bilans przedstawi się w następujący sposób:

Gaz ogrzewający:

Wprowadzono:

$$A(T + dT) + dQ_r$$

Otrzymano:

$$AT + dQ_{str.} + dQ_F$$

Bilans:

$$A \cdot dT + dQ_r - dQ_{str.} = dQ_F$$

gdzie:  $A$  — pojemność cieplna gazu ogrzewającego,  $Q_r$  — ciepło reakcji,  $Q_{str.}$  — ciepło stracone przez przewodnictwo i promieniowanie i  $Q_F$  — ciepło przeniesione przez powierzchnię ogrzewalną.

Gaz ogrzewany:

Wprowadzono:

$$A t + dQ_F$$

Otrzymano:

$$A(t + dt)$$

Bilans:

$$dQ_F = A \cdot dt$$

$$dQ_F = A \cdot dT + dQ_r - dQ_{str.}$$

przyczem:

$$\frac{dT}{dF} > 0 \text{ i } \frac{dt}{dF} > 0.$$

W bilansach tych przyjmujemy dla uproszczenia, że pojemność cieplna gazu ogrzewanego  $A$  jest taka sama jak pojemność cieplna gazu ogrzewającego (jak wykażemy niżej w omawianym wypadku nie popełniamy prawie żadnego błędu) oraz, jak zaznaczono na początku pracy niniejszej, przyjmujemy, że straty przez promieniowanie i przewodnictwo należy odliczyć bezpośrednio od gazów ogrzewających, co tylko pośrednio wpływa na temperaturę gazów ogrzewanych.

W rezultacie dochodzimy do nowego równania zasadniczego dla wymiany ciepła w komorze kontaktowej:

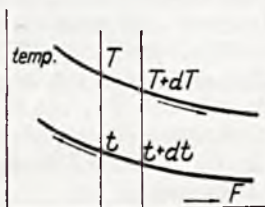
$$dQ_F = K \cdot (T - t) \cdot dF = A \cdot dt = dQ_r + A \cdot dT - dQ_{str.} \dots (15)$$



Pod  $dT$  w tym równaniu należy rozumieć pełną różniczkę (t. j. pełny spadek) temperatury, składającą się z trzech różniczek cząstkowych: zależnej od spadku samej entalpii gazu ogrzewającego wskutek przenoszenia ciepła przez powierzchnię  $dF$ , zależnej od ciepła reakcji oraz od strat ciepła przez przewodnictwo i promieniowanie

$$dT = \frac{\partial T}{\partial Q_F} \cdot dQ_F + \frac{\partial T}{\partial Q_r} \cdot dQ_r + \frac{\partial T}{\partial Q_{str.}} \cdot dQ_{str.} \dots \dots \dots (16)$$

Inną postać wzoru (15) można otrzymać na podstawie rycina 9, robiąc analogiczne bilanse jak poprzednio dla gazu ogrzewającego dla przeciwną wymiany ciepła (przy zmianie kierunku przepływu gazów):



Rycina 9. Rozkład temperatur (schemat) gazu ogrzewającego i ogrzewanego w komorze kontaktowej.

$$A \cdot T + dQ_r = dQ_F + dQ_{str.} + A(T + dT)$$

$$dQ_F = dQ_r - dQ_{str.} - A \cdot dT$$

zaś dla gazu ogrzewanego:

$$A(t + dt) + dQ_F = A \cdot t$$

$$dQ_F = -A \cdot dt = dQ_r - dQ_{str.} - A \cdot dT \dots \dots (17)$$

Jak widać z ryciny 9 we wzorze tym:

$$\frac{dT}{dF} < 0 \text{ i } \frac{dt}{dF} < 0.$$

( $dQ_r = U_T \cdot dn$ , gdzie  $n$  — liczba moli utworzonego  $NH_3$ ;  $[U_T] \frac{T_i}{T_i}$ )

Przekształcimy teraz równanie (15):

$$d(Q_r - Q_{str.}) + A \cdot dT = A \cdot dt,$$

$$d(Q_r - Q_{str.}) = -A \cdot d(T - t) \dots \dots (18)$$

co po zcałkowaniu daje:

$$Q_r - Q_{str.} = A(T_1 - t_0) \dots \dots \dots (19)$$

gdź jak wynika z ryciny 8;  $T_k = t_k$ .

Widzimy więc, że bilans cieplny aparatu nie zależy od  $T_k = t_k$ .

Do tego samego wniosku dochodzimy na zasadzie równań, wyprowadzonych w rozdziale 4. Mianowicie według równań:

$$Q_{str.} = n \sum_{sub.} I_{0, abs.} - n \sum_{prod.} I_{1, abs.} \dots \dots (11b)$$

(Ciepło reakcji zawarte jest w entalpii absolutnej substratów; zostaje ono zużyte na pokrycie strat  $Q_{str.}$  i na przyrost entalpii abs. wszystkich produktów — wraz z nadmiarem substratów).

Natomiast dla reagentów, które wchodzi w reakcję (jak to zaznaczyliśmy wyraźnie w rozdziale 4 — bez uwzględnienia zmiany entalpii nadmiaru substratów):

$$U'_{rz, 0} = I_{0, abs. (N_2)} + 3 I_{0, abs. (H_2)} - 2 I_{0, abs. (NH_3)} \dots \dots (4b)$$

Wreszcie z samej definicji pojęcia o sumie entalpii wynika:

$$n \sum_{prod.} I_{0, abs.} = 2 I_{0, abs. (NH_3)} + (n - 1) \sum_{sub.} I_{0, abs.} \dots (19a)$$

Odejmując od równania (4b) równanie (11b) otrzymamy:

$$U'_{rz, 0} = I_{0, abs. (N_2)} + 3 I_{0, abs. (H_2)} - 2 I_{0, abs. (NH_3)}$$

$$- Q_{str.} = -n \sum_{sub.} I_{0, abs.} + n \sum_{prod.} I_{1, abs.}$$

$$U'_{rz, 0} - Q_{str.} = I_{0, abs. (N_2)} + 3 I_{0, abs. (H_2)} - 2 I_{0, abs. (NH_3)} - n \sum_{sub.} I_{0, abs.} + n \sum_{prod.} I_{1, abs.} = n \sum_{prod.} I_{1, abs.} - [2 I_{0, abs. (NH_3)} - I_{0, abs. (N_2)} - 3 I_{0, abs. (H_2)} + n \sum_{sub.} I_{0, abs.}]$$

Jeżeli ostatni wyraz tego równania rozłożymy na składniki według równania (8):

$$n \sum_{sub.} I_{0, abs.} = I_{0, abs. (N_2)} + 3 I_{0, abs. (H_2)} + (n - 1) \sum_{sub.} I_{0, abs.}$$

to przyjmie ono postać następującą:

$$U'_{rz, 0} - Q_{str.} = n \sum_{prod.} I_{1, abs.} - 2 I_{0, abs. (NH_3)} - (n - 1) \sum_{sub.} I_{0, abs.}$$

Uwzględniając teraz równanie (19a) dochodzimy do ostatecznej postaci:

$$U'_{rz, 0} - Q_{str.} = n \sum_{prod.} I_{1, abs.} - n \sum_{prod.} I_{0, abs.} (19b)$$

lub jeżeli zamiast różnicy entalpii bezwzględnych weźmiemy różnicę entalpii względnych:

$$U'_{rz, 0} = A(T_1 - t_0) + Q_{str.} \dots \dots (19c)$$

Dlatego też w bilansie cieplnym musimy przyjąć  $Q_r = U'_{rz, 0}$  dla temperatury  $t_0 = 160^\circ C$ . Może się to wydawać mylnem, lecz z równań (19) i (19b) względnie (19c) widzimy, że bilans zależy tylko od początkowej temperatury substratów i końcowej produktów, a nie zależy od drogi, jaką zaszła przemiana chemiczna (prawo Hessa).

Mamy tu analogię ze zwykłym bilansem palenisk, ale drogę reakcji tylko pozornie inną. Bilans palenisk układamy zwykle w następujący sposób:

Wprowadzono	Otrzymano
Entalpia względna, liczona od 0°C.	
Entalpia węgla	Straty ciepła, $Q_{str.}$
„ powie'rze teoret.	Entalpia gazów spalin. teoretyczn.
„ nadmiaru pow.	
Ciepło spalania węgla w 0°C.	Entalpia, nadmiaru powietrza

W równaniu (19c) zakładamy, że reakcja zaszła w temperaturze  $t_0$  i ciepło  $U'_{0, rz.}$  zostało usunięte. W  $t_0$  mamy więc produkty z nadmiarem substratów i usunięte ciepło reakcji. Część tego ciepła została stracona,  $Q_{str.}$ . Wtedy ( $U'_{rz., 0} - Q_{str.}$ ) zostaje zużyte na ogrzanie produktów reakcji.

Podczas syntezy  $NH_3$  mamy najprzód podgrzanie substratów, potem reakcja odbywa się w obniżającej się temperaturze wskutek strat ciepła:  $Q_{str.} + Q_F$ . W pierwszej chwili ciepło będzie się wydzielalo w znacznej ilości wskutek bardzo energicznego przebiegu reakcji, nagrzewając gazy reagujące do temperatury wyższej od 480°C (dlatego też niżej przyjmujemy w obliczeniach ciepła właściwego, że mieszanina w komorze kontaktowej posiada odrazu założony skład 10%  $NH_3$ ); następnie podczas przepływu gazów przez kontakt wzdłuż powierzchni ogrzewalnej ciepło reakcji będzie się wydzielalo w coraz mniejszej ilości w miarę tego, jak reakcja będzie się zbliżała do stanu równowagi, a temperatura gazów coraz bardziej będzie spadać (przez co spada szybkość reakcji). Te dwa czynniki powodują, że intensywność reakcji będzie coraz słabsza.

Na podstawie tego, co było powiedziane wyżej przyjmuję, że ciepło reakcji wydzielala się w temperaturze reakcji  $t_0 = 160^\circ C$  i tę wartość wprowadzam do bilansu.

W 160°C to ciepło reakcji na 1 mol utworzonego  $NH_3$  wynosi  $U'_{rz., 0} = 11910 \text{ Kal/mol}$  (z interpolacji, tablica 6, rozdział 4), co na dobę dla produkcji 10 t  $NH_3$  wyniesie ok.  $7 \cdot 10^6 \text{ Kal}$ , a na godzinę 291670 Kal.

Zanim przystąpimy do układania i obliczania bilansu, musimy założyć dla uproszczenia w dalszych obliczeniach (jak to już uczyniliśmy przy układaniu bilansów, równania 15—19), że pojemność cieplna gazu ogrzewającego  $A = G_A \cdot C_p$  jest równa pojemności cieplnej gazu ogrzewanego  $a$ . Założenie to nie powoduje znacznego błędu, bowiem jeśli obliczymy ciepło właściwe mieszanin gazowych (przyczem średnie ciepło właściwe mieszaniny gazowej liczymy sposobem, podanym w rozdziale 10 przy oblicza-

niu własności fizycznych mieszaniny t. j. wychodząc ze stosunków wagowych), to dla gazu wchodzącego do aparatu ( $N_2 + 3 H_2$ ) — ciepło właściwe mieszanki będzie następujące:

20°C	0,8366 Kcal/kg miesz. · °C
160°C	0,8329 „
480°C	0,8504 „

zaś dla gazu wychodzącego z aparatu (10%  $NH_3$ ; 22,5%  $N_2$  i 67,5%  $H_2$ ) — ciepło to będzie:

500°C	0,820 Kcal/kg miesz. · °C
230°C	0,790 „
70°C	0,793 „

Depresja ciepła właściwego dla 230°C wywołana jest przez bieg krzywej ciepła właściwego dla amoniaku<sup>27)</sup>.

Z zestawienia tego wyniku, że biorąc średnie ciepło właściwe dla gazu ogrzewanego i ogrzewającego  $C_p = 0,815 \text{ Kal/kg. } ^\circ C$  nie popełniamy większego błędu od 4%.

Zatem:

$$A = a = G \cdot C_p = 2292,125 \text{ kg/h} \times 0,815 \text{ Kal/kg. } ^\circ C = 1868 \text{ Kal/h. } ^\circ C.$$

Ilości ciepła, zawarte w gazach, przepływających w ciągu godz. przez odpowiednie przekroje aparatu, liczone od 0°C w myśl wzoru:  $Q = G \cdot C_p \cdot t^0$  będą następujące:

$$\begin{aligned} \text{Gaz ogrzewany} & \left\{ \begin{array}{l} 20^\circ C \quad Q_2 = 37360 \text{ Kal/h} \\ 160^\circ C \quad Q_0 = 298880 \text{ „} \\ 480^\circ C \quad Q_k = 896640 \text{ „} \end{array} \right. \\ \text{Gaz ogrzewający} & \left\{ \begin{array}{l} 70^\circ C \quad Q_3 = 130760 \text{ Kal/h} \\ 230^\circ C \quad Q_1 = 429640 \text{ „} \end{array} \right. \end{aligned}$$

Zatem gaz ogrzewany pobrał ciepła: w wymienniku (od 20° do 160°C):

$$Q_0 - Q_2 = 261520 \text{ Kal/h}$$

w aparacie kontraktowym (od 160° do 480°C):

$$Q_k - Q_0 = 597760 \text{ Kal/h}$$

Razem więc na podgrzanie substratów reakcji w wymienniku i w aparacie kontraktowym potrzeba 859280 Kal/h. Tymczasem gaz ogrzewający ze swej zawartości cieplnej może dać na podgrzanie tylko:

$$Q_k - Q_3 = 765880 \text{ Kal/h}$$

a resztę ciepła na podgrzanie gazu oraz na straty aparatu przez promieniowanie i przewodnictwo pokryje w bilansie ciepło reakcji  $Q_r = U'_{rz., 0}$ , wydzielające się w komorze kontaktowej.

Możemy teraz zestawić bilans cieplny całego aparatu t. j. komory kontaktowej wraz z wymiennikiem (na godz pracy) — patrz rycina 2. Bilans ten zawiera poniżej przytoczona tabelka.

<sup>27)</sup> Przemysł Chem. 17, 199 (1933), rycina 20.

Bilans cieplny aparatu (dwóch biegów).

Wprowadzono		Otrzymano	
Spadek entalpij gazów w komorze kontaktowej i w wymienniku $Q_k - Q_3$ . . . . .	765 880 Kal/h	Wzrost entalpij gazów ogrzewanych w wymienniku i komorze kontaktowej, $Q_k - Q_2$	859 280 Kal/h
Ciepło reakcji chemicznej $U'_{rz,0}$	291 670 „	Straty ciepła, $Q_{str.}$ . . . . .	198 270 „
Razem . .	1057 550 Kal/h	Razem . .	1057 550 Kal/h

Zatem o ile rozkład temperatur, założony w rozdziale 3 byłby słuszny, to promieniowanie całego aparatu stanowiłoby 18,7% całej wyżej podanej ilości ciepła. Jest to zupełnie możliwe, jeśli się weźmie pod uwagę, że aparaty kontaktowe stoją nieizolowane w dużej przewiewnej hali.

Jeśli chodzi o bilans cieplny właściwego aparatu kontaktowego (t. j. komory), to uczynić to możemy zapomocą wzorów, wprowadzonych na początku niniejszego rozdziału (równanie (19) lub też w rozdziale 4. Tak więc ciepło przeniesione do gazu ogrzewanego (równanie (10):

$$Q_F = Q_k - Q_0 = 597760 \text{ Kal/godz.}$$

Straty ciepłne w aparacie kontaktowym obliczamy zapomocą równania (11):

$$Q_{str.} = U_{rz,0} + Q_k - Q_1 - Q_F = 160810 \text{ Kal/godz.}$$

Wobec tego bilans cieplny właściwego aparatu kontaktowego przedstawi się w następujący sposób:

W p r o w a d z o n o		O t r z y m a n o	
Spadek entalpij gazów w komorze ( $Q_k - Q_0$ ) . . . . .	467 000 Kal/h	Ciepło, pobrane przez gaz ogrzewany ( $Q_k - Q_0$ ) . . . . .	597 760 Kal/h
Ciepło reakcji chemicznej, $U'_{rz,0}$	291 670 „	Straty przez przewodnictwo i promieniowanie . . . . .	160 910 „
Razem . .	758 670 Kal/h	Razem . .	758 670 Kal/h

Większe stosunkowo straty przez przewodnictwo i promieniowanie komory kontaktowej (21,2%) od strat całego aparatu — uwarunkowane są wyższą temperaturą zewnętrzną komory kontaktowej w stosunku do wymiennika.

Bilans cieplny wymiennika ciepła u dołu aparatu przedstawia następująca tabelka:

W p r o w a d z o n o		O t r z y m a n o	
Spadek entalpij gazów ogrzewających, $Q_1 - Q_3$ . . . . .	298 880 Kal/h	Ciepło pobrane przez gaz ogrzewany ( $Q_0 - Q_2$ ) . . . . .	261 520 Kal/h
Razem . .	298 880 Kal/h	Straty przez przewodnictwo i promieniowanie . . . . .	37 360 „
		Razem . .	298 880 Kal/h

Straty wymiennika przez przewodnictwo i promieniowanie są niewielkie i stanowią 12,5% całej ilości ciepła, straconego w wymienniku przez gazy poreakcyjne. Są one uwarunkowane niską temperaturą zewnętrzną wymiennika. Jeśli chodzi o stosunek ciepła, straconego przez przewodnictwo i promieniowanie, w komorze kontaktowej i wymienniku, to wynosi on 4,7 : 1.

#### 10. Obliczanie powierzchni ogrzewalnej wymiennika i komory kontaktowej.

Aby przejść do obliczania powierzchni ogrzewalnej wymiennika i komory kontaktowej potrzeba znać współczynniki przenoszenia ciepła  $K$  i rozkład temperatur wzdłuż tych powierzchni. Sprawa rozkładu temperatur dla wymiennika, a co dalej idzie i obliczenie zastępczej różnicy temperatur nie przedstawia wielkich trudności, natomiast dla właściwego aparatu kontaktowego (komory) rozwiązanie tego zagadnienia jest bardzo zawile. Ponie-

waż dla obliczania współczynników  $K$  dla komory kontaktowej i wymiennika będą potrzebne pewne własności fizyczne reagujących gazów, przeto przystąpimy najpierw do ich określenia.

a) Obliczanie temperatur średnich.

Do prowizorycznych, pierwszych obliczeń własności fizycznych reagujących gazów jako

temperaturę średnią — będą przyjmował średnią arytmetyczną t. j. prostoliniowy wzrost i spadek temperatury.

Gaz wchodzący. Do wymiennika wchodzi u dołu zimna mieszanka o temperaturze 20°C, nagrzewa się tu do 160°C i w tej temperaturze wchodzi do wymiennika w komorze kontaktowej, gdzie nagrzewa się do temperatury reakcji = 480°C. Zatem średnie temperatury gazu wchodzącego do reakcji będą 90°C w wymienniku i 320°C w komorze kontaktowej.

Gaz uchodzący. Przypuszczam, że w komorze kontaktowej gaz ogrzewa się od razu do temperatury nieco wyższej od 480°C (t. j. że w głowicy aparatu mamy skok temperatury) wskutek tego, że w pierwszym momencie reakcji ilość wydzielonego ciepła jest bardzo znaczna, co musi wpłynąć na raptowne podwyższenie temperatury gazu. Dopiero później (bliżej wymiennika) ilość ciepła oddana staje się coraz większa od ciepła, wydzielanego przy reakcji i temperatura gazu, zawierającego  $NH_3$ , spada. Wskutek tego po wyjściu z komory kontaktowej mieszanina gazowa posiada temperaturę 230°C, a wychodząca z wymiennika do chłodziń (celem wykroplenia  $NH_3$ ): 70°C. Temperaturę początkową reakcji przyjmuję jednak równą tylko 480°C, gdyż — jak zobaczymy dalej — spadek temperatur w większej części komory jest silniejszy, niżby to wypadało wg. założenia prostoliniowego. Zatem średnie temperatury gazu wychodzącego z aparatu będą następujące: w komorze kontaktowej:  $\frac{480 + 230}{2} = 355^\circ C$  i w wymienniku: 150°C.

b) Obliczanie fizycznych własności gazów.

Jak niżej stwierdzimy do obliczania współczynników oddawania i pobierania ciepła  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  przez gazy w wymienniku i w komorze kontaktowej, potrzebne nam będą pewne własności fizyczne gazów, biorących udział w syntezie. Własności te obliczymy dla średnich temperatur gazu. A więc dla gazu wchodzącego (75%  $H_2$  i 25%  $N_2$ ):

w wymienniku . . . . . 90°C

w komorze kontaktowej . . . 320°C

i dla gazu uchodzącego, przepływającego przez wymiennik (gdyż współczynnik oddawania ciepła w komorze kontaktowej obliczymy inną drogą) o składzie 10%  $NH_3$ ; 22,5%  $N_2$  i 67,5%  $H_2$ : 150°C.

Ciśnienie mieszaniny gazowej w aparacie wynosi 250 *atm*, zatem ciśnienia cząstkowe poszczególnych składników będą następujące (w pierwszym przybliżeniu, gdyż zakładamy jednakowe współczynniki ściśliwości wszystkich gazów):

gaz wchodzący:  $p_{N_2} = 62,5 \text{ atm}$

$p_{H_2} = 187,5 \text{ ,,}$

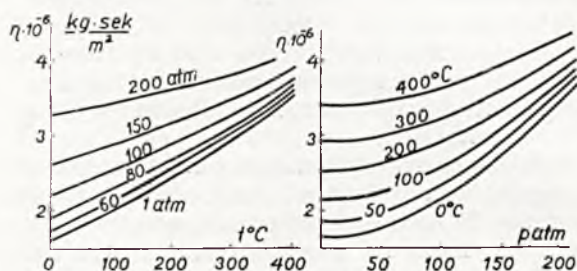
gaz wychodzący:  $p_{N_2} = 58,25 \text{ atm}$

$p_{H_2} = 168,75 \text{ ,,}$

$p_{NH_3} = 25 \text{ ,,}$

Dla tych ciśnień będziemy liczyli własności fizyczne reagentów (a więc przyjmując prawo Daltona).

Lepkość,  $\eta$ . Nie znalazłem w literaturze danych, charakteryzujących zależność lepkości  $\eta$  gazów od ciśnienia i temperatury dla reagujących gazów. Dlatego zależność tę przyjąłem przez analogię do powietrza<sup>28)</sup>,



Rycina 10.

przyczem zależność  $\eta$  od temperatury badanych gazów dla 1 *atm* brałem z tablic Landolta<sup>29)</sup>. Mając dla 1 *atm*  $\eta = f(t)$  dla  $N_2$ ,  $H_2$  i  $NH_3$  oraz wykresy (rycina 10) dla powietrza łatwo jest obliczyć przez analogię wartość  $\eta$  reagujących gazów dla dowolnych warunków  $p$ ,  $t^\circ C$ .

Otrzymałem następujące dane:

$N_2$  — 56,25 *atm* — 150°C.

$\eta_1 = 2,277 \cdot 10^{-6} \text{ kg.sek/m}^2$

$H_2$  — 168,75 *atm* — 150°C.

$\eta_2 = 1,512 \cdot 10^{-6} \text{ kg.sek/m}^2$

$NH_3$  — 25 *atm* — 150°C.

$\eta_3 = 1,383 \cdot 10^{-6} \text{ kg.sek/m}^2$

Ogólna lepkość mieszaniny amoniaku, wodoru i azotu będzie własnością addytywną lepkości wszystkich gazów, proporcjonalnie do zajmowanych objętości cząstkowych:

$$\eta = 0,225 \eta_1 + 0,675 \eta_2 + 0,1 \eta_3 = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ kg.sek/m}^2$$

Przewodnictwo właściwe gazów. Przedewszystkiem na samym wstępie muszę stwierdzić, że przewodnictwo właściwe ga-

<sup>28)</sup> Z wykresu  $\eta - t^\circ C$ , podanego przez ten Boscha, *Die Wärmeübertragung* (1927), str. 88, rycina 39, dla różnych ciśnień. Dane odczytane z tego wykresu, naniosłem na nowy wykres o osiach spólrzędnych  $\eta - p$  dla różnych temperatur (rycina 10). Z tego nowego wykresu można już było określić wzrost  $\eta$  dla powietrza w danej temperaturze. Analogiczny wzrost  $\eta$  wraz z ciśnieniem przyjąłem dla badanych gazów.

<sup>29)</sup> Landolt-Börnstein, 1923, str. 171, 184 i dodatek I, str. 143, 144.

zów  $\lambda$  nie zależy od ciśnienia<sup>30)</sup> i jako takie traktowane jest w obliczeniach, np. przez ten Boscha<sup>31)</sup>. Natomiast zmianę przewodnictwa właściwego gazów wraz z temperaturą biorę z tablicy Landolta<sup>32)</sup>.

W ten sposób otrzymałem następujące dane:

$N_2$ . 62,5 atm — 90°C.	$\lambda = 0,0261$ Kal/h.m.°C.
62,5 atm — 320°C.	$\lambda = 0,03834$ Kal/h.m.°C.
56,25 atm — 150°C.	$\lambda = 0,02718$ Kal/h.m.°C.
$H_2$ . 187,5 atm — 90°C.	$\lambda = 0,19044$ Kal/h.m.°C.
187,5 atm — 320°C.	$\lambda = 0,29412$ Kal/h.m.°C.
168,75 atm — 150°C.	$\lambda = 0,19944$ Kal/h.m.°C.
$NH_3$ . 25 atm — 150°C.	$\lambda = 0,02718$ Kal/h.m.°C.

Ogólne przewodnictwo mieszaniny gazów będzie sumą przewodnictw cząstkowych poszczególnych gazów, proporcjonalnych do ciśnień cząstkowych.

90°C — 0,149 Kal/h.m.°C
320°C — 0,230 „
150°C — 0,144 „

Ciężar właściwy i masa właściwa. Potrzebne do obliczenia ciężaru właściwego — objętości molowe gazów obliczyłem zapomocą równania van der Waalsa dla określonych wyżej średnich temperatur gazu i ciśnień cząstkowych.

$N_2$ . 62,5 atm — 90°C.	$v = 0,494$ m <sup>3</sup> /kmo
62,5 „ — 320°C.	0,806 „
56,25 „ — 150°C.	0,580 „
$H_2$ . 187,5 „ — 90°C.	0,185 „
187,5 „ — 320°C.	0,2865 „
168,75 „ — 150°C.	0,214 „
$NH_3$ . 25 „ — 150°C.	0,188 „

Dzieląc ciężar molowy danego składnika przez jego objętość molową otrzymujemy ciężar właściwy. Masa właściwa  $\rho = \gamma/g$ , gdzie  $g = 9,81$  m/sek.

<sup>30)</sup> F. Henning. *Handbuch der Physik* t. XI, str. 130 (1926). Okazuje się, że przenoszenie ciepła w gazach jest niczem innym, jak procesem dyfuzji. Prawo niezależności  $\lambda$  od ciśnienia dla gazów nie jest słuszne dla ciśnień bardzo małych (np. 0,1 mm), gdyż wtedy, jak to wykazał Smoluchowski:

$$\lambda = c \cdot p$$

<sup>31)</sup> Die Wärmeübertragung (1927); tablica na str. 159 i inne.

<sup>32)</sup> Landold-Börnstein (1923), str. 1304 i dodatek I, str. 716.

$N_2$ . 62,5 atm — 90°C.	$\gamma = 56,72$ kg/m <sup>3</sup>
62,5 atm — 320°C.	$\gamma = 34,764$ kg/m <sup>3</sup>
56,25 atm — 150°C.	$\rho = 4,9246$ kg.sek <sup>2</sup> /m <sup>4</sup>
$H_2$ . 187,5 atm — 90°C.	$\gamma = 10,897$ kg/m <sup>3</sup>
187,5 atm — 320°C.	$\gamma = 7,0367$ kg/m <sup>3</sup>
168,75 atm — 150°C.	$\rho = 0,9603$ kg.sek <sup>2</sup> /m <sup>4</sup>
$NH_3$ . 25 atm — 150°C.	$\rho = 1,46$ kg.sek <sup>2</sup> /m <sup>4</sup>

W podobny sposób jak dla lepkości i przewodnictwa właściwego obliczam ogólny ciężar właściwy mieszaniny gazowej względnie jej masę właściwą.

90°C. $\gamma = 22,353$ kg/m <sup>3</sup>
320°C. $\gamma = 13,969$ „
150°C. $\rho = 1,892$ kg.sek <sup>2</sup> /m <sup>4</sup>

Ciepło właściwe. Ciepło właściwe reagujących gazów biorę z wykresów i tablic, które podałem w Przem. Chem. 17, str. 199 (1933).

$N_2$ . 62,5 atm 90°C. $C_p = 0,267$ Kal/kg.°C	
62,5 „ 320°C.	0,260 „
$H_2$ . 187,5 „ 90°C.	3,477 „
187,5 „ 320°C.	3,532 „

Średnie ciepło właściwe mieszaniny będzie:

90°C.— 0,832 Kal/kg.°C
320°C.— 0,841 „

przyczem w tym wypadku uwzględniłem stosunki wagowe w mieszaninie:

$$N_2 = 82,25\% \text{ i } H_2 = 17,75\%$$

gdyż w dalszych obliczeniach ciepło właściwe gazów jest uwzględnione na 1 kg.

c) Obliczanie objętościowej i linjowej szybkości gazów w poszczególnych przekrojach aparatu.

Do obliczania współczynników  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  będą mi potrzebne szybkości linjowe gazów dla tych samych temperatur średnich, dla jakich liczyłem własności fizyczne mieszaniny gazowej.

Założyłem, że 1/5 część wewnętrznego przekroju aparatu, czyli 0,07693 m<sup>2</sup> zajmują rurki, przez które płynie świeża mieszanka ( $N_2 + 3H_2$ ) do syntezy. Z założonej wydajności aparatu 10 t  $NH_3$  na dobę wyliczyłem objętość mieszaniny po syntezie (z 10% obj.  $NH_3$ ) na 0,100122 m<sup>3</sup>/sek. Przeliczając tę

liczbę na mieszankę przed syntezą ( $N_2 + 3H_2$ ), musimy ją zwiększyć o 10% dlatego, że podczas reakcji objętość powstającego  $NH_3$  jest dwa razy mniejsza od sumy objętości  $N_2$  i  $H_2$  w myśl reakcji:  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  (zatem objętość mieszanki przed reakcją będzie o 10% większa od objętości mieszaniny gazów po syntezie wskutek zawartości 10% obj.  $NH_3$ ).

Ilość przepływającej świeżej mieszanki w  $230^\circ$  przez rurki:

$$c = 0,1101342 \text{ m}^3/\text{sek.}$$

Szybkość linjowa mieszanki ( $N_2 + 3H_2$ ) w rurkach wymiennika w  $230^\circ$  będzie:

$$w = \frac{c}{0,07693} \text{ m/sek} = 1,43 \text{ m/sek.}$$

Ponieważ w obliczeniach technicznych przyjmujemy linjową szybkość gazów w aparatach proporcjonalną do temperatury absolutnej (stosując wzór Clapeyrona, zamiast van der Waalsa):

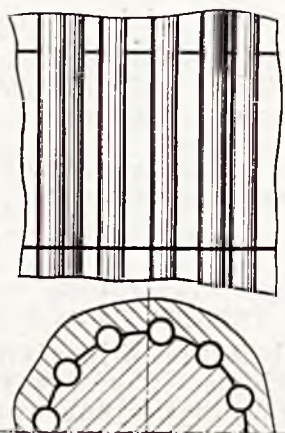
$$w : w_1 = T : T_1 \dots \dots \dots (20)$$

zatem szybkości te w interesujących nas temperaturach będą następujące:

$$320^\circ\text{C} \dots \dots \dots 1,84 \text{ m/sek}$$

$$90^\circ\text{C} \dots \dots \dots 1,14 \text{ ,,}$$

Szybkość linjową gazów, omywających rurki wymiennika w prądzie skrzyżowanym będą liczył na najmniejszy przekrój między



Rycina 11. Szkic wewnętrznej części aparatu.

pierwszym szeregiem rurek (licząc od środka) i przegrodami w wymienniku (czyli t. zw. szybkość maksymalną):

$$230^\circ\text{C} \dots \dots \dots 0,38 \text{ m/sek}$$

$$150^\circ\text{C} \dots \dots \dots 0,32 \text{ ,,}$$

Szybkość objętościową w każdym punkcie aparatu otrzymamy, mnożąc szybkość linjową przez odpowiedni przekrój.

d) Spółczynnik oddawania i pobierania ciepła  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  w wymienniku i komorze kontaktowej.

Jeśli chodzi o współczynniki pobierania ciepła przez gazy, płynące w rurkach do góry aparatu, to będziemy posługiwali się wzorem, podanym przez ten Boscha<sup>33)</sup>.

$$\alpha_2 = 43,734 \cdot \lambda^{0,25} (c_p \cdot \gamma \cdot w)^{0,75} \cdot f_T \cdot f_d \cdot f_l \quad (21)$$

gdzie:

$\lambda$  — przewodnictwo właściwe gazu w  $Kal/h \cdot m \cdot ^\circ C$

$c_p$  — ciepło właściwe w  $Kal/kg \cdot ^\circ C$

$\gamma$  — ciężar właściwy w  $kg/m^3$ ,

$w$  — szybkość gazu w  $m/sek$ .

oraz bezwymiarowe współczynniki:

$f_T$  — współczynnik, zależny od temperatury ścianki i gazu,

$f_d$  — współczynnik, zależny od średnicy rurki,

$f_l$  — współczynnik, zależny od długości rurki.

Zaznaczyć muszę, że niestety wzór ten nie uwzględnia lepkości  $\eta$  jak inne (23 i 25) wzory, co czyni go mniej wartościowym.

Spółczynnik  $f_T$  dla wymiennika u dołu aparatu wynosi 1,112; dla wymiennika w komorze kontaktowej 1,115 (według ten Boscha str. 161 dla powietrza) dla średnich temperatur ścianki i gazu, wyliczonych na początku. Spółczynnik  $f_d$  dla średnicy rurki  $d = 22 \text{ mm}$ , równa się 1 (ten Bosch, str. 155), a współczynnik  $f_l$  równa się także 1 dla długości rurek ok 4 m (ten Bosch, str. 154 i 166).

Ponieważ wszystkie inne dane, potrzebne do obliczania  $\alpha_2$  w rurkach mamy już zebrane poprzednio, zatem możemy już przystąpić do obliczania tych współczynników. A więc średni współczynnik pobierania ciepła przez mieszankę ( $N_2 + 3H_2$ ) w dolnej części aparatu (we właściwym wymienniku) będzie:

$$(\alpha_2)_w = 299 \frac{Kal}{h \cdot m^2 \cdot ^\circ C},$$

zaś w górnej części (wymiennik w komorze kontaktowej):

$$(\alpha_2)_k = 336 \frac{Kal}{h \cdot m^2 \cdot ^\circ C}.$$

Dla obliczenia współczynnika oddawania ciepła w wymienniku przez omywające rurki, gorące gazy ( $\alpha_1$ )<sub>w</sub> posłużymy się wzorem statystycznym Dr. inż. H. Reihera<sup>34)</sup> dla gazów

$$\alpha_1 = b \cdot \frac{\lambda}{d} \cdot (Re)^n \dots \dots \dots (22)$$

<sup>33)</sup> M. ten Bosch *Die Wärmeübertragung* 1927). Forma ogólna str. 154, dla przepływu przez rury str. 159.

<sup>34)</sup> *Wärmeübergang von strömender Luft an Rohre und Röhrenbündel im Kreuzstrom*, V. D. I., Forschungsarbeiten, zesz. 269, r. 1925.

który to wzór stanowi poszczególny wypadek ogólnego wzoru Nuselta<sup>35</sup>):

$$b \cdot \frac{\lambda}{d} \cdot Re^n \cdot C^m \dots \quad (22a)$$

gdzie

$$Re = \frac{w \cdot d}{\Lambda}, \quad a \quad \Lambda = \frac{\eta \cdot g}{\gamma} = \eta/\rho.$$

stąd:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= b \cdot \frac{\lambda}{d} \cdot \left( \frac{d \cdot w \cdot \rho}{\eta} \right)^n = b \cdot \frac{\lambda}{d} \left( \frac{w \cdot d}{\Lambda} \right)^n = \\ &= b \cdot \frac{\lambda}{d} Re^n \dots \quad (23) \end{aligned}$$

Wykładnik  $n = 0,69$  niezależnie od liczby szeregów rurek, ustawionych w szachownicy (taki układ przyjęliśmy na początku). Spółczynnik  $b$  jest funkcją  $x$  — liczby szeregów rurek (w naszym wypadku  $x = 8$ ) i wyraża się wzorem:

$$(0,02273x - 2,89913) \log b = \log \frac{1436}{x} \quad (24)$$

Wzór ten wyprowadzony został przez J. Ajzensztadta w pracy dypl., wykonanej w Zakł. Maszynoznawstwa Ogóln. i Chem. Pol. Warsz. w 1927/28 r., na podstawie ekstrapolacji pomiarów Reihera dla pęku rur w układzie skrzyżowanym.

Obliczone stąd  $b$  dla naszego układu rurek  $b_8 = 0,148$ , zatem ostatecznie:

$$(\alpha_1) w = 0,148 \cdot \frac{\lambda}{d} \cdot \left( \frac{d \cdot w \cdot \rho}{\eta} \right)^{0,69} \dots \quad (25)$$

wstawiając obliczone poprzednio:

$$(\alpha_1) w = 477 \frac{Kal}{h \cdot ^\circ C \cdot m^2} \dots \quad (25a)$$

Pozostał jeszcze do obliczenia współczynnik oddawania ciepła  $(\alpha_1)_k$  w samej komorze kontaktowej. Nie mogę tu zastosować żadnego wzoru statystycznego, gdyż odpowiednie doświadczenia nie są mi znane, ani wzoru teoretycznego, gdyż w wymianie ciepła bierze tu udział nie tylko sam gaz (który znajduje się w ruchu burzliwym, posiada szybkość dużą, bo tylko w porach katalizatora), lecz w wymianie tej bierze udział i sama masa kontaktowa (t. j. żelazo) przez przewodnictwo. Spółczynnik ten daje się określić tylko z pewnym przybliżeniem przez następującą analogję<sup>36</sup>).

<sup>35</sup> Wzór Nuselta oparty jest 1) na prawach podobieństwa hydrodynamicznego i termicznego (patrz: ten Bosch, Wärmeübertragung, Berlin 1927, str. 92—97) i 2) na doświadczeniach fizyczno-technicznych (patrz Nusselt, „Die Wärmeübertragung an Wasser im Rohr“, drukowanej w pamiętnikach ku uczczeniu stulecia Politechniki w Karlsruhe: „Festschrift anlässlich des 100-jährigen Bestehens der Technischen Hochschule in Karlsruhe“, str. 366—386). Popularny wykład wyżej wymienionych praw czytelnik znajdzie w Gazecie Cukrowniczej, z r. 1928, Nr. 31 i dalsze — w pracy prof. Cz. Grabowskiego p. t. „Nowoczesne teorie przenoszenia ciepła“.

<sup>36</sup> Richard Blum, Die flammenlose Verbrennung und ihre Bedeutung für die Industrie, V. D. I. (1913), str. 281.

Mianowicie rozpatrując ogrzewania kotła parowego zapomocą bezpłomiennego spalania gazów w rurkach, wypełnionych porowatą szamotą, w założeniu, że ciśnienie w takim kotle jest  $p = 5 \text{ kg/cm}^2$  potrafimy obliczyć (dana temperatura spalania  $1600^\circ C$  i ilość pary w  $\text{kg/m}^2 \cdot h = \text{ok. } 150$ ) ilość ciepła, pobraną przez  $\text{m}^2$  powierzchni ogrzewalnej na godzinę, a zatem i współczynnik oddawania ciepła wodzie:

$$\alpha_1 = \sim 230 \frac{Kal}{m^2 \cdot ^\circ C \cdot h}$$

podczas gdy w kotle z rurkami płomiennymi liczba ta wynosi ok.

$$35 \frac{Kal}{m^2 \cdot ^\circ C \cdot h}$$

Rury ogrzewające kotły przenoszą tu prawie całe ciepło (straty na promieniowanie  $1 \div 1,5\%$ ), które do nich dochodzi, a więc rura o spalaniu bezpłomiennem przenosi ciepło nadzwyczaj szybko tak, że warstwy szamoty przy ścianie rurki są już tylko lekko czerwone, podczas, gdy w środku — jeszcze białe. Znaczą to, że przewodnictwo jest tu bardzo duże wskutek przedzierania się gazów przez porowatą masę.

Coś zupełnie analogicznego mamy w wypadku komory kontaktowej wypełnionej porowatą masą żelazną, w której wydziela się ciepło reakcji (analogja do ciepła spalania). Spółczynnik  $(\alpha_1)_k$  będzie jednak znacznie większy, niż obliczony poprzednio dla kotła wskutek tego, że wypełnienie stanowi nie szamota, a metaliczne żelazo o przewodnictwie właściwym ok. 75 razy większem od szamoty. Żeby jednak nie zrobić zbyt dużego błędu (gdyż w przenoszeniu ciepła partycypują również i gazy) przyjmujemy, że nasz współczynnik oddawania ciepła  $(\alpha_1)_k$  rurkom ze świeżą mieszanką będzie 10 razy większy od obliczonego uprzednio dla kotła o spalaniu bezpłomiennem:

$$(\alpha_1)_k = \text{ok. } 2300 \frac{Kal}{m^2 \cdot ^\circ C \cdot h} \dots \quad (25b)$$

e) Sumaryczne współczynniki przenoszenia ciepła dla wymiennika  $K_w$  i komory kontaktowej  $K_k$ .

Aby móc obliczyć te współczynniki musimy mieć jeszcze współczynnik przenoszenia ciepła przez rurkę żelazną grubości  $0,0015 \text{ m}$ . Ponieważ przewodnictwo właściwe żelaza wynosi (Landolt (1923), str. 1290):

$$\lambda = 56 \frac{Kal}{m \cdot ^\circ C \cdot h}$$

zatem współczynnik przenoszenia ciepła przez rurkę żelazną:

$$\beta = \frac{\lambda}{\delta} = \text{ok. } 37000 \frac{Kal}{m^2 \cdot ^\circ C \cdot h}$$

Możemy teraz już obliczyć współczynniki sumaryczne przenoszenia ciepła dla wymiennika ciepła:

$$\frac{1}{K_w} = \frac{1}{(\alpha_1)_w} + \frac{1}{\beta} + \frac{1}{(\alpha_2)_w} = 0,0054826 \frac{m^2 \cdot ^\circ C \cdot h}{Kal} \quad (26)$$

$$K_w = 182 \frac{Kal}{m^2 \cdot ^\circ C \cdot h}$$

i analogicznie dla komory kontaktowej:

$$\frac{1}{K_k} = \frac{1}{(\alpha_1)_k} + \frac{1}{\beta} + \frac{1}{(\alpha_2)_k} = 0,002861 \frac{m^2 \cdot ^\circ C \cdot h}{Kal}$$

$$K_k = 291 \frac{Kal}{m^2 \cdot ^\circ C \cdot h}$$

Tak znaczna różnica między  $K_k$  i  $K_w$  spowodowana została przede wszystkim tem, że w wymienniku mamy z obydwu stron rurki — gaz, zaś w komorze kontaktowej — tylko z jednej, bowiem masa kontaktowa, jak to już uzasadniłem na zasadzie eksperymentu, znakomicie polepsza przenoszenie ciepła do ścianki rurki.

f) Obliczanie powierzchni ogrzewalnej wymiennika.

Jeśli chodzi o rozkład temperatur wzdłuż powierzchni ogrzewalnej wymiennika, to ułożą się one dla gazu ogrzewanego i ogrzewającego podług pewnych krzywych, zresztą bardzo skomplikowanych, gdyż współczynnik  $K_w$  jest też zmienny. Ponieważ założyliśmy temperatury gazów wchodzących i uchodzących z wymiennika, zatem możemy obliczyć zastępczą różnicę temperatur  $\theta_w$  dla wymiennika według ogólnie znanego wzoru logarytmicznego, który wymaga założenia, że współczynnik  $K_w$  jest stały:

$$\theta_w = \frac{(T_1 - t_0) - (T_3 - t_2)}{2,3 \log \frac{T_1 - t_0}{T_3 - t_2}} = \sim 60^\circ C \quad (27)$$

Powierzchnię ogrzewalną wymiennika dolnego obliczam za pomocą znanego wzoru na ilość przeniesionego ciepła:

$$Q = K_w \cdot F_w \cdot \theta_w \cdot \tau \quad (28)$$

skąd

$$F_w = \frac{Q}{K_w \cdot \theta_w \cdot \tau}$$

gdzież czas  $\tau = 1$  godz.

Jak wynika z bilansu aparatu, podanego w rozdziale poprzednim, ilość przeniesionego ciepła w wymienniku:

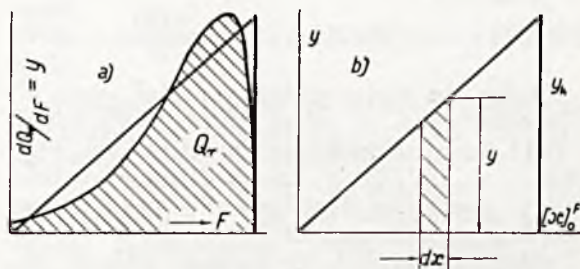
$$Q = 298880 \text{ Kal/h,}$$

zatem  $F_w = ok \ 30 \ m^2$ .

g) Powierzchnia ogrzewalna komory kontaktowej.

Cheąc obliczyć powierzchnię ogrzewalną rurek w aparacie kontaktowym oraz zbadać rozkład temperatur wzdłuż powierzchni ogrzewalnej rurek w komorze kontaktowej musimy uciec się do następującego rozumowania, gdyż ogólnych wzorów na przenoszenie ciepła, wskutek komplikującego wpływu wydzielającego się ciepła reakcji, w danym wypadku stosować nie można.

1. Przede wszystkim oprócz już wspomnianego wyżej uproszczenia, że  $A = a$  (t. j. że pojemności cieplne substratów i produktów reakcji są jednakowe) — musimy założyć, że spadek szybkości reakcji, a co zatem idzie i rozkład wydzielania się ciepła reakcji zachodzi wzdłuż powierzchni ogrzewalnej komory kontaktowej  $F$  po linii prostej (ryc. 12).



Rycina 12. Wydzielanie się ciepła reakcji wzdłuż powierzchni ogrzewalnej komory kontaktowej.

Prawdopodobnie w rzeczywistości rozkład ciepła reakcji będzie taki, jaki pokazuje pole zakreskowane na rycinie 10a t. zn. w pierwszym okresie reakcji nastąpi nagły wzrost ciepła reakcji (mocne nagrzewanie się gazów), a następnie — spadek wzdłuż hyperboli. Ponieważ nie znamy tej skomplikowanej krzywej, więc stosujemy do obliczeń zastępczą linię prostą t. zn. dla elementarnej części powierzchni  $dF$  spadek ten będzie stały (na rycinie 12b dla ułatwienia przez  $x$  oznaczono zmienną powierzchnię ogrzewalną;  $F$  — powierzchnia całkowita).

$$dQ_r/dx = y; \quad dQ_r = y \cdot dx \quad (29)$$

gdzie  $Q_r$  — ciepło reakcji.

Pole trójkąta (ryc. 12b):

$$\frac{y_k \cdot F}{2} = Q_r \quad (30)$$

Z tej samej ryciny 12b widać, że:

$$y/y_k = x/F, \text{ skąd } y = \frac{y_k \cdot x}{F},$$

zatem:

$$dQ_r = y_k \cdot \frac{x}{F} \cdot dx = \frac{2Q_r}{F^2} \cdot x \cdot dx = Q_r \cdot \frac{d(x^2)}{F^2} \quad (31)$$



2. Jeśli chodzi o straty aparatu przez przewodnictwo i promieniowanie, to wskutek tego, że temperatura zewnętrzna aparatu u góry i u dołu będzie oczywiście inna, straty te będą się różniły znacznie dla górnej części (komora kontaktowa) i dolnej (wymiennik).

Zakładam, że temperatura zewnętrznej powierzchni ścianek aparatu u góry wynosi 480°K (ok. 210°C), na granicy między komorą kontaktową i wymiennikiem 380°K (ok. 110°C i u dołu aparatu 330°K (ok. 60°C), przyczem liczby te zostały wzięte z praktyki fabrycznej. Mogę teraz obliczyć straty ciepła aparatu przez przewodnictwo i promieniowanie na różnych wysokościach przez 1 m<sup>2</sup> powierzchni zewnętrznej.

Ciepło stracone przez promieniowanie obliczam zapomocą wzoru Stephana-Boltzmana<sup>37)</sup>, zakładając temperaturę otoczenia 20°C (293°K = T<sub>2</sub>).

$$Q_{\text{str.}} = F_{\text{zewn.}} \cdot \tau \cdot \varphi \cdot c \cdot \left[ \left( \frac{T_1}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_2}{100} \right)^4 \right],$$

gdzie:  $F$  — powierzchnia promieniująca w m<sup>2</sup>,  
 $\tau$  — czas w  $h$ ,

$c$  — stała promieniowania dla ciała bezwzględnie czarnego = 4,96,

$\varphi$  — współczynnik, charakteryzujący zdolność danego ciała do promieniowania (dla ciała bezwzględnie czarnego  $\varphi = 1$ ; dla żelaza matowego  $\varphi = 0,96$ ),

$T_1$  — temperatura ciała promieniującego,

$T_2$  — temperatura otoczenia = 20°C.

Jeżeli obliczymy wg tego wzoru ilość ciepła straconą przez aparat w ciągu godziny przez 1 m<sup>2</sup> powierzchni promieniującej, to otrzymamy następującą tabelkę.

Temp. ścianki zewnętrznej w °C	20°	60°	90°	110°	150°	180°	210°
Temp. ścianki zewnętrznej w °K	293°	333°	363°	383°	423°	453°	483°
Ilość wypromieniowania ciepła w kcal/m <sup>2</sup> h	0	236	476	676	1171	1647	2232

Jednak aparat traci ciepło nie tylko przez promieniowanie lecz również i przez przewodnictwo do otoczenia. Oczywiście w tym wypadku będzie miał zastosowanie wzór techniczny na przenoszenie ciepła<sup>38)</sup>

$$Q = K \cdot F \cdot (t_1 - t_2) \cdot \tau$$

gdzie:  $F$  — powierzchnia ogrzewalna, tracąca ciepło,

$K$  — sumaryczny współczynnik przeniesienia ciepła,

$\tau$  — czas w  $h$ ,

$t_1$  — temperatura powierzchni ogrzewalnej,

$t_2$  — temperatura otoczenia.

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\alpha_2}$$

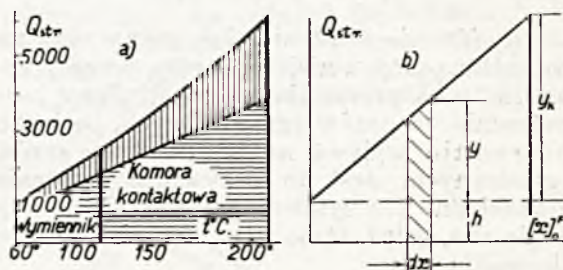
Jeśli chodzi o współczynnik pobierania ciepła przez ściankę aparatu  $\alpha_1$ , to jak wyżej podaliśmy, wynosi on dla komory kontaktowej 2300 Kal/m<sup>2</sup> · °C · h (25b), zaś dla wymiennika — 477 Kal/m<sup>2</sup> · °C · h (25a). Tak samo

współczynnik  $\beta = \frac{\lambda}{\delta}$  jest bardzo duży (560

Kal/m<sup>2</sup> · °C · h). Natomiast na współczynnik oddawania ciepła przez ściankę do otoczenia  $\alpha_2$  Rietschel w Podręczniku ogrzewania i wietrzenia podaje granice 10 ÷ ÷ 500 Kal/m<sup>2</sup> · °C · h dla powietrza w ruchu, jakie niewątpliwie jest w wentylowanej hali fabrycznej. Do obliczeń ciepła straconego przez przewodnictwo do otoczenia przyjmuję  $\alpha_2 = 20$  Kal/m<sup>2</sup> · °C · h, a ponieważ  $\alpha_1$  i  $\beta$  są zbyt duże w porównaniu z tą wielkością można więc z przybliżeniem przyjąć  $K = \alpha_2 = 20$  Kal/m<sup>2</sup> · h · °C. Zatem ciepło stracone przez m<sup>2</sup> powierzchni aparatu kontaktowego przez przewodnictwo można już obliczyć, zakładając jak wyżej temperaturę otoczenia  $t_2 = 20^\circ\text{C}$ . Dane te zawiera poniższa tabelka:

Temper. pow. apar. w °C	60°	110°	210°
Ciepło stracone w Kal/m <sup>2</sup> · h	800	1800	3800

Dopiero suma obydwu strat daje ciepło, stracone w rzeczywistości przez aparat. Umieścimy całkowitą ilość ciepła straconą przez aparat na wykresie (ryc. 13), przy-



Rycina 13. Całkowita ilość ciepła, stracona przez aparat (przez przewodnictwo i promieniowanie).

czem poziomo zakreskowane jest ciepło stracone przez przewodnictwo, zaś pionowo — przez promieniowanie.

Planimetrując pola na rycinie 13a pod krzywą stwierdzamy, że stosunek ciepła, stra-

<sup>37)</sup> H. Rietschel, Podręcznik ogrzewania i wietrzenia, tłum. inż. F. Bąkowski, 1933 uraz H. Gröber i S. Erk Die Grundgesetze der Wärmeübertragung, 1933, str. 219.

<sup>38)</sup> H. Rietschel, l. c. str. 155.

conego przez komorę kontaktową, do ciepła, straconego przez wymiennik, jest jak 1 : 5, a więc taki sam, jaki otrzymaliśmy w poprzednim rozdziale z bilansu cieplnego aparatu. W ten sposób mamy pewne potwierdzenie, że założone temperatury gazów w rozdziale 3 są słuszne.

Jeśli chodzi o rozkład ciepła straconego wzdłuż komory kontaktowej to ilustrują to ryciny 13a i b, przyczem dla uproszczenia w dalszych rozważaniach krzywa została zastąpiona przez linię prostą. Matematycznie całe rozumowanie można ująć w sposób następujący:

$$dQ_{str.} = (h + y) \cdot dx = h \cdot dx + y \cdot dx \quad (32)$$

gdzie  $h$  — stałe,  $y$  — zmienne wraz z powierzchnią  $x$ .

Po zcałkowaniu otrzymamy:

$$Q_{str.} = h \cdot F + \frac{y_k \cdot F}{2} \dots \quad (33)$$

Z ryciny 13a, otrzymanej na zasadzie obliczeń ciepła straconego przez aparat (z rozkładu temperatur na powierzchni aparatu kontaktowego) wynika, że w danym wypadku  $y_k = 4,5 h$  (stosunek ten może być różny; wogóle  $y_k = a \cdot h_r$ , zatem:  $Q_{str.} = 3,25 \cdot h \cdot F$ , skąd  $h = \frac{Q_{str.}}{3,25 \cdot F}$ , a  $y_k = \frac{4,5 Q_{str.}}{3,25 F}$ ). Z rysunku 13b widzimy dalej, że:

$$\begin{aligned} y/y_k &= \frac{x}{F} \text{ skąd } y = \frac{y_k \cdot x}{F} = \\ &= \frac{4,5 \cdot Q_{str.}}{3,25 \cdot F^2} \cdot x = 1,4 \cdot \frac{Q_{str.}}{F^2} \cdot x. \end{aligned}$$

Zatem ostatecznie możemy napisać:

$$\begin{aligned} dQ_{str.} &= (h + y) \cdot dx = \\ &= \frac{Q_{str.}}{3,25 \cdot F} \cdot dx + 1,4 \cdot \frac{Q_{str.}}{2F^2} \cdot x \cdot dx \\ dQ_{str.} &= 0,3 \cdot \frac{Q_{str.}}{F} \cdot dx + 1,4 \cdot \frac{Q_{str.}}{2F^2} \cdot d(x^2) \quad (34) \end{aligned}$$

3. Trzecie założenie. Jak zaznaczono na początku pracy niniejszej straty przez przewodnictwo i promieniowanie odliczamy bezpośrednio od gazów ogrzewających, co tylko pośrednio wpływa na temperaturę gazów ogrzewanych. Jest to oczywiście założenie niedokładne i z grubym przybliżeniem, lecz konieczne, gdyż samo zjawisko jest bardzo skomplikowane.

Zapomocą równania (18), rozdział 9, możemy teraz znaleźć dowolną różnicę temperatur na podstawie równań (31) i (34).

$$\begin{aligned} \frac{Q_r}{F^2} \cdot d(x^2) - 0,3 \cdot \frac{Q_{str.}}{F} \cdot dx - \\ - 1,4 \cdot \frac{Q_{str.}}{2F^2} \cdot d(x^2) = -A \cdot d(T - t) \end{aligned}$$

Równanie to całkować będziemy w granicach powierzchni, a więc pocz. → końc. i pocz. → punkt dowolny.

Wartości:

początkowa	dowolna	końcowa
$F = 0$	$x$	$F$
$t = t_0$	$t$	$t_k$
$T = T_0$	$T$	$T_k$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{Q_r}{F^2} \int_0^F d(x^2) - \frac{0,3 \cdot Q_{str.}}{F} \int_0^F dx - \\ & - \frac{0,7 \cdot Q_{str.}}{F^2} \int_0^F d(x^2) = -A \int_{t_0, T_0}^{t_k, T_k} d(T - t) \end{aligned} \right\} =$$

Po zcałkowaniu otrzymujemy równanie (19), rozdz. 9.

$$\begin{aligned} & \frac{Q_r}{F^2} \int_0^x d(x^2) - \frac{0,7 \cdot Q_{str.}}{F^2} \int_0^x d(x^2) - \\ & - \frac{0,3 \cdot Q_{str.}}{F} \int_0^x dx = -A \int_{t_0, T_0}^{t, T} d(T - t) \\ & \left( \frac{Q_r}{AF^2} - \frac{0,7 \cdot Q_{str.}}{AF^2} \right) \cdot x^2 - \frac{0,3 \cdot Q_{str.}}{AF} \cdot x = \\ & = (T_0 - t_0) - (T - t) = \Theta_0 - (T - t) \\ & T_0 - t_0 = \Theta_0 = 70^\circ \text{C}. \\ & T - t = \Theta_0 - \frac{x^2}{AF^2} \left( Q_r - 0,7 Q_{str.} \right) + \\ & + 0,3 Q_{str.} \cdot \frac{x}{AF} \dots \quad (35) \end{aligned}$$

Gdy  $x = F$ , to wtedy znowu otrzymamy równanie (18):

$$\begin{aligned} T_k - t_k = 0 = \Theta_0 + \frac{0,3 Q_{str.}}{A} + \frac{0,7 Q_{str.}}{A} - \frac{Q_r}{A} \\ \text{czyli:} \\ Q_r - Q_{str.} = AT_0 - A \cdot t_0 \quad (18) \end{aligned}$$

Zestawmy wzór (35) ze wzorem na przenoszenie ciepła:

$$\begin{aligned} K \cdot (T - t) \cdot dx &= A \cdot dl \\ K \cdot \left[ \Theta_0 - \frac{x^2}{AF^2} (Q_r - 0,7 Q_{str.}) + \right. \\ & \left. + \frac{0,3 Q_{str.}}{A} \cdot \frac{x}{F} \right] \cdot dx = A \cdot dl \quad (36) \end{aligned}$$

Całkujemy to równanie znowu dwa razy: raz w granicach  $x = 0$  i  $x = F$ , a potem w granicach  $x = 0$  i  $x$  — dowolnej wartości.

$$K \Theta_0 \int_0^F dx + \frac{K \cdot 0,3 Q_{str.}}{2AF} \cdot \int_0^F 2x \cdot dx -$$

$$-\frac{K(Q_r - 0,7 Q_{str.})}{3AF^2} \cdot \int_0^F 3x^2 \cdot dx = A \int_{t_0}^{t_k = T_k} dl$$

$$\frac{K \cdot \theta_0 \cdot F}{A} + \frac{K \cdot 0,3 Q_{str.} \cdot F}{2A^2} -$$

$$-\frac{K(Q_r - 0,7 Q_{str.})F}{3A^2} = T_k - t_0,$$

stąd:

$$F = \frac{T_k - t_0}{\frac{K}{A} \left( \theta_0 + \frac{0,3 Q_{str.}}{2A} - \frac{Q_r - 0,7 Q_{str.}}{3A} \right)} \quad (37)$$

Zcałkujemy teraz równanie (36) w granicach  $x = 0$  i  $x$  o wartości dowolnej.

$$K \cdot \theta_0 \cdot x + \frac{0,3 Q_{str.} \cdot K \cdot x^2}{2A \cdot F} -$$

$$- K \cdot \frac{(Q_r - 0,7 Q_{str.}) \cdot x^3}{3 \cdot AF^2} = A \cdot (l - t_0) \quad (38)$$

Gdyby  $Q_{str.} = 0$  i  $Q_r = 0$  to mielibyśmy prostoliniowy wzrost temperatury gazu ogrzewanego wzdłuż powierzchni ogrzewalnej (przy stałym  $K$ ), gdyż pojemności cieplne gazu ogrzewającego i ogrzewanego są jednakowe. W rzeczywistości:

$$l - t_0 = \frac{K\theta_0 \cdot x}{A} + \frac{0,3 Q_{str.} \cdot K \cdot x^2}{2A^2 \cdot F} -$$

$$\frac{K \cdot (Q_r - 0,7 Q_{str.}) \cdot x^3}{2A^2 F^2} \dots \dots \dots (38)$$

Na zasadzie równania (37) możemy obliczyć wielkość powierzchni ogrzewalnej w komorze kontaktowej, przyjmując dla uproszczenia  $K$  stałe oraz  $Q_r$ ,  $Q_{str.}$  i  $A$  takie, jak podałem wyżej:

$$F_k = 40,3 \text{ m}^2.$$

Ponieważ obliczone współczynniki  $K_k$  i  $K_w$  posiadają wysokie wartości, więc aby zabezpieczyć sobie żadaną wymianę ciepła — zwiększam powierzchnię ogrzewalną komory kontaktowej i wymiennika o 20%:  $T_k = 48,4 \text{ m}^2$ ,  $F_w = \sim 36 \text{ m}^2$ .

Z równania (37) wynika, że powierzchnia ogrzewalna rurek maleje wraz ze zmniejszaniem się  $Q_{str.}$ , wzrasta natomiast — jeśli rośnie  $Q_r$ .

### 11. Rozkład temperatur w komorze kontaktowej.

Chcąc obliczyć rozkład temperatur gazu ogrzewającego i ogrzewanego wzdłuż powierzchni ogrzewalnej komory kontaktowej, możemy uczynić to w następujący sposób.

Dla uproszczenia stosunek  $x/F$  nazwijmy — powierzchnią ułamkową. Z równania (35) możemy obliczyć  $(T - t)$  dla dowolnego punktu powierzchni ogrzewalnej komory kontaktowej.

$$\Delta = T - t = \theta_0 - \frac{(Q_r - 0,7 Q_{str.})}{A} \cdot \varphi^2 +$$

$$+ \frac{0,3 Q_{str.}}{A} \cdot \varphi \dots \dots \dots (35a)$$

gdzie  $\theta_0 = T_0 - t_0 = 70^\circ$ . Widzimy, że różnica  $\Delta$  maleje wraz ze wzrostem ciepła reakcji  $Q_r$  (większa powierzchnia ogrzewalna), a wzrasta wraz z  $Q_{str.}$ . Do obliczeń dzielę powierzchnię ogrzewalną komory kontaktowej na 8 równych części i w tych przekrojach obliczam różnicę  $(T - t)$  zapomocą wzoru (35a). Wyniki obliczeń podane są w tabelicy 8.

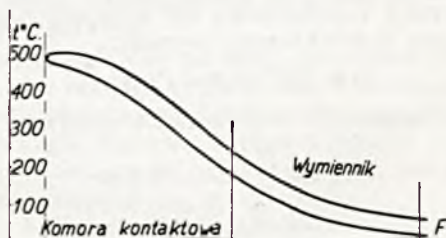
TABLICA 8.  
 $\theta_0 = 70^\circ$

$\varphi$	$\frac{0,3 Q_{str.}}{A} \cdot \varphi$	$\frac{(Q_r - 0,7 Q_{str.})}{A} \cdot \varphi^2$	$\Delta$
0	—	—	70,0°
1/8	3,225°	1,496°	71,7
1/4	6,45	5,987	70,5
3/8	9,675	13,47	66,2
1/2	12,9	23,95	59,0
5/8	16,125	37,42	48,7
3/4	19,35	53,89	35,5
7/8	25,875	73,34	19,2
1	25,8°	95,8°	0

Następnie z równania (38a) obliczam dla tych samych punktów powierzchni ogrzewalnej temperatury gazu ogrzewanego  $t$ .

$$t = t_0 + \frac{F \cdot K}{A} \cdot \varphi \left[ \theta_0 + \frac{0,3 Q_{str.}}{2A} \cdot \varphi - \frac{(Q_r - 0,7 Q_{str.})}{3A} \cdot \varphi^2 \right] \quad (38a)$$

Mając temperatury  $t$  oraz różnicę temperatur gazu ogrzewającego i ogrzewanego  $\Delta$  dla odpowiedniego przekroju komory kontaktowej mogą już obliczyć temperaturę gazu ogrzewającego  $T = t + \Delta$ . Tablica 9 zawiera temperatury gazu ogrzewającego i ogrzewanego na różnych wysokościach komory kontaktowej. Wykres temperatur wzdłuż powierzchni ogrzewalnej wymiennika i komory kontaktowej przedstawia schematycznie rycina 14.



Ryc. 14. Obliczony rozkład temperatur gazu ogrzewającego i ogrzewanego wzdłuż powierzchni ogrzewalnej wymiennika i komory kontaktowej.

TABLICA 9.

$$t = t_0 + 6,278 \varphi (6^\circ + 12,92 \varphi - 31,95 \varphi^2).$$

Wysokość nad wymiennikiem	$t$	$t_0$	$t$	$T$
0	—	—	160°	230°
1/8 F	55,8°	—	215,8°	287,5°
1/4 F	111,8°	—	271,8°	342,3°
3/8 F	165,6°	—	325,6°	391,8°
1/2 F	214,9°	—	374,9°	433,9°
5/8 F	257,4°	—	417,4°	466,1°
3/4 F	290,6°	—	450,6°	486,1°
7/8 F	312,3°	—	472,3°	491,4°
F	320,0°	—	480,0°	480,0°

Z tablicy i wykresu widać, że tak jak przewidywaliśmy, w głowicy i u góry aparatu wskutek dużego ciepła reakcji następuje nagły wzrost temperatury gazu ogrzewanego powyżej 480°C.

Obliczenia powyżej podane oparte zostały na pierwszym założeniu próbnym, według którego przeciętna temperatura reakcji = 160°C, dlatego też  $U_{rz}$  przyjęto dla tej temperatury. Zatem otrzymany rozkład temperatur stanowi pierwsze tylko przybliżenie. Następne przybliżenia otrzymalibyśmy, uwzględniając zmianę temperatury reakcji wzdłuż powierzchni ogrzewalnej komory kontaktowej oraz właściwie odliczając ciepło stracone od gazów. Ale tu znowu na przeszkodzie staje nam brak bliższych wiadomości o szybkości reakcji jako funkcji temperatury, jak również brak dokładnej teorii, jak przebiega dana reakcja w miarę zbliżania się do stanu równowagi. Cała bowiem kinetyka procesu technologicznego sprowadza się w zasadzie do wykresu na rycinie 14.

Porównyując rozkład temperatur wzdłuż powierzchni ogrzewalnych aparatu (rycina 14) dochodzimy do wniosku, że bieg gazów w aparacie ma wszędzie kierunek naturalny, co zapewnia równomierny bieg gazów w całym przekroju aparatu, aczkolwiek na powierzchni aparatu mamy wyraźne straty ciepła, których nie ma w środku.

## 12. Wysokość wymiennika, komory kontaktowej i całego aparatu.

Obwód rurek, przez które płynie świeża mieszanka i podgrzewa się w wymienniku i komorze kontaktowej, wynosi:

$$O = 202 \cdot \pi d = 13,95 m$$

zatem wysokość wymiennika dolnego:

$$h_w = \frac{F_k}{O} = \sim 2,8 m$$

a wysokość komory kontaktowej:

$$h_k = \frac{F_k}{O} = \sim 3,5 m.$$

Całkowita wysokość aparatu (uwzględniając wysokość górnej  $\sim 0,5 m$  i dolnej głowicy  $\sim 1 m$ ) wyniesie conajmniej 8 m.

Ilość przegród poprzecznych w wymienniku ciepła u dołu aparatu:

$$i = \frac{h_w}{0,8} - 1 = \sim 3.$$

## 13. Pojemność komory kontaktowej i ciężar kontaktu.

Komora kontaktowa stanowi resztę objętości górnej części aparatu, niezajętej przez rurki:

$$V_k = h_k \left( \frac{\pi D^2}{4} - 202 \cdot \frac{\pi (d + 2\delta)^2}{k} \right) = \sim 0,9 m^3$$

Ponieważ ciężar właściwy masy kontaktowej wynosi ok. 2 kg/l<sup>39</sup>) zatem masa kontaktowa w komorze aparatu waży ok 1,8 tonny.

## 14. Szybkość objętościowa reakcji<sup>40</sup>).

Szybkość objętościową reakcji syntezy amonjaku wyrażamy następującą zależnością:

$$\frac{360440 \text{ l mieszanki}}{900 \text{ l katalizatora} \cdot \text{godz}} = \sim 400.$$

Aktywność katalizatora<sup>41</sup>).

Aktywność katalizatora wyrażamy zależnością:

$$\frac{416,7 \text{ kg } NH_3}{900 \text{ l katalizatora} \cdot \text{godz}} = \sim 0,47.$$

W zupełnie podobny sposób należy obliczać aparaty do syntezy  $NH_3$ , pracujące innymi metodami, np., w wypadku aparatu Claude'a<sup>42</sup>) odpada cały wymiennik, a liczyć należy tylko właściwy aparat kontaktowy i t. p.

Widzimy więc, że projektowanie aparatów różnych systemów do syntezy  $NH_3$  może być oparte na ustalonych zasadach naukowych. Dla obranych warunków syntezy P, T możemy obliczyć  $K_p$  (a zatem i wydajność  $x$ ), ciepła właściwe reagentów, ciepło reakcji, współczynniki wymiany i przenoszenia ciepła z własności fizycznych reagentów w danych warunkach, grubość ścianki aparatu (pracującego na ciśnienie) w zależności od wytrzymałości używanego gatunku stali, powierzchnię ogrzewalną wymiennika i komory kontaktowej oraz wysokość całego aparatu. Jedynie szybkość reakcji musimy przyjąć według danych empirycznych, znalezionych w literaturze.

<sup>39</sup>) Prof. L. Fokin, Synteza amonjaku (rosyjsk.) cz. II. Leningrad, 1930, str. 307.

<sup>40</sup>) A. F. Benton, Kinetics of catalysed gas reactions in flow systems, Ind. Eng. Ch. [1927], str. 48 k.

<sup>41</sup>) Prof. L. F. Fokin, synteza amoniaku (rosyjsk.), cz. II, Leningrad [1930], str. 220.

<sup>42</sup>) Przegląd Techniczny 73. 416 (1934).

W ten sposób otrzymamy schemat aparatu, który stanowić będzie materiał do projektu konstrukcyjnego.

Zadanie pracy niniejszej było b. obszerne, dlatego też cały szereg zagadnień zmuszony byłam potraktować pobieżnie, gdyż nie miałem możliwości przeciągać pracy na czas dłuższy, a dążyłem do opracowania (choćby tylko schematycznego) całokształtu zagadnienia.

### Zakończenie.

Praca niniejsza nie daje pełnego rozwiązania badanego zagadnienia, gdyż jak niżej wykazemy, brakuje jeszcze całego szeregu danych, a głównie szybkości reakcji w fazie gazowej w zależności od ciśnienia i temperatury. Wyniki, otrzymane w niniejszej pracy, mają zatem charakter orientacyjny, gdyż głównym celem było opracowanie metody termodynamicznej badania gazowych reakcji odwracalnych.

Analiza otrzymanych rezultatów prowadzi nas do następujących wniosków.

1. Wzrost ciśnienia. Jeżeli powiększamy ciśnienie robocze w aparacie, to stała równowagi  $K_p$ , a co zatem idzie i wydajność reakcji zawsze wzrasta (ryciny 11 i 12)<sup>43)</sup> zupełnie prawidłowo, przyczem im niższa temperatura, tem wzrost ten jest szybszy. Zatem korzystnie jest dla wydajności reakcji nie tylko podnosić ciśnienie, lecz również obniżać temperaturę (ma to ujemną stronę, że szybkość reakcji maleje, a wskutek tego przedłuża się konieczny czas przebywania gazów w aparacie).

Dla temperatury 800°K, w pobliżu której reakcja syntezy bywa technicznie przeprowadzana, wydajność amonjaku ze wzrostem ciśnienia do 250—300 *atm* wzrasta dosyć szybko<sup>44)</sup>, natomiast dalsze podnoszenie ciśnienia np., do 1000 *atm* — już się prawdopodobnie nie opłaca nie tylko ze względu na wydajność, lecz i ze względu na koszt aparatu.

2. Szybkość gazów w przewodach. Szybkośći gazów w przewodach założyłem 1,5 ÷ 2 *m/sek* t. j. mniej więcej takie same, jak dla cieczy w zagrzewaczach szybkostrumieniowych. Jednakże w rzeczywistości mogą być inne, gdyż nie posiadam rysunku konstrukcyjnego aparatu technicznego. O ile szybkości te byłyby większe, niż obliczono, to wskutek większych współczynników przenoszenia ciepła w gazach ( $\alpha_1$  i  $\alpha_2$ ), w komorze kontaktowej nastąpiłby większy spadek temperatur lub dla danego spadku — powierzchnia ogrzewalna byłaby mniejsza. Można też przypuszczać, że gdy zwiększymy szybkość przepływu gazów w aparacie, wzrośnie przez to

sumaryczny współczynnik przenoszenia ciepła  $K$ , nastąpi większy spadek temperatury, aparat będzie przez to tańszy (mniejsza powierzchnia ogrzewalna), ale skutkiem tego może spaść wydajność, bowiem wskutek większego ciepła reakcji i przegrzewania się aparatu — stała równowagi  $K_p$  maleje.

3. Do dokładnego projektowania i dyskusji pracy aparatu brak nam jakichkolwiek danych, dotyczących szybkości reakcji w zależności od temperatury. Z doświadczeń Habera<sup>45)</sup> nie można wysnuć wniosków, jak zmienia się szybkość reakcji w zależności od temperatury i szybkości przepływu. Nie mamy również żadnych danych, jak zmienia się szybkość reakcji wraz z ciśnieniem oraz nie możemy nic powiedzieć, czy szybkość reakcji wzrasta wraz ze stałą równowagi, czy maleje i czy wogóle zachodzi między nimi jakakolwiek zależność. Stwierdzić tylko możemy, że pod wyższym ciśnieniem współczynnik  $K$  i  $K_p$  będą większe, co zmniejsza wymiary aparatu, lecz zwiększa jego koszty. Wydajność reakcji wzrasta wraz z czasem przebywania gazów w aparacie (małe szybkości przepływu), lecz powoduje to wzrost ilości wydzielonego ciepła, a zatem i spadek  $K_p$ .

4. Z obliczeń współczynników przenoszenia ciepła widać, że  $K_k$  aparatu kontaktowego jest prawie dwa razy większy, niż współczynnik  $K_w$  wymiennika. Wpływ ma na to li tylko doskonale przewodnictwo tej części aparatu, która jest wypełniona masą kontaktową zawierającą  $F_c$ , i gdzie w przewodzeniu ciepła biorą udział nie tylko same gazy, lecz i masa kontaktowa.

5. Wydajność reakcji. W obliczeniach została założona wydajność 10% obj.  $NH_3$  w gazach poreakcyjnych. Jeśliby w rzeczywistości wydajność ta okazała się mniejsza, to należałoby zmniejszyć szybkość przepływu gazów w aparacie, aby reakcja więcej zbliżała się do stanu równowagi.

6. Straty ciepła na promieniowanie. Zasadniczym warunkiem pracy aparatu technicznego jest utrzymywanie pewnego optimum temperatury pracy, a więc musi być stracona dosyć duża ilość ciepła przez przewodnictwo i promieniowanie. Gdyby te straty okazały się zbyt duże, to łatwo temu zapobiec, przez zastosowanie odpowiedniej izolacji do aparatów.

Poczytuję sobie za miły obowiązek złożenie w tem miejscu p. Prof. inż. Czesławowi Grabowskiemu najserdeczniejszego podziękowania za łaskawe kierownictwo i wskazówki, udzielane mi podczas pracy, jak również za okazaną mi zyczliwość.

Czuję się również w obowiązku podziękować Dyrekcji Funduszu Kultury Narodowej i Fundacji Solvayowskiej, które przez udzie-

<sup>43)</sup> Przemysł Chem. 18, 69 (1934).

<sup>44)</sup> Rycina 11, Przemysł Chem. 18, 69 (1934).

<sup>45)</sup> Ztschrift Elektrochem 19, 53 (1913).

lenie mi pomocy materialnej wydatnie przyczyniły się do umożliwienia wykonania niniejszej pracy.

#### Streszczenie.

1. W pracach poprzednich opisano nową metodą termodynamicznego badania reakcji chemicznych zachodzących w fazie gazowej, polegającą na obliczaniu ciepła reakcji oraz wydajności produktów w zależności od ciśnienia i temperatury.

Do tych obliczeń zastosowano praktycznie najogólniejszą formę równania Kirchhoffa

$$dU = \sum dI,$$

która z połączenia procesów izobarycznego i izotermicznego daje ogólny wzór termodynamiczny na ciepło reakcji dla dowolnego punktu  $p, T$ .

$$U = U_0 + \Delta U_{T_0} \left| \frac{p}{p_0} + \Delta U_p \right| \frac{T}{T_0}$$

Obliczając stałą równowagi dla gazów rzeczywistych, a co zatem idzie i wydajność reakcji opiera się w zasadzie na obliczaniu poprawek na pracę maksymalną gazu rzeczywistego w porównaniu z doskonałym, przy czym pod pracą maksymalną rozumiano sumę prac użytkowych reagentów. Korzystano z rzadko stosowanego w termodynamice pojęcia pracy użytkowej, będącej pracą techniczną ze znakiem odwrotnym:

$$\int (-v \cdot dp).$$

2. Przeprowadzono obliczenia dla ciepła reakcji i stałej równowagi syntezy amoniaku z azotu i wodoru w szerokim zakresie ciśnień i temperatur, dla gazów rzeczywistych, uważając za gazy rzeczywiste takie, które podlegają równaniu van der Waalsa.

3. Zestawiono uzyskane wyniki na  $\log K_p$  z danymi innych autorów.

4. Porównano działanie aparatu technicznego, służącego do otrzymywania syntetycznego amoniaku metodą Fausera z działaniem wyobraźnego modelu van't Hoffa. Stwierdzono, że zasadnicza różnica przebiegu procesu technicznego polega na innym sposobie doprowadzania i odprowadzania reagentów oraz na innym przebiegu zjawisk cieplnych.

5. Obliczono grubość ścianek aparatu Fausera, pracującego na ciśnienie, za pomocą wzorów Lamégo.

6. Opracowano wzory i podano sposób obliczania bilansu cieplnego aparatu kontaktowego, uwzględniając ciepło reakcji i straty ciepła przez przewodnictwo i promieniowanie.

7. Zakładając podstawowe dane, odnoszące się do budowy aparatu kontaktowego metodą Fausera, podano przybliżony sposób obliczania tego aparatu z punktu widzenia wymiany ciepła. Obliczono współczynniki przenoszenia ciepła  $K_k$  w komorze kontaktowej i  $K_w$  w wymienniku oraz powierzchnię ogrzewalną komory kontaktowej i wymiennika.

8. Podano przybliżony sposób obliczania szczegółowego rozkładu temperatur gazu ogrzewającego i ogrzewanego wzdłuż powierzchni ogrzewalnej komory kontaktowej.

#### SUMMARY.

1. The author has, in his previous paper, described a new thermodynamic method of investigating chemical reactions, in gases depending on the calculation of the heat of reaction, and of its yield, under different conditions of temperature and pressure. The calculation of heat of reaction at various temperatures and pressures is based on the practical application of the most general form of Kirchhoff's equation

$$dU = \sum dI$$

which, from a combination of isobaric and isothermic processes, gives the following general thermodynamic equation for heat of reaction at any given  $p$  and  $T$

$$U = U_0 + \Delta U_{T_0} \left| \frac{p}{p_0} + \Delta U_p \right| \frac{T}{T_0}$$

In calculating the equilibrium coefficient for imperfect gases, and hence of the yield of the reaction, application was made of the conception of useful work (rarely applied in thermodynamics), i. e. technical work with a negative sign. viz.:

$$\int (-v \cdot dp)$$

2. The heat of synthesis and the equilibrium constant for the reaction of ammonia from nitrogen and hydrogen has been calculated through a wide range of pressures and temperatures, assuming these to be imperfect gases, to which van der Waals' equation is applicable.

3. The values found for  $\log K_p$  are compared with the calculations and experimental data of other authors.

4. The technical apparatus for ammonia synthesis by Fauser's method has been compared with van't Hoff's imaginary model. It was found that the fundamental differences in the course of the technical process lie in a different method of introducing and removing the substrates, and in the thermal effects.

5. A method is described, whereby the thickness of the walls of apparatus working under pressure may be calculated, making use of Lamé's formulae.

6. Formulae have been derived, and a method for the computation of the heat balance of a contact apparatus described, in which the heat of reaction, and heat losses due to conduction and radiation have been taken into consideration.

7. Taking as known the fundamental data concerning the construction of a contact apparatus of the Fauser type, an approximate method for calculating the heat exchanges in such apparatus has been described. The coefficients of heat transference, in the contact chamber, and in the heat exchanger, as also on the heating surface of the contact chamber and exchanger have been evaluated.

8. A method has been given for the detailed calculation of the distribution of the heat of the heating and heated gases along the surface of the heated contact chamber.

E R R A T A

W wydrukowanych poprzednio pracach moich w Przemśle Chem. wkradły się pewne błędy, które niniejszem prostuję.

I. Przemysł Chem. 17, 199 (1933).

str. 201, szp. 2 Wzór (6) powinien brzmieć:  $\int \frac{dQ}{T} = 0$

str. 202, szp. 2. W wyrażeniu po słowach. „A po odpowiednim zróżniczkowaniu” opuszczono przed pierwszym nawiasem [...] czynnik  $1/T$ .

str. 202, szp. 2. Po wyrażeniu: „Dla gazu doskonałego:

$$T \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p = 0''$$

powinno być: „gdyż  $p = T \cdot \frac{R}{v}$ , zatem:”

str. 204 szp. 2. Równanie (24) czytać należy:

$$dT \cdot \left( \frac{\partial y}{\partial p} \right)_T \cdot dp = -A \cdot dp \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot dT.$$

str. 205, szp. 2. Równanie 30 winno mieć postać:

$$\left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial v} \right)_T = A \cdot \left[ \frac{T \left( p + \frac{a}{v^2} \right) - T \cdot p}{T} \right] = A \cdot \frac{a}{v^2}.$$

str 205, szp. 2. Równanie (31) i wnioski winny być zmienione w sposób następujący:

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = -\frac{p}{T^2} - \frac{a}{T^2 v^2}$$

$$\left( \frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = AT \cdot \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = -A \cdot \left( \frac{p}{T} + \frac{a}{T v^2} \right) =$$

$$= -A \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = -A \cdot \frac{R}{r-b} \dots \dots \dots (31)$$

gdy  $v \rightarrow \infty$ , wtedy  $\left( \frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = 0$  i  $C_v = \text{const}$ ,

zatem gaz rzeczywisty zbliża się do gazu doskonałego. str. 206, szp. 1. Równanie (25a) winno być zmienione w następujący sposób:

$$\left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p = \frac{R \left( \frac{2a}{v^3} - \frac{6ab}{v^4} \right)}{\left[ p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} \right]}$$

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -AT \cdot \frac{R (2av^{-3} - 6abv^{-4})}{\left[ p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} \right]}$$

$$C_p = (C_{p0})_T + AT \cdot \int \frac{R (2av^{-3} - 6abv^{-4})}{\left[ p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} \right]} \cdot dp \quad (25a)$$

Pierwszy wniosek winien mieć brzmienie: „Z wyprowadzonego wzoru dla  $C_p$  gazów rzeczywistych widzimy, że wartość jego wzrasta wraz z temperaturą”;

Wniosek drugi odnosi się do równania (32), które ma postać:

$$C_p = (C_{p0})_T + \frac{A \cdot R}{v \cdot T} \cdot \frac{1}{2a(1 - b/v)^2 - 1}$$

II. Przemysł Chem 18, 69 (1934).

str. 83, szp. 1 u góry winno być:

$$x = 1 + \frac{1}{2m} - \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{4m^2}} = 1 + \frac{1 - \sqrt{4m + 1}}{2m} \quad (52)$$

$$\frac{dx}{dm} = \frac{1}{2m^2} \left( \frac{2m + 1}{\sqrt{4m + 1}} - 1 \right) \dots \dots (53)$$

Pochodna jest dodatnia, gdy:

$$\frac{2m + 1}{\sqrt{4m + 1}} - 1 > 0, \quad m^2 > 0.$$

Punkt 3 streszczenia winien mieć brzmienie: „Wydajność  $x$  produktu reakcji daje się obliczyć zapomocą odpowiedniego wzoru, jako funkcja ciśnienia i temperatury w założeniu, że mamy do czynienia z gazami doskonałymi. Analiza matematyczna tego wzoru potwierdza znany fakt wzrostu wydajności amoniaku wraz ze wzrostem ciśnienia”.

L. K.

## Kilka słów o pracach inż. L. Kowalczyka nad techniczną syntezą amoniaku

Quelques mots sur les travaux de M. L. Kowalczyk concernant la synthèse technique de l'ammoniac

PROF. CZ. GRABOWSKI

Zakład Maszynoznawstwa ogólnego i chemicznego Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 4 kwietnia 1935

Kto pracuje nad naukowym matematycznym ujęciem pewnego zagadnienia technicznego, powinien, według mego przekonania, zdawać sobie jasno sprawę z tej logicznej zależności, jaka egzystuje pomiędzy gotowymi wzorami matematyczno-fizycznymi, które ma on zamiar stosować, a temi podstawami naukowymi, na których wzory te zostały oparte. Nie wystarcza w takich przypadkach powołanie się na prace autorytetów naukowych lub nawet na gotowe podręczniki, lecz badacz zagadnienia technicznego powinien sam

odtworzyć dla siebie ten bieg myśli, na którym omawiany wzór został oparty i ten sam bieg myśli powinien on zastosować bezpośrednio do badanego zagadnienia technicznego.

Rozpiętość takiego zadania w różnych przypadkach bywa różna. Czasami charakter ustalonego wzoru bywa tak jasny i tak ściśle ujęty (jak np. w kursach wytrzymałości materiałów), że powtarzanie zasadniczej pracy naukowej w poszczególnych zagadnieniach technicznych bywa zbędne. Były jednak wypadki, gdy autorzy stosowali w swych pracach takie

wzory naukowo zupełnie uzasadnione, których istoty zupełnie nie rozumieli, co wyprowadzało ich na manowce i doprowadzało niekiedy do mylnych wniosków<sup>1)</sup>,

Tego rodzaju przewodnikami myślami kierował się — według mego przekonania — inż. Leon Kowalczyk, gdy rozpoczął swoje studia teoretyczne nad techniczną syntezą amoniaku.

Teoria technicznej syntezy amoniaku stanowi zagadnienie należące do nowej nauki o aparaturze przemysłu chemicznego, która w politechnice warszawskiej nazwana została *maszynoznawstwem chemicznym*; nauka ta stanowi do pewnego stopnia odpowiednik nauki, która powstaje obecnie na Zachodzie pod nazwą *inżynierii chemicznej*. Jako jedno z zadań maszynoznawstwa chemicznego (tak samo jak i za zadanie każdej nauki technicznej) uważam nawiązanie ścisłego kontaktu z podstawowymi naukami teoretycznymi, a więc przedewszystkiem z odpowiednimi działami fizyki, lub też z dalszemi odgałęzieniami tej nauki jak np. z mechaniką i chemią fizyczną. W chwili obecnej jako pierwsze podstawy maszynoznawstwa chemicznego traktuję 1) hydraulikę, 2) termodynamikę teoretyczną i techniczną, 3) dział fizyki technicznej, który bada *przenoszenie ciepła* w różnorodnych środowiskach<sup>2)</sup>, 4) niektóre działy chemii fizycznej, a więc i termodynamikę reakcyj chemicznych, 5) nowy dział fizyki stosowanej, który od r. 1905 rozwija się pomyślnie na Wschodzie pod nazwą *hydraulicznej teorii ciągu*<sup>3)</sup>, 6) wreszcie w dalszych swych zastosowaniach maszynoznawstwo chemiczne korzysta również z różnych działów mechaniki technicznej, a więc przedewszystkiem z kursu wytrzymałości materiałów<sup>4)</sup>.

Trzy prace inż. Kowalczyka nad techniczną syntezą amoniaku uważam za *dobroek* ściśle naukowy maszynoznawstwa chemicznego, ponieważ Autor swoje wywody techniczne oparł bezpośrednio na podstawach zaczerpniętych z dwóch wyżej (punkt 2 i 4) wymienionych nauk, a mianowicie na równaniu van der Waalsa i na termodynamice reakcyj chemicznych.

Zastosowanie równania v. d. Waalsa w postaci zredukowanej do ustalenia ciepła właściwego reagentów wymagało pracy żmudnej, lecz pod względem teoretycznym było sprawą stosunkowo nie trudną. Natomiast dążąc do określenia ciepła reakcji syntezy amoniaku  $U$ , spólczynnik równowagi  $K$  i wydajności tej reakcji  $x$  Autor miał do przeprowadzenia po-

<sup>1)</sup> Bywają nieraz bardzo oryginalne przypadki, kiedy autor, który nie zadaje sobie trudu zastanowienia się nad fizycznymi podstawami gotowego wzoru, idzie drogą powrotną i bez logicznej potrzeby zapomocą żmudnych przeróbek matematycznych zbliża się sam do tych podstaw fizycznych, na których stosowany wzór został oparty. Dochodzi on wtedy drogą ciężką (a czasami nawet z błędami) do tego samego celu, do jakiego doszedł by z łatwością, gdyby zamiast gotowego wzoru technicznego lub fizycznego zastosował samodzielnie to prawo, na którym wzór ten został oparty.

<sup>2)</sup> Termin „przenoszenie ciepła” w znaczeniu ogólnem (*Wärmeübertragung*) wprowadzony został w politechnice warszawskiej do wykładów technologii chemicznej przez prof. Kazimierza Smoleńskiego jeszcze w r. 1919.

<sup>3)</sup> Pogląd Le Chateliera na prace głównego twórcy tej teorii prof. Gruma Grzymajły podał w *Technice ciepłej* r. 1932, str. 113

<sup>4)</sup> Jestem najmocniej przekonany, że w miarę rozwoju teorii działania aparatów przemysłu chemicznego maszynoznawstwo chemiczne zmuszone będzie nawiązać ścisły kontakt również z innymi działami fizyki (których opanowanie przedstawia dla inżyniera większe trudności), jak np. z kinetyczną teorią materji, z teorią kwantów i t. p.

ważne trudności, gdyż należało przekroczyć ramy klasycznej termodynamiki chemicznej opartej na prawach gazów doskonałych, aby konsekwentnie do gazów rzeczywistych zastosować również wymienione równanie van der Waalsa.

Niestety próby znalezienia odpowiednich wykładów w tomie II *Technische Thermodynamik* Schülego nie dały pożądanych rezultatów, dla tego też jako kierownik zakładu Politechniki, w którym pracował inż. Kowalczyk, uważałem za swój obowiązek przyjść Autorowi z pomocą i sam uczyniłem próbę oświetlenia termodynamiki *reakcyj chemicznych* z punktu widzenia *termodynamiki technicznej*. Poglądy, które sobie na tę sprawę wyrobiłem, poddałem przedewszystkiem krytyce specjalistów w szeregu odczytów w Towarzystwie Chemicznym, lecz ogłosiłem drukiem później<sup>5)</sup>, gdy już pierwsze dwie prace inż. Kowalczyka wyszły z druku. Lecz pomimo tego opóźnienia nowe oświetlenie równań Kirchhoffa i Helmholtza (wynikające z zasad termodynamiki technicznej) stanowiło podstawę prac inż. Kowalczyka.

Podstawy te dały możność Autorowi drogą skomplikowanych rozumowań po przezwycięzeniu wielu trudności matematycznych określić dla różnych ciśnień i temperatur ciepło reakcji i wydajność teoretyczną syntezy amoniaku. Skomplikowany związek logiczny pomiędzy zasadami termodynamicznymi i wnioskami Autora podany został w skróceniu w rozdziale I pracy III, dla tego też nad tą sprawą zatrzymywać się nie będę. Zwracam tylko uwagę czytelników na nowy pogląd Autora na (22a II) równanie Nernsta i t. zw. stałe konwencjonalne. Pogląd ten — według mego przekonania słuszny (podany w rozdziale 2 II, rycina 10) — ogranicza wyraźnie zakres stosowalności równania Nernsta. Szkoda tylko, że Autor nie skorzystał z metody łączenia dwóch modeli van't Hoffa w jedną całość (z jakiej niejednokrotnie w swych pracach korzysta), by powiązać równanie Nernsta (dla temperatury leżącej w granicach stosowalności tego równania) z odpowiednim równaniem Helmholtza. W ten sposób uzyskaliśmy sprawdzian liczb, otrzymanych przez Autora na podstawie jednej danej eksperymentalnej i równania Helmholtza.

Nowy pogląd na równanie Kirchhoffa, który podał w jednej z wyżej wspomnianych prac<sup>5)</sup>, Autor rozwija i stosuje specjalnie do swego zagadnienia technologicznego w rozdziale 2 — 5 III. Związane z tym poglądem pojęcie o *entalpii absolutnej* Autor zastosował do bilansów cieplnych aparatu (rozdz. 9 III), co ułatwiło znacznie zestawianie takich bilansów i doprowadziło do nader prostej postaci bilansu cieplnego aparatu kontaktowego. Wreszcie w rozdziale I III Autor uzasadnił teoretycznie konieczność wprowadzania wodoru i azotu do syntezy w stosunkach stechiometrycznych.

Dopiero po przygotowaniu pewnego gruntu termodynamicznego, który wyjaśnia nam zależność pomiędzy temperaturą, ciśnieniem i ciepłem oraz wydajnością reakcji, Autor uczynił próbę zaprojektowania aparatu do technicznej syntezy amoniaku.

W tej części pracy Autor napotkał trudności zupełnie innej natury, a mianowicie 1) nie znalazł w literaturze danych ani teoretycznych, ani eksperymentalnych co do szybkości reakcji syntezy amoniaku, 2) musiał korzystać z wyżej wymienionego nowego działu fizyki technicznej, traktującego

<sup>5)</sup> *Przemysł Chem.* 18, 385 (1934) i *Roczniki Chem.* 18, 806 (1934).



o przenoszeniu ciepła w aparatach przemysłowych, który posiada dotychczas bardzo poważne luki.

Zwracam jednak uwagę czytelników, iż inżynier, który ma przed sobą do rozwiązania zagadnienie techniczne, nie może czekać, aż nauka ścisła zdobędzie te wiadomości, które są mu w danej chwili potrzebne; tylko w wyjątkowych wypadkach liczyć on może na szybką pomoc odpowiednich placówek badawczych, natomiast bardzo często nie ma on nawet możliwości przeprowadzić odpowiednich badań na warsztacie fabrycznym. W wypadkach tego rodzaju inżynier zmuszony jest do stosowania metod, które naukowiec teoretyk, stojący zdala od życia technicznego, prawdopodobnie potępi, gdyż są to bezwzględnie metody nienaukowe. Lecz z koniecznością stosowania takich metod pogodzić się musimy nie tylko w życiu technicznym, lecz nieraz i w naukach technicznych a przede wszystkim w pracach naukowych inżynierskich. Wymagać jednak należy, by autorzy tego rodzaju prac zdawali sobie należytą sprawę z owych odchyłeń od ścisłości naukowej, jakie wynikają z braków naszej wiedzy obecnej.

Stosując równanie van der Waalsa inż. Kowalczyk zaznaczył wyraźnie, że znane mu są najnowsze prace profesora Jabłczyńskiego, lecz pomimo to zmuszony był zatrzymać się na równaniu zredukowanym, gdyż nie posiadamy jeszcze dostatecznych danych, by poprawki prof. Jabłczyńskiego zastosować do równań charakterystycznych dla reagentów syntezy amoniaku.

Nie znając szybkości syntezy amoniaku Autor zmuszony był wprowadzić bliżej nieuzasadnione następujące założenia:

- 1) wydajność syntezy przyjął on 10% zamiast maksymalnej teoretycznej ok. 25%;
- 2) założył rozkład temperatur w charakterystycznych punktach aparatu;
- 3) założył prostoliniowy spadek ciepła reakcji wzdłuż drogi gazów w aparacie kontaktowym, co uprościło znacznie dalsze wykłady matematyczne.

Wreszcie gdy nie znalazł on w literaturze żadnych danych, które oświetlały by liczbowo przenoszenie ciepła przez masę kontaktową, skorzystał z liczb otrzymanych podczas spalania bezpłomienego metodą Schwabego i Bonego i przez analogję (uwzględniając różny skład masy kontaktowej w obydwóch wypadkach) wybrał *prawdopodobny* współczynnik  $\alpha$  dla syntezy amoniaku<sup>6)</sup>.

<sup>6)</sup> Zakład maszynoznawstwa og. i chem. Politechniki Warsz. często stosuje trzy metody ustalania własności fizycznych przez analogję: 1) metodę Dühringa i Johnstona określania prężności par nasyconych, 2) metodę Lewisa i Webera do obliczania ciepła parowania (która jest niczem innym jak rozszerzoną regułą Troutona) i wreszcie 3) metodę ustalania ciśnień cząstkowych par nad mieszaninami ciekłymi opartą na mało znanej regule Doroszewskiego.

Ogólnie znane prawa przenoszenia ciepła przez powierzchnię ogrzewalną nie uwzględniają ciepła reakcji chemicznej, jaka zachodzić może w reagentach. Dla tego też Autor powtórzył ogólnie znane wykłady dla procesu przeciwprądowego, lecz z poprawką na ciepło reakcji (rozdz. 10 III), co w zupełności odpowiada zasadom podanym na początku artykułu niniejszego.

W pracach inż. Kowalczyka (do których według mego przekonania sam Autor w niedalekiej przyszłości wprowadzi szereg uzupełnień i poprawek) widzę przede wszystkim cenną nową metodę teoretycznego oświetlenia technicznych syntez gazowych. Sądzę, że czysto techniczne uproszczenie tej metody będzie już rzeczą nietrudną i dla tego też omawiane prace polecam uwadze i życzliwej krytyce zarówno fizykochemików jak i technologów, którzy interesują się sprawami syntez gazowych.

#### STRESZCZENIE.

1. Autor rozpatruje prace inż. Kowalczyka z punktu widzenia dwóch krańcowo przeciwnych zadań spotykanych w zagadnieniach technicznych,

a) gdy korzystać można bezpośrednio z ustalonych podstaw fizycznych i odpowiednich wzorów i

b) gdy stajemy bezradnie wobec kompletnego braku danych naukowych i zmuszeni jesteśmy ustalać liczby prawdopodobne, aby z nich następnie korzystać do swych obliczeń technicznych.

2. Autor dochodzi do wniosku, że prace inż. Kowalczyka (niezależnie od swej bezpośredniej wartości technicznej) dają nam zupełnie nową cenną metodę teoretycznego badania syntez technicznych w środowiskach gazowych, która (odpowiednio do obecnego stanu nauk fizyczno-technicznych) posiada dostateczne naukowe uzasadnienie.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

1. Verfasser betrachtet die Arbeiten von Ing. Kowalczyk vom Standpunkte zweier entgegengesetzter bei technischen Problemen auftretender Aufgaben: a) der Verwertung vorliegender physikalischer Grundlagen und Formeln, b) der in Anbetracht eines vollständigen Mangels an solchen auftretenden Notwendigkeit die zahlenmässigen Unterlagen mit möglicher Wahrscheinlichkeit abzuschätzen, bevor dieselben in die technischen Rechnungen eingeführt werden.

2. Verfasser kommt zum Schluss, dass die Arbeiten von Ing. Kowalczyk (ausser dem unmittelbaren technischen Wert) eine vollständig neue Methode der theoretischen Erforschung technischer Synthesen in der Gasphase bringen, welche Methode, im gegenwärtigen Stande der physikalisch-technischen Wissenschaft, durchaus genügend begründet ist.

# Lepkość roztworów ciał wysokocząsteczkowych, szczególnie celulozy

La viscosité des solutions des composés à grandes molécules et surtout celles de la cellulose

J. MARCHLEWSKA

Wiedeń, I Zakład Chemiczny Uniwersytetu\*)

Nadeszło 12 kwietnia 1935

(Dokończenie)

## Dane doświadczalne.

Lepkość i stężenia.

W poprzednich rozdziałach omówiono założenia teoretyczne i aparaturę pomiarów lepkości, ten poświęcono zebraniu danych doświadczalnych z badań nad lepkością celulozy i dyskusję wyników.

Wzór Einsteina:

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + 2,5 \frac{v}{V} \right) \dots \dots \dots (12)$$

został sprawdzony przez autora na roztworach cukru trzcinowego i potwierdziła się liniowa zależność od stężenia dla wąskich zakresów stężeń.

W roztworach koloidowych trzeba jak wiadomo rozróżnić między liofobowymi i liofilowymi; jak pod każdym względem tak i pod względem lepkości różnią się te dwa typy pomiędzy sobą, niewolno jednak zapominać, że ścisły podział na koloidy liofobowe i liofilowe jest tylko metodyczny i że zawsze spotykamy roztwory przejściowe pomiędzy temi dwiema klasami, które utrudniają rozpoznawanie zjawisk.

Dla koloidów liofobowych<sup>86)</sup> przebiega krzywa  $\eta_1$  w zakresie małych stężeń jako prosta do osi stężeń, przy większych stężeniach krzywa staje się wklęsła do osi  $c$  i odbiega od równania Einsteina.

Klasyką pracą w tej dziedzinie jest praca Bancelina nad zolami mastyksu i gumiguty.

Również dla niektórych roztworów<sup>87)</sup> zawierających koloidy ochronne albo też liofilowych sprawdza się zależność Einsteina.

Sven Odén w swej pracy nad zolami siarki wykazał poraz pierwszy odchylenia od wzoru Einsteina mianowicie zależność liniowa jest spełniona tylko do 15%, powyżej tej

\*) Praca ta jak i część pierwsza ogłoszona w *Przemśle Chemicznym* **10**, 160-169 (1935) została całkowicie wykonana w I Zakładzie Chemji Uniwersytetu Wiedeńskiego; inne dane zostały podane przez pomyłkę (Redakcja).

<sup>86)</sup> M. Bancelin, *Compt. rend.* **152**, 1382 (1911).

Binghan i Durham, *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 278 (1916) nad zawiesinami kaolinu i grafitu.

Humphrey i Hatschek, *Proc. Phys. Soc. London*, **28**, 278 (1916) zawiesiny skrobi w mieszaninie  $CCl_4$ —toluenu o jednakowej gęstości.

Bouteric i Vuillaume, *J. chim. phys.* **21**, 247 (1924) nad zolami  $As_2O_3$ .

B. N. Dzsai, *Kolloidchem. Beihefte* **26**, 422 (1928) nad zolami wodorotlenku ceru.

H. Freundlich i Kron, *Kolloid Z.* **52**, 37 (1930).

<sup>87)</sup> Sven Odén, *Nov. Act. Upsala*, **3**, Nr. 4. (1913).

A. du Pré Denning, dysert. Heidelberg, 1903 o zolach żelaza.

J. A. Gann, *Kolloidchem. Beihefte* **8**, 63 (1906), o zolach  $Al(OH)_3$ .

W. Woudstra, *Z. physik. Chem.* **63**, 619 (1908), o zolach srebra.

wartości lepkości wzrasta więcej niż proporcjonalnie w stosunku do stężenia, jednak przez zastosowanie wzoru:

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + 2,5 \frac{v}{V} + 4,4 \left( \frac{v}{V} \right)^2 \right] \dots \dots \dots (12a)$$

dochodzi się do zgodnych wyników.

Koloidy liofobowe posiadają stałe ładunek elektryczny, który powoduje zmianę (podwyższenie) lepkości; czynnik ten został uwzględniony przez Smoluchowskiego<sup>88)</sup>, który do wzoru Einsteina wprowadził następujące wielkości:  $\lambda$ —przewodnictwo właściwe;  $r$ —promień cząstek;  $D$ —stała dielektryczna;  $\zeta$ —elektrokinetyczny potencjał.

Wzór Smoluchowskiego dla cząstek kulistych brzmi:

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + 2,5 \frac{v}{V} \left[ 1 + \frac{D \zeta^2}{2 \pi \lambda \eta_1 r^2} \right] \right\} \dots \dots (30)$$

Wzór Smoluchowskiego potwierdzili doświadczalnie Kruyt<sup>89)</sup> i jego szkoła.

Niedawno Sakurada<sup>90)</sup> przeliczył je zapomocą rozważań Eisenschitza<sup>18)</sup> i Marka i Fikentschera<sup>91)</sup> dla niekulistych cząstek koloidów liofilowych i doszedł do następującego równania:

$$\eta_{\text{wzgl.}} = 1 + \frac{a \varphi c}{100 - lc} \dots \dots \dots (31)$$

lub przekształconego:

$$\frac{c}{\eta_{\text{wgl.}}} = \frac{100}{a \varphi} - \frac{1}{ac} \dots \dots \dots (32)$$

$a$ —stała zależna od kształtu cząstki i ładunku elektrycznego; dla cząstek nie posiadających ładunku i kulistych wynosi ona 2,5, jak współczynnik Einsteina.  $\varphi$ —objętość 1 g substancji w roztworze, zależna od solwatacji.

Przekształcone równanie pozwala na drodze graficznej otrzymać poszczególne wartości  $a$  i  $\varphi$ .

Funkcja  $\frac{\varphi}{\eta_{\text{wgl.}}}$ — $c$  przedstawia prostą, której nachylenie odpowiada  $1/a$ .

Sakurada sprawdził swoje równanie na roztworach celulozoglikolanu sodowego, skrobi i żelatyny.

<sup>88)</sup> M. Smoluchowski, *Kolloid-Z.* **18**, 194 (1916).

<sup>89)</sup> H. R. Kruyt i H. G. B. de Jong, *Z. physik. Chem.* **100**, 250 (1922).;

H. R. Kruyt, *Kolloid Z.* **31**, 338 (1922), *Kolloidchem. Beihefte* **28**, 1 (1928).

<sup>90)</sup> I. Sakurada i T. Nakashima, *Kolloid Z.* **66**, 62 (1934).

<sup>91)</sup> H. Mark i H. Fikentscher, *Kolloid Z.* **49**, 135 (1928).

Jak kilkakrotnie wspomniano nieliczne tylko koloidy liofilowe podlegają równaniu Einsteina, zakres stężeń, w którym ta zależność się spełnia jest dość ograniczony, powodem tych odchyleń jest anormalne zachowanie się tych lepkich roztworów.

Anormalnie przepływające ciecze nie podlegają prawu Newtona trzeba więc znaleźć ogólniejszą zależność pomiędzy siłą ścinającą i spadkiem szybkości.

Teoretyczne podwaliny dali Rabinowitsch<sup>92)</sup>, Reiner<sup>93)</sup> i Weissenberg<sup>94)</sup>, jednak już wcześniej z danych doświadczalnych<sup>95)</sup> wyłoniło się pojęcie „lepkości strukturalnej”, która częściowo wyjaśnia anormalne stosunki.

Lepkość strukturalna według W. Ostwalda lub elastyczność występująca podczas przesuwania Freundlicha jest zjawiskiem występującym przy zbyt małych szybkościach ścinających (w aparacie Couette'a) względnie przy zbyt niskich ciśnieniach (lepkościomierze włoskowate): lepkość wydaje się względnie wysoka.

Przyczyny tego zjawiska należy szukać w pewnej budowie roztworów, które często przedstawiają fazę poprzedzającą powstawanie gelów i wówczas występują już pewne siły elastyczne.

Według W. Ostwalda cząstki udzielają koloidom pewnej struktury łącząc się w łańcuchy, pręciki i t. p. przy wzrastającej sile ścinającej przepływu te agregaty strukturalne ulegają rozbiciu, przez co ciecz wydaje się mniej lepka.

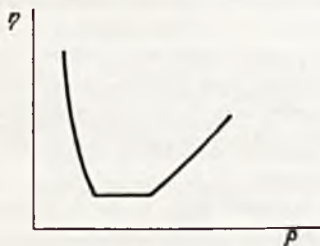
Budowę strukturalną można zniszczyć przez dłuższe wstrząsanie lub mieszanie roztworu, narazie lepkość spada, by po dłuższym czasie spoczynku znowu wzrosnąć.

Tem się tłumaczy często obserwowany fakt przy wielokrotnych pomiarach tego samego roztworu w lepkościomierzach kapilarnych, które napełnia się przez naciąganie roztworu przez kapilarę, że lepkość stale opada.

Zbytecznym jest zwracać uwagę, że takie pomiary nie posiadają żadnej wartości, gdyż mierzy się lepkość nie uwzględniając panujących praw. Jeśli się mimo występowania lepkości strukturalnej chce dalej prowadzić pomiary w lepkościomierzu włoskowatym należy stosować wyższe ciśnienia (dla pomiarów w różnych zakresach ciśnień najlepiej nadaje się lepkościomierz kapilarny Ostwalda — Auerbacha).

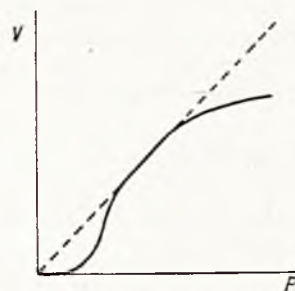
Z powodu zbyt dużego wykroczenia poza ramy tego referatu nie będę podawać teorii anormalnego przepływu, a tylko podaję pokrótce wyniki.

Jeśli się według Ostwalda wykreśla krzywą, wyrażając lepkość jako rzędną, a ciśnienie jako odcięte, to otrzymuje się w zasadzie obraz taki jak na rycinie 5.



Rycina 5.

Jeśli się jako rzędną wykreśla szybkość, a jako odciętą siłą działającą czy ciśnienie to otrzymuje się krzywą w kształcie litery S (rycina 6).



Rycina 6.

Z ryciny 6 możemy odczytać, że obszar Hagen-Poiseuille'a daje się scharakteryzować jedną stałą, natomiast lepkości strukturalnej jak i ruchu wirowego<sup>96)</sup> — dwiema stałymi.

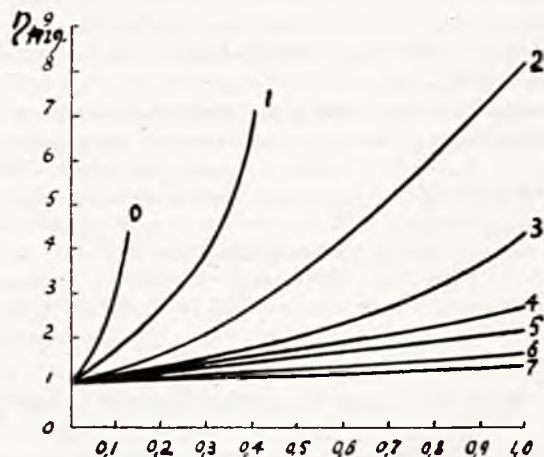
Krzywej w kształcie litery S odpowiada graficznie trójczłonowa krzywa, której część środkowa, pozioma odpowiada obszarowi Hagen-Poiseuille'a, w którym  $\eta$  nie zależy od ciśnienia (rycina 5).

Wartość  $\eta$  wzrasta zarówno w obszarze lepkości strukturalnej jak i ruchu wirowego i według dotychczasowych danych doświadczalnych szybciej w drugim jak pierwszym obszarze.

W tym artykule chcę poddać tylko analizie obszar w którym prawo Hagen-Poiseuille'a zachowuje swą ważność.

W tym obszarze powinna być spełniona zależność liniowa między lepkością a stężeniem w myśl równania Einsteina.

Natomiast doświadczenia przeprowadzane nad liofilowymi koloidami (zole protein, pochodnych celulozy) wykazują ponad proporcjonalne podwyższenie lepkości ze wzrastającym ciśnieniem (rycina 7) według H. Marka i H. Fikentscher<sup>91)</sup> (str. 90).



Rycina 7.

<sup>92)</sup> B. Rabinowitsch, Z. physik. Chem. 145, 1 (1920).

<sup>93)</sup> M. Reiner, Kolloid Z. 50, 109 (1930).

<sup>94)</sup> K. Weissenberg, Mitt. deut. Materialprüfungsanstalt. 1932, Nr. 19.

<sup>95)</sup> Wo. Ostwald, Kolloid Z. 38, 261 (1926).

<sup>96)</sup> Dane doświadczalne nad lepkością w zakresie ruchu wirowego:

L. Schiller, Phys. Z. 26, 566 (1925).

L. V. King, Phil. Mag. 31, 322 (1916).

Krzywe wyrażające zależność pomiędzy stężeniem a lepkością wykazują prostoliniowy przebieg tylko w bardzo rozcieńczonych roztworach i tak Staudinger<sup>97)</sup> znalazł dla ciał wysokocząsteczkowych wartość graniczną, mianowicie proporcjonalność między lepkością a stężeniem roztworu zostaje zachowana tylko do wartości granicznej:

$$\eta_{\text{wł.}} = \frac{\eta_c - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{wzg.}} \cdot c = 0,3 \quad (32)$$

Rozmaici autorzy starali się ująć dalszy przebieg krzywej we wzory.

Hess<sup>98)</sup> zakłada, że w przepływającej cieczy cząstki się orientują i dochodzi do wzoru:

$$\eta_c = \frac{\eta_0}{1 - ac} \quad (33)$$

$a$  — oznacza współczynnik liczbowy w wymiarze  $\text{cm}^{-3}$ , współczynnik ten jednak nie okazał się niezależnym od stężenia.

Arrhenius<sup>99)</sup> uwzględnił w swoim założeniu solwatację cząstek:

$$\log \eta_c = K \frac{100 C}{100 - (n+1) C} \quad (34)$$

$c$  — stężenie (waga substancji suchej zawartej w 100 g);

$n$  — ilość gramów rozpuszczalnika, związanego z 1 g substancji;

$k$  — stała, zawierająca  $\eta_0$ .

Równanie to sprawdzono na zolach protein, potwierdzono słuszność dla większych zakresów stężeń; współczynnik solwatacji  $n$  okazał się niezależnym od stężenia.

Baker<sup>100)</sup> i Mardles<sup>101)</sup> znaleźli dla nitrocelulozy dość zadawalające i zgodne z wynikami doświadczalnymi wyniki, stosując paraboliczne równanie:

$$\eta_c = \eta_0 (1 + ac)^n \quad (35)$$

gdzie  $a$  i  $n$  są stałymi charakteryzującymi zol.

Bardzo często używa się założenia Arrheniusa<sup>102)</sup>

$$\eta_c = \eta_0^{kc} \quad (36)$$

Berli Büttler<sup>103)</sup>, Duclaux i Wollman<sup>104)</sup> jak i Staudinger<sup>105)</sup> stwierdzili w średnich obszarach stężeń słuszność równania (36).

Zapomocą tego wykładnika można badaną substancję scharakteryzować (stosując pomiar lepkości), niezależnie od stężenia, dlatego Berl nazwał  $k$  lepkością właściwą.

Dzisiaj używa się określenia „lepkość właściwa” według Staudingera<sup>3)</sup>:

$$\eta_{\text{wł.}} = \frac{\eta_c - \eta_0}{\eta_0}$$

Wszystkie przytoczone równania są ważne tylko dla dość wąskich obszarów zmian stężeń.

Fikentscher<sup>106)</sup> znalazł, że przebieg lepkości nitrocelulozy rozpuszczonej w octanie butylowym zależy od poprzedniego traktowania preparatów.

Fikentscher postawił równanie empiryczne:

$$\log \frac{\eta_c}{\eta_0} = \log \eta_{\text{wzg.}} = \left( \frac{75 k^2}{1 + 1,5 kc} + k \right) c \quad (37)$$

które również zawiera jedną stałą charakterystyczną dla danej substancji i słuszną dla dużego obszaru stężeń i stopni odbudowy.

Fikentscher nazwał stałą  $k$  „lepkością własną” danego ciała (Eigenviskosität).

„Lepkość własna” jest bardzo ważną wielkością dla zakładów przemysłowych, gdyż pozwala na łatwe zdefiniowanie produktów, tak np. „Die deutsche Celluloidfabrik Eilenburg” oznacza swe przeznaczone dla handlu nitrocelulozy wartościami na  $k$  pomnożonymi przez  $10^4$  jako E 940; E 620; E 400 i t. d.

Z drugiej strony pomiar lepkości własnej pozwala śledzić odbudowę celulozy przy tak zwanym „starzeniu alkalicznym” w procesie wiskozowym w zależności od temperatury i innych czynników, tak samo wpływ odczynników, temperatury, czasu gotowania, bielienia czy też mielenia na masy celulozowe.

Lepkości własne zostały oznaczone dla szeregu ciał jak: celulozy, pochodnych celulozy, węglowodorów kauczukowych, białek i polimerów, żelatyny, różnych rodzajów klejów i t. p.

Wszystkie przytoczone równania zawierające jeden parametr odzwierciedlają lepiej albo gorzej stosunki panujące dla ciał wysokocząsteczkowych, jednak stałe w nich zawarte nie posiadają żadnego znaczenia fizyko-chemicznego.

Aby jakoś ująć zależność lepkości od stężenia trzeba podjąć następujące dwa rozważania:

1. Zależność Einsteina uważa się za przerwany szereg rozwinięty według wzrastających potęg stężenia, przez zastosowanie dalszych członów o wyższych wykładnikach zbliża się krzywa do krzywej znalezionej doświadczalnie.

2. Względnie tómaczy się zależność Einsteina w sposób następujący: Miarodajny dla lepkości jest stosunek objętości własnej fazy rozpuszczonej do całkowitej objętości. Jeśli ciało rozpuszczone przeskadza znacznym ilościom rozpuszczalnika w jego wolnym ruchu kinetycznym (jak to już Einstein znalazł dla bardziej stężonych roztworów cukru) to już przy względnie niskich stężeniach objętość fazy rozproszonej może być tego samego rzędu co objętość całkowita.

Jako wolną objętość należy więc podobnie jak w równaniu van der Waalsa wstawić różnicę całkowitej i ograniczonej objętości i wobec tego w równaniu podstawić  $c$  przez  $c'$ , przyczem przez zredukowane stężenie rozumie się wyraz:

$$c' = \frac{b}{v - b}; \quad v - b = v_{\text{wol.}} \quad (37)$$

$v$  — oznacza całkowitą objętość rozpuszczalnika, a  $b$  objętość rozpuszczonego ciała łącznie z przylegającą ilością cieczy.

Równanie brzmi:

$$\eta_c' = \eta_0 (1 + ac') \quad (38)$$

<sup>106)</sup> H. Fikentscher i H. Mark, Kolloid Z. 49, 135. (1928); H. Fikentscher. Messung der Viskosität von solv. Solen (1928) Cellulosechem. 13, 58 (1932).

<sup>97)</sup> H. Staudinger, B. 63, 22 (1930).

<sup>98)</sup> W. R. Hess, Kolloid Z. 27, 1 (1920).

<sup>99)</sup> S. Arrhenius. Med. Nobel Inst. 4, Nr. 13 (1911).

<sup>100)</sup> E. Baker, J. Chem. Soc. 103, 1655 (1913).

<sup>101)</sup> E. W. Mardles. Trans. Faraday Soc. 18, 3 (1923).

<sup>102)</sup> S. Arrhenius, Z. physik. Chem. 1, 285 (1887).

<sup>103)</sup> E. Berl i Büttler, Z. Schiess- und Sprengstoffe, 5, 82 (1910).

<sup>104)</sup> J. Duclaux i E. Wollmann, Compt. rend. 152, 1580 (1921).

<sup>105)</sup> H. Staudinger, Kolloid Z. 53, 19 (1930).

TABLICA 1.

Ilość gramów substancji w 100 cm. <sup>3</sup>	0		1		2		4		6		7	
	Nitrowana bawełna		Nitroceluloza		Nitroceluloza		Nitroceluloza		Nitroceluloza		Nitroceluloza	
	$\eta_{wzgl.}$	$b$	$\eta_{wzgl.}$	$b$	$\eta_{wzgl.}$	$b$	$\eta_{wzgl.}$	$b$	$\eta_{wzgl.}$	$b$	$\eta_{wzgl.}$	$b$
0,025	1,38	528	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,05	1,903	530	1,30	214	—	—	—	—	—	—	—	—
0,075	2,66	531	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,10	3,59	509	1,66	209	1,25	(91)	1,09	(35)	1,05	(20)	1,04	16
0,2	10,5	396	2,7	292	1,60	97	1,16	30	1,12	23	1,08	16
0,3	26,6	303	4,3	190	1,99	95	1,25	30	1,17	21	1,13	16
0,4	59,0	240	6,8	175	2,59	94	1,34	30	1,25	23	1,18	17
0,5	122,0	196	10,3	158	3,00	89	1,44	30	1,31	22	—	—
0,6	—	—	15,54	142	4,06	92	1,54	30	1,38	22	1,28	17
0,7	—	—	22,6	138	4,88	87	1,65	29	1,47	23	1,33	17
0,8	—	—	31,6	116	6,04	84	1,76	29	1,57	23	1,39	17
1,0	—	—	64,8	96	8,35	75	2,02	29	1,72	22	1,50	17
—	—	530	—	214	—	96	—	30	—	22	—	17

Zależność  $\eta_c' = \eta_0 (1 + ac')$  warunkuje bardzo stromy wzrost lepkości w zależności od stężenia, funkcja  $\frac{x}{a-x}$  jak wiadomo jest pokrewna funkcji wykładniczej i wyraża jeszcze bardziej stromy wzrost od niej ( $x < a$ )

W równaniu (38) nie uwzględniono możliwości teoretycznych występujących przy dalszym wzroście stężenia.

Dla teorii van der Waalsa obliczyli van Laar<sup>107)</sup> i Boltzman<sup>107)</sup> wolną objętość w trzecim przybliżeniu na

$$V_{vol.} = v - b + \frac{3}{8} \frac{b^2}{v} - 0,037 \frac{b^3}{v^2} \quad (39)$$

Wprowadzając tą wartość do mianownika równania (38) otrzymuje się zamiast równania (38) dokładniejsze równanie:

$$\eta_c' = \eta_0 \left( 1 + a \frac{b}{v - b + \frac{3}{8} \frac{b^2}{v} - 0,037 \frac{b^2}{v^2}} \right) \quad (40)$$

zapomocą którego można wyrazić lepkość ciał wysokocząsteczkowych w dość dużym obszarze stężeń z tą korzyścią, że jedyny występujący w nim parametr  $b$  posiada znaczenie fizyczne: mianowicie  $b$  podaje wprost w  $cm^3$  immobilizowaną objętość cieczy, czyli tę ilość rozpuszczalnika, która jest przez 1 g substancji hamowana w swej wolnej kinetycznej ruchliwości.

Równanie sprawdzono na roztworach nitrocelulozy w octanie butylowym (tablica 1)<sup>108)</sup>.

Okazuje się, że odzwierciedla ono dobrze stosunki dopóki się nie bada „zbyt lepkich” roztworów.

Nitrocelulozy zupełnie odbudowane wykazują zależność ograniczonej objętości od stężenia, tłumaczy się to tem, że zależność od stężenia oznacza pewne współzawodnictwo cząstek rozpuszczonych około cząstek rozpuszczalnika, co powoduje zmniejszenie się warstewki solwatacyjnej.

W tym przypadku należy się posługiwać równaniem (40), które lepiej dostosowane jest do tych warunków, aniżeli równanie (38).

<sup>107)</sup> L. Boltzman, Ann. Phys., 21, 359 (1906).

<sup>107)</sup> J.J. van Laar, Arch. Mus. Teyler, 6, 327 (1900).

<sup>108)</sup> Tablicę 1 podali H. Mark i E. Guth, str. 121. Tablica 2 według tychże, str. 122.

Przy przejściu do wyższych stężeń bardzo lepkich roztworów okazuje się słuszne wyrażenie potęgowe (w pewnym sensie równoważne równaniu (40)):

$$b = b_0 \cdot c^{-\mu c} \quad (41)$$

TABLICA 2.

$c$	$\eta_{wzgl.}$	$b$ znal.	$b$ obl.	$c$	$\eta_{wzgl.}$	$b$ znal.	$b$ obl.
0,05	1,3	214	240	0,5	10,3	158	158
0,10	1,65	209	229	0,6	15,4	142	141
0,2	2,07	202	209	0,7	22,6	128	129
0,3	4,3	190	191	0,8	31,8	116	119
0,4	6,8	175	174	1,0	64,8	96	100

$\mu = 0,90; b_0 = 250$

Tablica 2 podaje wyniki dla bardzo lepkiej nitrocelulozy w octanie butylowym. Dla odzwierciedlenia właściwych stosunków należy więc obok wyjściowej objętości  $b_0$  uwzględnić jeszcze ściśliwość warstewki solwatacyjnej, którą się mierzy za pomocą stałej  $\mu$ , postępowanie to można porównać z proponowaną przez Reinganum poprawką w równaniu stanu van der Waalsa.

Przytoczone tu zdanie o powstawaniu wysokiej lepkości kolodów liofilowych wskutek solwatacji i immobilizacji zostało poparte przynajmniej jakościowo; wypowiedzieli je już dawno i ugruntowali Einstein<sup>14)</sup>, Arrhenius<sup>9)</sup>, Hatchesek<sup>52)</sup> i Wo. Ostwald<sup>45)</sup>, a przez nowe badania zyskuje na znaczeniu.

W najnowszej pracy o kształcie cząsteczek i solwatacji omawia Haller<sup>109)</sup> granicę pomiędzy „dynamicznym” i „sterycznym” ograniczeniem.

Staudinger<sup>110)</sup>, który zasadniczo zajmuje się problemem lepkości ciał wysokocząsteczkowych, rozwinął dyskusję nad jeszcze jedną przyczyną wysokiej lepkości tych ciał.

<sup>109)</sup> W. Haller, Kolloid Z. 49, 75 (1929).

<sup>110)</sup> H. Staudinger, porówn. art. Kolloid Z. 53, 19 (1930).

Według jego ujęcia cząsteczki celulozy i jej pochodnych znajdują się w roztworze jako „sztywne pręciki” o długości od 0,5 — 1  $\mu$ .

Lepkość ma się w ten sposób przejawiać, że te pręciki wskutek ich ruchów pod wpływem temperatury poruszają się w bardzo dużej przestrzeni i wywołują ograniczenie ruchu cieczy.

Przy obliczeniach tej przestrzeni przyjmuje, że przekroczona objętość — t. zw. sfera działania — odpowiada mniej-więcej objętości płaskiego cylindra o wysokości  $d$  (średnica cząsteczki) i promieniu  $l/2$ , jeśli  $l$  jest długością cząsteczki o budowie łańcuchowej.

Empiryczne rozważania Staudingera doprowadziły do równania:

$$\eta_{\text{wł.}} = \eta_{\text{wzg.}} - \tau = K_m \cdot m \cdot c \quad (41)$$

Początkowo Eisenschitz doszedł drogą teoretyczną przez rozszerzenie wzoru Einsteina dla wydłużonych elipsoidów obrotowych, nie uwzględniając zupełnie wypełnienia przestrzeni, do wzoru:

$$\eta_{\text{wł.}} = \frac{1,15}{\pi} \frac{l}{d} \frac{v}{\ln^2 \frac{l}{d}} \quad (15)$$

i wydawało się, że zgodność jego obliczeń i wzoru empirycznego Staudingera jest potwierdzona przez proporcjonalność między lepkością właściwą a stosunkiem  $l/d$ .

Jednak późniejsze ściśle dynamiczne obliczenia Eisenschitza i Kuhna wykazały, że lepkość właściwa jest proporcjonalna do stosunku  $l^2/d^2$ .

Zapomocą jednoparametrowych równań można coppersza wyrazić doświadczalnie znalezione wartości w przybliżeniu dokładnie, jednak nie można parametrowi przypisywać żadnego jednoznacznego znaczenia fizycznego.

Jeśli się więc chce w tej dziedzinie wyciągać jakieś obowiązujące wnioski co do stanu i własności rozpuszczonych cząstek, jeśli się chce ująć we wzory zależność pomiędzy lepkością a stężeniem, ciężarem cząsteczkowym czy długością łańcucha, to trzeba, jak to specjalnie podkreśla Staudinger, ograniczyć się z góry do badań nad bardzo rozcieńczonymi roztworami i jak już wielokrotnie wspominałam muszą być dokładnie zachowane założenia obliczeń Einsteina trzeba zawsze dokładnie sprawdzić czy tym warunkom staje się zadość.

#### Lepkość i ciężar cząsteczkowy.

Budowa ciał wysokocząsteczkowych budziła oddawna największe zainteresowanie i wcześniej zaczęto doszukiwać się związku pomiędzy lepkością a stanem cząsteczkowym ciał.

Biltz<sup>112)</sup> wskazywał w swoich pracach nad roztworami skrobii, żelatyny, błękitu nocnego że w roztworach o jednakowych stężeniach lepkość wzrasta wraz ze wzrostem wielkości cząstek.

Po nim Ost<sup>113)</sup>; Berl i Büttler<sup>103)</sup>, Duclaux i Wollmann<sup>104)</sup> uczynili spostrzeżenia w swoich badaniach nad celulozą i jej pochodnymi, które przynajmniej jakościowo pozwalały przypuszczać, że istnieje związek pomiędzy lepkością roztworu jakiegoś ciała, a jego stopniem polimeryzacji.

Dalej Wo. Ostwald<sup>114)</sup> wykazał, że roztwory preparatów odbudowanej celulozy o tem samym stężeniu co ciała wyjściowe posiadają niższą od nich lepkość.

Jednak dopiero systematyczne badania Staudingera<sup>115)</sup> w roztworach rozcieńczonych doprowadziły do wniosku, że lepkość właściwa cząstek nitkowych w pierwszym przybliżeniu wyraża się zależnością:

$$\eta_{\text{wł.}} = K_m \cdot \eta \cdot c \quad (41)$$

$$\eta_{\text{wł.}} (\text{podst. mol}) = K_m \cdot \eta \quad (42)$$

$K_m$  jest współczynnikiem dla pewnego szeregu homologicznego i wewnątrz szeregu posiada do pewnego stopnia stałą wartość.

Początkowo sądzono, że współczynnik ten zmienia się w zależności od substancji, ostatnio okazało się, że między stałymi  $K_m$  różnych szeregów homologicznych polimerów istnieją nadzwyczaj proste zależności.

Jeśli mianowicie podzielić różne stałe  $K_m$  przez liczbę atomów tworzących łańcuch w danej cząsteczce podstawowej, to otrzymuje się nową stałą t. zw. stałą „równoważnika łańcuchowego” Krówn.

Przyczem wprowadza się nowe pojęcie równoważnika łańcuchowego: jest to ciężar, który się otrzymuje przez podzielenie ciężaru cząsteczki podstawowej przez liczbę atomów tworzących łańcuch.

Ta stała równoważnika łańcuchowego jest równa dla różnych homologicznych szeregów polimerycznych i wynosi w benzolu:  $0,95 \cdot 10^{-4}$  czyli

$$\eta_{\text{wł.}} (\text{równ.}) = K_{\text{równ.}} \cdot M = 0,95 \cdot 10^{-4} M \quad (42a)$$

To prawo o lepkości zawiera w części opisany już wyżej związek pomiędzy lepkością a stężeniem, a również — twierdzenie, że lepkość właściwa takich układów wzrasta proporcjonalnie do ciężaru cząsteczkowego rozpuszczonego ciała, i jak dalej przytoczono, że lepkość jest proporcjonalna do długości rozpuszczonych cząsteczek, jeśli porównywać roztwory o jednakowym stężeniu.

Równanie (42a) można według Staudingera w następujący sposób przekształcić: ciężar cząsteczkowy  $M$  w równaniu (42a) można podstawić wyrażeniem  $n \cdot \text{równ.}$  (przez liczbę członów łańcucha pomnożoną przez równoważnik łańcuchowy) stąd wynika:

$$\eta_{\text{wł.}} (\text{równ.}) = 0,95 \cdot 10^{-4} \cdot n \cdot \text{równ.}$$

dla roztworów 1,4%.

$$\begin{aligned} \eta_{\text{wł.}} (1,4\%) &= \eta_{\text{wł.}} (\text{równ.}) \cdot \frac{14}{\text{równ.}} = \\ &= \frac{0,95 \cdot 10^{-4} \cdot n \cdot \text{równ.} \cdot 14}{\text{równ.}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot n \quad (43) \end{aligned}$$

lub w formie ogólnej:

$$\eta_{\text{wł.}} (1,4\%) = y \cdot m \quad (43a)$$

lepkość właściwa cząsteczek nitkowych o jednakowym stężeniu wzrasta proporcjonalnie z liczbą członów łańcucha  $n$  cząsteczek nitkowych;  $y$  jest przytem lepkością właściwą jednego członu łańcucha przy stężeniu 1,4%.

<sup>112)</sup> W. Biltz, Z. physik. Chem. **73**, 481 (1910); **83**, 683 (1913); **91**, 705 (1916).

<sup>113)</sup> H. Ost, Z. angew. Chem. **32**, 66 (1919)

<sup>114)</sup> Wo. Ostwald, Kolloid Z. **43**, 198 (1927).

<sup>115)</sup> H. Staudinger, B. **63**, 222 (1930); **65**, 267 (1932); Cellulosechem. **15**, 53 (1934).

Znaczenie równania Staudingera jest jasne, jeśli przyjąć jednoczynną zależność liniową pomiędzy lepkością, a ciężarem cząsteczkowym ciał wysokocząsteczkowych, gdyż zapomocą bardzo prostej metody można oznaczyć ciężar cząsteczkowy, który w inny sposób trudno jest określić.

Niestety jak już podkreślałam nie istnieje prosta proporcjonalność między lepkością właściwą a stosunkiem  $l/d$  natomiast lepkość właściwa jest proporcjonalna do stosunku  $l^2/d^2$ , nie można więc mówić o hydrodynamicznie uzasadnionej proporcjonalności między lepkością właściwą a ciężarem cząsteczkowym.

Istnieje więc sprzeczność między ściśle hydrodynamicznym ujęciem zagadnienia, które doprowadza do wniosku, że lepkość właściwa cząsteczek sztywnych musi wzrastać proporcjonalnie z kwadratem ciężaru cząsteczkowego a empirycznym równaniem Staudingera.

Ze względu na znaczenie swego równania Staudinger sprawdził je nie tylko dla ciał wysokocząsteczkowych o długich łańcuchach, ale zastosował je również dla badań niskocząsteczkowych cząsteczek pręcikowatych, aby się możliwie upewnić co do słuszności zależności przed zastosowaniem jej dla nieznanich układów.

Staudinger<sup>116)</sup> i jego współpracownicy przeprowadzili długi szereg doświadczeń nad tem prawem i okazało się, że dla krótkich łańcuchów przy średniej dokładności pomiarów istnieje proporcjonalność między lepkością właściwą a ciężarem cząsteczkowym (naprzykład dla parafin Meyer<sup>117)</sup> nie potwierdził tych wyników).

Inaczej jednak wygląda sprawa przy ekstrapolacji tych prostych zależności, słusznych dla małych cząsteczek, na hemikoloidy i eukoloidy<sup>118)</sup>.

Można sprawdzić stosowalność równania Staudingera oznaczając ciężar cząsteczkowy badanego ciała jakąś metodą nie budzącą żadnych zastrzeżeń.

Jednak dla ciał wyżej - i wysokocząsteczkowych — hemi- i eukolooidów — można stosować metody krioskopowe, ebulioskopowe i analityczno - chemiczne tylko do pewnego ciężaru cząsteczkowego, natomiast oznaczanie bezpośrednie ciśnienia osmotycznego powoduje duże trudności eksperymentalne.

Z drugiej strony badając hemi- i eukoloidy nigdy nie mamy przed sobą czystych związków chemicznych, a zawsze mieszaniny, a obecność mieszaniny uwidoczni się w wartościach ciężarów cząsteczkowych w zależności od tego, czy oznaczenie wykonano zapomocą oznaczania ciśnienia osmotycznego t. zn. poprzez liczbę cząsteczek — czy zapomocą pomiarów lepkości według Staudingera.

Ciśnienie osmotyczne przy małych stężeniach i proporcjonalne do niego obniżenie prężności pary, względnie

obniżenie punktu krzepnięcia czy podwyższenie punktu wrzenia, jest odwrotnie proporcjonalne do ciężaru cząsteczkowego, zaś lepkość jest zgodnie z równaniem (41) wprost proporcjonalna do niego.

Ta różna zależność wyraża się w tworzeniu wartości średniej w ten sposób, że małe domieszki wyżej spolimeryzowanych frakcyj wpływają wprawdzie znacznie na lepkość, natomiast ciężar cząsteczkowy, oznaczony z pomiarów ciśnienia osmotycznego właściwie się nie zmienia.

Jeśli się jednak badaną substancję podda frakcjonowaniu to otrzymuje się bardziej zgodne wyniki na ciężar cząsteczkowy oznaczany temi dwiema metodami.

Wyniki doświadczeń Staudingera nad zależnością pomiędzy lepkością, a ciężarem cząsteczkowym hemikolooidów: polistyroli, (polistyrole uważano za modele roztworów kauczuku, zole poli-oksymetylenów, tlenków poli-etylenowych, alkoholi poli-winyłowych jako modele celulozy) poli-oksymetyleno-dwumetyloeterów, poli-oksy-etyleno-dwuwodzianów, poliprenów, polipranów, dwuacetylpoli-trójacetylglukozanów potwierdziły równanie Staudingera jednak tak dalece, że można je uważać za użyteczne prawidło, chociaż nie za ścisły wzór.

Staudinger zakłada słuszność swego równania także i dla eukolooidów, jeśli się przeprowadza pomiary lepkości w bardzo rozcieńczonych roztworach, tak, aby nie występowały odchylenia od prawa Hagen-Poiseuille'a.

Staudinger badał polistyrole, kauczuk i pochodne celulozy; dla tych ostatnich znajduje na podstawie swojej zależności wyższe wartości na ciężar cząsteczkowy niż inni autorzy, mianowicie wartości znalezione przez Staudingera są rzędu 200 000 wobec 50 000 znalezionych przez innych.

W tablicy 3 (str. 216) podaje dotychczasowe wyniki sprawdzania zależności Staudingera zapomocą pomiarów osmotycznych w zakresie eukolooidowych pochodnych celulozy.

Jak widać z zestawienia o potwierdzeniu lub zaprzeczeniu słuszności wzoru Staudingera nie może być jeszcze mowy, gdyż zbyt mało zebrano materiału doświadczalnego, któryby spełniał warunek badania substancji frakcjonowanych i odpowiednich stężeń.

Jak już wspominałam<sup>118)</sup> nie można ekstrapolować bez zastrzeżeń równania Staudingera na eukoloidy.

Fikentscher i Mark<sup>11)</sup> wykazali bowiem, że gdy zamiast Einsteinowskiej objętości własnej cząsteczki  $\psi$  obliczać zapomocą  $\psi'$  (a do tego zmusza doświadczenie) gdzie:

$$\psi' = f\psi \dots \dots \dots (44)$$

przyczem  $f$  podaje ile razy większa jest objętość cząsteczki w stanie rozpuszczonym niż suchym i jest temsamem miarą solwatacji; dla większych długości cząsteczek czynnik  $f$  wzrasta szybciej niż ciężar cząsteczkowy.

Można to ująć zapomocą założenia zawierającego dwie stałe:

$$f = aM + bM^2 \dots \dots \dots (45)$$

tak, że przy mniejszych długościach łańcucha przeważa zależność liniowa według Staudingera, dla długich cząsteczek nabiera znaczenia wyraz podniesiony do kwadratu.

Dla wyjaśnienia zależności między lepkością, a ciężarem cząsteczkowym istnieją dwa zwalczające się przypuszczenia,

<sup>116)</sup> porówn. H. Mark, Trans. Faraday Soc. 1932, str. 40; E. Guth i H. Mark, str. 134; E. O. Kraemer i F. J. van Natta J. Physic. Chem. 36, 3175, (1932).

<sup>116)</sup> H. Staudinger i współpracownicy, Ber. 62, 41, 2395, 2406, 2893 (1929); Ber. 63, 721 (1930); Z. physik. Chem. (A) 158, 35 (1931); Ber. 66, 373 (1933); Helvetica Chim. Acta. 16, 418 (1933).

<sup>117)</sup> K. H. Meyer, Z. Elektrochem. 40, 446 (1934).

<sup>118)</sup> Jako hemikoloidy określa Staudinger ciała, których ciężary cząsteczkowe można oznaczyć zapomocą metod stosowanych dla roztworów właściwych np. metody krioskopowej i które leżą w granicach od 1000 — 10 000. Jeszcze bardziej spolimeryzowane ciała, których ciężar cząst. nie daje się oznaczyć zwykłymi metodami nazywa Staudinger eukoloidami, pojęcie to wprowadził Wo. Ostwald, Kolloid Z. 32, 1 (1923).

TABLICA 3.

Nazwisko autorów:	Cytacja:	Preparaty:	Stężenie:	Ciężary cząsteczkowe:	Lepkość:
J. Duciaux i E. Wollmann	Compt. rend. <b>152</b> , 1580 (1911).	Nitroceluloza	1,6% — 14,1%	Metoda statyczna. Niema linowej zależności od stężenia; cięż. cząst. obliczone pizez W. Hallera 41500	Niema linowej zależności od stężenia. Niema prostej zależności między lepkością, ciśnieniem osmotycznym a cięż. cząst.
J. Duclaux i E. Wolmann	Bull. soc. chim. (4) <b>27</b> , 414 (1920).	Frakcjonowana nitroceluloza	1,2%	Metoda statyczna. Cięż. cząstecz. 21000 — 70000	Jak wyżej.
J. Duclaux i R. Nodzu	Rev. gen. colloides <b>7</b> , 386 (1929).	Częściowo frakcjonowana nitroceluloza.	0,6% — 3%	Metoda statyczna. Ciśnienie osmotyczne jest zależne od stężenia. Cięż. cząst. 15000 — 53000	Jak wyżej.
E. H. Buchner i H. E. Steutel	Trans. Faraday Soc. <b>29</b> , 32 (1933).	Nitroceluloza	3%	Dynamiczna metoda. Niema proporcjonalności między ciśnieniem osmotycznym a stężeniem. Cięż. cząst. 12000 — 20000	Nie mierzone.
E. H. Buchner i H. E. Steutel	Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam <b>36</b> , 671 (1933).	Nitroceluloza	1% — 5%	Dynamiczna metoda. Niema linowej zależności; cięż. cząst. obliczone według wzoru W. Ostwald'a 19000 — 204000	W rozcieńczonych roztworach potwierdzone zależność Staudingera.
J. Grard	Comp. rend. <b>196</b> , 773 (1933).	Nitrocelulozy odbudowane w autoklawie.	1%	Metoda statyczna. Cięż. cząst. celitów wyjściowych: 50000	Odbudowane celity wykazują wzrastające ciśnienie osmotyczne lepkość spada.
E. H. Buchner i P. J. Samwe	Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam <b>33</b> , 749, (1930). The Colloid Aspects of Textile etc. Trans. Faraday Soc. 1932.	Techiczne acetylocelulozy	1% — 5%	Metoda dynamiczna. Niema linowej zależności od stężenia. Cięż. cząst. 33000 — 45000	Niema prostej zależności między lepkością, ciśnieniem osmotycznym i cięż. cząst.
J. Grard	J. chim. phys. <b>29</b> , 287 (1932).	Techiczne acetylocelulozy	0,5% — 4,4%	Metoda statyczna. Dla niskich stężeń ciśnienie osmotyczne jest proporcjonalne do stężenia, dla wyższych — do kwadratu stężenia.	Nie mierzone.
R. O. Herzog i H. M. Spurlin	Z. physik. Chem. Bodenstein Festband <b>239</b> (1931).	Benzyloceluloza	1,0% — 1,5%	Metoda statyczna. Nawet w b. rozcieńczonych roztworach niema ścisłej proporcjonalności między ciśnieniem osmotycznym a stężeniem. Cięż. cząst. 29000	Nie mierzone.
R. O. Herzog i A. Deripasko	Cellulosechem. <b>13</b> , 25 (1932).	Frakcjonowane acetylocelulozy	0,25% — 1,0%	Metoda statyczna. Cięż. cząst. obliczane bez uwzględnienia solwatacji. Cięż. cząst. 40000 — 50000 Frakcji 12500 — 74000	Dla niskich stężeń do 0,5% zgodność z danymi z lepkości.
I. Okamura	Cellulosechem. <b>14</b> , 135 (1934).	Frakcjonowane acetylocelulozy	1,0%	Metoda statyczna. Ciężary cząsteczkowe 14300 — 63200	Dla każdej frakcji wartości otrzymane z pomiarów lepkości, oznaczenia liczby jodowej i ciśnienia osmotycznego są zgodne.
W. Herz	Cellulosechem. <b>15</b> , 95 (1934).	Frakcjonowane acetylocelulozy	0,125% — 1,0%	Metoda statyczna. Ciśn. osmot. nie wykazuje linowej zależności od stężenia; przy zmniejszających się ciśnieniach liniowość jest spełniona, przy 0,5% występuje minimum. Niema ścisłej proporcjonalności między ciśn. osmot. a temperaturą. Cięż. cząst. frakcyj: 23000 — 73000 Otrzymane wartości potwierdzone pomiarami dyfuzji.	Lepkość przy 0,125% wykazują zgodność z zależnością Staudingera; przy wyższych stężeniach niema linowej zależności.



jedno mówi, że wskutek przyjętej zależności lepkości od solwatacji cząsteczek istnieje w rozcieńczonych roztworach prosta zależność pomiędzy lepkością a ciężarem cząsteczkowym ciał rozpuszczonych.

Drugie Staudingera mówi, że warstwa solwatacyjna homeopolarnych ciał organicznych jest mniej więcej jedno-cząsteczkowa i że w badanych przez niego rozcieńczonych roztworach zjawiska solwatacji nie grają żadnej roli, tylko długość i średnica cząsteczek i że podwyższenie lepkości, oznaczanej przez niego jako lepkość właściwa rozpuszczalnika, w odniesieniu do równych stężeń  $c$ , wyrażonych w molarnościach podstawowych dla ciał o długich łańcuchach, gdzie średnica w stosunku do długości jest mała (więc dla takich cząstek, które Staudinger nazywa cząsteczkami nitkowymi, a K. H. Meyer i H. Mark inną nazwą — łańcuchów głównej wartościowości) prosto jest proporcjonalna do ciężaru cząsteczkowego.

Nie dość często podkreśla się, że założenie to odnosi się tylko do roztworów rozcieńczonych; Staudinger<sup>115)</sup> odróżnia między roztworami zolów (roztwory w których jest rozpuszczonych tyle tylko cząsteczek, że sobie wzajemnie nie przeszkadzają) a roztworami gelów — rozpuszczone cząstki przeszkadzają sobie wzajemnie w ruchach i wykazują wskutek tego większą lepkość.

Staudinger wyciąga ze swej zależności wnioski, że objętość, jakiej wymagają w roztworze cząsteczki nitkowe czyli ich sfera działania wzrasta proporcjonalnie z kwadratem długości ich łańcuchów.

Stąd wynika, że wysokocząsteczkowe ciała już w bardzo rozcieńczonych roztworach wykazują wzajemne przeszkadzanie sobie cząsteczek i dlatego należy zawsze przeprowadzać pomiary lepkości poniżej stężenia granicznego, by móc wyprowadzać jakiegokolwiek wnioski o zależności pomiędzy lepkością, a ciężarem cząsteczkowym.

Jako stężenie graniczne przyjmuje się to stężenie, przy którym suma zakresów działań rozpuszczonych cząsteczek równa się objętości roztworu.

Analizy przemysłowe np. roztworów, które mają być przędzone, przeprowadza się zawsze w zbyt wysokich stężeniach, zawsze mierzy się lepkość gelów albo w najlepszym razie roztworów gelowych, pomiary takie posiadają więc tylko znaczenie jakościowe, orjentacyjne.

Jak widać z dzisiejszego stanu naszych wiadomości o lepkości ciał wysokocząsteczkowych mamy zbyt mało danych doświadczalnych, by rozwiązać zagadnienie lepkości ciał wysokocząsteczkowych.

Reasumując należy powiedzieć, że dotychczasowe zebrane dane doświadczalne w porównaniu z wyprowadzonymi hydrodynamicznie zależnościami dają następujące zestawienie:

- A. w odniesieniu zależności lepkości właściwej od stężenia;
- B. w odniesieniu lepkości właściwej od ciężaru cząsteczkowego, względnie kształtu i wielkości cząsteczek.

A. 1) czysto empirycznie znajduje się zależność lepkości właściwej od stężenia: proporcjonalność tych dwóch wielkości dla roztworów rozcieńczonych; jednak ze wzrostem stężenia lepkość wzrasta szybciej;

2) analiza teoretyczna daje dla roztworów rozcieńczonych proporcjonalność między lepkością właściwą a stężeniem i to dla cząsteczek kulistych jak i wydłużonych, jednak z różnym współczynnikiem proporcjonalności.

B. 1) empirycznie ujmuje zależność lepkości właściwej od ciężaru cząsteczkowego przedyskutowane już równanie Staudingera; przejście do większych cząstek wyraża się podobnie jak przejście do wyższych stężeń: lepkość właściwa wzrasta ponad proporcjonalnie;

2) teoretycznie należy rozróżnić trzy przypadki w zależności od kształtu i wielkości cząstek:

- a) dla cząstek kulistych ważna jest zależność Einsteina, która jednak nie pozwala na wyciąganie żadnych wniosków z lepkości co do wielkości cząstek;
- b) dla dużych, wydłużonych cząstek, które nie podlegają ruchowi Browna nie dochodzi się do żadnego jednoznacznego wyniku. Hipotezę Jeffery'ego trzeba by jednoznacznie potwierdzić doświadczalnie;
- c) dla małych, wydłużonych cząstek, podlegających ruchowi Browna dla których można jednak stosować założenia normalnej hydrodynamiki, wynika, że lepkość właściwa wzrasta wraz z kwadratem stosunku osi cząstek, zawartych w roztworze, t. zn. ewentualnie zsolwatyzowanych cząstek.

Wracając jeszcze do empirycznej zależności Staudingera dość daleko potwierdzonej doświadczalnie, jak to już podkreślałam nie jest ona zgodną z hydrodynamiką, wówczas gdy się za Staudingerem przyjmuje, że w roztworze mamy sztywne pręciki, natomiast gdy się zakłada jak Mark<sup>119)</sup>, że pręciki są giętkie i mogą przyjmować kształt kłęбка to i teoretycznie dochodzi się do proporcjonalności między lepkością, a ciężarem cząsteczkowym.

Nie dają się pogodzić tylko ze sobą hydrodynamika, sztywne łańcuchy i zależność Staudingera, natomiast istnieje zgodność między hydrodynamiką, giętkimi łańcuchami i zależnością Staudingera.

Panu Prof. Dr. Hermanowi Markowi dziękuję za zachęcenie mnie do napisania tego referatu oraz cenne wskazówki i rady, których mi nigdy nie szczędził.

#### SKOROWIDZ LITERATURY.

- Handbuch der Physik, 7, s. 91; art.: L. Hopf.  
 Handbuch der Experimentalphysik, 4, 4; art.: S. Erk.  
 E. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten. Dresden-Th. Steinkopf, 1929.  
 H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, M. B. S. 1932.  
 H. Mark, Physik und Chemie der Cellulose, Berlin, Julius Springer 1932.  
 E. Guth und H. Mark, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 12, 115; (1933).  
 H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin, Julius Springer 1932.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Verfasserin gibt einen Ueberblick über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntniss der Viskosität hochmolekularer Stoffe, besonders der Cellulose.

<sup>115)</sup> Staudinger, Cellulosechem. 15, 53. (1934).

<sup>119)</sup> H. Mark, Z. Elektrochem. 40, 446 (1934); E. Guth i H. Mark, Monatshefte für Chemie, 65, 93 (1934).

## Pracownia i Szkoła

Laboratoire et enseignement

### CZY KSZTAŁCIĆ JEDNAKOWO LABORANTÓW I RUCHOWCÓW

(Uwagi o reformie szkół technicznych)

L'instruction des préparateurs de laboratoire et des aides d'usine doit elle être la même

Inż. K. PILLICH

Nadeszło 31 października 1935

W szeregu dyskusyj w kołach inżynierskich stwierdziłem, że w sprawie średniego szkolnictwa technicznego panuje wśród inżynierów wielka rozbieżność poglądów. Skłoniło mnie to do napisania poniższych uwag, opartych na wspomnianych dyskusjach. Może te uwagi wywołają dalszą wymianę poglądów w tak ważnej sprawie zawodowej i społecznej i w rezultacie przyczynią się do rozwoju szkolnictwa technicznego.

#### Reforma średnich szkół chemicznych.

Dn. 21 XI 1933 r. ukazało się rozporządzenie Ministra W. R. i O. P. o organizacji szkolnictwa zawodowego (Dziennik Urzędowy M. W. R. i O. P. Nr. 15/33). Ministerstwo W. R. i O. P. wydało obszerny komentarz do tego rozporządzenia w formie książki o 1076 stronach pod tytułem: „Materiały do organizacji szkolnictwa zawodowego” (Państw. Wydawnictwo Książek Szkolnych we Lwowie). Nas, chemików, najwięcej interesuje szkolnictwo technologiczno-chemiczne. Nie obejmuje ono szkolenia pracowników przemysłu garbarskiego, farbiarsko-wykończalniczego, papierniczego, gumowego, mineralnego (ceramika, szkło, zaprawy), cukrowniczego, fermentacyjnego. Dla tych działów przemysłu przewidziane są specjalne szkoły.

Szkolnictwo technologiczno-chemiczne obejmuje:

- 1) szkoły technologiczno-chemiczne stopnia licealnego,
- 2) kursy mistrzów przemysłu chemicznego,
- 3) kursy specjalne z zakresu przemysłu chemicznego.

Zasady organizacji kursów mistrzów i specjalnych nie są sprecyzowane w rozporządzeniu. Natomiast licea technologiczno-chemiczne otrzymały w rozporządzeniu dość wyraźne oblicze. Od kandydatów do liceum wymaga się ukończenia gimnazjum ogólnokształcącego (czteroletniego nowego typu). Nie wymaga się natomiast praktyki przedszkolnej. Nauka w liceum trwa trzy lata. Program nauki w pierwszych dwu latach jest jednolity. w trzecim roku wyodrębnia się natomiast kierunki 1) organiczny i 2) nieorganiczny oraz traktuje się specjalnie gruntownie te działy przemysłu chemicznego, które są bardziej rozwinięte w rejonie szkoły. Zadaniem liceum jest „kształcenie pracowników do pracy przy organizowaniu przebiegu produkcji i do pracy w laboratorjach przemysłu chemicznego”.

#### Typy pracowników.

We wspomnianych „Materiałach” uzasadnia się organizację szkolnictwa technologiczno-chemicznego istnieniem w fabrykach poza inżynierami następujących typów pracowników: 1) robotników wykwalifikowanych, 2) mistrzów, 3) ruchowców-chemików, 4) laborantów-chemików. Licea technologiczno-chemiczne mają właśnie kształcić ruchowców-chemików i laborantów-chemików.

W kołach inżynierskich na Górnym Śląsku ustaliła się natomiast opinia, że zasadniczymi typami pracowników (stanowisk) są w ruchu: 1) robotnicy, 2) mistrzowie, 3) kierownicy oddziałów, a w laboratorium: 1) laboranci, 2) kierownicy laboratorium.

W większych fabrykach pracują nadto jako pomocnicy kierowników w ruchu i laboratorium — asystenci, jako pomocnicy mistrzów — dozorczy (przodownicy), jako pomocnicy laborantów — uczniowie laboranczy.

Kierownikami i asystentami w ruchu i laboratorium są zasadniczo inżynierowie z wykształceniem akademickim. Wobec tego średnim szkołom technicznym pozostałoby kształcenie mistrzów i laborantów.

Trzeba jednak przyznać, że w niektórych fabrykach stanowiska asystentów zajmują absolwenci średnich szkół technicznych. Ma to miejsce przedewszystkiem tam, gdzie mistrzowie nie mają żadnego wykształcenia technicznego. Wobec coraz większego nadmiaru inżynierów szanse absolwentów średnich szkół technicznych są coraz mniejsze. Obecne tendencje w przemyśle idą w tym kierunku, aby stanowiska asystentów obsadzać inżynierami, a stanowiska mistrzów absolwentami średnich szkół technicznych.

#### Kształcenie mistrzów (ruchowców).

Rozporządzenie Ministra W. R. i O. P. przewiduje kształcenie mistrzów na kursach dla zdolniejszych robotników, posiadających dłuższą praktykę fabryczną. Są to niewątpliwie najodpowiedniejsi kandydaci na mistrzów. Kursy te jednak mogłyby się odbywać tylko w większych ośrodkach przemysłu chemicznego w godzinach wieczorowych, aby słuchacze nie musieli porzucać swych zajęć fabrycznych. Istnieją więc poważne trudności w organizacji kursów.

Niezależnie zresztą od kursów dla robotników trzeba jednak dać możliwość kształcenia się młodzieży. Dotychczasowe szkoły techniczne, przyjmujące 14-letnich chłopców ze szkoły powszechnej, nie są odpowiednie do kształcenia mistrzów ze względu na poziom umysłowy i wiek, w którym nie można wprowadzić odpowiedniej praktyki fabrycznej. Dlatego rozporządzenie Ministerstwa wprowadziło szkoły stopnia licealnego. Nie powinno to być żadną ujmą dla uczniów liceów, że mają się kształcić na mistrzów. Stanowisko mistrza w fabryce jest bardzo odpowiedzialne pod względem zawodowym i moralnym i wymaga dobrego przygotowania fachowego. Jest też przeważnie dobrze opłacane. Program więc nauki w liceum technologiczno-chemicznym, mającym wykształcić ruchowców, będzie musiał przygotować absolwentów do pracy mistrza. W związku z tem programem nauki wylania się zagadnienie, postawione w tytule artykułu:

### Czy kształcić jednakowo ruchowców (mistrzów) i laborantów?

Rozporządzenie Ministra W. R. i O. P. przewiduje tylko licea technologiczno-chemiczne, kształcące wspólnie ruchowców i laborantów. W „Materiałach” uzasadnia się to głównie tem, że laborant często zostaje przeniesiony z laboratorium do pracy w ruchu. Zdarza się to niewątpliwie, lecz nie da się zaprzeczyć, że najczęściej laborant pracuje w laboratorium do końca swej kariery. Niema wątpliwości, że praca mistrza różni się zasadniczo od pracy laboranta. To też programy ich wyszkolenia muszą się poważnie różnić. Gdy ruchowcowi potrzebna jest przedewszystkiem dobra znajomość elementów maszyn, maszynoznawstwa, technologii chemicznej i organizacji pracy, to laborant musi znać dobrze analizę chemiczną, preparatykę, prace szklarskie i wszelkie czynności laboratoryjne.

Chcąc sprawę ująć konkretnie i dla lepszego zorientowania się w różnicy kształcenia ruchowców i laborantów podaję dwa plany nauki, które nie mają pretensji do ostatecznego ujęcia, mogą jednak służyć za podstawę do dalszej dyskusji.

#### Projekt planu nauki w liceum dla laborantów

L. P.	Przedmioty Semestry (półroczna)	Godzin w tygodniu					
		I	II	III	IV	V	VI
1	Chemja ogólna z mineralogją . . . . .	12	12				
2	Technologia chemiczna i towaroznawstwo . . . . .			10	10		
3	Fizyka z fizykochemją . . . . .	10	10				
4	Pracownia fizyczna i fizykochemiczna . . . . .			10	10		
5	Pracownia szklarska . . . . .	8					
6	Pracownia preparatyki . . . . .					12	8
7	Pracownia analizy jakościowej . . . . .		16				
8	Pracownia analizy ilościowej . . . . .			18	18		
9	Pracownia analizy technicznej . . . . .					24	24
10	Warsztaty mechaniczne . . . . .	8					
11	Zasady bezpieczeństwa i higieny pracy . . . . .					2	2
12	Księgowość . . . . .						4
13	Język niemiecki . . . . .	2	2	2	2	2	2
14	Religja . . . . .	1	1	1	1	1	1
15	Gimnastyka . . . . .	1	1	1	1	1	1
	Razem . . . . .	42	42	42	42	42	42

W myśl Rozporządzenia o szkołach technicznych uwzględniam na trzecim roku liceum dla ruchowców kierunku organiczny i nieorganiczny i dostosowuję technologię szczegółową do potrzeb przemysłu śląskiego (słowem podaję plan nauki, który uważam za odpowiedni dla liceum technologiczno-chemicznego w Katowicach). Przy układaniu planów

zwróciłem uwagę na konieczność przydziału nauczycielom przedmiotów fachowych pełnej liczby godzin (18 tygodniowo). Godziny przeznaczone dla jednego nauczyciela objęte są kropkowaną obwódką.

Gdybyśmy wtłoczyli obydwa plany w jeden, to nie doszlibyśmy w ciągu trzech lat ani do dobrego ruchowca, ani do dobrego laboranta. Dalibyśmy ogólne wykształcenie chemiczne, które w fabryce nie na wiele się przyda. W odróżnieniu od wykształcenia akademickiego średnie wykształcenie techniczne musi obejmować mniejszy zakres wiedzy technicznej, lecz możliwie gruntownej, szczegółowej i dostosowanej do praktycznej działalności zawodowej. Jestem więc za osobnym kształceniem laborantów. Nasuwa się tu jednak nowe zagadnienie.

#### Jak kształcić laborantów?

Czy do kształcenia laboranta konieczna jest szkoła stopnia licealnego t. j. wymagająca ukończenia gimnazjum ogólnokształcącego? Czy nie wystarczy szkoła stopnia gimnazjalnego, jaką rozporządzenie przewiduje dla kształcenia wykwalifikowanych rzemieślników: ślusarzy, stolarzy, elektromonterów etc.? Innymi słowy, czy od kandydatów do szkoły laboranckiej wymagać ukończenia gimnazjum ogólnokształcącego czy tylko szkoły powszechnej?

Wątpliwości nasunęły mi się z następujących względów.

1. Dla innych przemysłów: mechanicznego, hutniczego, elektrotechnicznego i innych rozporządzenie o reformie szkolnej przewiduje oprócz wyższych szkół licealnych, także niższe gimnazjalne. Dla przemysłu chemicznego przewidziane są tylko szkoły licealne, uniemożliwiające kształcenie dla przemysłu chemicznego młodzieży wychodzącej ze szkół powszechnych.

2. Laboranci, pracujący w przemyśle śląskim w liczbie około 250, przeważnie ukończyli tylko szkół powszechną oraz specjalne kursy dla laborantów albo posiadają tylko wyszkolenie praktyczne, uzupełnione samokształceniem (znają przeważnie język niemiecki). Mimo to wielu z nich posiada wysokie kwalifikacje.

3. Laboranci tworzą w przemyśle typ pracownika, podobny do rzemieślnika (ślusarza, elektromontera etc.). Tak samo oprócz przygotowania teoretycznego powinni posiadać pewne swoiste umiejętności manualne, które muszą umieć zastosować według wymagań kierownika. Jeśli więc rozporządzenie o reformie szkolnej tworzy gimnazja ślusarskie, elektromonterskie i inne, to mogłoby analogicznie stworzyć gimnazja laboranckie, oparte o szkołę powszechną.

4. Absolwenci szkół powszechnych w wieku lat 14 w zupełności nadają się do nauki w laboratorium. Wiele laborantów zatrudnia takich uczniów laboranckich. W szkole o wiele łatwiej urządzić ośrodek pracy zawodowej laboranta — laboratorium, niż w gimnazjum tokarskim — warsztat tokarski. Laboratorium szkolne zasadniczo nie będzie się różniło od fabrycznego, a lepiej będzie się nadawało do nauczania. Przewidziane cztery lata nauki w gimnazjum zupełnie wystarczą na wykształcenie dobrego laboranta i uzupełnienie jęg wiadomości ogólnych. Młodzieniec, kończący takie gimnazjum laboranckie w wieku co najmniej 18 lat, nadawałby się doskonale do pracy laboratoryjnej.

Projekt planu nauki w liceum technologiczno-chemicznym dla ruchowców w Katowicach.

L. P.	Przedmioty	godziny w tygodniu																		
		dla przedmiotów wspólnych						dla kierunku organiczn.		dla kierunku nieorgan.										
		I	II	III	IV	V	VI	V	VI	V	VI									
	Semestry (półroczna)																			
1	Chemia ogólna z mineralogią . . . . .	12	10																	
2	Fizyka i fizyko-chemia z pracownią . . . . .	12	12																	
3	Analiza jakościowa i ilościowa . . . . .		18	18																
4	Maszynoznawstwo ogólne z rysunkami . . . . .			10	12															
5	Maszynoznawstwo chemiczn. z rysunkami . . . . .					12	12													
6	Technologia chemiczna ogólna I. i towaroznawstwo z pracownią (analiza techniczna, preparatyka) . . . . .			12	18															
7	Technologia chemiczna ogólna II. i towaroznawstwo — uzupełnienia dla kierunku organicznego (kwas siarkowy, związki azotowe i chloru) z pracownią . . . . .									6										
8	Technologia chemiczna ogólna II. i towaroznawstwo — uzupełnienia dla kierunku nieorganicznego (koksownictwo, gazownictwo, smoła, materiały wybuchowe) z pracownią . . . . .																	6		
9	Technologia chemiczna szczegółowa organiczna (koksownictwo, gazownictwo, smoła, materiały wybuchowe) z pracownią . . . . .									18	18									
10	Technologia chemiczna szczegółowa nieorganiczna (kwas siarkowy, związki azotu i chloru) z pracownią . . . . .																	18	18	
11	Uzupełnienia z matematyki (geometria wykreślna) . . . . .	4																		
12	Warsztaty mechaniczne . . . . .	12																		
13	Elektrotechnika z pracownią . . . . .				4	4														
14	Organizacja przedsiębiorstw . . . . .									4										
15	Zasady bezpieczeństwa i higieny pracy . . . . .				4															
16	Ustawodawstwo robotniczo-przemysłowe . . . . .									2										
17	Księgowość . . . . .									4										
18	Zasady ekonomii . . . . .				2															
19	Religia . . . . .	1	1	1	1	1	1													
20	Gimnastyka . . . . .	1	1	1	1	1	1													
	Razem . . . . .	42	42	42	42	18	24			24	18			24	18					

5. Nieuzasadnione są obawy, że nie byłoby zapotrzebowania na laborantów. W przemyśle chemicznym zawód laboranta jest bardzo ważny i wyraźnie się wyodrębnia. Sam wielki przemysł śląski zatrudnia około 250 laborantów i ma roczne zapotrzebowanie na 6—10 nowych laborantów. A przecież laboranci są potrzebni nie tylko w wielkim przemyśle i nie tylko w przemyśle chemicznym, lecz także w różnych laboratorjach państwowych, komunalnych i prywatnych. Z całą stanowczością można twierdzić, że jedna szkoła laborantów nie pokryłaby całego zapotrzebowania krajowego.

Powstanie odrębnych szkół laboranckich wpłynęłoby na udoskonalenie fachowe tego zawodu i podniosłoby niewątpliwie jego znaczenie w społeczeństwie.

Ostatecznie powyższe uwagi prowadzą do następujących wniosków:

- 1) należy kształcić ruchowców dla fabryk chemicznych i laborantów osobno według różnych programów;
- 2) zgodnie z rozporządzeniem o reformie szkolnej należy kształcić ruchowców na kursach dla mistrzów i w szkołach stopnia licealnego;
- 3) natomiast laborantów byłoby właściwiej kształcić w szkołach stopnia gimnazjalnego.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Sollen Laboranten und chemische Betriebstechniker die gleiche Ausbildung erhalten? (Bemerkungen über die Reform der technischen Fachschulen).

Es wird die in Polen im Gange befindliche Reform der technisch-chemischen Fachschulen kurz dargestellt. Darauf werden die in der chemischen Fabrik in Frage kommenden Stellen besprochen. Die Hauptstellungen sind im Betriebe: 1) Arbeiter, 2) Meister, 3) Betriebsleiter und im Laboratorium: 1) Laborant und 2) Leiter des Laboratoriums. Als Gehilfen sind dem Leiter die Assistenten angegliedert, dem Meister — die Aufseher, dem Laboranten die Laborantenschüler. Für die Stellen der Leiter und Assistenten ist grundsätzlich akademische Bildung erforderlich. Für die Schüler der technischen Fachschulen bleibt also im Betriebe hauptsächlich die Stellung des Meisters offen. Deswegen muss das technologisch-chemische Liceum, welches gemäss der Schulreform chemische Betriebstechniker ausbilden soll, zur Stellung des Meisters vorbereiten. Denselben Ziele sollen auch Abendkurse für Arbeiter dienen. Da die Beschäftigung eines Betriebsmeisters von der des Laboranten gänzlich verschieden ist, kann die Ausbildung beider nicht nach demselben Programm erfolgen, wie dies in den Vorschlägen zur Schulreform vorgesehen ist. Um die Unterschiede klarzustellen, gibt Verfasser beispielweise zwei Lehrpläne für chemische Betriebstechniker und Laboranten. Schliesslich begründet er die Ansicht, dass die Ausbildung von Laboranten auf der Volksschulbasis vorgenommen werden könnte.

## KĄCIK SEKCJI ANALITYCZNEJ P. T. Ch.

Section analytique de la Société Chimique de Pologne

Sekcja Analityczna P. T. Ch. chcąc ułatwić ogółowi analityków wzajemne porozumiewanie się w kwestjach fachowych, prowadzić będzie w „Przemysle Chemicznym” kącik analityczny, gdzie zamieszczone będą ciekawsze spostrzeżenia z praktyki analitycznej, nadsyłane przez poszczególnych analityków, a także skrzynka pytań. Zarząd Sekcji ma nadzieję, że zamieszczane pytania nie przebrzmiają bez echa, słowem, projektowana skrzynka będzie nie tylko do pytań lecz i do odpowiedzi.

Żeby właśnie zamierzona akcja dała pożądanę rezultaty, Zarząd Sekcji zwraca się

do ogółu analityków z gorącym apelem popierania tej akcji przez nadsyłanie pod adresem Zarządu (Warszawa, Politechnika, Zarząd Sekcji Analitycznej P. T. Ch.) swych uwag oraz informacji dotyczących zamieszczonych w „Skrzynce” pytań. Sądzimy, że akcja nasza, zmierzająca do zrealizowania wzajemnej pomocy fachowej, spotka się ze zrozumieniem i przychylnem ustosunkowaniem się nie tylko wszystkich analityków, lecz również i tych chemików, których mogły by zainteresować poruszane w „Skrzynce pytań” zagadnienia.

## SKRZYŃKA ZAPYTAŃ

1. Czy znane są szybkie metody ilościowego oznaczania arsenu w żeliwie i stali?

2. Jaka jest praktyczna dokładność kolometrycznego oznaczania krzemu w żeliwie i stali.

## Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Association des Ingénieurs-Chimistes de la République Polonaise

**Sprawa reformy szkolnictwa**, szczególnie ważna jeśli chodzi o szkoły zawodowe, prowadzona jest przez Ministerstwo W. R. i O. P. w porozumieniu z zainteresowanymi organizacjami społecznymi. Sprawa szkół chemicznych nie będzie w ciągu najbliższych kilku miesięcy przedmiotem prac Ministerstwa, to też okres ten Związek nasz musi poświęcić na zebranie jaknajobszerniejszego materiału w sprawie zawodowego szkolnictwa chemicznego.

Jak wykazał IV-ty Zjazd Delegatów w Radomiu, takie sprawy jak np. utworzenie „gimnazjów chemicznych” (gimnazjów w rozumieniu nowej ustawy szkolnej) wywołują głęboką różnicę poglądów. Ścierają się tu zasadniczo opinie inżynierów chemików, związanych ze szkolnictwem i inżynierów chemików, zajmujących stanowiska ruchowe w fabrykach.

Ukazujący się równocześnie w dziale „Pracownia i Szkoła”, artykuł kol. K. Pillicha, który sprawie tej poświęcił wiele trudu oświetlając powyższe zagadnienie, znajdzie niewątpliwie odgłos w zainteresowanych kołach i być może spowoduje opublikowanie innych głosów, które przyczynią się do wyjaśnienia tego zawikłanego zagadnienia.

**Wycieczka Okręgu Warszawskiego do Krakowa i Mościc.**

W dniu 6 i 7 października b. r. odbyła się, dawniej już projektowana, wycieczka Warszawskiego Okręgu Związku na Sowińcie. W wycieczce wzięło udział 17 osób. W dniu 5 października wycieczka wyjechała do Krakowa i 6-go przed południem wzięła udział w sypaniu Kopca Marszałka J. Piłsudskiego na Sowińcu, a popołudniu tegoż dnia udała się na Wawel. Wieczorem wyjechała do Tarnowa i w poniedziałek 7-go od rana zwiedzała fabrykę w Mościcach. Przyjmowana nader gościnnie przez Dyрекcję, wycieczka na terenie fabryki

miała możliwość zetknięcia się z Naczelnym Dyrektorem Ministerstwem E. Kwiatkowskim, który zechciał towarzyszyć jej przy zwiedzaniu niektórych działów fabryki. 7-go popołudniu wycieczka udała się w drogę powrotną, przyczem uczestnicy jej wyrażali jaknajgorętsze podziękowania kolegom z Mościc, w szczególności kol. prezesowi Okręgu Krakowskiego inż. Zielińskiemu i Dr. Pawlikowskiemu za gościnne i świetnie zorganizowane przyjęcie.

Wycieczka mimo dość szybkiego tempa i dużego Zjazdu w Krakowie nie dawała odczuć żadnych usterek organizacyjnych, przeto uczestnicy jej rozstawali się pod jaknajlepszym wrażeniem.

**Spis chemików polskich.**

Pokrewna naszej organizacja, Związek Chemików Polskich, grupująca przeważnie kolegów ze studjami uniwersyteckimi, powzięła pożyteczną inicjatywę sporządzenia jaknajbardziej dokładnego spisu chemików, mieszkających na terenie Rzeczypospolitej Polskiej. Zebrany materiał będzie ogłoszony drukiem. Podjęta akcja będzie miała znaczenie dla władz państwowych i przemysłu polskiego.

Udanie się tej akcji będzie niezmiernie ważne dla ogółu chemików, to też Związek nasz prosi wszystkich członków o wzięcie w niej udziału.

Związek Chemików Polskich, Warszawa ul., Krakowskie Przedmieście 66, przesyła w miarę posiadanych adresów, kwestjonariusze do wypełnienia z następującymi rubrykami: 1. Imię i nazwisko, 2. Tytuł naukowy, 3. Zajmowane stanowisko i nazwa instytucji, która go zatrudnia, 4. Szczegółowy adres, 5. Rok urodzenia, 6. Ukończony wyższy zakład naukowy (Wydział i rok), 7. Przynależność do organizacji zawodowych i społecznych, 8. Specjalność naukowa lub dziedzina technologii chemicznej w której jest wyspecjalizowany.

Ci z kolegów, którzy kwestjonariuszy nie otrzymają przesłani są o zwrócenie się o powyższy kwestjonariusz do *Związku Chemików Polskich*, ewentualnie przysłanie pod adresem *Związku Chemików Polskich* wyżej wyszczególnionych danych.

#### Grupowe ubezpieczenie na życie w P. K. O.

Zgodnie z uchwałą IV-go Zjazdu Delegatów Zarząd Główny zawarł z P. K. O. umowę na grupowe ubezpieczenie na życie.

Umowa z P. K. O., przewidując szereg ulg nie nakłada na kolegów przymusu ubezpieczenia, pożądane jednak byłoby, aby jaknajwięcej Kolegów przystąpiło do niego.

Ubezpieczenie na życie jako sposób zbierania przymusowych oszczędności, spełnia przynajmniej częściowo rolę kas samopomocowych, których Związek obecnie nie jest w stanie prowadzić. Głównym plusem grupowego ubezpieczenia jest to, że składki są niższe niż przy ubezpieczeniu indywidualnym, ze względu na przewidziane w ubezpieczeniu grupowym rabaty. Wszyscy członkowie Związku, ubezpieczeni już w P. K. O. mogą przystąpić do ubezpieczenia grupowego i korzystać z odpowiednich ulg.

Bliższych informacji udziela Zarząd Główny i Zarządy Okręgów.

## Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour.

**Nowy Dyrektor Chemicznego Instytutu Badawczego.** Wydział Czynny Instytutu na posiedzeniu w dniu 23 października 1935, w obecności notariusza, wybrał Dyrektorem Chemicznego Instytutu Badawczego profesora Dra Kazimierza Klinga.

**Profesor W. Świętosławski** objął 5 grudnia r. b. tekę ministra wyznań religijnych i oświecenia publicznego.



Prof. Dr. Wojciech Świętosławski urodził się w majątku Kiryjówka na Wołyniu w roku 1881. W 1906 ukończył wydział chemiczny Politechniki Kijowskiej, uzyskując stopień inżyniera-technologa, poczem objął asystenturę na Politechnice. Przez cały czas pobytu w Kijowie W. Świętosławski

bierze czynny udział w pracach polityczno-organizacyjnych młodzieży. Jest przewodniczącym komisji samokształceniowej organizacji „Korporacja”, prowadzi drukarnię nielegalnych wydawnictw, mieszkając zaś niedaleko granicy wielokrotnie przewoził transporty bibuły z zaboru austriackiego.

W roku 1910 przenosi się do Moskwy, gdzie od 1913 wyklada jako docent — termochemję.

W roku 1917 po obronie pracy: „*O związkach dwuazotowych*” uzyskuje tytuł magistra i doktora chemji, na Uniwersytecie Kijowskim. Po przewrocie bolszewickim zostaje wybrany na przewodniczącego Wydziału Szkolnego Komitetu Ofiarom Wojny. W maju 1918 organizuje delegację uczonych, nauczycieli i studentów i na czele jej przyjeżdża do Warszawy, celem porozumienia się z ówczesnym Ministerstwem Oświaty, w sprawie założenia szkół dla reemigracji oraz zorganizowania powrotu nauczycielstwa i młodzieży polskiej do kraju.

Na jesieni 1918 obejmuje jako docent wykłady chemji fizycznej na Politechnice Warszawskiej. Wkrótce potem zostaje mianowany profesorem zwyczajnym chemji fizycznej Politechniki Warszawskiej. W roku 1919 zostaje wybrany na dziekana wydziału chemji Politechniki.

W roku 1920 w czasie inwazji bolszewickiej, prof. Świętosławski wstępuje do wojska jako ochotnik. Po zwolnieniu z wojska interesuje się nadal zagadnieniami związanymi z obroną kraju, głównie zaś przystosowaniem przemysłu do obrony kraju.

W roku akademickim 1928/29 sprawuje urząd rektora Politechniki Warszawskiej.

Poza pracą na terenie akademickim prof. W. Świętosławski prowadzi szereg prac badawczych na innych terenach.

W roku 1926/27 jest kierownikiem Działu II Wojskowego Instytutu Przeciwigazowego. Od 1927 do chwili obecnej kieruje Działem Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego, będąc jednocześnie Członkiem Zarządu tegoż Instytutu.

W swych pracach badawczych profesor W. Świętosławski stwarza nowe kierunki w ebuljometrii, mikrokalorymetrii, termochemji, związków organicznych z ujednostajnieniem danych fizyko-chemicznych daje nowe podstawy fizyko-chemiczne dla wytłomaczenia zjawisk przy koksowaniu węgla i t. d.

Prof. W. Świętosławski bierze czynny udział w pra-

cach naukowych na terenie międzynarodowym. Od 1914 — 1922 inicjuje i przeprowadza sprawę wzorca termochemicznego. W roku 1926 zostaje wybrany na przewodniczącego Komisji Termochemicznej przy Międzynarodowej Unji Chemii czystej i stosowanej.

Od 1930 — 1934 jest wiceprezesem tejże unji. W 1934 zostaje powołany na przewodniczącego Międzynarodowej Komisji Danych Fizyko-chemicznych.

Prof. Świętosławski jest członkiem honorowym Polskiego T-wa Chemicznego i Rumuńskiego T-wa Chemicznego; członkiem zwyczajnym: Polskiej Akademii Umiejętności, Akademii Nauk Technicznych, T-wa Naukowego w Warszawie, T-wa Naukowego we Lwowie i członkiem korespondentem T-wa Naukowego w Pradze czeskiej.

Prof. W. Świętosławski ogłosił drukiem 275 publikacji naukowych, w tem 4 tomy podręcznika chemii fizycznej, termochemję w języku francuskim i niemieckim, ebuljometrię i t. p.

Prof. W. Świętosławski jest odznaczony Medalem Niepodległości, Orderem Polonia Restituta III i II klasy oraz Gwiazdą Republiki Hiszpańskiej.

**Zjednoczenie Polskich Inżynierów Katolików.** W dniu 3.XI b. r. odbyło się I Walne Zgromadzenie Zjednoczenia. Powstała nowa placówka, którą zorganizowali polscy inżynierowie katolicy różnych specjalności. Cele i zadania jej określone są w par. 6 Statutu, zatwierdzonego przez Komisariat Rządu: „szerzenie katolickiego światopoglądu i zasad katolickich, ich obrona i wprowadzanie w życie w zakresie pracy zawodowej inżyniera”.

Powstała więc organizacja, która ma pracować nad zagadnieniami katolickiej etyki i moralności w całokształcie prac technicznych i tak ściśle związanych z nią prac gospodarczych i ekonomicznych.

Adres Zarządu Zjedn. Pol. Inż. Kat.: Warszawa, Jezuicka 6 m. 4. Telefonicznie porozumieć się można w godz. 18 — 20 — 2.08-02 w lok. Sod. Int. Męsk. Św. Jąska 15.

**Polskie Towarzystwo Chemiczne.** Na posiedzeniu z 17 października 1935 prof. Dr. W. Świętosławski wygłosił odczyt p. t.: *Z badań nad ciepłem wiązania cementu.*

Autor dał opis kalorymetru labiryntowego, przygotowanego do badania ciepła krzepnięcia cementu w okresie pierwszych 30-tu kilku godzin reakcji najbardziej gwałtownej. Kalorymetr ten przystosowany został do działania automatycznego, przyczem na osi czasów notowane są również automatycznie ilości wody, przepływającej przez kalorymetr.

Badania wykazały, że oprócz maksimum wydzielania ciepła istnieje minimum, które się zazwyczaj pojawia po upływie dwóch godzin od chwili zarobienia cementu.

Aby zbadać ciepło wytwarzane od chwili zarobienia cementu wodą do momentu pojawienia się minimum, skonstruowany został inny przyrząd, którego działanie dokładnie

jeszcze zbadane nie zostało. Stwierdzono jednak, że cement zarobiony nadmiarem wody wydziela ok. 3 — 4 Kal/kg w ciągu pierwszych trzech godzin.

**Związek Chemików Polskich. Spis Chemików Polskich.** W celu zestawienia pełnego spisu chemików zamieszkałych na obszarze Rzeczypospolitej Polskiej, Zarząd Główny Związku Chemików Polskich w porozumieniu i przy pomocy innych stowarzyszeń, zwraca się do wszystkich chemików z uprzejmą prośbą o nadsyłanie danych ewidencyjnych: 1) Imię i Nazwisko, 2) Tytuł naukowy, 3) Zajmowane stanowisko, 4) Szczegółowy adres, 5) Rok urodzenia, 6) Wyższy Zakład Naukowy (Wydział) i rok jego ukończenia, 7) Przynależność do organizacji zawodowych i społecznych. 8) Specjalność naukowa lub dziedzina chemii odpow. zainteresowaniu.

Dane powyższe nadsyłać należy pod adresem Związku Chemików Polskich, Warszawa, Krakowskie Przedmieście Nr. 66.

Na żądanie Związek przesyła specjalne formularze spisowe.

Ponieważ Związek pragnąłby ukończyć spis jeszcze w obecnym roku i wydać go drukiem, apelujemy do wszystkich chemików o możliwe szybkie nadsyłanie zgłoszeń.

**Wystawa Szkolnej Aparatury Chemicznej.** Centralna Chemiczna Pracownia Dydaktyczna przy Muzeum Oświaty i Wychowania Ministerstwa W. R. i O. P. (Hoża 88) urządza w sali nr. 8 wystawę szkolnej aparatury chemicznej przystosowanej do programu chemii w klasie III gimnazjum ogólnokształcącego.

Otwarcie wystawy nastąpi w połowie grudnia. Wystawa trwać będzie przez grudzień i styczeń.

Informacje telefoniczne — w godz. od 9-ej do 14-ej, tel. 8.16-93.

**VIII Achema** odbędzie się w pierwszych dniach września 1937 z okazji uroczystego 50-tego Kongresu Związku Chemików Niemieckich (Verein Deutscher Chemiker) we Frankfurcie nad Menem. Związek Chemików Niemieckich został założony w roku 1887 również we Frankfurcie nad Menem.

**Gańnice z bromkiem metylu.** przeciw pożarom w pracowni są 6-krotnie skuteczniejsze od zawierających  $CCl_4$ . Wielka łatwość z którą ulatnia się  $CH_3Br$  (t. w.  $4,5^0$ ) oraz fakt, że daje 1,6 razy tyle gazu co  $CCl_4$ , nie tłómaczą same tego wzmożonego efektu gaszącego. Należy przypisać samej grupie bromowej to działanie przeciwpożarowe.

**Calovex** jest to szkło przepuszczające 60% promieni światła a tylko 20% promieni cieplnych. Zastosowanie go w krajach podzwrotnikowych potwierdziło nadzieje, że można z jego pomocą otrzymać tam pomieszczenia mieszkalne widne i względnie chłodne.

## Książki i czasopisma nadesłane do redakcji

Livres et journaux envoyés à la redaction

**E. Brennecke, K. Fajans, N. H. Furman und R. Lang.** *Neuere massanalytische Methoden.* Tom. 33, wydawnictwa „Die chemische Analyse” pod redakcją Wilhelma Böttgera. Nakład F. Enke, Stuttgart, 1935.

Na treść tego zbioru składają się następujące tematy:

1) Usuwanie błędów miareczkowania w alkalimetrii i acydymetrii (E. Brennecke); 2) Siarczan cerowy jako środek utleniający w analizie miareczkowej (N. H. Furman); 3) Metody jodano- i bromianometryczne z włączeniem bromometrii według *Mauchota* (R. Lang); 4) Sole chromawe jako środek reduk-

cyjny w analizie miareczkowej (E. Brennecke); Indykatory oksydacyjno-redukcyjne (E. Brennecke); 6) Indykatory adsorbcyjne do miareczkowania przez wytrącanie osadów (K. Fajans).

Może żadna dziedzina chemii nie jest tak konserwatywna jak chemia analityczna. Nowe obserwacje i metody przedostają się tu z wielkim trudem, początkowo zawsze są spotykane z niedowierzaniem, zastrzeżeniami praktyki, dbającej o możliwie statyczny stan rzeczy, do czasu, gdy w ogniu prób wielkich i małych warsztatów zdobędą sobie popularność.

Tematy wyżej wymienione, stanowiące przedmiot opisu niniejszej książki, mają już ten czas prób za sobą. Są one wyrazem postępu, dokonanego w ostatnich kilkunastu latach w dziedzinie analizy miareczkowej. Dotyczą nie tylko metod o większej ścisłości osiągalnych wyników, lecz też bardzo znacznego rozszerzenia ram miareczkowania na liczne przypadki do niedawna jeszcze niedostępne dla tej metody.

To też niewątpliwie z wielkim pożytkiem zbiór ten będzie dla pracowników laboratoriów naukowych i technicznych, na dawniejszych podręcznikach wychowanych. Znajdą tu bowiem opisy dogodnych metod miareczkowych, tak wielokrotnie bezskutecznie poszukiwanych w różnych przypadkach. Dodajmy jeszcze, że artykuły zostały napisane przez pierwszorzędnych fachowców, z których każdy przyczynił się bądź do wprowadzenia, bądź do pogłębienia danej metody i że przy każdym opisie zostały uwydatnione podstawy teoretyczne i szczególnie zalecanego postępowania. H. Lachs

**Dipl.-Ing. Leo Ivanovszky, Ozokerit und verwandte Stoffe, II tom, nakład Hartlebena, Wiedeń i Lipsk.**

Część 1: *Die Mineralwaxse*. Referując o pierwszym tomie dzieła Ivanovszkiego<sup>1)</sup>, nazwałem to dzieło pewnego rodzaju „Engler-Höferem” stałych węglowodorów. Część pierwsza drugiego tomu istotnie wykazuje, że dzieło to zasługuje na taki osąd w całym tego słowa znaczeniu. Na początku pierwszej części drugiego tomu podaje Ivanovszky pokrótce historję wszelkiego rodzaju wosków i opisuje następnie hipotezy, związane z ich powstaniem. W następnym rozdziale omówiony jest dokładnie sposób produkcji wosku ziemnego z szerokim uwzględnieniem dat historycznych, sposobu pracy dawniej a dziś przy wydobywaniu wosku w Polsce, głównie zaś w Borysławiu. Już sam ten rozdział czyni książkę cenną dla każdego, kto chce się poinformować o tej gałęzi naszego przemysłu, niestety zbyt postponowanego i po macoszem traktowanego. Następuje opis urządzeń i metod służących przy wyrobie parafiny, wykazujący głęboką znajomość i wiedzę fachową autora, który podaje tu wszelkie systemy i sposoby pracy od najstarszych do najnowocześniejszych. W następnym rozdziale, traktującym o sposobach rafinacji wosku ziemnego, znajdujemy dokładne wskazówki dla praktyka i opis wszel-

kich metod badawczych laboratoryjnych i ruchowych. Nie omieszczał też autor opisać dokładnie wszelkie produkty pomocnicze, jakich używa się do rafinacji wosków. Dalej znajdujemy rozdział o właściwościach chemicznych i fizykalnych stałych węglowodorów, w którym autor nagromadził olbrzymi wprost materiał doświadczalny, pochodzący, co wyraźnie nadmienić należy, z własnych jego prac i badań. Specjalnie wspomnieć tu należy o nowych badaniach autora nad krzywą wiskozy stałych węglowodorów; poraz pierwszy zbadano tu tę ich właściwość, dochodząc do wyników i wniosków bardzo ciekawych. Znaczne usługi przy tych badaniach oddał znany już dobrze z literatury wiskozymetr Steinera<sup>2)</sup>. Niemniej pouczające i dokładne jest zestawienie metod badania wosków i ich właściwości, używanych do gatunkowania i rozróżniania tych produktów w handlu. Książkę kończy rozdział, opisujący nowy sposób badania ozokierytów metodą, opracowaną przez autora.

Część 2: *Synthetische Wachse, Natuerliche und Kohlenwasserstoff-Wachse*. Ta ostatnia część monografji Ivanovszkiego wykazuje podobne walory, co tom I oraz część 1 tomu II. Początek stanowi systematyczne przedstawienie sposobów pracy przy syntezie „sztucznych wosków”, przyczem podane są również, z właściwą autorowi dokładnością, wszelkie patenty, dotyczące tego działu. Główną treść tej części stanowi tablice, w których autor zestawil i podał jaknajdokładniej wszelkie cechy i właściwości wszelkich wosków, sztucznych i naturalnych, a dalej właściwości węglowodorów, posiadających cechy wosków i tym podobnych ciał. Materiał, zestawiony w tablicach przewyższa wszelkie oczekiwania zarówno praktyka, jak również i badacza, tembardziej, że zestawienie jest nadzwyczaj plastyczne i przejrzyste.

W Polsce zapewne i te obie części drugiego tomu znajdą szerokie koło czytelników, jako że autor skreślił w sposób znakomity i przejrzysty wiele ważnych faktów, ważnych specjalnie dla jednej z naszych gałęzi przemysłu chemicznego. Raz jeszcze wyrazić chcę nadzieję, że całe dzieło Ivanovszkiego udostępnione zostanie większemu ogółowi czytelników w Polsce przez ukazanie się tłumaczenia polskiego.

Dr. E. Erdheim.

**Konstanty Hrynakowski. Układy trójskładnikowe. Wskazówki do analizy termicznej.** Warszawa, 1934. Odbitka z Kroniki Farmaceutycznej.

Na 48 stronach autor, z którego pracowni wyszły już liczne prace z tego zakresu, podaje w skrócie zasady metody. Oto rozdziały pracy; Badanie termometru rtęciowego; zasada termodynamiczna; reguła faz Gibbsa; diagramy układu trójskładnikowego; wykonanie analizy termicznej; otrzymanie diagramu z przekrojów pionowych i klasyfikacja układów trójskładnikowych.

<sup>2)</sup> Przemysł Chem. 18. 268, 1934, Przemysł Naft. 1933 z. 24, Roczniki Chem. 14. 281 i 1536, (1934). Przemysł Naft. 1935, z. 10.

<sup>1)</sup> Przemysł Chem. 19. 136. (1935).