

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XX

MARZEC — KWIECIEŃ 1936

3—4

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

## SPRAWOZDANIE

### Z POSIEDZENIA KURATORJUM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO

Compte rendu de l'Institut des Recherches Chimiques

Dnia 25 marca 1936 r. w obecności Pana Prezydenta R. P. Prof. Dr. I. Mościckiego i Ministra W. R. i O. P., Prof. Dr. W. Świętosławskiego, odbyło się w Warszawie XVI posiedzenie Kuratorjum Chemicznego Instytutu Badawczego.

W Zebraniu wzięli udział: 1) Kuratorowie Instytutu: Dyr. inż. Czesław Benedek, Dyr. inż. Aleksander Ciszewski, Gen. Józef Czikiel, Min. inż. Czesław Klarner, Gen. Dyr. inż. Antoni Lewalski, Dyr. inż. Piotr Markiewicz, Gen. Dyr. inż. Tomisław Morawski, inż. Szymon Rudowski. 2) Członkowie Wydziału Czynnego: Prof. Dr. Jan Czochralski, Prof. Dr. Waław Leśniński, Doc. Dr. Ludwik Wasilewski. 3) Zaproszeni goście: Gen. Kazimierz Schally, Szef Gabinetu Wojskowego Pana Prezydenta R. P. 4) Zastępcy Kierowników Działów: Inż. Jerzy Pfanhauser, inż. Halina Starczewska, inż. Zdzisław Zaleski. 5) Referenci prac: Dr. Józef Salcewicz, inż. Waław Szukiewicz. 6) Kierownik Biura Instytutu — Mgr. Waław Jaworski.

Usprawiedliwili nieobecność pp. Kuratorowie: Min. inż. Kwiatkowski Eugenjusz, Min. Gen. Dr. Górecki Roman, General inż. Litwinowicz Aleksander, oraz Dyrektor Instytutu, Prof. Dr. Kazimierz Kling.

Posiedzenie zagaił Wiceprezes Kuratorjum, Generalny Dyrektor inż. Lewalski Antoni, witając Pana Prezydenta R. P., Wysokiego Protektora Instytutu.

Po przyjęciu porządku dziennego. Przewodniczący uczcił w dłuższym przemówieniu pamięć Zmarłych: Członka Założyciela Instytutu, ś. p. Prof. Dr. Stanisława Tołłoczki, zm. dnia 5 marca 1935 r., Dyrektora Instytutu ś. p. Dr. Zełona Martynowicza, zm. w dn. 23 sierpnia 1935 r., oraz Kuratora Instytutu, b. min. dr. inż. ś. p. Stefana Ossowskiego, zm. dn. 22 marca 1936 r.

Przed odczytaniem protokółu poprzedniego posiedzenia Przewodniczący złożył Prof.

Dr. Wojciechowi Świętosławskiemu, Członkowi Wydziału Czynnego Instytutu, życzenia owocnej pracy na zaszczytnym stanowisku Ministra W. R. i O. P.

Po odczytaniu protokółu ostatniego posiedzenia zebrani przyjęli go bez dyskusji.

W punkcie 3-im porządku dziennego Doc. Dr. Ludwik Wasilewski, w zastępstwie chorego Dyrektora Instytutu składa sprawozdanie bilansowe za czas od 1. VII. 34 r. do 31. III. 1935 r., oraz sprawozdanie z ogólnej działalności Instytutu po dzień ostatni:

„Wydział Czynny, na posiedzeniu z dnia 23. X. 35 r., na opróżnione po ś. p. Dr. Zenonie Martynowiczu stanowisko dyrektora Chemicznego Instytutu Badawczego, powołał Pana Profesora Dr. Kazimierza Klinga na okres 5 lat.

Pan Profesor Kling kierował w rzeczywistości sprawami Instytutu jeszcze na wiele miesięcy przed tem powołaniem w okresie długotrwałej choroby dyrektora Martynowicza.

Od dwu jednakże tygodni stan zdrowia Pana Dyrektora Klinga jest na tyle ciężki, że nie jest on w możności przedstawić sprawozdania z działalności Instytutu.

W jego też zastępstwie i naskutek jego zlecenia obowiązek przedłożenia sprawozdania spadł na mnie.

Wobec krótkości czasu, jaki pozostawił mi na opracowanie bardzo obszernego materiału, być może, że znajdą się w niem tu i owdzie pewne niejasności. Będę się je starał w dyskusji wyświecić.

Sprawozdanie obecne należałoby w zasadzie podzielić na dwa okresy różne. Mianowicie: jeden od 1 lipca 1934 r. do 31 marca 1935 r. i drugi od 1 kwietnia 1935 r. do dnia dzisiejszego.

Jeżeli chodzi o stronę rachunkową pierwszego z tych okresów, to szczegółowe zestawienie mają Panowie przed sobą, a ostateczny bilans przedstawiałby się następująco:

## Bilans netto Chemicznego Instytutu Badawczego

na dzień 31.III.35 r. za okres budż. od 1.VII.34 — 31.III.35 r.

## STAN CZYNNY

## STAN BIERNY

Kasa . . . . .	2 379,73	
Banki:		
P. K. O. 13491 . . . . .	41 535,48	
" 149581 . . . . .	100,83	
Bank Gosp. Kr. — R-k Proc. . . . .	67,15	
Państw. Bank Rolny—bież. Nr. 2 . . . . .	85,70	
R-ki zabezp. Fund. Stydendjalne:		
Państw. Bank Rolny—bież. N. 1 . . . . .	405,16	
Państw. Bank Rolny—dep. N. 1 . . . . .	25 707,12	
Państw. Bank Rolny—dep. N. 2 . . . . .	52 303,48	78 415,76
Bank Ang.-Polski —bież. . . . .	237,75	
Bank Gosp. Kraj. — R-k gwaranc. 10 000,00 . . . . .	10 237,75	130 442,67
Centrala Dostaw Aparatury—bież. . . . .	75 805,66	
" " " —inwest. . . . .	91 666,53	
Dłużnicy . . . . .	79 006,64	
Zaliczki . . . . .	3 825,55	
Biblioteka . . . . .	98 887,43	
Budowa Warsztatów . . . . .	20 186,61	
Weksle protestowane . . . . .	353,57	
Akcje . . . . .	708,60	
Ruchomości . . . . .	419 575,88	
Nieruchomości . . . . .	1 461 778,68	
	2 384 617,55	
Niedobór okresu od 1.VII.34 — 31.III.35 r. . . . .	53 025,42	
	Zł. . . . .	2 437 642,97

Banki:		
Bank Gosp. Kraj.—bież. . . . .	40 008,16	
" " " —poż. . . . .	206 000,00	
" Naftowy we Lwowie . . . . .	679,00	246 687,16
Fundusz amortyzacyjny . . . . .		453 851,59
Wierzyciele . . . . .		254 977,99
Fundusz Prac im. Prez. Mościckiego . . . . .		33 320,00
Fund. Styp. im. ś. p. T. Zwislóckiego . . . . .	52 310,36	
Fund. Styp. im. ś. p. Fr. Mościckiego . . . . .	26 105,40	78 415,76
Weksle gwarancyjne . . . . .		10 000,00
		1 077 252,40
Majątek na dz. 1.VII.1934. . . . .		1 360 390,57

Zł. . . . . 2 437 642,97

Kierownik Biura:

(—) Mgr. W. Jaworski

Dyrektor Instytutu:

(—) Dr. K. Kling

Komisja Rewizyjna:

(—) K. Górski

(—) E. Trepka

(—) J. Zawadzki

## Rachunek wpływów i wydatków Chemicznego Instytutu Badawczego

za okres budżetowy 1.VII.34 — 31.III.35 r.

## WYDATKI

## WPŁYWY

R-k Działu Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego . . . . .	21 845,18	
R-k Działu Węglowego . . . . .	122 281,40	
" " Analitycznego:		
a) Oddział Analizy Węgla . . . . .	26 714,46	
b) Oddział Analizy Ogólnej . . . . .	8 959,74	35 674,20
" " Spirytusowego . . . . .	29 258,40	
" " P. W. . . . .	172 651,88	
" Oddziału Syntezy Kauczuku P. M. S. . . . .	50 006,20	
" Działu Metalurgicznego (wraz z Oddziałem Analizy Metali) . . . . .	85 834,35	
" Działu Przemysłu Chemicznego . . . . .	19 582,92	
" Oddziału Węgla Aktywnego . . . . .	12 783,05	

Zł. . . . . 549 917,57

R-k Dotacyj Państw. Fabryki Związków Azotowych . . . . .	15 000,00	
" Przemysłu Węglowego . . . . .	106 891,96	
" Wpływów za analiz i ekspertyzy . . . . .	44 867,90	
" Dotacyj Państw. Mon. Spirytus. na Oddział Spir. . . . .	30 000,00	
" Dotacji M. P. i H. na Dz. P. W. . . . .	169 000,00	
" Dotacji Państw. Mon. Spir. na Oddział Kauczukowy . . . . .	35 000,00	
" Dotacji Inst. Met. i Metalozn. P. W. . . . .	45 000,00	
" Wpływów „Przemysłu Chemicznego“ . . . . .	16 112,66	461 872,52
Różne wpływy:		
R-k Subwencyj . . . . .	27 250,00	
" Skł. Członków Wspierających . . . . .	6 397,00	
" Zysk Centrali Dostaw Aparatury . . . . .	1 372,64	35 019,64
		496 892,16
Niedobór na dz. 31.III 1935 r. . . . .		53 225,42
	Zł. . . . .	549 917,58

Kierownik Biura:

(—) Mgr. W. Jaworski

Dyrektor Instytutu:

(—) Dr. K. Kling

Komisja Rewizyjna:

(—) K. Górski

(—) E. Trepka

(—) J. Zawadzki

Przedstawiony okres sprawozdawczy zamknęliśmy niedoborem w wysokości 53 025,42 zł. na co wpłynęło między innymi i odpisanie na amortyzację kwoty w wysokości 29 251 zł., na koszty leczenia ś. p. Dyr. Dr. Z. Martynowicza — 5 000,— zł., i należności dla wdowy po architekcie ś. p. K. Kłosie — 9 000,— zł.

Bilans Instytutu, księgowość i dowody za okres sprawozdawczy poddane zostały szczegółowej analizie i kontroli przez pp. Członków Komisji Rewizyjnej i działającego w Jej imieniu inspektora Banku Gospodarstwa Krajowego, p. Gustawa Scholtza.

Bardzo cenne uwagi i odpowiednie wnioski zostały przez Komisję Rewizyjną przedstawione w Jej protokóle.

W tym okresie sprawozdawczym Instytut zatrudniał:

1) pracowników naukowych z wyższym wykształceniem	25
2) techników-chemików	7
3) pracowników administracyjnych umysłowych	7
4) pracowników laboratoryjnych fizycznych	26
5) pracowników administracyjnych fizycznych	9
Razem	78

Mimo daleko idących wysiłków Wydziału Czynnego z ś. p. Dyrektorem Martynowiczem na czele, nie byliśmy w stanie w omawianym okresie, własnymi siłami zdobyć niezbędnych funduszy, tak jak było to dawniej, na utrzymanie Instytutu. Powodowało to coraz większy wzrost zadłużenia, wobec czego wystąpiliśmy do poprzedniego Kuratorjum z wnioskiem o rozpatrzenie i podjęcie akcji, umożliwiającej istnienie i normalną pracę Instytutu. Musimy stwierdzić, że otrzymaliśmy nie tylko moralne poparcie, ale i realne wskazanie drogi.

Z inicjatywy i w obecności Dostojnego Prorektora Chemicznego Instytutu Badawczego Pana Prezydenta R. P. odbyła się konferencja na Zamku, na której Członkowie Rządu mieli możliwość zapoznać się z dotychczasową działalnością Instytutu, w następstwie czego zaofiarowali swą pomoc.

Na jednym z posiedzeń Rady Ministrów uchwalono udzielić Chemicznemu Instytutowi Badawczemu dotację w wysokości 500 000,—zł. płatną przez poszczególne Ministerstwa.

Wpłaty te miały być dokonane z sum budżetowych 1934 — 35 lub 1935 — 36 bądź jednorazowo, bądź w kwotach miesięcznych w kwiecie 1935 roku.

Komitet Ekonomiczny Ministrów zalecił równocześnie poszczególnym Ministerstwom nawiązanie jaknajszerszej współpracy z Chemicznym Instytutem Badawczym.

Ze względu na uzyskaną dotację, postanowiliśmy zmienić okres budżetowania z dawniejszego od dnia 1 lipca do 30 czerwca na okres przyjęty w gospodarce państwowej od

1 kwietnia do 31 marca następnego roku, mając na względzie i to, że analogiczne dotacje będziemy otrzymywać w przyszłości corocznie.

Wobec tego, że od okresu sprawozdawczego, który został przedstawiony, dzieli nas niemal pełny rok, należałoby scharakteryzować pokrótce i okres późniejszy, t. j. od 1 kwietnia 1935 r., aż do chwili obecnej.

Nie można pominąć milczeniem, że w pierwszej połowie tego okresu, t. j. do czasu uzyskania dotacji Rządowej w kwocie 500 000,— zł. ważyły się losy Instytutu. Wpływał na to stały spadek naszych dochodów. Ponieważ równocześnie na warszłacie pracy mieliśmy szereg zagadnień aktualnych, czy to dla Instytucyj Państwowych czy przemysłowych, zachodziła konieczność szukania oszczędności na drogach może mniej właściwych, jednakże jedynie nam dostępnych. Musieliśmy tedy zaniechać wszelkich inwestycji aparaturowych, ograniczyć do minimum niezbędne odczynniki i materiały, jaknajdalej posunąć oszczędność zużycia gazu i prądu, zmniejszyć ilość prenumerowanych czasopism i zakupywanych dzieł dla biblioteki, wreszcie kilkakrotnie zredukować pobyty całego personelu. Wobec takiego stanu rzeczy, szeregu niewątpliwie ważnych zagadnień, wypływających z inicjatywy Instytutu, nie można było zupełnie realizować.

Z chwilą uzyskania wzmiankowanej wydatnej dotacji Rządu na rok budżetowy 1935/36, sytuacja narazie się zmieniła. Można było myśleć już o urealnieniu budżetu stosownie do potrzeb Instytutu, przy równoczesnym stopniowym wyrównywaniu ciężących na nas zobowiązań finansowych.

W tym czasie naskutek rozszerzenia się zakresu prac Instytutu, zwiększono liczbę pracowników, która obecnie przedstawia się jak następuje:

1) pracowników naukowych z wyższym wykształceniem	40
2) techników chemików	9
3) pracowników administracyjnych umysłowych	8
4) pracowników fizycznych laboratoryjnych	27
5) pracowników administracyjnych fizycznych	14
6) pracowników warsztatowych	18
Razem	116

W powyższym zestawieniu mieszczą się również świeżo zaangażowani: Do Działu Węglowego: 1. Inż. Pomorski Jan, 2. Inż. Ramotowski Eugenjusz, 3. Dr. Salcewicz Józef, 4. Inż. Stasikowski Saturnin, 5. Klukowski Antoni. Do Działu Węgla Aktywnego: inż. Hołowiecki Kazimierz. Do Działu Metalurgicznego: 1. Prof. Welter Jerzy, 2. Inż. Beckerówna Zofja, 3. Inż. Bukowski Zbigniew, 4. Inż. Gwalikowski Wiktor, 5. Inż. Goćkowski Stefan, 6. Niewiadomski Cyryl, 7. Inż. Oknowski L., 8. Inż. Skowrońska Jadwiga. Do Działu Syntezy Kauczuku: 1.

Inż. Loria Jadwiga, 2. Inż. Werbachowski Władysław. Do Oddziału Mechanicznego: inż. Piela Tadeusz.

W międzyczasie okresowo współpracowali: w Dziale Analitycznym: 1. Mgr. Kamińska-Welke Hanna i 2. Inż. Więclawek Bonifacy.

Jako fakt szczególnego znaczenia należy podkreślić pozyskanie do współpracy w dziedzinie syntetycznego kauczuku tak wybitnego znawcy zagadnienia jakim jest p. Prof. Smoleński.

Przestali pracować w Instytucie: 1. Dr. Chorąży Michał, który objął stanowisko kierownika w Koksowni Wolfgang w Rudzie Śląskiej. 2. Inż. Hryniewiecki Edward, który znalazł zatrudnienie w przemyśle konserwowym. 3. Inż. Krzyżkiewicz Jan, który przeszedł do Ministerstwa Przemysłu i Handlu. 4. Inż. Narkiewicz Henryk, który przeszedł do Wytwórni Węgla Aktywnego w Skarżysku. 5. Inż. Wyszynski Czesław, który przeszedł do Fabryki Kwasu Siarkowego na Górnym Śląsku.

Ponieważ preliminarz wpływów i wydatków Instytutu za okres budżetu od 1. IV 35 do 31. III. 36 r. nie mógł być przez Pannów Kuratorów dotychczas zatwierdzony ze względu na spóźniony termin obecnego Zebrania Kuratorjum, komunikuję obecnie, że Wydział Czynnny przyjął go w następującej formie:

Dotychczasowy sposób pracy Chemicznego Instytutu Badawczego polegał przeważnie na tem, że współpracujące z nami Instytucje, zlecały nam szereg interesujących je zagadnień ze swej strony usiłował rozwiązywać zlecone problemy za ustaloną zgóry kwotę.

Jest to sposób może zdrowy, ale jednak zbyt uproszczony, jak na niezwykle złożony charakter zagadnień, które mieliśmy przed sobą. Odczuwało się wielki brak pewnej swobody, jaką musi mieć praca i twórczość naukowa nawet przy najbardziej skonkretyzowanym i praktycznym temacie.

Przyznana w roku ubiegłym dotacja Rządowa w naszym rozumieniu ma właśnie na celu zapobiec temu brakowi i umożliwić pracę Instytutu, na podstawie własnej inicjatywy i własnego sądu o kierunku, środkach i drodze dojścia do pewnych pożądaných i celowych wyników.

Myśmy wydzieloną sumę przeznaczoną na ten cel nazwali Funduszem Badawczym, jakkolwiek wszystkie nasze wpływy są przeznaczone na cele badawcze.

Pierwszy rok pozwolił nam na umieszczenie w preliminarzu budżetowym na Fundusz Badawczy tym razem tylko około Zł. 150 000 — z ogólnej sumy Zł. 500 000. — Istnienie tego Funduszu Badawczego pozwoliło już jednak na prowadzenie niektórych niezależnych prac.

Potrzebę Funduszu Badawczego można by oświetlić szeregiem konkretnych przy-

### Projekt preliminarza budżetowego za czas od 1.IV 1936 do 31.III 1937 r.

#### WYDATKI

Dział Węglowy . . . . .	120 000,—
„ Wielk. Przem. Nieorgan. . . . .	20 000,—
„ Analityczny:	
a) Oddział Anal. Ogóln. } 35 000,—	
b) „ „ Węgla } 35 000,—	
c) „ „ Metali } 60 000,—	95 000,—
„ Spirytusowy . . . . .	40 000,—
„ P. W. . . . .	150 000,—
Wydawn. „Przemysł Chemiczny“ . . . . .	20 000,—
Administracja . . . . .	97 000,—
Procenty od pożyczek . . . . .	10 000,—
Zakup książek i czasopism do biblioteki . . . . .	10 000,—
Konserwacja gmachów i instal. . . . .	10 000,—
Utrzymanie samochodów . . . . .	12 000,—
„ terenów . . . . .	6 000,—
„ magaz. i dost. materj. i odczynników	7 500,—
„ domu mieszk. (niedobór) . . . . .	5 000,—
Amortyzacja gmachów, ruchom. adm. i książek	25 000,—
Inwestycje techniczne . . . . .	20 000,—
Splata rat za teren i pożyczki długoterminowe	22 500,—
w B. G. K. . . . .	22 500,—
Splata część. zadłużenia za materiały i świadczenia społeczne . . . . .	25 000,—
Splata należności z Fund. Pracown. im. Prez. Mościckiego za lata ub. . . . .	15 000,—
Koszty związane z pracami z inicjatywy Chem. Inst. Badawczego (Fundusz Badawczy) . . . . .	250 000,—
<b>Zł. . . . .</b>	<b>960 000,—</b>

#### WPLYWY

Dotacje rządowe . . . . .	500 000,—
Wpłaty Przem. Węglowego . . . . .	120 000,—
Wpływy za analizy i ekspertyzy . . . . .	35 000,—
Wpłaty Zjednoczonych Fabr. Zw. Azotowych . . . . .	20 000,—
Wpłaty Instytutu Metal. i Metalozn. P. W. . . . .	60 000,—
Wpłaty Państw. Monopolu Spirytus. na Dział Spirytusowy . . . . .	40 000,—
Wpłaty M. P. H. . . . .	150 000,—
Wpływy wydawnictwa „Przemysł Chemiczny“ . . . . .	15 000,—
Różne subwencje i wpływy . . . . .	20 000,—
<b>Zł. . . . .</b>	<b>960 000,—</b>

kładów, zaczerpniętych z życia naszego Instytutu.

Ze względu również na brak takiego Funduszu musieliśmy skreślić szereg wartościowych patentów, chcąc zaoszczędzić chociażby skromną takse patentową. Ponadto wiele nowości patentowych można byłoby wprowadzić w życie, gdyby Instytut rozporządzał jakąś sumą na poparcie swego patentu instalacją półtechniczną, zbudowaną na własne ryzyko w tej czy innej fabryce na podstawie współpracy i porozumienia z tym czy innym zakładem fabrycznym.

Dzięki przeznaczeniu części kwoty z dotacji Rządu na koszty związane z utrzymaniem Instytutu, pokrywane dotychczas przez Działy badawcze, byliśmy w stanie wzmocnić pracę w tychże Działach przez powiększenie stanu personalnego i poczynienie niezbędnych inwestycji w tak dotkliwie uszczuplonym stanie aparatury.

Siłą faktów jednakże znaczną część obecnej dotacji trzeba było obrócić, na częściowe przynajmniej uregulowanie co pilniejszych dawniej zaciągniętych zobowiązań.

Trzeba bowiem pamiętać, że zobowiązania nasze krótkoterminowe od czasu nastania kryzysu, stale wzrastały, osiągając na dzień 31 marca 1935 r. kwotę 328 985,15 zł., ponadto zaś zobowiązania długoterminowe wynosiły 206 000,— zł.

W wyniku takiego stanu rzeczy stosunkowo niewielką część dotacji można było poświęcić na prace wynikające z inicjatywy Instytutu. W związku z tem i efekt tych prac może nie jest w tym okresie tak wydatny, jakim mógłby być, biorąc pod uwagę całą sumę dotacji.

W roku 1935, dzięki inicjatywie p. Ministra E. Kwiatkowskiego, przystąpiło w charakterze członków wspierających 145 firm i osób fizycznych z sumą ogólną składek 12 578,— zł. W roku bieżącym mimo usilnych starań liczba członków wspierających znacznie spadła.

W swoim czasie celem uniezależnienia się od stałej troski o najbliższy miesiąc i zapewnienia sobie na innej drodze jako takich dochodów o stalym charakterze, powstał przy Instytucie oddział handlowo-przemysłowy pod nazwą Centrala Dostaw Aparatury.

Ostatnio zakres prac C. D. A. obejmował roboty warsztatowe dla własnych potrzeb Instytutu, budowę aparatów „górskiego powietrza” oraz urządzenia i produkcję preparatów dla zakładów galwanotechnicznych.

Wysoka wartość naszych preparatów galwanotechnicznych zezwoliła na znaczne zahamowanie, a bodajże nawet całkowite zatrzymanie dowozu z zagranicy. Obroty miesięczne w dziale galwanotechniki sięgały 25 000 zł.

Bilans C. D. A. za rok 1934 (od 1 stycznia 1934 r. do 31 grudnia 1934 r.) wykazał jak wspominałem, zysk w kwocie 1 372,64 zł.

Mimo pomyślnego rozwoju niektórych działów, C. D. A. musiała walczyć z trudnościami finansowymi powodowanymi kredytowaniem odbiorców, brakiem kapitału obrotowego, brakiem dłuższego kredytu u dostawców i t. p. Wobec takiego stanu finansowego, oraz chęci skupienia wszystkich sił na pracach badawczych, Wydział Czynny w czerwcu 1935 r. postanowił zlikwidować Centralę Dostaw Aparatury z dniem 31 grudnia 1935 r. W ramach Ch. I. B. pozostał tylko warsztat mechaniczny, który będzie wykonywał roboty dla własnych potrzeb Instytutu.

Pracujemy w bardzo ciężkich warunkach, gdyż w warunkach zupełnej niepewności. Teraz jeszcze w dodatku jesteśmy znacznie w swoim składzie zdekompletowani. Temniemniej opierając się na osiągniętych sukcesach, patrzymy optymistycznie w przyszłość i mamy przekonanie, że dalsza praca również wyda owoce. Bo istotnie dotychczasowe prace Instytutu za okres sprawozdawczy, mogą wykazać się pewnymi sukcesami, których doniosłość jest widoczna.

Pragnąłbym zwrócić uwagę i podkreślić donioślejsze zagadnienia, które dzięki pracy lub współpracy Ch. I. B. są już realizowane w życiu przemysłowo-technicznym lub zupełnie do tego dojrzały. Należy podkreślić z całą naciskiem, że są to tematy, mające na względzie nie tylko samowystarczalność gospodarczą, ale przede wszystkim samoobronę Kraju. I tak:

1) Sukcesem musimy nazwać opanowanie produkcji sztucznego koksu o dobrych własnościach z węgla krajowego.

2) Również sukcesem jest otrzymanie węgla aktywnego o dobrych własnościach chłonnych po bardzo niskiej cenie.

3) Sukcesem dalej jest znaczne podniesienie wydajności w dziedzinie syntezy kauczuku.

4) Niewątpliwie sukcesem jest uzyskiwanie czystego aluminium z łomu i odpadków na drodze elektrolitycznej rafinacji.

Sukcesami również należałoby nazwać:

5) Ustalenie metody otrzymywania aluminium na drodze elektrolizy chlorku aluminium z glin krajowych i chloru. Rzecz w tej formie dotychczas nigdzie jeszcze nierozwiązana.

6) Otrzymywanie kwasu siarkowego i cementu portlandzkiego z gipsu w skali fabrycznej.

7) Przystosowanie metody azeotropowej do odwadniania surówki drożdżowej i spirytusów o znacznej zawartości zanieczyszczeń.

Do sukcesów zaliczyć należy również:

a) zrównoważenie budżetu Działu Analitycznego, dotychczas stale deficytowego,

b) zorganizowanie Działu Analizy Metali w skali zezwalającej na zupełne zaspokojenie potrzeb bieżących,

c) przekazanie Spółdzielni Związku Inżynierów Chemików R. P. opracowanego przez nas źródłowo i wszechstronnie zagadnienia galwanotechnicznego jako problemu przemysłowo-technicznego.

Obszerniejsze dane odnośnie do naszkicowanych problemów, oraz całości prac w Instytucie, przedstawione zostaną w sprawozdaniach poszczególnych Działów.

Na zakończenie niniejszego sprawozdania należałoby zaznaczyć, że o ile jeszcze przed kilku laty było możliwe prowadzenie Instytutu bez pomocy Rządu, to obecnie stałoby się to zupełną niemożliwością. Jako przykład, na jak chwiejnych podstawach finansowych opierała się egzystencja Instytutu, niech posłużą następujące fakty:

Dział Węglowy, w latach dobrej konjunktury, opierał swe finanse na dobrowolnym podatku przemysłu węglowego. Stanowiło to sumę około 400 000 zł. rocznie. Po zlikwidowaniu konwencji węglowej i pogorszeniu się konjunktury, przemysłowcy węglowi winni wpłacać 150 000 zł. rocznie. Kontrakt jest zawarty na rok. Nasuwa się tedy sprawa do rozważenia, czy w razie, gdy przemysł węglowy w dalszym ciągu ograniczy składki, lub nie odnowi kontraktu, byłoby dopuszczalne, ażeby zlikwidować ten tak ważny dział pracy badawczej nad najpoważniejszym surowcem Polski.

Innym tego rodzaju przykładem, świadczącym o niemożliwości ułożenia właściwego programu pracy i podejmowania zagadnień dłużej trwających, jest współpraca z innym naszym ważnym zleceniodawcą.

Np. na niektóre prace wykonywane w Dziale Przem. Nieorganicznego prelimitowano w roku 1933 kwotę 580 000 zł. w roku 34/35 30 000 zł. a na bieżący rok przewiduje się kwotę 8 000 zł. w najlepszym razie do 20 000 zł.

Likwidacja Instytutu w obecnych warunkach byłaby tem przykrejsza, że w roku bieżącym Instytut obchodzi 20-lecie swej pracy, o ile włączymy pracę „Metanu”, z którego w r. 1922 powstał Chemiczny Instytut Badawczy.

Zadania jakie stoją przed Instytutem do rozwiązania są doniosłe. Praca w nim nie należy do łatwych, ani bezpiecznych. Dowodem czego są parokrotne pożary i eksplozje w różnych Działach.

Wypadki te, należy stwierdzić z całą bezstronnością, nie wynikały naskutek zaniedbań,

lecz naskutek charakteru prowadzonych eksperymentów, a głównie z powodu szczupłości środków i pomieszczeń, z jakimi zabieramy się do pracy. Pracować jednak musimy w przekonaniu, że są to konieczności państwowe, przez nikogo nie kwestjonowane, lecz przeciwnie powszechnie uznawane.

Mimo takich warunków, należy stwierdzić, że prace personelu wykonywane są z zamiłowaniem swego zawodu, z całkowitem oddaniem się swym obowiązkom, w przeświadczeniu, że praca w Instytucie jest pracą dla przyszłości Państwa i dla Jego tężyzny“.

W dyskusji Generalny Dyrektor inż. A. Ciszewski poruszył sprawę nadzwyczajnej amortyzacji w przedstawionym prelimitarzu budżetowym za czas I. VII. 1934 r. do 31. III. 1935 r., oraz sprawę trudności w zrealizowaniu należności od przemysłu węglowego. Wyjaśnień udzielał Doc. Dr. L. Wasilewski, poczem zebrani, na wniosek Generalnego Dyrektora inż. A. Ciszewskiego i Generalnego Dyrektora inż. T. Morawskiego, uchwalili upoważnić Wydział Czynny do zwołania konferencji z przedstawicielami przemysłu węglowego.

Na wniosek Przewodniczącego uchwalono przyjąć sprawozdanie do wiadomości z podziękowaniem dla Wydziału Czynnego i Pracowników Instytutu.

Po odczytaniu protokołu Komisji Rewizyjnej przez p. Dyrektora inż. Czesława Benedekę, Kuratorjum uchwaliło przedłożenie wniosku na Walne Zgromadzenie w sprawie zamknięcia rachunkowego i udzielenia absolutorjum Wydziałowi Czynnemu za czas od I. VII 1934 r. do 31. III. 1935 r.

W punkcie 5-ym porządku dziennego dr. L. Wasilewski przedstawia prelimitarż budżetowy za okres od I. IV. 1936 r. do 31. III. 1937 r.

Po krótkiej dyskusji przyjęto prelimitarż w brzmieniu przedstawionem przez Dr. L. Wasilewskiego.

W punkcie 6-ym porządku dziennego nastąpiło złożenie sprawozdań z prac Instytutu.

Prof. dr. Jan Czoehrański zdał sprawę z prac Działu Metalurgicznego:

„Prace Działu Metalurgicznego spowodu braku własnych pomieszczeń wykonywane były w Zakładzie Metalurgji i Metaloznawstwa P. W.; jedna wspólna w Zakładzie Chemji Fizycznej P. W. Przeciętnie zatrudniał Dział całodziennie czterech pracowników. Do końca 1935 r. uruchomiono badania w zakresie aluminium, cynku i ich stopów.

Wspólnie z p. prof. dr. W. Świątosławskim przystąpiono do zbadania efektów cieplnych, występujących w procesach samoule-

pszania się stopów aluminjowych i to zapo-  
mocą mikrokalorymetru konstrukcji W. Świę-  
tosławskiego. Otrzymano wyniki dodatnie  
w przeciwieństwie do innych badaczy zagra-  
nicą, których zabiegi w tych zakresach tem-  
peratur nie doprowadziły do żadnych rezul-  
tatów. Osiągnięte wyniki są o tyle ciekawe,  
że po należytem pogłębieniu badań pozwolą  
one prawdopodobnie na wyprowadzenie ter-  
modynamicznych założeń, dających możność  
ustalenia chemizmu występujących reakcyj.  
Dotąd nie było można ani przez badania  
chemiczne, ani przez badania strukturalne,  
ani też przez badania rentgenograficzne prze-  
biegu procesów ustalić. Wyjaśnienie chemi-  
zmu procesu samoulepszenia miałoby wobec  
zasadniczego znaczenia tegoż procesu dla  
nowoczesnej metalurgji wielką doniosłość,  
w szczególności w zakresie stopów lekkich,  
ważnych dla rozwoju lotnictwa.

Kontynuując badania nad rafinacją elek-  
trolityczną aluminium w stopionych chlor-  
kach, rozpoczęte w ramach jednej z prac  
dyplomowych w Zakładzie Metalurgji i Me-  
taloznawstwa P. W., zaprojektowano termo-  
stat na wyższe temperatury. Przyrząd ten  
(znajdujący się obecnie w montażu), ma słu-  
żyć do uzyskania przy elektrolizie litych  
osadów metalu.

Problemat ten jest jednym z najaktual-  
niejszych w zakresie metalurgji aluminium,  
gdyż otwiera wielkie perspektywy na przy-  
szłość rozwoju tego metalu. Minerale zawie-  
rające Al są, jak wiadomo, najpopularniej-  
szymi składnikami skorupy ziemskiej. Na-  
dzieje owocnego rozwiązania problemu te-  
go wydają się jeszcze bardzo dalekie. Przy  
realizowaniu dawno już zamierzonego u nas  
planu produkcji, zasadniczą rolę odegrać mo-  
gą narazie tylko metody już znane, jak me-  
toda St. Claire Deville, Böttchera; elektroliza  
tlenków zaś winna być oparta na systemie  
stałych elektrod.

Możliwości metalurgiczne otrzymywania  
aluminium wydają się jeszcze niewyczerpane.  
Na to wskazuje między innymi przerabianie  
lawy wulkanicznej we Włoszech.

Przystąpiono też do prac nad ulepszeniem  
stopów aluminjowych drogą t. zw. „Grainin-  
gu”. Stopy tego typu znajdują obecnie co-  
raz to szersze zastosowanie techniczne. W  
związku z tem, badano własności mechanicz-  
ne odlewów, a mianowicie wpływ dotąd nie-  
uwzględnionych pierwiastków w formie ele-  
mentarnej oraz w formie związków chemicz-  
nych. Badania mechaniczne ograniczono na-  
razie do wytrzymałości, przydłużenia i twardo-  
ści. Wyniki dotychczasowe, aczkolwiek do-  
datnie, nie osiągnęły jeszcze cyfr, otrzymy-  
wanych metodą pierwotną; przyczyniły się  
one natomiast do wyjaśnienia przesłanek  
teoretycznych.

Cynk należy dotąd do metali, które pod  
względem ich znaczenia technologicznego są  
mało wykorzystane i pole ich zastosowania  
leży jeszcze zupełnie odłogiem; główną przy-  
czyną tego stanu rzeczy jest zjawisko „zdro-  
wienia metalu”, to jest skłonność do sa-  
morzutnego pozbywania się skutków za-  
biegów, zdążających do podciągania wła-  
sności mechanicznych do wyższych war-  
tości. Wskutek tego nie można wykorzystać  
technicznie nadzwyczajnej plastyczności te-  
go metalu, jakkolwiek przydłużenie w sprzy-  
jających warunkach może osiągnąć 100-kro-  
tną wartość długości pręta kryształu pojedyn-  
czego. Towarzyszy zjawisku temu bowiem  
niezwykła łupliwość, która stanowi przeszkodę  
do całkowitego wykorzystania plastycz-  
ności. Prace doświadczalne mają na celu za-  
blokowanie tych płaszczyzn łupliwości; zabiegi  
w tym kierunku wykazały już częściowo  
wyniki dodatnie. Stan prac przedstawia się  
jak następuje: Otrzymano szereg pojedyn-  
czych kryształów, mających posłużyć do wy-  
konania sztucznych kryształów idiomor-  
ficznych i do ustalenia radjowektorów wła-  
sności. Badano również zjawisko samoulep-  
szania się bogatych w cynk stopów drogą  
pomiarów twardości i przewodności elektrycz-  
nej tak przetłaczanych, jak i hartowanych  
próbek.

Spowodu braku odpowiednich środków  
powyższe prace zostały zapoczątkowane na-  
razie w bardzo skromnym zakresie. Dział  
Metalurgiczny miał możność zaangażowania  
kilku pracowników stałych dopiero od lipca  
1935 r. Systematyczna realizacja obszernego  
programu badań uzależniona jest od uzyska-  
nia odpowiednich stałych kredytów.

Działalność zewnętrzna Instytutu tak,  
jak w ubiegłych latach, obejmowała Komisję  
Normalizacyjną i współpracę w sprawach su-  
rowcowych. Kilka prac naukowych przygo-  
towano do druku“.

Doc. Dr. L. Wasilewski złożył sprawo-  
zдание z prac Działu Wielkiego Przemysłu  
Nieorganicznego, Spirytusowego i  
prac zleconych przez M. P. i H.

„Praca Działu I w omawianym okresie  
rozwijala się w trzech różnych kierunkach.  
Pierwszy obejmował tematy z zakresu techno-  
logji nieorganicznej i uwzględniał prace zle-  
cone przez M. P. i H. Drugi obejmował te-  
maty z zakresu technologii elektrochemicz-  
nej i uwzględniał prace zlecone przez P. Z.  
Inż. Wreszcie trzeci obejmował tematy z za-  
kresu technologii spirytusu i uwzględniał  
prace zlecone przez P. M. S.

Z pośród tematów pierwszej grupy nale-  
ży przedewszystkiem wymienić prace nad  
otrzymywaniem dwutlenku siarki i cementu  
portlandzkiego z gipsu. Opierając się na wy-  
nikach doświadczeń, prowadzonych w latach

dawniejszych w skali laboratoryjnej i półtechnicznej, opracowano plan oraz dostosowano urządzenie jednej z cementowni do omawianego procesu. Próby trwały parę tygodni na piecu obrotowym 40 metrowej długości, przerabiającym do 200 tonn surowców na dobę. Otrzymano dwutlenek siarki w koncentracji wystarczającej dla produkcji kwasu siarkowego. Wychodzący z pieca klinkier był drobny, twardy, o barwie normalnego klinkru cementu portlandzkiego. Otrzymany z niego cement wykazał własności dorównujące, a nawet przewyższające ustalone normy dla cementu portlandzkiego. Zgłoszono tutaj jeden patent.

Nad tem zagadnieniem pracowali pp. inż. inż. Zaleski, Kaczorowski i Bądryński.

Drugim tematem było uzyskanie z krajowych surowców chlorku magnezowego odwodnionego i odpowiedniego dla elektrolitycznej produkcji magnezu. Zwracano główną uwagę na całkowite usunięcie z chlorku magnezowego zanieczyszczeń takich, jak tlenek magnezu i siarczany magnezu. W wyniku przeprowadzonych prac ustalono sposób otrzymywania chlorku o czystości 99,2%, zanieczyszczonego głównie  $NaCl$  i  $KCl$ . Ostateczne odwodnienie prowadzono przy zastosowaniu chloru. Pracę tę wykonał p. inż. Lipczyński.

Trzecim tematem z tej grupy było otrzymanie chlorku aluminium z glin krajowych. W wyniku przeprowadzonych prac ustalono warunki chlorowania, przy których uzyskano wydajności wynoszące do 90% aluminium zawartego w glinach. Chlorowanie prowadzono z glinami zawierającymi od 20 do 50%  $Al_2O_3$ . Nad tematem tym pracował p. inż. Kaczorowski.

Z innych tematów należy wymienić dalszy ciąg prac nad warunkami produkcji elektrod węglowych z surowców krajowych. Uzyskane tutaj wyniki dały nam już pełny obraz, uzasadniający poszczególne etapy pracy fabrycznej. Nad tematem tym pracowali pp. inż. inż. Kotowicz i Zaleski.

Dla Dyrekcji Państwowego Monopolu Solnego wykonano prace nad skażaniem soli kuchennej, przeznaczonej dla specjalnych celów. W przeprowadzonych tutaj badaniach ustalono szereg recept na odpowiednie środki skażające. Nad zagadnieniem tem pracowali pp. inż. inż. Kaczorowski, Kotowicz i Bąkowski.

Druga grupa tematów, a mianowicie z dziedziny technologii elektrochemicznej, obejmuje, jako najważniejsze zagadnienie elektrolityczną rafinację aluminium. Był to problem dość trudny, wymagający dużego nakładu pracy, został jednakże szczęśliwie do-

prowadzony do realizacji w skali fabrycznej. W omawianym okresie przeprowadzono początkowo cały szereg wstępnych pomiarów i badań laboratoryjnych. Oznaczono punkty topnienia potrójnego układu fluorków, aluminium, baru i sodu, oraz ich ciężary właściwe w temperaturach pomiędzy 800 a 1000°. Poza tem oznaczono punkty topliwości całego szeregu sześciokładnikowych stopów aluminium.

Po ukończeniu tych wszystkich pomiarów i doświadczeń, opracowano szczegółowy plan instalacji i uruchomienia dużego fabrycznego elektrolizera obliczonego na 10 000 A.

W lecie roku ubiegłego całkowita instalacja była przygotowana i uruchomiona. Ponieważ już pierwsze otrzymane próby zawierały czystego aluminium 99,73%, należy sądzić, że elektrolitycznie rafinowane aluminium da się uzyskać w bardzo wysokiej czystości. Naskutek jednak zawodu, jaki sprawiły przetwornice elektryczne z powodu wadliwego wykonania, pracę wstrzymano, a wznowienie jej nastąpi zapewne w maju b. r.

Całość instalacji jest obliczona na 5 dużych elektrolizerów, produkujących 120 tonn rafinowanego aluminium rocznie. Pracę tę wykonują pp. inż. inż. Zaleski i Kotowicz.

Następnym tematem było elektrolityczne otrzymywanie magnezu. W omawianym okresie ukończone zostały prace na półtechniczną skalę. Opanowano ruch elektrolizera, uzyskując surowy magnez o czystości 99,61%. Zagadnieniem tem interesował się p. inż. Kaczorowski.

Obecnie temat ten podjęto w zwiększonej skali przygotowując instalację dla odwadniania chlorku magnezu, oraz elektrolizer na produkcję ok. 8 kg na dobę, nad czem pracuje p. inż. Kotowicz.

Wreszcie tematem, którym się od dość dawna zajmujemy w tej grupie, była elektroliza chlorku aluminium. Po bardzo licznych doświadczeniach i uciążliwych próbach, doszło się wreszcie do opracowania metody, pozwalającej na wydzielenie z chlorku aluminium aluminium litego w warstwach dowolnej grubości. Czynnikiem, mającym tutaj zasadnicze znaczenie, są: przygotowanie elektrolitu o dużej czystości według naszej oryginalnej metody, niszczenie grubokrystalicznej struktury osadu katodowego przy pomocy czynników mechanicznych jak i do datków do elektrolitu, odpowiednia temperatura, warunki prądowe i t. d. Opracowane przez nas metoda wydzielenia z chlorku aluminium dowolnej grubości warstw aluminium może wprowadzić zmiany w rafinacji, a nawet w hutnictwie aluminium. Proces ten bowiem przebiega w znacznie niższej temperaturze, niż w metodzie tlenkowej, przy znacznie niższym zużyciu energii elektrycz-



nej (przy rafinacji np. aluminium naszą nową metodą zużycie energii wynosi tylko 1 kW (na 1 kg Al). Ma on poza to znaczenie gospodarcze, gdyż surowcem wyjściowym mogą być krajowe gliny. Pracują nad tym tematem pp. inż. inż. Weber i Kaczorowski.

Do tej również grupy tematów należą nasze prace z dziedziny galwanotechniki. Osiągnięte przez nas wyniki nad teoretycznym uzasadnieniem i wypośrodkowaniem odpowiedniego składu mieszanek dla najrozmaitszych procesów galwanotechnicznych znalazły swój sprawdzian w paroletniej produkcji preparatów w naszym Dziale Soli Galwanotechnicznych w C. D. A. Ze stanowiska propagandy krajowych preparatów, ze względu na ich wysoką jakość, przewyższającą często zagraniczne wyroby o światowym rozgłosie, praca pioniersko-społeczna została ukończona. Zgodnie z naszymi celami, postanowiliśmy przekazać całkowicie dorobek teoretyczny i praktyczny krajowym fabrykom. Pracował tutaj p. inż. Weber.

Urządzono kilka kursów galwanotechnicznych, przygotowując cały szereg zupełnie doświadczonego fachowców. Kierowali kursami pp. inż. inż. Zaleski i Kaczorowski.

Trzecia grupa tematów obejmowała zagadnienia z zakresu przeróbki i zastosowania spirytusu.

Przemysł spirytusowy, jakkolwiek nie posiada nieużytecznych odpadków, to jednak daje szereg rodzajów spirytusu, których bezpośrednie zastosowanie, szczególnie niższych jakości, jest ograniczone zarówno pojemnością rynku, jak również ze względu na wymagane własności spirytusu do różnych celów. Dla większej swobody w dysponowaniu spirytusem przeprowadzono próby nad zastosowaniem jego mniej wartościowych gatunków do nowych celów, oraz oczyszczaniem ich dla otrzymywania produktów wyższej jakości.

Spirytusy, jak drożdżowy i podobne, mają ograniczone zastosowanie, głównie ze względu na dużą zawartość aldehydu octowego. Tych zanieczyszczeń zwykłą rektyfikacją usunąć nie można, odwadnianie zaś powoduje niemożliwe do przewyższenia trudności. W wyniku badań opracowano sposóbby oczyszczania spirytusu niższej jakości przez polimeryzację aldehydów. Najlepszym czynnikiem do tego celu okazał się wodorotlenek sodowy w odpowiedniej koncentracji. Po ustaleniu wszystkich danych w laboratorium, metodę wypróbowano na skalę półtechniczną, poczem w skończonej formie znalazła ona zastosowanie w skali fabrycznej. Dzisiaj rektyfikacja Starogardzka oczyszcza tą drogą spore ilości małowartościowej surowki, otrzymując spirytus zupełnie odpowiedni dla wielu celów technicznych. Pracowa-

wali nad tem zagadnieniem pp. dr. Bąkowski i inż. L. Kowalczyk.

Dużo również uwagi poświęcono procesowi odwadniania posłednich gatunków spirytusu. Stwierdzono, że według obecnie przyjętych sposobów, odwadnianie jest możliwe, gdy zawartość zanieczyszczeń nie przekracza pewnej normy. W przeciwnym razie, aby otrzymać spirytus odwodniony żądanej mocy i czystości, niezbędne są pewne zmiany w aparaturze i sposobie prowadzenia procesu. Wypośrodkowano dalej najodpowiedniejszy skład środka odwadniającego, oraz ustalono liczbę potrzebnych rozdzielaczy i wielkość dodatkowych kolumn rektyfikacyjnych. Nad tem zagadnieniem pracowali pp. mgr. Sosnowski i Trzeszczanowicz.

Odpowiednie metody i zmiany w aparaturze zostały opatentowane. Obecnie są częściowo realizowane w nowo budujących się zakładach. Ponadto opracowuje się szereg teoretycznych zagadnień, związanych z unifikacją sposobu azeotropowego odwadniania tak, ażeby w jednym nieprzerwanym procesie otrzymać spirytus odwodniony o czystości pozwalającej na zastosowanie go do wszelkich celów, czy to technicznych, czy konsumcyjnych. Nad rozwiązaniem tego problemu pracuje p. dr. Bąkowski.

Z dziedziny materiałów napędowych wykonano próby z mieszanekami spirytusowo-benzynowo-gazolinowymi i benzolowo-gazolinowymi.

Pozatem opracował p. dr. Bąkowski kontaktową metodę otrzymywania acetonu ze spirytusu. Na sporządzonym katalizatorze otrzymano aceton w ilości odpowiadającej 90% wydajności teoretycznej. Metoda ta została zgłoszona do opatentowania.

W dalszym ciągu zajmowano się intensywnie poszukiwaniem nowych środków do skażania spirytusu. Na podstawie licznych doświadczeń stwierdzono, że przy wszystkich dotychczas znanych i projektowanych środkach skażających, powiększenie ich zawartości w spirytusie do pewnej granicy poleguje przykry smak denaturatu i utrudnia jego odkażanie. Jednocześnie jednak w stopniu odwrotnie proporcjonalnym, a nawet większym, pogarszają się własności denaturatu jako paliwa, pomijając podrażnienie skażania.

Oprócz tego opracowuje się szczegółową monografię, obejmującą całokształt zagadnienia denaturacji.

W związku z zagadnieniem denaturacji, próbowano zrealizować koncepcję zastąpienia denaturatu innym paliwem, otrzymywanym z alkoholu. Jako takie wypróbowano alkohol butylowy, który może być otrzymywany metodą kontaktową ze spirytusu. Butanol może być spalany bezpośrednio w stosowanych obecnie palnikach spirytusowych

po wprowadzeniu w nich jedynie niewielkich zmian konstrukcyjnych. Pracowali tutaj pod ogólnym kierownictwem p. dr. Bąkowskiego pp. mgr. Sosnowski i Treszczanowicz“.

Inż. Halina Starczewska złożyła sprawozdanie z prac Działu Węgla Aktywnego:

„W okresie sprawozdawczym obok Działu Węglowego powstał w Chemicznym Instytucie Badawczym samodzielny Dział Węgla Aktywnego pod kierownictwem, a od grudnia ub. r. pod opieką p. Ministra Prof. Wojciecha Świętosławskiego.

W Dziale tym podjęto badania nad otrzymywaniem węgla aktywnych dla gazów i par, węgla odbarwiających, oraz nad praktycznym zastosowaniem tych węgla w różnych gałęziach przemysłu. Należy zaznaczyć, że aczkolwiek zagadnienie otrzymywania węgla aktywnego zostało już zarówno zagranicą jak też w Polsce wszechstronnie opracowane, to jednak węgiel ten, ze względu na swoją wysoką cenę, nie może być w chwili obecnej użyty masowo.

To też przedewszystkiem podjęto badania nad możliwością utrzymania taniego węgla aktywnego, o dostatecznie wysokich własnościach chłonnych. W wyniku prac laboratoryjnych, prowadzonych przez inż. H. Starczewską, udało się otrzymać materiał, który całkowicie odpowiada powyższym wymaganiom.

Okazało się, że stosując, jako surowiec, półkoks specjalnie preparowany i poddając go działaniu par lub gazów w odpowiedniej temperaturze, można otrzymać węgiel aktywny, kilkakrotnie tańszy od węgla znajdującego się na rynku; węgiel odznacza się wybitnymi własnościami chłonnymi, ustępuje nieznacznie węglowi ogólnie stosowanemu i znacznie droższemu. Pozorny ciężar właściwy tego węgla można regulować w dość szerokich granicach, zależnie od przeznaczenia. Trzeba podkreślić znaczną wytrzymałość mechaniczną węgla Ch. I. B., niezmiernie ważną w przypadku użycia węgla do celów przemysłowych.

Na podstawie wyników doświadczeń, prowadzonych na skalę laboratoryjną w piecu retortowym, pozwalającym przerabiać około 10 kg surowca na dobę, opracowano projekt instalacji półtechnicznej na 100 kg. Po uzyskaniu subwencji z Zakładu Ubezpieczeń od Choroby, instalację tę wybudowano na terenie Ch. I. B. i przystąpiono na jesieni roku ubiegłego do prób na skalę półtechniczną.

Badanie prób węgla aktywnego Ch. I. B. wykazało, że węgiel ten może znaleźć zastosowanie wszędzie, zastępując węgiel droższy produkowany obecnie z innego materiału.

Badania przeprowadzone nad regenera-

cją węgla Ch. I. B. przy adsorpcji par benzenu wykazały, że węgiel ten nie traci swych własności chłonnych przy wielokrotnej regeneracji.

W chwili obecnej prowadzone są prace nad usprawnieniem działania instalacji półtechnicznej — oraz przystosowaniem jej do otrzymywania węgla odbarwiających z węgla drzewnego.

W okresie sprawozdawczym przeprowadzono specjalne badania nad odbarwieniem soków syropowych, otrzymywanych przy produkcji glukozy i syropu ze skrobi ziemniaczanej. Badania te zakończono w skali laboratoryjnej z wynikiem dodatnim.

Prowadzone są również doświadczenia badania nad odbarwianiem oleji żywicznych i ich zastosowaniem do wyrobu pokostów i mydeł żywicznych.

W chwili obecnej w skład Działu Węgla Aktywnego wchodzi: p. inż. H. Starczewska w charakterze zastępcy Kierownika Działu, i p. inż. K. Hołowicki“.

Dr. J. Salcewicz złożył sprawozdanie z prac Działu Węglowego:

„Prace Działu Węglowego, prowadzone pod kierownictwem, a od grudnia ub. r. pod opieką p. Ministra Prof. Wojciecha Świętosławskiego, zaznaczyły się konkretnym rozwiązaniem w okresie sprawozdawczym szeregu zagadnień w kilku dziedzinach technologii węgla.

Przedewszystkiem więc, opierając się na kilkuletnich badaniach fizyko-chemicznej strony procesu koksowania, opracowano sposób otrzymywania dobrego koksu hutniczego z węgla niekoksujących młodszych formacji, należących do typu gazowo-płomiennych.

Dążąc do technicznego zrealizowania opracowanej metody, wybudowano na terenie Chemicznego Instytutu Badawczego dwie małe instalacje półtechniczne, umożliwiające prowadzenie procesu koksowania w dwóch oddzielnych stadjach. Pierwsze stadjum polegało na półkoksowaniu brykietów w piecu komorowym do temperatury 600° z zastosowaniem przeponowego sposobu ogrzewania załadowanego materiału. Drugie stadjum procesu sprowadzało się do bezprzeponowego dokoksowywania półkoksu w piecu szybowym do temperatury 1000 — 1300°. Ponieważ rezultaty pracy obu instalacji były pomyślne, gdyż otrzymywano półkoks pierwszorzędnej jakości, a wyprodukowany koks odznaczał się dużą wytrzymałością mechaniczną i fizyko-chemicznymi zaletami, właściwymi dobrym koksem hutniczym, powstała możliwość realizacji opracowanej metody w większej skali półtechnicznej. To też, opierając się na danych doświadczalnych, dotyczących warunków termicznego przebiegu procesów półkoksowania i dokoksowywania, sposobu od-

bioru produktów dystylacji, doprowadzania i odprowadzania gazów ogrzewniczych, stosowania ściółki węglowej i po uwzględnieniu szeregu czynników o charakterze technicznym, zaprojektowano, a następnie wybudowano na terenie Starachowickich Zakładów Górniczych piece komorowy i szybowy, umożliwiające produkcję półkoks i koks w ilościach do 6 ton na dobę. Wstępne doświadczenia wykazały sprawność funkcjonowania obu tych instalacji, oraz możliwość znacznego modyfikowania warunków prowadzenia pracy, co przedstawia dużą zaletę, ważną szczególnie dla celów badawczych.

Pragnąc stwierdzić zarówno stopień przydatności do celów hutniczych i metalurgicznych koks, wyprodukowanego z węgla niekoksującego z dodatkiem paku, jak też sprawdzić technologiczną wartość metody Chemicznego Instytutu Babawczego, we wrześniu ub. roku przystąpiono do produkcji kilkuset ton koks, celem przeprowadzenia prób w wielkim piecu i kupolaku. Należy przytem zaznaczyć, że jest to doświadczenie, jakie w tej skali i dla podobnego materiału nie było wykonywane ani u nas, ani też zagranicą. Produkcja koks na terenie Starachowic jest obecnie w toku i do dnia dzisiejszego przerobiono na półkoks i koks około 400 ton brykietów, wykonanych dzięki uprzejmości p. Gen. Dyrektora T. Morawskiego w Kopalni „Ema” Rybnickiego Gwarectwa Węglowego.

Niezależnie od omówionych wyżej prac, w Dziale Węglowym prowadzono z dobrym wynikiem dalsze prace nad koksowaniem górnosląskich węgli spiekających. Doświadczenia te, mające na celu poprawę jakości koks górnosląskiego, zostaną wkrótce powtórzone w większej skali w instalacjach na terenie Starachowic.

W zakresie badań nad otrzymywaniem brykietów bez lepiszcza wykonano serię dalszych doświadczeń nad brykietowaniem w temperaturze 400° zarówno węgli spiekających, jak i niespiekających. Otrzymane w ten sposób brykiety poddawano następnie półkoksovaniu i koksovaniu. Poza tem, mimo znacznych trudności technicznych przy ogrzewaniu miału węglowego, związanych między innymi z samozapaleniem się i z zalepianiem przez plastyczną masę węgla niektórych części aparatury, została skonstruowana mała instalacja półtechniczna do bardzo prędkiego ogrzewania węgla do temperatury 400°.

Równoległe do prac nad otrzymywaniem koks, prowadzone były badania nad smołą pierwotną, otrzymywaną w procesie półkoksovania jako produkt uboczny. W szczególności w pracach tych zmierzano do opracowania metody przeróbki smoły na pak, przydatny do produkcji brykietów przeznaczonych

do koksovania, z możliwie dużą wydajnością. W wyniku badań poznano mechanizm procesu przemiany smoły na pak pod wpływem działania powietrza w temperaturze 200°. Uzyskano wydajność wynoszącą powyżej 70% oraz zaprojektowano aparaturę, umożliwiającą prowadzenie procesu w sposób ciągły.

W związku z badaniami nad przydatnością różnych węgli do celów koksownictwa, zmodyfikowano metodę oznaczania liczby spiekania węgla, opracowaną w 1929 r. przez B. Rogę, dostosowując ją do badania węgla słabo spiekających przez badanie mieszanin tych węgli z węglami dobrze spiekającymi. Metoda B. Rogi, w tej jej modyfikacji, umożliwi racjonalny dobór mieszanin w koksowniach i, tem samem, przyczyni się do poprawy jakości produkowanego koks.

W zakresie prac nad samozapaleniem się węgla ustalono na drodze szeregu obserwacji, że z różnicy punktów zaplonienia węgla i jego miału, można oznaczyć stopień skłonności węgla do samozapalenia się. Dla węgla łatwo samozapalnych różnica ta jest nieznaczna, przeciwnie — dla trudniej samozapalnych dochodzi nawet do kilkuset stopni.

Mając na uwadze opracowanie najbardziej racjonalnego sposobu magazynowania węgla i koks, celem zachowania przez nie odpowiednich własności fizyko-chemicznych, od paru lat prowadzi się okresowe badania zmian tych własności w różnych warunkach przechowywania. Między innymi załadowano kilka gatunków węgla do zbiorników betonowych napełnionych wodą. Wyniki tych badań dadzą się ustalić po upływie 4—5 lat magazynowania.

Z pośród innych tematów należy wymienić doświadczenia z zakresu flotacji próżniowej, które pozwoliły na usunięcie części mineralnych w miał węglowym do zawartości 0,5 do 1,7% popiołu, oraz prace nad poznaniem procesów fizyko-chemicznych, zachodzących podczas redukcji małowartościowych polskich rud żelaznych zapomocą gazów redukcyjnych. Prócz tego poświęcono znaczną uwagę metodycznemu opracowaniu nowych sposobów dystylacji cieczy oraz badaniom kalorymetrycznym efektów cieplnych, zachodzących w sposób ciągły.

Podobnie, jak i w latach poprzednich, wykonano cały szereg analiz i ekspertyz dla instytucji państwowych i przemysłu węglowego. Z zakresu badań prowadzonych w Dziale Węglowym ogłoszono drukiem 12 przyczynków naukowych.

W okresie sprawozdawczym nastąpiła znaczna zmiana personelu inżynierskiego, pozostająca w związku z odejściem dotychczasowych pracowników do przemysłu na stanowiska odpowiadające ich specjalnościom. Kolejno więc odeszli z Działu pp.: inż. M. Gro-

chowski, inż. J. Krzyżkiewicz, inż. Cz. Wyszynski, Dr. M. Chorąży i inż. H. Nar-kiewicz, zostali zaś przyjęci pp.: inż. St. Gąsiorowski, dr. J. Salcewicz, inż. G. Hantke, inż. E. Ramotowski, inż. G. Pomorski, inż. A. Klukowski, inż. A. Ja-rzyński i inż. S. Stasikowski“.

Inż. J. Pfanhauser zdał sprawę z prac Działu Analitycznego i wydawnictwa „Przemysł Chemiczny”.

„Dziewięćmiesięczny okres sprawozdaw-czy od 1. VII. 1934 do 31. III. 1935 r. wy-kazuje jeszcze duże niedobory działu, wyno-szące 17299,10 zł., ale już okres następnych dziesięciu miesięcy od 1. IV. do 31. XII. 35 r. prawie, że się bilansuje, wykazując niedo-bór 2531,14 zł. Należy to podkreślić tem-bardziej, że z racji ogólnie ciężkiej konjun-ktury dział zmuszony był poodbiżać ceny na niektóre analizy.

Dział w roku 1935 wykonał ogółem 8467 oznaczeń chemicznych ilościowych, conaj-mniej podwójnych. W powyższej sumarycznej liczbie partycypowały: Oddział Analizy Metali w ilości 4668 (54%) (w r. ub. 5400 ozn. = 63%); Oddział Analizy Węgla w ilości 2381 ozn. (27,5%) (w r. ub. 2035 ozn. = 23,8%); Oddział Analizy Ogólnej w ilości 1598 ozn. (18,5%) (w r. ub. 1126 = 13,2%).

W porównaniu z rokiem ubiegłym nasi-lenie w Oddziale Metali było nieco mniejsze, wzrosło natomiast w Oddziale Analizy Węgla i Analizy Ogólnej.

Oddział zatrudniał w roku ubiegłym 12 pracowników, w tem 3 z wyższem wykształ-ceniem, 5 techników chemików oraz 4 labo-rantów.

Wskaźnik wydajności pracy w dziale ana-litycznym, obliczony na jednego pracownika umysłowego na dzień, wykazuje stałą zwyżkę, przy równoczesnej niższości kosztów własnych jednego oznaczenia, jak to wynika z nastę-pującego zestawienia za okres sześcioletni istnienia Działu.

		Przeciętny koszt jednego oznaczenia	
W roku 1930	wynosił 1,8 oznaczeń		26,6 zł.
„ „ 1931	„ 2,1 „		20,0 „
„ „ 1932	„ 1,8 „		22,6 „
„ „ 1933	„ 2,6 „		19,7 „
„ „ 1934	„ 3,6 „		10,4 „
„ „ 1935	„ 4,3 „		11,0 „

Cyfry te świadczą o stałym usprawnieniu organizacji i metod pracy.

Przy sposobności sprawozdania działowe-go chcemy zwrócić uwagę na wyjątkowo trudne zadania naszego Działu. Należy bo-wiem przy stosunkowo szczupłym personelu, ograniczonych środkach i pomieszczeniach, połączyć pracę analityczno-badawczą z nie-pomiernie różnorodnych działów analizy tech-nicznej z pracą o cechach szybkiej kontroli

fabrycznej, której wymaga od nas głównie Instytut Metalurgji i Metaloznawstwa. Chcąc sprostać temu zadaniu, prowadzimy organi-zację pracy naszego działu w ten sposób, że staramy się szkolić pod kierunkiem już wy-kwalifikowanych starszych chemików ruly-nistów młode siły zastępcze, zapewniając z jednej strony ciągłość pracy w okresach wyjątkowego nasilenia, urlopów, choroby i t. p., z drugiej — możność okresowego kon-trolowania dokładności pracy przez wykony-wanie tych samych oznaczeń odmiennie zna-kowanych przez dwóch analityków.

Realizując częściowo zamierzenia z lat ubiegłych, dział wysłał zagranicę jednego ze swych inżynierów dla zwiedzenia wzorowo urządzonych pracowni analitycznych i to zarówno o charakterze badawczo-naukowym, jak też przemysłowym, a mianowicie:

w Szwajcarii: Ecole de Chimie przy Uni-wersytecie w Genewie, Eidgenössische Mate-rialprüfungsanstalt w Zurichu, Aluminium-industrie A. G. w Neuhausen,

w Belgji: laboratorja w Fabrique Natio-nale d'Armes de Guerre, i

w Niemczech: Kaiser Wilhelm Institut für Eisenforschung w Düsseldorfie, labora-torja w zakładach Kruppa w Essen, oraz w zakładach I. G. Farbenindustrie w Lever-kusen, Ludwigshafen i Düisburger Kupfer-hütte.

W rezultacie poczynionych spostrzeżeń i obserwacji, dział sprowadził szereg apar-tów o wypróbowanej użyteczności do analizy fotometrycznej, potencjometrycznej, mikro-analitycznej i t. p. W szczególności zwróco-no uwagę na zakup urządzeń, któreby usprawniły i skróciły czas wykonywania często po-wtarzających się składników w żeliwach i stalach, metalach kolorowych i białych oraz węglach.

Obok szkolenia wspomnianej wyżej kadry analityków specjalistów, zwróciliśmy również uwagę na prace z zakresu analityczno-badawczego w organizującym się oddz. analityczno-badawczym, który uwzględnia:

a) prowadzenie systematycznego przeglą-du bieżącej literatury obcej z zakresu che-mji analitycznej,

b) kontrolę metod zaczerpniętych z lite-ratury i opracowywanie nowych metod ana-litycznych,

c) utrzymanie kontaktu nazewnątrz z ta-kimi instytucjami, jak: Komisja Normaliza-cyjna M. S. Wojsk., Ministerstwa: Przemysłu i Handlu oraz Komunikacji, Sekcja Ana-lityczna przy Polskiem Towarzystwie Chemicznem, Towarzystwo Wojskowo-Techniczne i t. p.

Obok prac Działu Analitycznego, Kierow-nik Działu prowadzi również prace na tere-nie Zakładu Chemji Ogólnej Politechniki

Warszawskiej. W roku sprawozdawczym były one częściowo subwencjonowane przez Fundusz Badawczy Chemicznego Instytutu Badawczego w kwocie 5.000 zł.

Zajmowano się następującymi tematami:

I. Metoda analitycznego oznaczania składników skroplonego gazu ziemnego. W uzupełnieniu prac nad izolowaniem indywiduów węglowodorowych ze skroplonego gazu ziemnego, t. zw. gazolu lub eteryny, które zostały opublikowane w jubileuszowym zeszycie Przemysłu Chemicznego, podjęto prace, wykorzystującą nasze doświadczenie zdobyte uprzednio do konstrukcji aparatu analitycznego do ilościowego oznaczania węglowodorów w skroplonym gazie ziemnym. Jakkolwiek istnieje dokładny aparat Podbielniaka, umożliwiający analizę mieszanin węglowodorów, to jednak przemysł borysławski z niecierpliwością oczekuje aparatu uproszczonego, który możnaby oddać w ręce mniej wykwalifikowanego personelu. Zasada naszej aparatury jest tego rodzaju, że umożliwia bezpośrednie chwytanie poszczególnych frakcyj, odpowiadających indywiduom węglowodorowym i odczytywanie ich objętościowo, co nie było dotychczas zastosowane w aparaturze Podbielniaka. Aparat jest gotów w modelu. Referat zgłoszony na Zjazd Naftowy w Borysławiu w maju r. b. Dokładność oznaczeń technicznych zadowalająca. Współpracownik inż. B. Więclawek.

II. Próby stosowania skroplonego gazu ziemnego do oczyszczania mało wartościowych produktów fabrykacji terpentyny. W uzupełnieniu prac wykonywanych w Dziale Węgla Aktywnego, próbowano z korzyścią stosowanie gazolu do uszlachetniania wyżej wymienionych produktów. Współpracownik — inż. Antosz“.

Z kolei inż. Pfanhauser odczytał sprawozdanie redakcyjne czasopisma „Przemysł Chemiczny“.

„Roczniki „Przemysłu Chemicznego” 18-ty i 19-ty, wydane w okresie sprawozdawczym, mają nierówną objętość (692 i 272 strony).

W roku 1934 redakcja wydała bowiem, pracując w składzie nie zwiększonym, z finansową pomocą „Komitetu Uczczenia 30-lecia Pracy Naukowej Pana Prezydenta, zeszyc jubileuszowy, poświęcony przez chemików polskich Panu Prezydentowi, który to zeszyc objął sam 526 stron. Z ramienia tegoż Komitetu redakcja wydała prócz tego książkę zbiorową (160 stron druku, formatu „Przemysłu Chemicznego”) p. t. „Profesor Dr. Ignacy Mościcki; Życie i działalność na polu nauki i techniki”, na którą złożyły się prace pp. Drewnowskiego, Klinga, Kwiatkowskiego, Leśniańskiego, Modzelewskiego,

Suchowiaka, Świętosławskiego i Wasilewskiego. Poza to redakcja wykończyła i wydała dwa tomy Sprawozdań z prac Ch. I. B., które s. p. Dyr. Martynowicz wręczył Panu Prezydentowi przy uroczystości odsłonięcia tablicy pamiątkowej przed ostatnim Walnem Zgromadzeniem. Rocznik 1935 wskutek tego obciążony był likwidowaniem składów drukarskich, pozostałych po roku jubileuszowym, oraz dużym brakiem materiałów w tece redakcyjnej na początku roku“.

Następnie inż. Wacław Szukiewicz złożył sprawozdanie z prac Działu Syntezy Kauczuku:

„W okresie sprawozdawczym prace Działu Syntezy Kauczuku rozwijały się pomyślnie dalej, osiągając szereg zdobyczy realnych. Opierając się na wynikach prób laboratoryjnych, wybudowano instalację półtechniczną w celu otrzymania większej ilości kauczuku erytrenomowego. Z otrzymywanego kauczuku sztucznego, nazwanego „kerem”, wykonano szereg artykułów technicznych, wyjaśniając, że otrzymywany „ker” z powodzeniem może zastąpić kauczuk naturalny w większości artykułów gumowych. Wyprodukowano opony samochodowe z protektorami z keru, które dobrze wytrzymały próby praktyczne, przebiegając po najrozmaitszych drogach i w różnych porach roku 18 000 km, wykazując małą ścieralność i pozostając dalej w stanie używalnym.

Przerób keru zbliżony jest do przerobu kauczuku naturalnego, lecz wykazuje pewne odrębności, które wymagają w pewnych stadiach przerobu zastosowania metod specjalnych.

Prace na instalacji półtechnicznej pozwoliły na zbadanie przydatności szeregu materiałów oraz aparatów technicznych i wyjaśnienie najlepszych sposobów prowadzenia procesu fabrycznego.

Zbadano również możliwość wyzyskania otrzymywanych produktów ubocznych. Stwierdzono, że prawie wszystkie produkty dadzą się przerobić na wartościowe produkty handlowe. Wyjaśniono możliwość otrzymywania t. zw. erytrolu — mieszanek nadających się do skażania spirytusu, eteru, alkoholu butylowego oraz frakcji węglowodorów, nadającej się jako rozpuszczalnik do lakierów.

Osiągnięto znaczny sukces przez zwiększenie wydajności produkowanego „keru”. Otrzymane rezultaty pozwalają na stwierdzenie, że sprawa kauczuku syntetycznego w Polsce staje na gruncie realnym, mając konkretne widoki realizacji praktycznej. W Dziale pracują inżynierowie: Szukiewicz, Cybulski, Klonowski, Terlecki, Werbachowski i Loria“.

Po ożywionej dyskusji nad poszczególnymi sprawozdaniami, podczas której podno-

szone z uznaniem tak osiągnięte wyniki, jak i ilość tematów, uchwalono przyjęcie sprawozdań do wiadomości, wyrażając przytem podziękowanie Wydziałowi Czynnemu i Pracownikom Instytutu za ich owocną pracę.

W punkcie 7-ym uchwalono przedstawić Walnemu Zgromadzeniu zmiany statutowe

w brzmieniu zaproponowanym przez Wydział Czynny.

Wobec niezgłoszenia ani wniosków ani interpelacyj, Przewodniczący zamknął posiedzenia, poczem Pan Prezydent R. P. i pp. Kuratorowie zapoznali się z ekspozatami z prac Instytutu, przyczem wyjaśnień udzielali Kierownicy Działów i Ich Zastępcy.

## SPRAWOZDANIE

### Z XIII ZWYCZAJNEGO WALNEGO ZGROMADZENIA CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO

W dniu 25 marca r. b. odbyło się w gmachu Chemicznego Instytutu Badawczego XIII Zwyczajne Walne Zgromadzenie Członków Instytutu.

W Zgromadzeniu wzięło udział obecnych i zastąpionych przez pełnomocnictwa 49 Członków Stowarzyszenia, ponadto jako gość, delegat Unji Polsk. Przem. Górn.-Hutn., b. min. A. Olszewski, oraz rejent Marjan Kurman, zaproszony do protokółowania zmian statutowych.

O godzinie 13,15 Doc. Dr. L. Wasilewski stwierdził prawomocność zebrania wobec reprezentowanych głosów 49 przy wymaganej absolutnej większości głosów 38.

Następnie Dr. Wasilewski proponuje na Przewodniczącego zebrania p. Prof. Kazimierza Sławińskiego, co zebrani jednomyślnie uchwalają. Na Sekretarza Przewodniczący zaprasza p. plk. Kazimierza Moniuszkę.

Po przyjęciu porządku dziennego, Przewodniczący wygłosił krótkie przemówienie ku czci zmarłych: Kuratora Instytutu, ś. p. Dr. inż. Stefana Ossowskiego, Dyrektora Instytutu, ś. p. Dr. Zenona Martynowicza, oraz Członka Założyciela, ś. p. Prof. Stanisława Tolłoczki, i wezwał Zebranych do uczczenia Ich pamięci przez powstanie.

Następnie Przewodniczący udzielił głosu Dr. L. Wasilewskiemu, który przedstawił Walnemu Zgromadzeniu, po krótkiej motywacji, następujący wniosek:

„W związku z uroczystościami żałobnymi ku czci Kuratora Instytutu, ś. p. Dr. inż. Stefana Ossowskiego, i przesunięciem obrad Kuratorjum Instytutu na godz. 15,45 Walne Zebranie uchwała przerwać obrady do godziny 18,30 w celu uzyskania od Kuratorjum niezbędnych materiałów”.

Po stwierdzeniu jednogłośniego przyjęcia powyższego wniosku, przewodniczący zarządził przerwę do godziny 18,30.

Po wznowieniu obrad o godzinie 18,30 Przewodniczący stwierdził, że obecnych i re-

prezentowanych przez pełnomocnictwa jest 57 Członków. Obecny jest nadto rejent Marjan Kurman dla protokółowania zmian statutowych.

Na wniosek Przewodniczącego uchwalono przesunięcie punktu drugiego porządku dziennego (t. j. odczytanie protokołu ostatniego Walnego Zgromadzenia) przed punkt 6-ty. Następnie przystąpiono do punktu 3-go obrad, w którym Doc. Dr. L. Wasilewski, w zastępstwie chorego Dyrektora, Prof. Dr. Kazimierza Klinga, składał sprawozdanie ogólne z działalności Instytutu, oraz finansowe za czas od I. VII. 34 r. do 31. III. 35 r., następnie omówił okres po I. IV. 35 r., charakteryzując zmianę sytuacji finansowej Instytutu po uzyskaniu dotacji rządowej, oraz podkreślając rozwój Instytutu i osiągnięte wyniki z prac.

W punkcie 4-ym Walne Zgromadzenie uchwaliło na wniosek Kuratorjum Instytutu udzielenie Wydziałowi Czynnemu absolutorjum za okres od I. VII. 34 r. do 31. III. 1935 r.

W punkcie 5-ym zdawali kolejno sprawozdania z prac Instytutu:

- a) Prof. Dr. J. Czochralski z Działu Metalurgicznego;
- b) Doc. Dr. L. Wasilewski z Działu W. P. N., Spirytusowego i z prac zleconych przez M. P. i H.;
- c) Inż. H. Starczewska z Działu Węgla Aktywnego;
- d) Dr. J. Salcewicz z Działu Węglowego i z prac zleconych przez M. P. i H.;
- e) Inż. J. Pfanhauser z Działu Analitycznego i wydawnictwa „Przemysł Chemiczny”;
- f) Inż. W. Szukiewicz z Działu Syntezy Kauczuku.

Po krótkiej ożywionej dyskusji nad poszczególnymi referatami, Walne Zgromadzenie uchwaliło przyjmując je do wiadomości.

Protokół XII Walnego Zgromadzenia, po odczytaniu przez inż. Z. Zaleskiego, przyjęto bez dyskusji.

W sprawie zmian statutowych uchwalono,

na wniosek Prof. J. Czoehrańskiego, przyjęc je bez dyskusji w brzmieni ustalonym przez Kuratorjum, upoważniając jednocześnie Zarząd Instytutu do uskuteczenia w przyjętym statucie Instytutu poprawek stylistycznych, oraz wamaganych przez Władze Administracyjne, w celu uzgodnienia statutu z obowiązującymi przepisami o Stowarzyszeniach.

Na wniosek Przewodniczącego, w związku z rezygnacją Dyr. E. Trepki, uchwalono wybrać do Komisji Rewizyjnej: Inż. K. Górskiego, Inspektora G. Scholtza, oraz Prof. Dr. J. Zawadzkiego.

Wobec tego, że przy punkcie 9-ym nikt z zebranych nie zgłosił żadnych wniosków ani interpelacyj, Przedwoniczący uznał Walne Zgromadzenie za zamknięte, poczem Zebrani z zainteresowaniem oglądali ekspozyty z prac Instytutu.

Kwestję wyboru Członków Kuratorjum, po ozywionej dyskusji, uchwalono odłożyć do następnego Walnego Zgromadzenia.

Wobec tego, że przy punkcie 9-ym nikt z zebranych nie zgłosił żadnych wniosków ani interpelacyj, Przedwoniczący uznał Walne Zgromadzenie za zamknięte, poczem Zebrani z zainteresowaniem oglądali ekspozyty z prac Instytutu.

## Oznaczenie ciężarów właściwych cieczy w skali mikro sposobem barwnych smug

Sur la détermination à l'échelle micro de la densité des liquides par la méthode des filets colorés

M. STRUSZYŃSKI

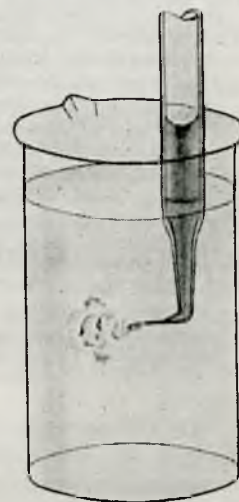
Nadeszło 15 października 1935

W praktyce analitycznej zachodzi często potrzeba oznaczania ciężarów właściwych małych ilości cieczy. Najprostszy sposób oznaczania polega na mierzeniu ciężarów właściwych zapomocą areometrów. Gdy jednak ilość substancji, którą rozporządzamy jest niewielka, wtedy stosuje się piknometry. Rozmiary tych przyrządów dobiera się do ilości posiadanej próbki. Wykonanie pomiaru, a tembardziej otrzymanie dokładnych wyników w przypadku małych ilości cieczy, np. paru  $cm^3$  i nawet jeszcze mniejszych, jest rzeczą trudną i kłopotliwą. Opracowany sposób jest natomiast bardzo prosty i łatwy, dostatecznie dokładny i pozwala wykonać oznaczenie nawet wtedy, gdy rozporządzamy kilkoma kroplami substancji. Jest on oparty na następującem zjawisku: jeżeli do odpowiednio dobranej cieczy będziemy w pewnych określonych warunkach wprowadzali ostrożnie niewielkie ilości drugiej, rozpuszczającej się w niej, to zależnie od ciężarów właściwych, ta ostatnia będzie początkowo z różną szybkością opadała, bądź podnosiła się do góry, lub pozostanie zawieszona. Naturalnie po krótkim czasie pod wpływem prądów i dyfuzji nastąpi zmieszanie tych cieczy. Zachowanie się wprowadzonej kropli daje się bardzo łatwo zauważyć jedynie wtedy, gdy do bezbarwnego środowiska wprowadzimy ciecz zabarwioną. Gdy zaś dobierzemy takie ciekłe środowisko, aby kropla badana rozplywała się, nie podnosząc się do góry i nie opadając, będzie to świadczyło, że gęstości obydwu cieczy są jednakowe; oznaczając więc ciężar właściwy środowiska, będziemy mieli jednocześnie ciężar właściwy badanej cieczy.

Mamy tu więc zachowanie się cieczy podobne do znanego i wykorzystanego w anali-

zie zjawiska optycznego, które polega na powstawaniu smug przy mieszaniu cieczy, posiadających różne współczynniki załamania światła. Powstające smugi są tem wyraźniejsze, im bardziej różnią się refrakcje obydwóch cieczy. Gdy oprócz tego posiadają one różne ciężary właściwe, to daje się zauważyć takie samo, jak opisano wyżej, opadanie lub wznoszenie się ostrożnie wprowadzonej kropli. Smugi powyższe są jednak bez porównania słabiej widoczne, niż spowodowane zabarwioną kroplą w bezbarwnem środowisku i dla tego do obserwacji ich proponowano stosować specjalne kiuwety oraz mikroskopy, np. systemu A. Toeplera. W analizie zjawisko powstawania smug zostało wykorzystane do oznaczania stężeń roztworów<sup>1)</sup>, do stwierdzania tożsamości i czystości cieczy.

W proponowanym sposobie powstaje na pierwszy rzut oka wątpliwość, czy dodanie barwnika nie zmieni ciężaru właściwego badanej substancji; do zabarwienia jednak wystarcza tak mała ilość odpowiedniego barwnika, że praktycznie nie wpływa ona zupełnie na zwiększenie ciężaru właściwego bada-



<sup>1)</sup> G. Jaeger. Eine einfache Methode zur Konzentrations-Bestimmung von Lösungen. Ber. 61. 1654 (1928).

nej cieczy. Np. gdy wodę dystylowaną zabarwimy znikomą ilością czerwieni rutenowej, kropla tej wody nie opuści się w dół, jeżeli jako środowiska użyjemy tej samej niezabarwionej wody dystylowanej, natomiast względnie szybko podniesie się w wodzie wodociągowej o c. wł. 1,0002.

Wykonanie oznaczenia. Pierwszym zadaniem jest dobór odpowiedniej, cieczy, „środowiska”, w którym robimy doświadczenie. Winna ona rozpuszczać w każdym stosunku ciecz badaną i tworzyć mieszaniny z innymi substancjami, dodawanymi w celu zmiany ciężaru właściwego, a któreby również rozpuszczały badaną substancję. Gdy więc chcemy zbadać jakiś węglowodór, pochodne chlorowcowe węglowodorów i t. p., to jako środowisko weźmiemy takie produkty jak np. benzynę, solwent-naftę, terpentynę i t. p., a do zmniejszenia ich c. wł. można dodawać lekkiej benzyny, eteru etylowego lub naftowego, do zwiększenia zaś — chloroformu i in. Natomiast roztwory wodne spirylusu, acetonu i in. nie nadają się do powyższego celu. Odwrotnie zaś tego rodzaju substancje należy stosować do badania analogicznych cieczy np. wodnego roztworu metanolu i t. p. Wybór odpowiedniego środowiska do badania gęstych cieczy następuje nieraz trudnościami, gdyż czasami dyfuzja rozpuszczalnika do wprowadzonej kropli powoduje szybką zmianę jej c. wł. i utrudnia prawidłowe wykonanie pomiaru.

Gdyby ciecze nie rozpuszczały się wzajemnie w każdym stosunku, to dodawane krople jednej z nich opadałyby, wypływały lub pozostawały zawieszony w drugiej. Aczkolwiek jest to zjawisko łatwe do obserwowania, jednak nie daje prawidłowych wyników przy oznaczaniu ciężarów właściwych. Np. kropla terpentyny, wprowadzona do rozwodnionego acetonu o tym samym c. wł., wypływa od razu.

Do oznaczania ciężarów właściwych wspomnianych mieszanin najdogodniejszy jest szereg małych areometrów o różnej skali; dobrany ostatecznie ciężar właściwy środowiska można oznaczyć ściślej za pomocą piknometru.

Do zabarwiania badanej próbki może służyć barwnik rozpuszczający się w niej, np. Sudan III, który zabarwia benzen, terpentynę, benzynę i t. p., lub też inny odpowiedni dla roztworów wodnych. Należy dodawać znikomych ilości barwnika, tyle tylko, aby otrzymać wyraźne zabarwienie próbki.

Celem wykonania oznaczenia należy wprowadzać badaną ciecz powoli, małymi porcjami, najdogodniej bardzo wąskim strumieniem skierowanym poziomo, wtedy łatwo daje się zauważyć czy zabarwiona smuga opuszcza się, czy podnosi lub pozostaje w miejscu. W tym celu sporządza się specjalną pipetkę

ze zwykłej, posiadającej odciągnięty cienki koniec. Koniec ten ogrzewa się nad małym „oszczędnościowym” płomykiem i szybko odciąga w bok. W ten sposób otrzymuje się włoskowate zakończenie, a po odłamaniu bardzo mały otworek. Otworek ten winien być tak mały, by po wessaniu do pipetki warstewki cieczy wysokości kilku *cm* nie wypływała ona nazwewnątrz pod własnym ciężarem.

Doświadczenie wykonywa się w ten sposób, że do małej zlewki wlewa się odpowiednio dobraną ciecz, np. solwent-naftę, spirytus, chloroform, wodny roztwór soli i t. p., w której badana substancja łatwo się rozpuszcza. Zlewkę umieszczamy w dobrze oświetlonym miejscu na białym papierze i pozostawiamy do całkowitego uspokojenia się cieczy (doświadczenie można wykonać również w cylindryku, gdyż w nim ruchy cieczy ustają prędzej). Badaną próbkę zabarwiamy odrobiną barwnika, wsysamy do opisanej pipetki na wysokość  $1 \div 3$  *cm*, zamykamy palcem i pogrążamy na  $0,5 \div 2$  *cm* do cieczy. Podnosząc ostrożnie palec wprowadzamy trochę próbki. Gdy zabarwiona smuga opada na dno, należy do cieczy „środowiska” dodać nieco innej o ciężarze właściwym większym, np. bromoformu, wody, roztworu soli, lub przeciwnie eteru, acetonu, wody i t. p., gdy kropla wypływa do góry. Im różnica ciężarów właściwych jest mniejsza, tem ruch zabarwionej badanej cieczy jest powolniejszy i tem ostrożniej należy rozcieńczać „środowisko”. Po każdorazowym dodaniu cięższej lub lżejszej substancji należy powtórzyć wprowadzanie kropli z pipety, aż do chwili gdy kropla ta zacznie rozplýwać się i nie wykazuje przez pewien czas tendencji podnoszenia się lub opuszczania. Po osiągnięciu tego stanu oznaczamy ciężar właściwy cieczy „środowiska” w zwykły sposób. Chociaż ilość próbki zawartej w pipetce (w razie dostatecznie wąskiego otworu) wystarcza do wykonania opisanych prób, jednak lepiej jest po osiągnięciu równowagi ze środowiskiem nabrać ponownie badanej substancji i sprawdzić jej zachowanie się.

Można również postępować nieco inaczej, a mianowicie po doprowadzeniu środowiska do takiego stanu, że kropla badana będzie jeszcze np. bardzo powoli podnosiła się, oznaczamy areometrem ciężar właściwy; następnie rozcieńczamy środowisko bardzo małą ilością cieczy lżejszej, tak aby kropla bardzo powoli opuszczała się i znowu mierzymy ciężar właściwy. Wtedy poszukiwana wielkość będzie średnią między temi dwiema oznaczeniami (oczywiście o ile nie będą one bardzo różniły się pomiędzy sobą, np. o 0,003 lub odpowiednio więcej lub mniej zależnie od wymaganej dokładności oznaczenia).



Temperatura badanej cieczy nie odgrywa roli, gdyż w czasie wykonywania próby przybiera tę samą wielkość, jaką posiada środowisko.

W niektórych przypadkach, np. gdy zachodzi potrzeba częstego wykonywania podobnych oznaczeń, lub gdy wystarcza mniejsza dokładność, np. tylko do drugiego znaku po przecinku, może być rzeczą dogodną przyrządzenie skali cieczy o różnych ciężarach właściwych, np. 0,72 — 0,73 — 0,74 ... i t. d. Zapas takich mieszanin o znanym c. wł. pozwala na bardzo szybkie wykonywanie oznaczeń orientacyjnych. Gdy zaś badamy stale jeden produkt, którego c. wł. waha się mało, to skala może być krótsza i wymierzona w trzecim a nawet w czwartym znaku po przecinku.

### Streszczenie.

Opracowano sposób oznaczania w skali mikro ciężarów właściwych bardzo małych ilości cieczy (około  $0,1 \text{ cm}^3$ ), oparty na zjawisku podobnym do powstawania smug na skutek różnicy współczynników załamania światła cieczy. Ciecz badaną zabarwiamy znikomo małą ilością barwnika, nie wpływającą praktycznie na zwiększenie jej c. wł., następnie zapomocą pipetki z odciągniętym w bok włoskowatym końcem o możliwie małym otworze wprowadzamy do innej cieczy, która łatwo rozpuszcza badaną. Ciecz zabarwiona opuszcza się lub podnosi z różną szybkością, zależnie od różnicy ciężarów właściwych, albo też nie zmieniając poziomu, rozplywa się dookoła końca pipetki. Gdy do cieczy, stanowiącej środowisko, w którym wykonywamy próbę, np. technicznego benzolu, spirytusu, roztworu soli dodamy innej substancji lżejszej lub w razie potrzeby cięższej, to osiągniemy taki ciężar właściwy mieszaniny,

że zabarwiona kropla badanej substancji będzie utrzymywała się na jednym poziomie, nie tonąc i nie wypływając. Wtedy ciężar właściwy mieszaniny, który łatwo oznaczyć w zwykły sposób, będzie taki sam, jak ciężar właściwy cieczy badanej. Można również doprowadzić do ciężaru właściwego nieco większego, oraz do nieco mniejszego od c. wł. badanej substancji: gdy te wielkości będą bliskie, średnia między nimi da nam poszukiwaną wielkość dla próbki.

### ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurde eine Mikromethode zur Ermittlung von spezifischen Gewichten sehr kleiner Flüssigkeitsmengen (etwa  $0,1 \text{ cm}^3$ ) ausgearbeitet. Das Prinzip dieser Methode erinnert an den bekannten Schliereffekt, welcher hervorgerufen wird, wenn zwei Flüssigkeiten verschiedener Lichtbrechung und spezifischen Gewichts gemischt werden. Die untersuchte Flüssigkeit wird mit einer verschwindend kleinen Menge eines Farbstoffes, welche das spezifische Gewicht jener praktisch nicht beeinflusst, versetzt. Die so gefärbte Flüssigkeit wird nun mit einer besonders zu diese Zwecke hergestellten Pipette in eine andere Flüssigkeit, in welcher die untersuchte leicht löslich ist, hineingebracht. Die gefärbte Flüssigkeit sinkt oder steigt, in Abhängigkeit von ihrem spezifischen Gewicht, mit kleinerer oder grösserer Schnelligkeit, oder sie zerfließt ohne Höhenänderung um den Pipettenausfluss. Die Pipette wird aus einem Glasrohr hergestellt, und ihr Ende bis auf einen sehr kleinen Durchmesser ausgezogen und seitlich gebogen. Der Durchmesser des gebogenen Pipettenendes muss so klein gewählt werden, dass die untersuchte Flüssigkeit unter ihrem eigenen Druck in der Luft nicht ausfließen kann. Indem man zu Wasser, Solventnafta, Alkohol, Salzlösungen oder anderen Medien entsprechend schwerere (z. B. Chloroform) oder leichtere Substanzen (z. B. Aether) hinzufügt, erzielt man Mischungen, in welchen der untersuchte, gefärbte Flüssigkeitropfen ohne zu sinken oder zu steigen auf ein und derselben Höhe verbleiben wird. Dann gleicht natürlich das spezifische Gewicht demjenigen der untersuchten Flüssigkeit, und man kann weiter in gewöhnlicher Weise die Dichte der Mischung bestimmen. Es ist auch zulässig, eine Mischung mit einem etwas grösseren und eine zweite mit einem kleineren spezifischen Gewicht als das der untersuchten Flüssigkeit herzustellen; man kann dann im Falle sehr kleiner Abweichungen den Mittelwert der beiden spezifischen Gewichte als den gesuchten annehmen.

## Najprostsza mikrobiureta wagowa

Une microbiurette très simple

M. STRUSZYŃSKI

Nadeszło 15 października 1935

W mikroanalizie można wykonywać mianowanie w dwojaki sposób: albo zapomocą roztworów rozcieńczonych np. 0,01 n, stosując biurety o pojemności do  $10 \text{ cm}^3$  z podziałkami co  $0,01 \div 0,05 \text{ cm}^3$ , albo zapomocą roztworów bardziej stężonych,  $0,1 \div 0,2 \text{ n}$ , przy użyciu biureto o odpowiednio mniejszych wymiarach, np. od 5 do  $100 \text{ mm}^3$ . Mianowanie roztworami bardzo rozcieńczonymi bywa niedogodne, gdyż w wielu przypadkach trudno ustalić koniec reakcji, a błąd mianowania by-

wa tem większy, im większa jest objętość odmianowanej cieczy; przytem roztwory bardziej rozcieńczone są naogół mniej trwałe. Natomiast podczas odmierzania małych objętości roztworów bardziej stężonych w o wiele większym procentowo stopniu zaznaczają się niektóre ze zwykłych błędów metody miareczkowej: błędy adhezji (tem większe im węższa jest biureta), błędy odczytania, wynikające z paralaksy, błędy powodowane zmianami temperatury, zanieczyszczeniami biure-

ty, nieprawidłowem jej wycechowaniem oraz błąd kropłowy, zależny od wymiarów ostatniej kropli, stanowiącej często zbyt znaczny nadmiar odczynnika.

W celu uniknięcia wpływu powyższych źródeł błędów Emich i Wermuth skonstruowali mikrobiuretę o pojemności  $6 \text{ mm}^3$  w kształcie włoskowatej rurki kwarcowej, której wąziutki otwór pogrąża się do badanej cieczy; roztwór mianowany wylacza się z tej rurki zapomocą śrubki i kropli rtęci. Objętość odlanego roztworu odmierza się zapomocą śruby mikrometrycznej. Biureta ta jest skomplikowana i niewygodna w użyciu. Na tej samej zasadzie oparte jest bardziej dogodne urządzenie mikrobiurety W. Düsinga<sup>1)</sup>. Posiada ona pojemność 50 lub  $100 \text{ mm}^3$  i pozwala odmierzać z dokładnością do  $0,01$  lub  $0,005 \text{ mm}^3$ . Jako dowód tej dokładności autor przytacza wyniki mianowania ze ścisłością do  $0,2 \gamma$  substancji; lecz w podanych przykładach ciecz badaną mierzy również zapomocą swojej biurety, co utrudnia zorjentowanie się, czy wspomniane źródła błędów są całkowicie wyeliminowane. W każdym razie biurety te są kosztowne i ze względu na małą pojemność nadają się tylko do oznaczania bardzo małych ilości substancji.

Inny rodzaj postępowania spotykamy w mianowaniu wagowem, które różni się od zwykłego tem, że ilość użytego odczynnika oznacza się przez odważanie. Roztwory mianowane zawierają odpowiednie ilości odczynnika nie w litrze, a w kilogramie roztworu. Do mianowania używane są biurety wagowe różnych konstrukcyj. Stosując je, unikamy całkowicie wszelkich wpływów cechowania, temperatury, odczytywania i in. oprócz błędu kropłowego, (np. w biurecie Sucharda i Bobrańskiego kropla posiada objętość  $5 \text{ mm}^3$ ). W analizie technicznej biurety wagowe nie znalazły zastosowania, mimo że odważanie użytej ilości odczynnika można wykonać z daleko większą dokładnością niż odmierzanie, a to ze względu na znacznie większą prostotę tej ostatniej czynności.

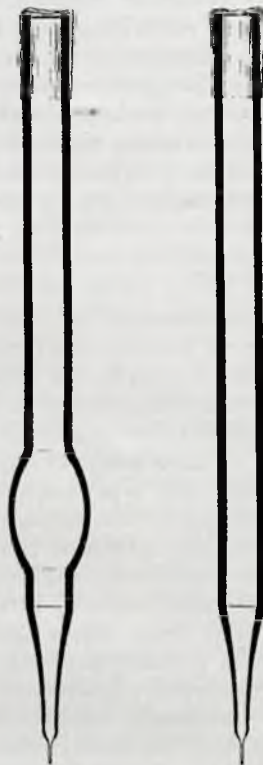
W mikroanalizie objętościowej, gdzie jak wspomniano, błąd odmierzania jest procentowo znacznie większy niż w zwykłej, postępowanie wagowe może łatwo współzawodniczyć z objętościowem, tembardziej że współczesne wagi aperiodyczne pozwalają na bardzo szybkie ważenie.

Dążąc do otrzymania mikrobiurety wagowej, nie dającej błędu kropłowego, doszedłem do konstrukcji bodaj najprostszej, którą można sobie z łatwością zrobić. Oparłem się na tem założeniu, że jeżeli koniec zwykłej pipety, przyrządzonej z kawałka rurki szklanej, wyciągnąć w postaci włosa, to z rurki ustawionej pionowo w powietrzu odczynnik nie

wypłynie, ale spłynie prędzej lub wolniej, zależnie od wymiarów otworu, po zetknięciu z wodą lub badanym roztworem.

Przyrządzenie biurety jest bardzo proste i łatwe. Z rurki o przekroju wewnętrznym  $4 \text{ mm}$  sporządzamy pipetkę długości około  $10 \text{ cm}$ , zważając ją do średnicy  $1,5 \div 2 \text{ mm}$ . Odciągnięty koniec w odległości około  $2 \text{ cm}$

od początku zwężenia ogrzewamy nad płomykiem „oszczędnościowym” i szybko wyciągamy w bardzo cienką rurkę włoskowatą. Po rozerwaniu, zbyt cienką i giętką część rurki odłamujemy, tak że pozostaje koniec długości około  $4 \div 5 \text{ mm}$ , grubości w miejscu złamania około  $0,17 \text{ mm}$ , z otworkiem o średnicy około  $0,12 \text{ mm}$  (podane wymiary są przybliżone). Pojemność użyteczna takiej biurety wynosi około  $0,4 \div 0,5 \text{ cm}^3$ . Do analizy centygramowej, gdzie potrzebna bywa większa ilość odczynnika, sporządzamy pipetkę z rozszerzeniem kulistym w odległości kilku milimetrów od zwężonej części, a następnie od-



ciągamy koniec, jak podano wyżej (pojemność rurki wyniesie wtedy  $1 \text{ cm}^3$  lub więcej). Górny koniec tak przyrządzonej biurety należy szczelnie owinąć kawałkiem parokrotnie złożonej cynfolji, co w znacznej mierze zapobiega stratom na skutek parowania cieczy w biurecie.

W celu stwierdzenia przydatności tego rodzaju mikrobiurety do mianowania należało ustalić: 1-o czy jest ona dostatecznie dogodna i pewna w użyciu, 2-o jakie są straty na skutek parowania odczynnika w czasie wykonywania mianowania, tudzież jakiego rodzaju i jakiego szeregu wielkości są inne błędy (nieuniknione w każdym przyrządzie pomiarowym) — a więc jaką dokładność można osiągnąć podczas mianowania.

Postępowanie jest równie proste i łatwe, jak przyrządzanie biurety: po wessaniu odczynnika, wytarciu i zawinięciu górnego końca w cynfolję, odważa się biuretkę z dokładnością do  $0,1 \text{ mg}$  i ostrym wylotem jej dotyka się powierzchni badanej cieczy. Im większa jest zawartość oznaczanej substancji, tem

<sup>1)</sup> Chem. Fabrik 1935. 313.

dłużej należy pograżać wylot biurety. Odczynnik spływa powoli, gdy więc mamy użyć do badania nieco większych ilości odczynnika, stosujemy wtedy biuretę o nieco szerszym otworze (takim jednak, aby przy pionowej pozycji biurety odczynnik nie wypływał w powietrzu). Badaną ciecz skłóca się lub miesza zatopionym włoskiem szklanym. Pod koniec mianowania należy badanej cieczy dotykać tylko na bardzo krótką chwilę wylotem biurety. Dyfuzja badanego roztworu do odczynnika w biurecie nie zachodzi.

Po ukończeniu mianowania należy wytrzeć mokry koniec i odważyć biuretkę. Wycieranie tak cienkiego końca wymaga ostrożności i pewnej wprawy, aby go nie złamać i aby podczas wycierania nie stracić nieco odczynnika przez dotknięcie otworu. Dlatego też jest rzeczą konieczną przed przystąpieniem do mianowania wytrzeć koniec i sprawdzić, czy ciężar biurety nie zmienił się (powtórzyć czynność tę kilkakrotnie). Do wycierania należy stosować mały kawałek irchy, w braku jej lepiej jest wytrzeć suchymi palcami niż bibułą, do której wsiąka zwykle nieco odczynnika. Przy pewnej wprawie ciężar biurety nie ulega żadnej zmianie, nieostrożne zaś wycieranie może prowadzić do straty  $0,1 \div 0,3$  mg.

Trzymanie biurety suchymi palcami nie wpływa na jej ciężar, kto zaś ma palce wilgotne może brać ją przez bibułę.

Ciężar biurety zmienia się na skutek parowania odczynnika, wielkość tych strat nie wpływa jednak na wyniki mianowania, gdyż w biurecie, której górny koniec owinięto staniolem, strata ciężaru w temperaturze pokojowej wynosi około  $0,2$  mg na godzinę, w biurecie z kulką około  $0,4$  mg na godzinę (powierzchnia cieczy w rozszerzonej części biurety jest większa, niż w rurce).

Wobec tego, że biurety, pograżane do cieczy mianowanej, nie dają błędów kroplowego, sprawdzono jaką ilością odczynnika daje się zakończyć mianowanie. Po wprowadzeniu biurety na ułamek sekundy do badanego roztworu i po ostrożnym wytarciu zwilżonego końca biurety, strata ciężaru wynosi zwykle około  $0,1$  mg.

Uwzględniając więc wszystkie powyższe źródła błędów oraz dokładność ważenia, widzimy, że mianowanie może być łatwo wykonane z dokładnością do  $0,1 \div 0,2$  mg. Wobec tego, jeżeli dobierzemy odpowiednie stężenie odczynnika, takie aby na mianowanie wyszło go nie mniej niż  $0,1 \div 0,2$  g, błąd odmierzenia nie przekroczy  $0,1\%$  lub będzie nawet mniejszy w przypadku użycia większych ilości odczynnika.

Opisana biureta może również służyć, jako bardzo dogodna pipeta do wykonywania reakcyj kroplowych; częściej stosowane odczynniki mogą być w niej przechowywane dość długi czas.

### Streszczenie.

Zaproponowano nowy, najprostszy i najtańszy typ mikrobiurety wagowej. Można ją z łatwością przyrządzić samemu z pipetki długości około  $10$  cm i średnicy wewnętrznej  $4$  mm przez odciągnięcie zwężonego końca do przekroju około  $0,12$  mm. Przez taki wąski otwór ciecz, wypełniająca biuretę, nie wypływa w pozycji pionowej w powietrzu. W celu zwiększenia pojemności można rurkę rozszerzyć w postaci kulki w odległości około  $5$  mm od początku zwężenia. Drugi koniec biurety owija się cynfolją celem zmniejszenia strat przez parowanie odczynnika. Biuretę waży się z odczynnikiem; mianując, wylotem jej dotyka się powierzchni badanej cieczy; pod koniec mianowania dotknięcie winno trwać krótką tylko chwilę. Następnie ostrożnie wyciera się irchą wylot biurety i waży (po uprzednim kilkakrotnym sprawdzeniu, że wytarcie daje się wykonać bez strat). Błąd związany z odmierzeniem odczynnika zapomocą powyższej biurety może nie przekraczać  $0,1 \div 0,2$  mg, co wywiera wpływ na dokładność mianowania w wysokości najwyżej około  $0,1\%$ .

Opisana biureta nadaje się jako pipetka do wykonywania reakcyj kroplowych; częściej stosowane odczynniki można w niej nawet pewien czas przechowywać.

### ZUSAMMENFASSUNG.

Es wird eine neue, sehr einfache und billige Mikrobürette vorgeschlagen. Man kann sie auf einfache Weise selbst aus einer Pipette von  $10$  cm Länge und  $4$  mm Durchmesser herstellen, indem man das untere, zugespitzte Ende bis zu einer lichten Weite von rund  $0,12$  mm kapillar auszieht. Wird diese Bürette, mit einer Titrierflüssigkeit gefüllt, lotrecht in der Luft gehalten, so fließt durch das kapillare Ende nichts hinaus. Zwecks Vergrößerung des Volumens kann man in einem Abstand von  $5$  mm vom Anfang der Einengung des Bürettenausflusses das Rohr kugelförmig erweitern. Das obere Ende der Bürette schliesst man zweckmässig mit Staniol, um das teilweise Abdampfen der Titrierflüssigkeit zu verhindern. Die Bürette wird mit der Titrierflüssigkeit gewogen. Beim Titrieren berührt man mit der Ausflussöffnung die untersuchte Flüssigkeit; unmittelbar vor dem Titrierendpunkt darf die Ausflussöffnung nur für sehr kurze Zeitabschnitte mit der titrierten Flüssigkeit in Berührung kommen. Der Bürettenausfluss wird nun vorsichtig mit einem Lappen von sämisch Leder getrocknet und die Bürette abgewogen. Der gesamte Fehler bei allen Handhabungen kann auf  $0,1$  bis  $0,2$  mg herabgedrückt werden, was ein Titrieren mit der Genauigkeit von  $0,1\%$  erlaubt.

Die beschriebene Bürette kann mit gutem Erfolg ebenfalls zu Tüpfelreaktionen verwendet werden. Öfters benutzte Reagenzien kann man in ihr längere Zeit aufbewahren.

## Z badań nad przeróbką langbeinitu II.

O nowym sposobie otrzymywania siarczanu potasu z langbeinitu<sup>1)</sup>

Recherches sur l'utilisation de la langbeinite. II.

Sur une nouvelle méthode d'obtenir le sulfate de potassium à partir de la langbeinite

Dr. Inż. Donat LÄNGAUER

Zakład Technologji Przemysłu Solnego Politechniki Lwowskiej

Nadesłano 25 października 1935

### 1) Wstęp:

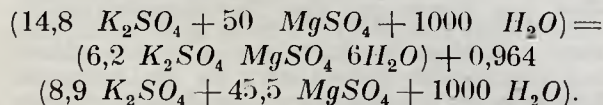
Mala prędkość rozpuszczania langbeinitu naturalnego stwarza wielkie trudności przy procesie jego przeróbki według schematu:

1) rozpuszczanie langbeinitu w ługach macierzystych,

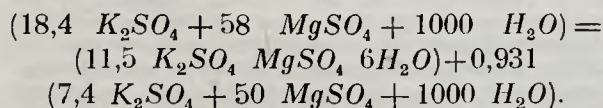
2) krystalizacja kalimagnezji z ługów gorących,

3) rozkład kalimagnezji na siarczan potasu.

Z powodu małej prędkości rozpuszczania langbeinitu musi się z zasady pracować ługami nienasyconymi: Wobec tego ilość kalimagnezji w jednostce objętości ługu gorącego jest mała. W poprzedniej swej pracy wykazałem, że n. p. w 80° przy przemieszaniu 0,5 mm do ługu rozpuszczalnego przechodzi po 1 godz 58%, a po 2 godz tylko 62% ilości langbeinitu potrzebnej do nasycenia<sup>2)</sup>. Stężenie ługów, odpowiadające tej ilości rozpuszczonego langbeinitu, wynosi średnio 14,8 mol  $K_2SO_4$  — 50 mol  $MgSO_4$  w 1000 mol wody. Skład ten odpowiada w wielkiem przybliżeniu składowi ługów, osiągniętemu w próbach pół-technicznych przeróbki langbeinitu, przeprowadzonych w ostatnich dwóch latach przez p. inż. Sikorę w Kopalni Soli Potasowych w Stebniku. Ilość kalimagnezji, wydzielanej przy schłodzeniu tego ługu do 25° oblicza się według równania:



Na 1 t ługu wydziela się 94 kg kalimagnezji. W wypadku całkowitego rozpuszczenia się langbeinitu, nasycenie wzrosłoby o 40%. Proces krystalizacji odbywałby się według równania:



Na 1 t ługu wydziela się wtenczas 164 kg kalimagnezji. Jeśli tylko 60% langbeinitu

przejdzie do roztworu, to po uwzględnieniu dodawanych ilości wody i ługu otrzymanego po rozkładzie kalimagnezji na siarczan potasu wynika, że na 1 t siarczanu potasu przypada 38 m<sup>3</sup> ługu krążącego. Odnośnego rachunku tu nie przytaczam. Liczba ta ustalona zatem na podstawie oznaczenia prędkości rozpuszczania langbeinitu zgadza się bardzo dobrze z liczbami osiągniętymi podczas prób półtechnicznych.

W wypadku całkowitego rozpuszczania langbeinitu na 1 t siarczanu potasu przypadnie tylko 19,4 m<sup>3</sup> ługów<sup>3)</sup>. Także prędkość rozkładu langbeinitu na kalimagnezję według metody proponowanej przez prof. Kuczyńskiego jest bardzo mała<sup>4)</sup>.

Ten stan rzeczy zmusza do zastanowienia się czy wymiana langbeinitu z chlorkiem potasu na kalimagnezję nie odbywałaby się prędzej. Jednak prędkość i tej przemiany jest mała. Sposób ten był proponowany zarówno do langbeinitu naturalnego, jak i do langbeinitu sztucznego<sup>5)</sup>. Szybkość przemiany chlorku potasu z langbeinitem sztucznym jest przypuszczalnie o wiele większa, niż z langbeinitem naturalnym. Najpierw dlatego, że langbeinit sztuczny jest nadzwyczaj drobny, powtórę dlatego, że minerały naturalne zawsze powolniej się rozpuszczają niż otrzymane sztucznie<sup>6)</sup>. Że langbeinit sztucznie otrzymany także i z ługów niezawierających chloru posiada bardzo drobną strukturę stwierdziły doświadczenia przeprowadzone w Stebniku w r. 1935, nad odparowaniem ługów po wykryształizowaniu kalimagnezji. Natomiast przemiana langbeinitu z chlorkiem potasu nie na kalimagnezję, a wprost na siarczan potasu przebiega prędko, głównie z tego powodu, że używać można do tej przemiany nie stałego langbeinitu, lecz roztworów langbeinitu w wodzie. Langbeinit zaś w czystej wodzie rozpuszcza się stosunkowo szybko, jak to stwierdziłem w pracy swej wyżej przytoczonej.

<sup>1)</sup> Längauer. Przegląd Górniczo-Hutniczy 27, 16, (1935).

<sup>2)</sup> Kuczyński. Przemysł Chem. 18, 458, (1934).

<sup>3)</sup> Kubiersky. Deutsche Kali Industrie 83, (1907).

Stange Illustriertes Jahrbuch d. Kali Industrie 117, (1910).

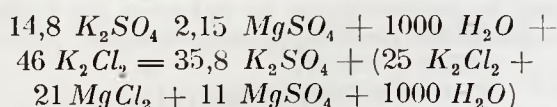
<sup>6)</sup> D'Ans, Kali 9, 148, (1915).

<sup>1)</sup> Pat. pol. 21725 zgl. 24. VI. 34. przez Spółkę Akcyjną Eksploatacji Soli Potasowych; udz. 1935.

<sup>2)</sup> Längauer. Przemysł Chem. 18, 464, (1934).



przy wymianie ługów langbeinitowych z chlorkiem potasu, według równania:



Na 1000 mol wody przypada 14,8 mol langbeinitu.

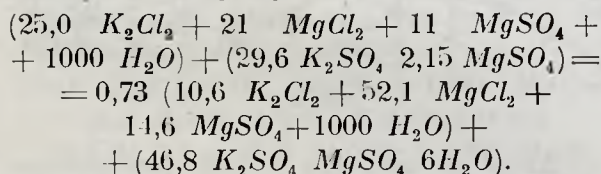
Rozpuszczalność langbeinitu podaje następująca tablica 1.

Tablica 1.

Temperatura	mol/1000 mol H <sub>2</sub> O
15°	13,5
30°	14,5
50°	17,5
66°	19,5
75°	20,5

Porównując te liczby z ilością langbeinitu potrzebną do reakcji przemiany, widzimy, że rozpuszczając langbeinit w temperaturze powyżej 30° otrzymamy roztwór nienasycony. Prędkość rozpuszczania langbeinitu w 60° wynosi 88% ilości potrzebnej do nasycenia po godz. Prędkość rozpuszczania langbeinitu w nadmiarze wody będzie zapewne większa. Operując roztworami nienasyconymi, których prędkość powstawania jest wielka, usuwa się tę złą stronę langbeinitu, jaką jest jego mała prędkość rozpuszczania. Lecz teoretyczna wydajność procesu otrzymywania siarczanu potasu z rozcieńczonych ługów langbeinitowych jest mała. Wynosi ona:  $35,8 \cdot 100 : (14,8 + 46) = 59\%$ . Ługi po wymianie zawierają do 180 g/l KCl i powinny być dalej przerabiane, by odzyskać zawarty w nich potas.

Próbowano ługami temi zamieniać langbeinit na kalimagnezję według równania w 25°:



Lecz reakcja ta ma przebieg bardzo powolny i w miarę wzrostu chlorku magnezu prędkość jej coraz to więcej malała. Odpowiada to wywodom poprzednim o małej prędkości przemiany langbeinitu z chlorkiem potasu na kalimagnezję<sup>10</sup>). Jediną drogą

<sup>10</sup>) Prędkość przemiany oddają następujące liczby w zmianach składu ługu:

temp. 25°	4 godz	8 godz	48 godz
KCl	17,7	16,2	11,7
MgCl <sub>2</sub>	29,4	32	41,5
MgSO <sub>4</sub>	10,9	10,2	12,7

dla odzyskania potasu pozostaje odparowanie ługu *m*; w wyższych temperaturach krystalizat zawierałby langbeinit i chlorek potasu. Odparowanie ługu n. p. w *t* 105° doprowadza najpierw do nasycenia langbeinitem, chlorkiem potasu i kizerytem (roztwór *r*), przy dalszym odparowaniu do nasycenia chlorkiem potasu, kizerytem i karnalitem (roztwór *q*)

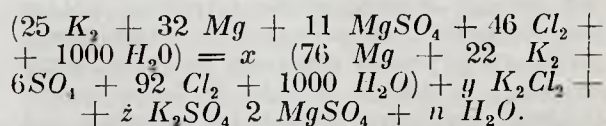
skład roztworów przy 105°			
K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> — MgCl <sub>2</sub> — MgSO <sub>4</sub>			
<i>r</i> :	17	78	6
<i>q</i> :	11	94	2

Liczby te uzyskano przez interpolację polimeru układu z dzieła D'Ansa.

Roztwory *r*<sub>105</sub> i *q*<sub>105</sub> po ochłodzeniu wydzielać będą karnalit. Ponieważ chodzi o możliwie prostszy schemat odzyskania chlorku potasu, więc nie można uwzględnić tu możliwości przeróbki sztucznego karnalitu na chlorek potasu. Należy proces odparowania i następnego schłodzenia prowadzić tak, aby po schłodzeniu wydzielał się czysty chlorek potasu. Stężenie chlorku magnezu, poniżej którego jeszcze karnalit nie tworzy się, wynosi 72,4 mol MgCl<sub>2</sub> i odpowiada nasyceniu karnalitu, chlorku potasu i kainitu (roztwór *q*). Należy prowadzić proces odparowania do stężenia chlorku magnezu poniżej 72,4, n. p. 70 mol. Taki roztwór po schłodzeniu wydzieli jedynie czysty chlorek potasu.

Skład roztworu zawierającego 70 mol MgCl<sub>2</sub> i leżącego na drodze krystalizacji *m-r* znajduje się, stosując metodę rzutów równoległych na płaszczyznę K<sub>2</sub> — Mg. W tym celu wykreśla się rzut całej drogi *m-r* i znajduje się najpierw stężenie SO<sub>4</sub>, które wynosi 6 mol: Mając stężenie Mg i SO<sub>4</sub> znajduje się stężenie K<sub>2</sub>, które wynosi 22 mol (rycina 2).

Ilości wody odparowanej i krystalizatu obliczamy z równania:



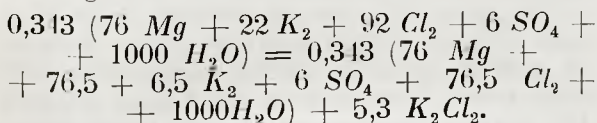
$$\begin{aligned} K_2 : 25 &= 22x + y + z & x &= 0,343 \\ Mg : 32 &= 76x + 2z & y &= 14,5 \\ SO_4 : 11 &= 6x + 3z & z &= 2,98 \\ & & n &= 657. \end{aligned}$$

Roztwór (70 Mg, 22 K<sub>2</sub>, 92 Cl<sub>2</sub>, 6 SO<sub>4</sub>, 1000 H<sub>2</sub>O) po schłodzeniu nie daje roztworu *q* (nasycenie: kainit, karnalit, chlorek potasu), lecz jedynie roztwór nasycony chlorkiem potasu. Leżąc on będzie poniżej linii *q-e* w polu nasycenia chlorkiem potasu. Skład tego roztworu odpowiada punktowi, który otrzymuje się z przecięcia się prostej przechodzącej przez punkt *Z*, a równoległej

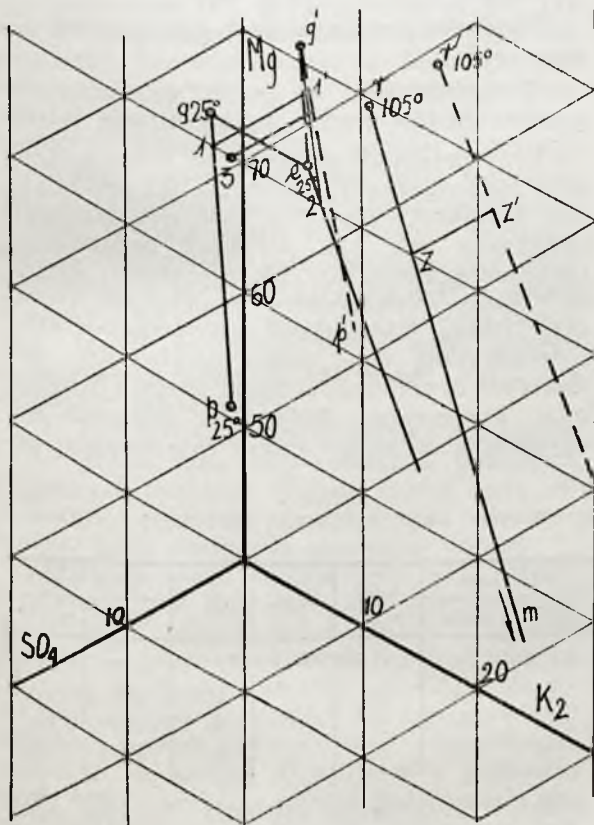
do osi  $K_2$ , z płaszczyzną nasycenia chlorkiem potasu w  $25^{\circ}$ .

Konstrukcję graficzną metodą rzutu równoległego daje rycina 2.

Krystalizacja chlorku potasu odbywa się według równania:

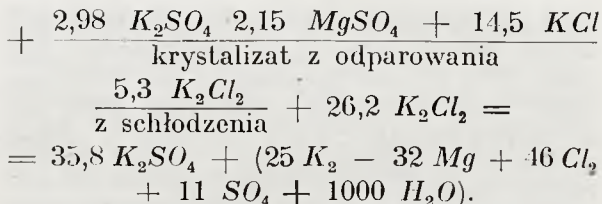
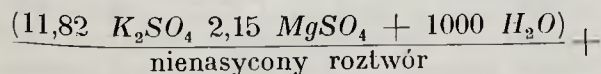


Ilość gramodrobin  $KCl$  wydzielonego na 1000 mol wody znajduje się wprost mierząc długość odcinka  $Z-3$  na rycinie 2<sup>11)</sup>.



Rycina 2.

Langbeinit wydzielony podczas procesu odparowania i chlorek potasu wydzielony podczas odparowania i schłodzenia mają być użyte z powrotem do procesu wymiany. Podczas tych procesów wydzielono się 2,98 mol langbeinitu i 19,8 mol chlorku potasu. O tę ilość ma być zmniejszona doprowadzana ilość wyjściowego chlorku potasu i langbeinitu. Cały proces wymiany oddawałby następujący schemat:



Przy obliczaniu wydajności musi się, uwzględnić tylko potas doprowadzony w postaci langbeinitu, zawartego w roztworze nienasyconym, oraz  $KCl$  doprowadzony z zewnątrz procesu.

Wydajność wyniesie  $35,8 \cdot 100 : (11,8 + 26,2) = 94,2\%$ .

Wydajność procesu spadnie, jeśli proces odparowania prowadzi do osiągnięcia nasycenia karnalitem, kizerytem i chlorkiem potasu, przy założeniu, że wydzielonego karnalitu nie przerabia się. Proces odparowania odbywałby się według równania:  $(25 K_2 + 32 Mg + 11 SO_4 + 46 Cl_2 + 1000 H_2O) = 0,261 (11 K_2 + 96 Mg + 2 SO_2 + 105 Cl_2) + 18,6 K_2Cl_2 + 3,5 K_2SO_4 + 2 MgSO_4 + 739 H_2O$ .

Proces wymiany odbywałby się według równania:  $(11,3 K_2SO_4 + 2,15 MgSO_4 + 1000 H_2O) + 18,6 K_2Cl_2 + 3,5 K_2SO_4 + 2 MgSO_4$  krystalizat z odparowania  $+ 27,4 K_2Cl_2 = 35,8 K_2SO_4 + (21 K_2 + 32 Mg + 11 SO_4 + 46 Cl_2 + 1000 H_2O)$

Wydajność  $35,8 \cdot 100 : (11,3 + 18,6) = 92,5\%$ . Odparowanie do powyższego stężenia chlorku magnezu wymaga większego wydatku ciepła, albowiem ilość wody odparowanej jest o 12,5% większa. Oddzielenie krystalizatu od ługu musi odbywać się możliwie prędzej, by nie wydzieliał się karnalit, przeszkadzać temu będzie znaczna lepkość ługów. Zawartość chlorku magnezu w krystalizacie przesunąć się będzie reakcją podczas wymiany na stronę lewą tak, że może tworzyć się kalimagnezja.

To wszystko przemawia przeciwko odparowaniu, aż do nasycenia się karnalitem. Ostatecznie schemat otrzymywania siarczanu potasu przedstawiałby się jak następuje:

- 1) rozpuszczanie langbeinitu,
- 2) wymiana ługów rozcieńczonych langbeinitowych z chlorkiem potasu i krystalizatem, po odparowaniu i schłodzeniu,
- 3) odparowanie ługów po wymianie,
- 4) chłodzenie ługów po odparowaniu.

Na podstawie powyższych rozważań wynika, że na początku procesu mieć będziemy dla wymiany ług langbeinitowy o teoretycznym składzie 14,8 mol langbeinitu na 1000 mol wody. Ługi zbliżone swym składem do powyższego nazywać się będą gęstymi. W wypadku doprowadzenia do wymiany krystalizatu, zawierającego siarczan potasu

<sup>11)</sup> D'Ans l. c. Kali 1935.

i magnezu, ług langbeinitowy powinien być więcej rozcieńczony. Taki ług zawierać będzie 12—11 mol langbeinitu na 1000 mol wody. Ługi o składzie podobnym będą nosić nazwę cienkich. Przy rozpoczęciu procesu używa się ługów gęstych, przy ciągłym ruchu cienkich.

#### 4) Otrzymywanie ługów gęstych:

Należy najpierw zbadać warunki powstawania ługów gęstych. Na podstawie tablicy 1 widzimy, że ług gęsty powstaje jako nienasycony roztwór powyżej 30°. Prędkość wymiany kalimagnezji z chlorkiem potasu jest dostateczna już w 45°, więc tę temperaturę możnaby było obrać dla rozpuszczania langbeinitu, aby do ługu gęstego w tej temperaturze dodawać chlorku potasu. Lecz z drugiej strony podwyższenie temperatury rozpuszczania zwiększy prędkość. Należy jednak uwzględnić to, że maksimum tej prędkości przy langbeinicie leży przy 60°. Wypada zatem zbadać szybkość rozpuszczania w 45° i 60°. Za ostatnią temperaturą przemawiać będzie okoliczność, że efekt cieplny wymiany będzie ujemny. Ujemny będzie on z dwóch przyczyn:

1) obniżenie temperatury na skutek wprowadzenia chlorku potasu o niższej temperaturze,

2) obniżenie na skutek reakcji wymiany.

TABLICA 2.

w jednej tonnie wody rozpuszcza się 358 kg langbeinitu, według równania:  $14,9 K_2SO_4 + 2,15 MgSO_4 + 1000 H_2O = L$  temperatura 60°.

Czas w min	Lp.	%	skład ługu		Czas w min	Lp.	%	skład ługu		Czas w min	Lp.	%	skład ługu:	
			langb.	wody				langb.	wody				langb.	wody
ziarno 0,5 mm					ziarno 1 mm					ziarno 2 mm				
15	1.	90	234	766	15	4.	56,5	170	830	15	7.	56	168	832
30	2.	93	242	758	30	5.	73,6	210	790	30	8.	69	200	800
60	3.	95	246	754	60	6.	87,	238	762	60	9.	80	236	765

temperatura 45°

Czas w min	Lp.	%	skład ługu	
			langb.	wody
ziarno 0,5 mm				
30	10.	75	219	788
60	11.	90	234	766

Oprócz tych dwóch przyczyn temperatura ługów langbeinitowych obniżyć się będzie także na skutek strat cieplnych podczas procesu klarowania.

Obniżenie temperatury ługu langbeinitowego na skutek dodania chlorku potasu nie będzie wielkie. Ustalamy je rachunkowo: dodaje się 260 g KCl na 1000 g ługu, c. wł. KCl 0,1694, c. wł. ługu gęstego 0,757 (obliczone na podstawie składu<sup>12)</sup> temperatura ługu 60°, KCl 20°.

$$(l - 20) 0,1659 \cdot 260 = (60 - l) 0,757 \cdot 1000;$$

$$l = 57,8^\circ.$$

By stwierdzić w przybliżeniu, jakie jest obniżenie temperatury przy wymianie, wykonano doświadczenie następujące:

Do naczynka dewardowskiego dano 62 g ługu gęstego o temperaturze 56° i dodano 16 g KCl, poczem prędko zamieszano termometrem. Temperatura po 5 min wynosi 44°. Gdyby temperatura ługów langbeinitowych wynosiła 45°, to na skutek przyczyn powyższych spadłaby ona znacznie poniżej i wymiana odbywałaby się znacznie wolniej, bo przy niższej temperaturze.

Prędkość powstawania ługów gęstych podaje tablica 2.

Widoczne jest, że w 45° prędkość rozpuszczania jest o wiele mniejsza, niż w 60°.

Przy przemiale grubym, po jedno-godzinnym rozpuszczaniu, nasycenie do przemiany jest niedostateczne. Prędkość rozpuszczania oznaczono tak, jak w pracy poprzedniej. Osiągnięcie stężenia teoretycznego ługów langbeinitowych byłoby w praktyce rzeczą dość trudną. Niemożność całkowitego (100%) rozpuszczenia całej ilości langbeinitu, niedokładne wymierzanie ilości wody i langbeinitu, konieczność dodawania pewnych odczynników do ługów celem sklarowania, po-

woduje zmniejszenie stężenia. Przyjąć ogólnie można 92% nasycenia.

#### 5) Przemiana ługu gęstego z chlorkiem potasu:

Najpierw zbadano prędkość przemiany ługu gęstego z chlorkiem potasu.

Miarą prędkości będzie wzrost zawartości chloru w ługu. Po zadaniu ługu chlorkiem potasu brano co pewien czas próbkę ługu, w której oznaczono chlor. Wyniki pomiarów podaje tablica 3.

W temperaturze 25° reakcja dobiega do końca po 90 min, w 45° po 45 min. Jasne wobec tego jest, że wymianę należy prowadzić w 45°. Ług o pierwotnej temperaturze 60° właśnie do tej temperatury oziębi się, na skutek przyczyn, o których była już mowa. Lecz aby otrzymać lepszą wydajność należy ługi schłodzić od 45° do 25°. Zbadano sa-

<sup>12)</sup> Kali Kalender str. 87—1931.



TABLICA 3.

Czas w min	25°	45°
	280 g KCl na 1 kg ługu	270 g KCl na 1 kg ługu
	zawartość Cl w %	
15	12,22	11,80
30	12,48	12,30
45	12,54	12,39
90	12,72	12,42
120	12,70	12,43

ilość obrotów mieszadła 150/min

ma przemianę tak w temperaturze 25°, jak i w 45°. Stężenie ługu gęstego nie będzie odpowiadać teoretycznemu, z tego powodu ilość chlorku potasu nie odpowiada równaniu tej przemiany i może się wahać. Składy ługów po przemianie, jak również ilości wydzielonego siarczanu potasu będą się zmieniać w zależności od ilości dodanego chlorku potasu. Według reguły faz roztwór *m* przedstawia równowagę jednozmienną (występować będą 3 fazy), z których KCl i szenit w naszym wypadku mają być w ilości znikomej. O ile wychodzi się z ługu gęstego o mniejszym stężeniu, to mogą zajść następujące równowagi:

1) Równowaga trójzmienna, występuje tylko jedna faza stała—siarczan potasu w zmiennych ilościach. Składy ługów będą odpowiadać punktom znajdującym się wewnątrz pola nasycenia siarczanu potasu.

2) Równowaga dwuzmienna, przy której występują dwie fazy stałe, albo siarczan potasu — szenit, albo siarczan potasu — chlorek potasu. W pierwszym wypadku ługi leżą na linii *mg*, w drugim na linii *mj*. Zbliżenie się do linii *mj* jest korzystne, bo ługi są więcej stężone i proces następny przy odparowaniu prowadzi się krócej. Wydajność z jednostki masy ługu siarczanu potasu jest także większa. Zbliżenie się do tej linii możliwe jest przy dodawaniu większych ilości chlorku potasu, lecz należy unikać nadmiaru, aby obok siarczanu potasu nie pozostał chlorek potasu.

Doświadczenia wykonano następująco:

Z chemicznie czystych siarczanów magnezu i potasu zeszyntezowano dokładnie 1/100

mol ługu gęstego. Skład jego wynosi 13,5 mol  $K_2SO_4$  i 29,0 mol  $MgSO_4$ , co odpowiada 92% stężenia teoretycznego. Do tego ługu dodawano zmienne ilości chlorku potasu. Samą reakcję przeprowadzono w zamkniętej flaszcze, zanurzonej w termostacie. Ilość obrotów mieszadła wynosiła 150/min. W wypadku prowadzenia reakcji w 45° po 45 min mieszanina flaszkę wyjmowano i zanurzano do wody o temperaturze 20°. Mieszano w ciągu 1/2 godz termometrem tak, żeby temperatura spadła do 25°. Po wzięciu próbki roztworu odsączono najdokładniej siarczan, potasu i przemyto małą ilością wody zimnej (5—11 g). Następnie suszono i ważono. Na podstawie otrzymanych liczb ułożono tablice 4 i 5 ze składami ługów.

Wydajność według składu ługów obliczano następująco (l. p. 14.) Zawartość mol  $MgCl_2 + K_2Cl_2$  w ługu po przemianie wynosi n. p. 24,6 + 18,4 = 43, tyle moli stałego KCl dodano, pozatem w ługu gęstym było 13,5 mol  $K_2$ , razem  $K_2$  było 43 + 13,5 = 56,5 mol, w ługu po przemianie zostało 24,6, mol  $K_2$  zatem powinno się wytrącić 56,5 — 24,6 = 31,9 mol  $K_2$ , wydajność wyniesie 31,9 · 100 : 56,5 = 56,5.

TABLICA 4.

L. p.	kg KCl na 1 t ługu langb.	kg KCl na 1 t $K_2SO_4$	kg $K_2SO_4$ na 1 t ługu po przemianie	kg $MgSO_4$ na 1 t ługu po przemianie	t ługu na 1 t $K_2SO_4$	wydajność według składu ługu	prakt. wydaj. w % teoretyczn.
12.	256	1155	220	4	4,55	56,5	95,5
13.	264	1150	224	3,8	4,46	57,0	92,0
14.	268	1155	226	3,8	4,42	56,5	94,5
15.	282	1150	230	—	4,35	57,0	94,8
16.	244	1155	212	25	4,72	56,5	95,0
17.	266	1155	225	9	4,46	56,5	95,5
18.	276	1155	230	—	4,35	56,5	96,0
19.	286	1155	235	—	4,25	56,5	95,0

Doświadczenia 12—15 przeprowadzono w ciągu 2 godz w 25°. Doświadczenia 16—19 w 45° w ciągu 45 min u następnie schłodzono do 25° w ciągu pół godziny.

Z tablic 4 i 5 wyciągamy następujące wnioski:

Wydajność przemiany nie zależy od ilości chlorku potasu dodawanego do ługu gę-

TABLICA 5.

	25°								45°			
	12	13	14	15	16	17	18	19	16a	17a	18a	19a
$K_2Cl_2$ . . . . .	23,8	24,0	24,6	25,2	22,8	24,3	25,0	25,8	26,5	27,1	28,0	29,7
$MgCl_2$ . . . . .	17,4	18,2	18,4	19,8	16,3	18,2	19,1	20,0	12,5	15,3	16,1	16,1
$MgSO_4$ . . . . .	10,7	10,1	9,8	9,2	12,2	10,8	9,8	9,1	16,4	13,9	12,8	13,0
$Na_2Cl_2$ . . . . .	0,6	0,7	0,7	0,8	1,0	1,1	1,1	1,2	1,0	1,1	1,1	1,2

stego; wynosi ona średnio 56%, — zmienia się tylko ilość wydzielonego siarczanu potasu od 212 do 235 kg  $K_2SO_4$  na 1 tonnę ługu. W wypadku dodawania mniejszych ilości  $KCl$  do ługu gęstego wydzielają się pewne ilości kalimagnezji. Przemiana prowadzona w 45° wykazuje wydajność naturalnie niższą, niż w 25°, bo średnio 50,5%. Po schłodzeniu wzrasta ona do 56,5. Około 13% całej ilości siarczanu potasu wydziela się na skutek oziębienia. Większych przesyceń na skutek oziębienia nie zauważono. Składy ługów po schłodzeniu są prawie takie same, jak przy przemianie prowadzonej w 25°.

#### 6) Proces odparowania:

Proces odparowania można prowadzić albo pod normalnym, albo pod zmniejszonym ciśnieniem. W obydwu wypadkach temperatura wrzenia będzie wzrastać, w miarę wzrostu stężenia chlorku magnezu. W temperaturach wrzenia, która zaczyna się w 106°, wydzielać się powinien chlorek potasu i langbeinit, w myśl równań wyżej przytoczonych. Poniżej zaś 85°, więc pod zmniejszonym ciśnieniem, także i kainit. Skład ługów podczas odparowania przesuwać się będzie wzdłuż dróg krystalizacji. Lecz podczas odparowania zachodzić będzie szereg procesów natury kinetycznej, zależnych od prędkości powstawania zarodków i prędkości krystalizacji. W związku z tem powstaną mniej, lub więcej posunięte stany przesyceń. Procesy te sprawiają, że przebieg drogi krystalizacji dynamicznej może nie być identyczny z drogą, jaka wynika z równowag statycznych. Ogólnie rzecz biorąc, pod względem zachowania się podczas odparowania wszystkie sole dadzą się podzielić na termofilne, które wydzielają się w temperaturach wyższych i kryofilne, które wydzielają się w niższych. Rozpuszczalność soli termofilnych nie zmienia się, lub obniża się ze wzrostem temperatury. Langbeinit będzie solą wybitnie termofilną, kainit średnio termofilną<sup>13)</sup>. Pod względem praktycznym ważny będzie chemiczny skład brutto krystalizatu wydzielonego podczas procesu odparowania. Określenie masy poszczególnych faz, byłoby zbyt uciążliwe i pod względem praktycznym pewnych rezultatów by nie dało. Skład krystalizatu po oddzieleniu go od ługu zależeć będzie od:

- 1) zjawisk przesyceń podczas procesu odparowania,
- 2) składu ługu przyzycznego,
- 3) od zjawisk przemiany poprzednio wydzielonych faz, głównie ich hydratacji,
- 4) od wydzielania nowych mas faz sta-

łych, na skutek obniżenia temperatury w ługu najpierw odsączanym, a później przyzycznym.

Ze zjawisk przesyceń może zachodzić zastąpienie langbeinitu kainitem, oraz zastąpienie langbeinitu leonitem, zwłaszcza przy małym początkowo stężeniu chlorku magnezu w ługach. Ze składu ługu po odparowaniu można ogólnie sądzić jak te zjawiska przesyceń poszły. Ług odparowywany będzie dość lepki, więc i ilość ługu przyzycznego będzie znaczna. Wobec tego krystalizat będzie wykazywał znaczną zawartość chlorku magnezu. Oznaczenie jej przez ekstrakcję alkoholem dałoby wyniki za wysokie, z powodu rozcieńczenia alkoholu wodą z ługu.

Langbeinit wydzielany w wyższych temperaturach nie może istnieć w niższych i dlatego reagując z ługiem przyzycznym powoli przechodzi na szenit lub leonit, a także kainit. Wreszcie podczas sączenia ługów po odparowaniu, na skutek oziębienia, wydzielać się będzie chlorek potasu.

Przy odparowaniu w wyższych temperaturach 105°, zamiast chlorku potasu i langbeinitu, będzie występować w krystalizacie kalimagnezja, kainit i chlorek magnezu. Masa chlorku potasu będzie w krystalizacie większa, niż to wynika z równania.

Proces odparowania ługów badano następująco:

Przy procesie odparowania pod próżnią umieszczono zważoną masę ługu w grubościenniej flaszce, w której korku znajdował się termometr i dwie rurki, jedna prowadząca do pompy wodnej, druga zakończona kurkiem, z umieszczoną na końcu kapilarą. Cała flaszka umieszczona była w kąpielu wodnej podgrzewanej. Starano się tak uregulować próżnię, przez regulowanie przepływu wody i dokręcanie kurka z kapilarą, by temperatura wrzenia pod próżnią była możliwie stała. Próżni natomiast nie mierzono, stopień odprowadzania określano ważąc flaszkę z ługiem przed i po odparowaniu. Przy procesie odparowania pod normalnym ciśnieniem umieszczano ług w naczyniu blaszanym i ogrzewano wprost na palniku. Aby uniknąć rzucania i pienia się cieczy, mieszano mieszadłem mechanicznym. Intensywne mieszanie sprzyjało prędkiemu parowaniu i zupełnie usuwało pienie się. Po ukończeniu odparowania odsączono krystalizat na leжку ogrzewanym i ług odsączony zostawiano do całkowitego oziębienia. Po oziębieniu odsączano krystalizat i brano próbki do analizy chemicznej, krystalizaty z odparowania i krystalizacji badano pod mikroskopem, celem stwierdzenia rodzaju faz stałych. Tablica 6 oddaje wyniki doświadczeń, tablica 7 i 7-a analizy ługów i krystalizatów.

<sup>13)</sup> Borchert — „Kali” XXVIII 290, 1934.

TABLICA 6.

L. p.	Tempera- tura odpa- rowania	Ilość wody odparowan. wzgl. całko- witej zawart. wody w ługu p % o %	Ilość wody odparow. z 1 tony ługu w kg	Ilość krysz- talizatu pod- czas odparow- wania z 1 t roztworu	Ilość kryst. podczas chło- dzenia z 1 t l.
20.	106 <sup>0</sup> — 108 <sup>0</sup>	64,5	470	161	22
21.	106 <sup>0</sup> — 108 <sup>0</sup>	61,5	445	159	26
22.	106 <sup>0</sup> — 108 <sup>0</sup>	63	475	170	26
33.	67 <sup>0</sup> — 75 <sup>0</sup>	61,5	445	135	41
24.	67 <sup>0</sup> — 75 <sup>0</sup>	60,0	435	135	49

tego próbka ługu wykazuje mniejszą zawar-  
tość *KCl*. Większe ilości chlorku potasu wy-  
dzielać się będą także podczas odsączania  
krysztalizatu od ługu. Krysztalizat po odparow-  
waniu wykazuje, oprócz chlorku potasu i lang-  
beinitu, zmienne ilości kalimagnezji i kaini-  
turu.

Proces odparowania pod próżnią dość  
wielką (temperatura wrzenia 67<sup>0</sup> — 75<sup>0</sup>) nie  
daje korzystnych rezultatów. Podczas odpa-  
rowania nie wydziela się ani kainit, ani lang-  
beinit, tylko prawie czysty chlorek potasu.

TABLICA 7.

w mol/1000 mol H <sub>2</sub> O	20.			21.			23.			24.		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
	ług wyjś- ciowy	ług po od- par	ług po schł.	ług wyjśc.	ług po od- par.	ług po schł.	ług wyjśc.	ług po od- par.	ług po schł.	ług wyjśc.	ług po od- par.	ług po schł.
K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	25,6	18,0	7,5	24,9	18,0	6,3	25	18,7	6,1	25,4	18,8	5,0
MgCl <sub>2</sub> . . . . .	19,3	65,0	65,0	16,3	65,0	65,0	18,0	46,0	53,5	18,8	46,5	54,1
MgSO <sub>4</sub> . . . . .	10,4	6,0	6,0	11,0	6,0	6,0	11,0	20,6	13,0	11,0	25,0	12,3
Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	0,7	3,0	3,0	1,0	3,0	3,0	1,0	2,8	3,0	1,0	2,8	3,0

TABLICA 7a.

	20				21				22				23				24			
	odparow.		schłodz.		odparow.		schłodz.		odparow.		odparow.		schłodz.		odparow.		schłodz.			
	%	moli	%	moli	%	moli	%	moli	%	moli	%	moli	%	moli	%	moli	%	moli		
K <sub>2</sub> . . . . .	35,0	2,56	42,8	1,00	35,0	2,90	43,0	1,0	35,2	2,56	42,5	1,00	25,9	1,58	42,2	1,00	19,2	1,54		
Mg . . . . .	4,2	1,0	0,9	0,068	4,2	1,0	0,8	0,06	4,28	1,0	1,6	0,123	5,7	1,11	1,6	0,124	5,9	1,54		
Cl <sub>2</sub> . . . . .	31,7	2,55	41,4	1,062	31,1	2,86	41,6	1,07	30,8	2,48	41,6	1,08	14,9	1,0	40,8	1,07	11,3	1,0		
SO <sub>4</sub> . . . . .	17,5	1,04	0,4	0,001	15,1	1,01	0,4	0,01	18,2	1,07	2,4	0,046	33,8	1,68	3,3	0,064	32,45	2,11		
H <sub>2</sub> O . . . . .	11,6	3,68	14,5	1,47	15,03	5,40	14,2	1,43	11,5	3,64	11,9	1,22	19,6	5,2	12,1	1,25	32,10	11,0		

Składy krysztalizatów podano w procentach  
wagowych jonów. Ługi do odparowania pod  
normalnem ciśnieniem były mniej stężone  
niżby odpowiadało to składowi teoretycznemu  
ługu *m*, przy mniejszym stopniu odpa-  
rowania (64 — 61% zamiast 67%) osiągnano  
mniejsze stężenie chlorku magnezu — 65 za-  
miast 70 mol. Stężenie chlorku potasu w ługa-  
ch wynosiło mniej, niż wynika z danych  
rozpuszczalności *KCl* w tym układzie. Tak-  
że ilość chlorku potasu, która wydzieliła się  
po schłodzeniu, była mniejsza, niż wypada  
ło z rachunku. Średnio stosunek wagowy  
*KCl* ze schłodzenia do krysztalizatu wynosi  
1 : 6,7, teoretycznie zaś powinien wynosić  
1 : 4,4. Jeżeli uwzględnimy jeszcze znaczne  
ilości ługu przyczepnego, to stosunek ten  
można przyjąć jak 1 : 5. Odchylenia te można  
wytłómaczyć tem, że z chwilą zaprzestania  
wrzenia spada temperatura i chlorek potasu  
zaczyna prędko krystalizować. Na skutek

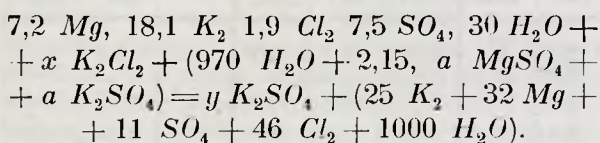
Zachodzą znaczne przesylenia langbeinitem.  
Przy schłodzeniu tych przesyconych ługów  
wydzielają się kainit razem z kalimagnezją.  
Mieszanina kainitu i kalimagnezji dałaby się  
tylko z trudem przerobić na siarczan pota-  
su tak, że możliwość ta przy proponowanym  
schemacie musiałaby odpaść. Odzyskany,  
chlorek potasu pochodziłby tylko z procesu  
odparowania, ilość jego jest mniejsza niż  
przy odparowaniu przy normalnem ciśnie-  
niu i następnem schłodzeniu.

Przy odparowaniu pod normalnym ci-  
śnieniem żadnych większych przesyceń nie  
stwierdzono, także ilości i składy kryszta-  
lizatów po odparowaniu wykazują wielką jedno-  
litość. Wobec tego przy dalszych próbach  
odparowywano ługi tylko pod ciśnieniem  
normalnem i do przemiany z ługiem cien-  
kim używano krysztalizatu tylko z takiego  
odparowania pochodzącego.

7) Obliczanie masy krystalizatu do wymiany z chlorkiem potasu i z ługiem cieniakiem:

Z jednej tonny ługu siarczanego po odparowaniu wydziela się 161 — 170 kg krystalizatu. Tę ilość musi się zadać taką ilością chlorku potasu i ługu cieniakiem, aby z powrotem odzyskać po wymianie 1 tonnę ługu siarczanowego. Ilość i skład ługu cieniakiem, a także ilość  $KCl$  zależec będą od składu krystalizatu.

Na 1 kmol ługu siarczanowego przypada 41 kg krystalizatu (kmol ługu waży 25 kg). Skład krystalizatu został określony: 1,0 Mg, 2,56  $K_2$ , 2,48  $Cl_2$ , 1,07  $SO_4$ , 3,64  $H_2O$ ; odpowiada to ciężarowi cząsteczki 568 g. Z 25000 g ługu siarczanego wypadnie 4100 : 568 = 7,2 moli krystalizatu. Ilość chlorku potasu i teoretyczny skład ługu cieniakiem obliczyć się da z równania:



$$Cl: 17,9 + x = 46 \quad x = 28,1$$

$$Mg: 7,2 + 2,15 a = 32 \quad y = 32,6$$

$$K_2: 18,1 + x + a = y + 25 \quad a = 11,4$$

Skład ługu cieniakiem powinien być:  
 $11,4 \cdot 1000 : 970 = 11,8 \text{ mol } K_2SO_4$  i  
 $11,4 \cdot 2,15 \cdot 1000 : 970 = 25,4 \text{ mol } MgSO_4$  na 1000 mol wody.

Wydajność reakcji wymiany względem  $K_2$ :

$$\{32,6 \cdot 100 : (11,4 + 28,1 + 18,5)\} = 56,5\%.$$

8) Otrzymywanie ługu cieniakiem:

Jak widać z tablicy 8, prędkość powstawania ługów cieniakiem jest nieznacznie wyższa, niż przy powstawaniu ługów gęstych.

I w tym wypadku po 1 godzinie, przy drobnym przemiale, nie osiąga się końcowego stężenia, tak że składy ługów będą o 2 do 4% niżej swego stężenia teoretycznego. Cienkie i gęste ługi przy temperaturze rozpuszczania w 60° będą dalekie od granicy nasycenia langbeinitem (ściśle powiedziawszy leonitem).

Z tego wynika ważny szczegół, że pewien nadmiar langbeinitu rozpuszczonego nie będzie szkodliwy. Dałoby się nawet pomyśleć stosowanie takiego nadmiaru langbeinitu, przy którym stężenie ługu odpowiadałoby teoretycznemu, lecz — jak to później będzie powiedziane — stosowanie ługów o stężeniu poniżej teoretycznego, ze względów technicznych, będzie korzystniejsze.

Można jednak, wychodząc z nadmiaru langbeinitu gruboziarnistego, po krótszym czasie rozpuszczania osiągnąć stężenie odpowiadające stężeniu ługu cieniakiem. N. p. w doświadczeniu I. p 30 stężenie cieniakiem ługu, odpowiadające 96,5% stężenia teoretycznego, wynosi 218 kg siarczanów magnezu i potasu na 1 tonnę ługu; to samo stężenie da się otrzymać po 30 min wychodząc z langbeinitu o przemiale 2 mm, przyczem stosunek masy langbeinitu do wody odpowiada stężeniu ługu gęstego, a nie cieniakiem (l. p. 5, tablica 2).

9) Wymiana ługu cieniakiem z krystalizatem i chlorkiem potasu na siarczan potasu:

Ponieważ ługi cieniakiem, podobnie jak i gęste, nie są dokładnie nastawione, to możliwa jest pewna zmiana stosunku chlorku potasu do krystalizatu i stosunku tych ciał stałych do ługu cieniakiem. To że składy ługów cieniakiem praktycznie są poniżej stężenia teoretycznego, jest raczej zaletą, niż wadą. Gdyby ługi te wykazywały stężenie teoretyczne, to pewnie, nieznaczne nawet zmia-

TABLICA 8. <sup>14)</sup>

Temperatura 60° — na 1 t wody 272 kg langbeinitu, według równania: $11,4 K_2SO_4 + 1,15 MgSO_4 + 1000 H_2O = L$							
Lp.	Czas w min	ziarna < 0,5 mm			ziarna 2 mm		
		% rozpuszczania	na 1 t ługu		% rozpuszczania	na 1 t ługu	
			kg langb.	wody		kg langb.	wody
25	15	91,0	198	802	53	126	874
26	30	92,2	200	800	75	170	830
27	60	98,0	210	790	89	195	805
na 1 t wody 290 kg langbeinitu — według równania: $12,0 K_2SO_4 + 2,15 MgSO_4 + 1000 H_2O = L$							
28	15	90	206	794	54,0	131	869
29	30	92,0	210	790	70,0	169	831
30	60	96,5	218	782	84,0	195	905

<sup>14)</sup> Oznaczenia te wykonał p. asystent W. Pawlak.

ny w składzie krystalizatu (n. p. zwiększenie zawartości *Mg*), lub zwiększenie stosunku ciał stałych do ługu powodowałyby obecność nierozłożonego *KCl* w osadzie, lub wytrącenie kalimagnezji. Przy ługach cokolwiek więcej rozcieńczonych wymiana będzie odbywać się poza granicą współistnienia siarczanu potasu z chlorkiem lub kalimagnezją. Ogólnie biorąc operowanie ługami nienasyconemi jest bardzo wygodne. Można magazynować wielkie masy ługów w zbiornikach zapasowych i przez to uniezależnić się od wahań w surowcu langbeinitowym. Mierzenie ich ilości jest również wygodniejsze, niż n. p. wymierzanie ilości kalimagnezji, chlorku potasu i wody przy wymianie ich na siarczan potasu. Stężenie ługów cienkich jest poniżej nasycenia kalimagnezją w 25°, zatem ługi te przechowywać można bez obawy, aby z nich krystalizowała kalimagnezja. Same doświadczenia wykonano w ten sposób, że ługi cienkie o składzie niżej podanym zadawano krystalizatem i chlorkiem potasu w sposób podobny co przy doświadczeniach z ługiem gęstym w 45°. Ważono dokładnie 1/100 części ilości grammoliwych według równania. Zbadano przemianę przy zmiennych stosunkach chlorku potasu do krystalizatu. Wyniki doświadczeń i składy ługów siarczanowych podają tablice 9 i 10.

nym. Doświadczenie 33 przeprowadzono przy stosunku *KCl* do krystalizatu większym niż teoretyczny, przy doświadczeniach 34—36 odwrotnie. Oczywiście, że tylko przy ługach rozcieńczonych więcej, niż to wynika z teorii możliwa jest zmiana stosunku *KCl* do krystalizatu. Dlatego doświadczenia 33 — 36 wykonano przy ługu cienkim, więcej rozcieńczonym. Z liczb przytoczonych na tablicy 9 widzimy, że ogólnie wydajność jest prawie taka sama wszędzie, zmienia się tylko wydatek siarczanu potasu z jednostki masy ługu siarczanowego. Przy nadmiarze krystalizatu w stosunku do chlorku potasu wypada razem z siarczanem potasu pewna ilość kalimagnezji. Najkorzystniej przebiega wymiana przy stosunku teoretycznym *KCl* do krystalizatu, wydajność z jednostki masy ługu wtenczas jest największa.

10) Preparatywne otrzymanie siarczanu potasu z produktów surowych:

Na podstawie wyników opisanych doświadczeń można ustalić warunki, w których należy prowadzić cały proces otrzymywania siarczanu potasu.

Warunki te są następujące:

1) otrzymywanie ługu gęstego. Rozpuszczanie drobno zmielonego langbeinitu w ciągu 1 godziny w 60°. Chemicznie czystego

TABLICA 9.

L. p.	kg <i>KCl</i> i t ługu langb.	kg kryst. i t ługu langb.	kg $K_2SO_4$ i t ługu	kg $MgSO_4$ i t ługu	kg <i>KCl</i> i t $K_2SO_4$	kg kryst. i t ługu	tonn ługu i t $K_2SO_4$	Wydajność		kg <i>KCl</i> kg kryst.
								teor.	prakt.	
31.	188	183	224	—	745	164	4,45	56,5	95	1,05
32.	202	185	230	—	725	166	4,30	57,0	96	1,09
33.	200	157	213	—	845	142	4,70	57,0	95	1,27
34.	150	232	222	7,5	600	206	4,50	57,0	96	0,65
35.	133	204	206	5,0	585	185	4,85	57,2	95	0,65
36.	142	218	212	6,5	580	194	4,70	57,5	66	0,65

TABLICA 10.

	Ł u g i s i a r c z a n o w e					
	31.	32.	33.	34.	35.	36.
$K_2Cl_2$ . . .	24,9	24,0	26,2	24,0	21,8	23,5
$MgCl_2$ . . .	20,6	21,6	19,4	21,0	18,2	19,7
$MgSO_4$ . . .	11,3	10,2	8,5	9,3	12,2	10,9
$Na_2Cl_2$ . . .	0,7	0,6	0,7	0,8	0,7	0,7

Składy ługów cienkich:

L. p.	31-32	33-36
$K_2SO_4$ . . . . .	11,4	11,0
$MgSO_4$ . . . . .	25,0	23,7

Przy doświadczeniach 31—32 użyto *KCl* i krystalizatu w stosunku prawie teoretycz-

langbeinitu daje się do wody w stosunku wagowym jak 1 : 2,8.

2) Wymiana *KCl* z ługiem gęstym na  $K_2SO_4$ . Reakcję prowadzi się w 45°, poczem chłodzi się do 25° w ciągu pół godziny. Chlorku potasu dodaje się do ługu gęstego w stosunku wagowym 1 : 3,5.

3) Odparowanie w temperaturach 105°—106°. Ilość wody odparowanej wynosi 45 — 47% masy ługu.

4) Schłodzenie ługu po odparowaniu do 25°.

5) Otrzymywanie ługu cienkiego. Rozpuszczanie drobno zmielonego langbeinitu w ciągu 1 godziny w 60°. Chemicznie czystego langbeinitu daje się do wody w stosunku wagowym jak 1 : 3,4. Możliwe jest roz-

puszczenie grubo-zmieszonego langbeinitu w stosunku większym niż 1:3,4, lecz w czasie odpowiednio krótszym.

6) Przemiana  $KCl$  i krystalizatu z ługiem cienkim na siarczan potasu. Reakcję co do temperatury i czasu prowadzi się jak pod 2. Chlorku potasu daje się w stosunku do krystalizatu jak 1:1,06. Stosunek wagowy  $KCl$  + krystalizat do ługu cienkiego jak 1:2,7.

Odpowiednio do tak ustalonych warunków wykonano szereg doświadczeń z otrzymywaniem siarczanu potasu z langbeinitu surowego 88% (kalimag) i 97% chlorku potasu. Założeniem w nich było, żeby bez kontroli analitycznej produktów i ługów pośrednich, a tylko na podstawie wyżej ustalonych warunków otrzymywać siarczan potasu.

Doświadczenia te składają się z trzech grup:

I. Doświadczenia 37—38 dotyczą prowadzenia procesu, przy którym wymiana od-

bywa się z ługiem gęstym i chlorkiem potasu, bez wprowadzenia krystalizatu z odparowania. Proces postępuje prawidłowo, obniżenie wydajności do 52,4% pochodzi ze zbyt intensywnego przemycania wodą siarczanu potasu.

II. Doświadczenia 39—40. Wymiana odbywa się między ługiem cienkim, krystalizatem z odparowania i chlorkiem potasu. Chlorek potasu pochodzi z oziębienia ługów i z odparowania. Ilość ługu siarczanowego po przemianie wynosić powinna tyle, ile było ługu, z którego pochodzi masa krystalizatów z odparowania i chłodzenia. W ten sposób proces byłby zamknięty, a wydajność jego byłaby wydajnością praktyczną.

III. Doświadczenia 41—42 mają na celu stwierdzenie wydajności i przebiegu procesu w ruchu ciągłym. Wychodziło się z pewnej określonej ilości ługu siarczanowego i: 1) odparowywało się go, 2) chłodziło się, 3) przeprowadzało się przemianę między krystalizatem, ługiem cienkim i chlorkiem po-

TABLICA II.

Lp.	1. lang. 85% g	2. wody g	3. ługu langb. g	4. $KCl$ 97% g	5. kryst. odpar. g	6. $KCl$ z chłodn. g	7. ług siarcz. g	8. wody odpar. g	9. ług martwy g	10. $K_2SO_4$ g	11. wydajność
37	892	2100	2600	750	—	—	—	—	—	663	52,4
38	665	1800	2400	670	—	—	—	—	—	560	54,0
39	—	—	—	—	—	—	1000	450	338	—	—
	250	734	940	143	168	24,0	1080	—	—	215	84,0
40	—	—	—	—	—	—	1200	540	410	—	—
	283	825	1060	163	192	29	1250	—	—	242	83,0
41	—	—	—	—	—	—	1650	785	500	—	—
	407	1185	1530	259	279	23	1645	800	505	350	79
42	407	1185	1539	235	284	41	1645	—	—	357	87,5

Na 1 tonnę 96—97%  $K_2SO_4$ :

langb. sur. tonn	$KCl$ kg	wody tonn	ługu odp. tonn	wody odp. tonn
1,16	665	3,40	1,57	2,10
1,17	675	3,40	1,70	2,22
1,09	640	3,20	1,35	2,14
1,16	740	3,40	1,43	2,25
średnio: 1,145	680	3,34	1,51	2,18

Skład siarczanu potasu:

L. p.	37	38	39	40	41	42
$K_2SO_4$	96,5	97,5	95,2	97,0	97,02	97,37
$KCl$	0,5	0,5	0,33	0,82	0,56	0,56
$MgCl_2$	0,3	0,3	0,20	0,43	0,30	0,30
$MgSO_4$	2,2	2,1	4,30	2,75	2,05	1,81
$Cl_2$	0,5	0,5	0,3	0,7	0,5	0,5
$K_2O$	52,5	53,0	51,5	52,5	52,5	52,7

tasu, otrzymywano znowu taką samą masę ługu siarczanowego, którą znowu poddawano odparowaniu, schłodzeniu i przeprowadzono przemianę na siarczan potasu. Ten proces można prowadzić bez końca.

Po dwukrotnym powtórzeniu cyklu stwierdzono, że masa ługu siarczanowego równa się ilości wyjściowej. W doświadczeniu l. p. 41 obniżenie wydajności pochodziło z tego, że obawiano się, aby nie zaczął się wydzielać karnalit i ochłodzono ług do 50°, wobec czego wydzielila się mniejsza ilość chlorku potasu. Same doświadczenia prowadzono jak następuje:

Rozpuszczanie langeinitu odbywało się w garnku blaszanym, przykrytym pokrywą blaszaną, po dodaniu odczynnika do skoa-gulowania odsączano ług do kolby, z której brano go w miarę potrzeby. Przemiana odbywała się tak samo w tym samym naczyniu, chłodzono przez zanurzenie naczynia do

zimnej wody. Odparowanie, tak jak poprzednio już zostało opisane. Wyniki doświadczeń zebrano w tablicy 11. Na podstawie zużytych ilości langbeinitu, chlorku potasu i wody ustala się zużycie tych produktów na 1 tonnę siarczanu potasu i wydajność. Wydajność wynosi 83,5% czyli 88% teoretycznej. Jako straty należy liczyć chlorek potasu w ługach martwych, nierozpuszczony langbeinit i ług przyczepny w nim. Poza tem obniża wydajność odparowanie do mniejszego stężenia chlorku magnezu.

#### 11) Kontrola położenia składów ługów:

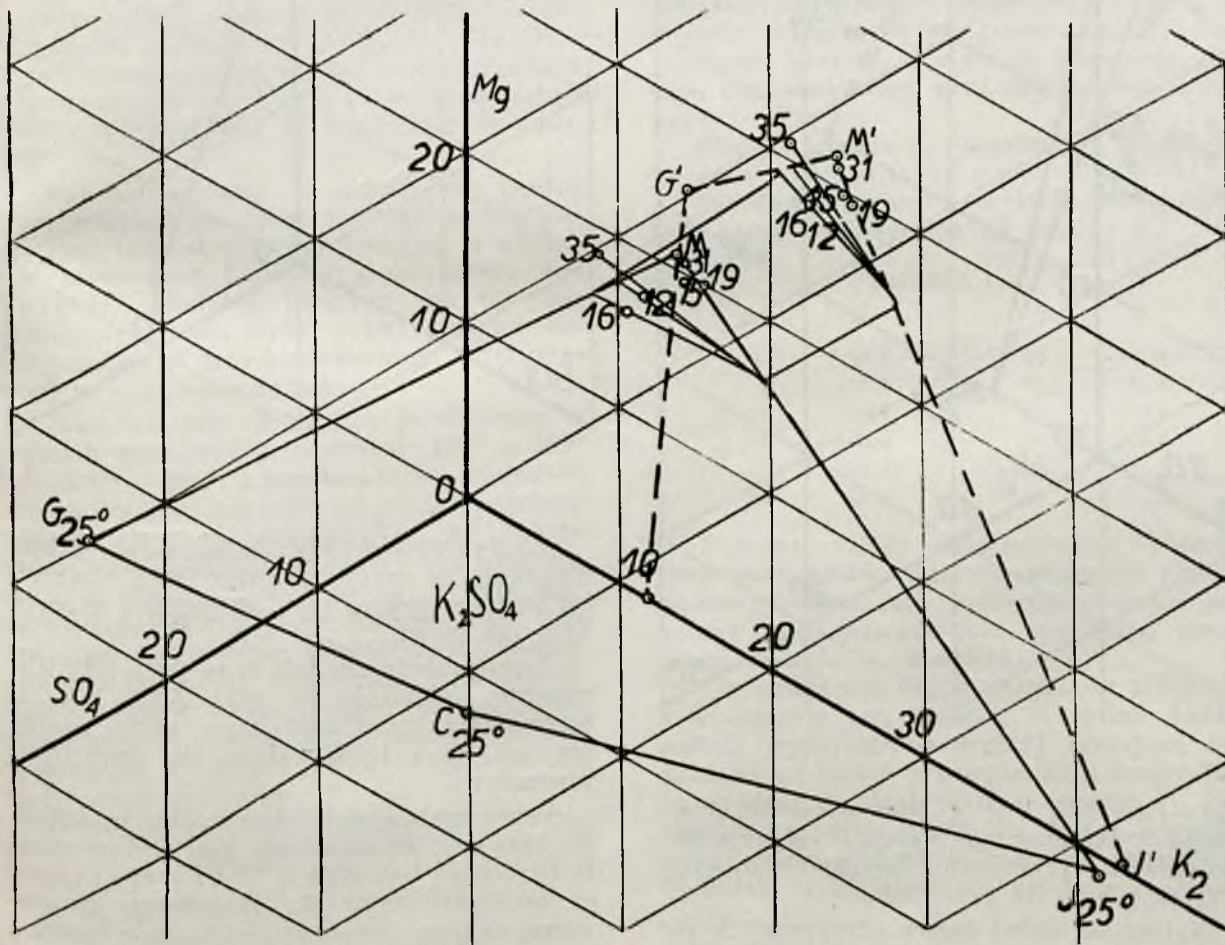
Otrzymane składy ługów muszą być sprawdzone co do położenia ich na odnośnych izotermach układu  $K_2Cl_4 + MgSO_4 \rightleftharpoons MgCl_2 + K_2SO_4$ . Jeśli punkty te będą leżeć w wielkiem przybliżeniu na odnośnych płaszczyznach, lub liniach izoterm, znaczyć to będzie, że zostały osiągnięte prawdziwe stany równowag. Kontrola ta odnosi się do bezwzględnego stężenia ługów wyrażonego w *mol* na 1000 *mol* wody. Przy zastosowaniu metody rzutów równoległych, na płaszczyznę  $K_2 - Mg$  stwierdza się, czy położenie punktu

w rzucie prostokątnym na płaszczyznę rysunku będzie odpowiadać położeniu tego punktu w rzucie równoległym. Ogólna zasada metody graficznej tu stosowanej jest następująca: Dwie proste, które leżą na płaszczyźnie przecinają się w jednym punkcie, ten punkt musi odpowiadać co do swego położenia punktowi przecięcia się tych prostych także w rzucie równoległym<sup>15)</sup>. Stosownie do tej zasady przekontrolowano położenie punktów odpowiadających składowi ługów po wymianie, odparowaniu i schłodzeniu.

Ługi po przemianie: Ług l. p. 12 nie leży na płaszczyźnie  $K_2SO_4$ , lecz cokolwiek poniżej jej, tak samo jak i ług l. p. 15, który leży koło granicy nasycenia  $KCl - K_2SO_4$ . Natomiast ług l. p. 16 leży dokładnie na płaszczyźnie  $K_2SO_4$ , punkt zaś 19 trochę niżej, bezpośrednio przy granicy nasycenia  $KCl - K_2SO_4$ .

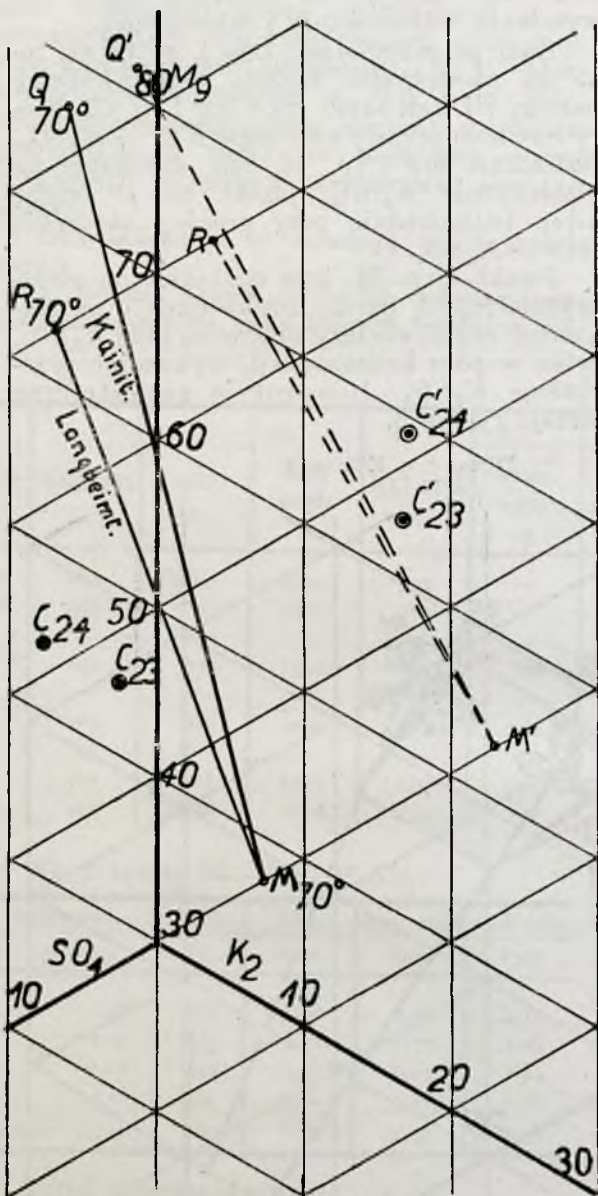
Punkt l. p. 31 leży dokładnie na płaszczyźnie  $K_2SO_4$  bardzo blisko punktu *m*. Natomiast ług 35 nie leży wogóle na polu  $K_2SO_4$ , tylko w polu kalimagnezji, wykazując przesylenie  $K_2SO_4$ . Konstrukcje geometryczne oddaje rycina 3.

<sup>15)</sup> D'Ans l. c. Kali 1935.



Rycina 3.

Naogół stwierdzić można, że składy ługów po przemianie zgadzają się z położeniem ich w polu nasycenia  $K_2SO_4$  w  $25^\circ$  i że zatem zostały osiągnięte prawdziwe stany równowag. Z odparowaniem ługów w  $67-73^\circ$  pod próżnią jest całkiem inaczej. Na podstawie interpolacji polyterm zostały wykreślone granice istnienia langbeinitu i kainitu w  $76^\circ$  i składy ługów po odparowaniu (rycina 4). Jak z położenia tych punktów wy-

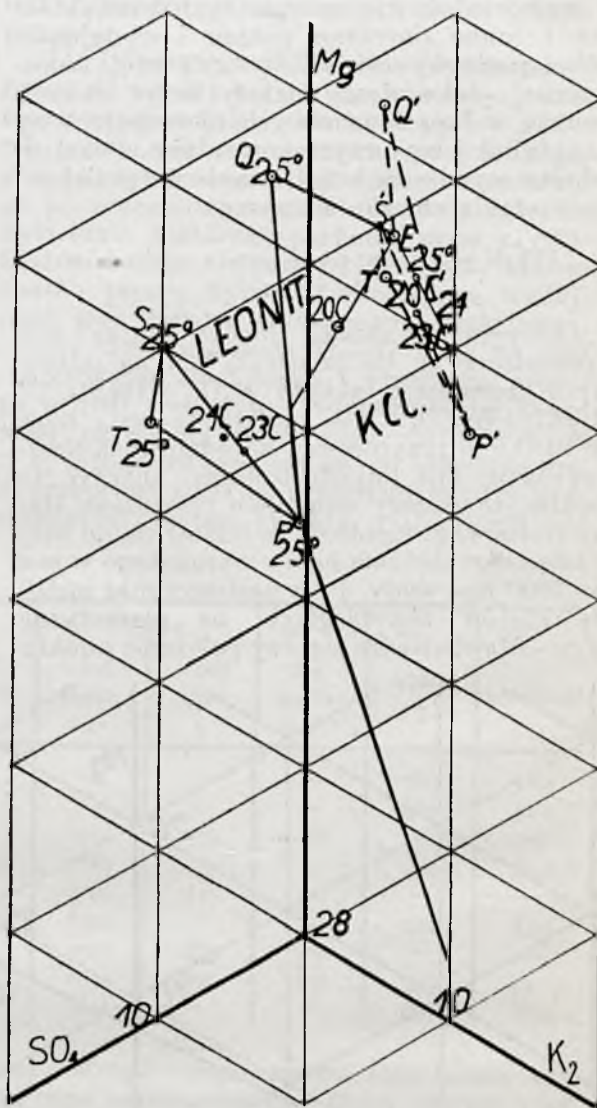


Rycina 4.

nika — nie leżą one w polu istnienia langbeinitu, tylko znacznie wyżej. Występuje zatem zjawisko przesycania langbeinitem, które zresztą było do przewidzenia.

Natomiast skład ługów otrzymanych po schłodzeniu tych ługów odpowiada dość dobrze położeniu roztworów nasyconych leoni-

tem i kainitem. Ług 23 e leży bardzo dokładnie na granicy kainitu i leonitu, punkt 24 c nieznacznie niżej tej granicy (rycina 5).



Rycina 5.

Ługi otrzymane przy odparowaniu w  $105^\circ$  wykazują za małą zawartość  $KCl$  odnośnie tej temperatury, a to z przyczyn o których była już mowa.

Ługi schłodzone, jak n. p. 20 c leżą niezupełnie dokładnie na polu  $KCl$ , lecz uwzględniając wklęsłość tego pola, można przyjąć, że i tutaj osiąga się prawdziwą równowagę.

Praca została wykonana z subwencji Spółki Akcyjnej Eksploatacji Soli Potasowych. P. Prezesowi Inż. Adamowi Podolskiemu za zachęcenie mnie do dokładnego opracowania zaproponowanego przezemnie sposobu i pełne głębokiego zrozumienia zainteresowanie wyrażam swoje serdeczne podziękowanie.



## ZUSAMMENFASSUNG.

Auf Grund theoretischer Erwägungen wird auf die Möglichkeit der Kaliumsulfat-Herstellung aus verdünnten Langbeinitlaugen und  $KCl$  hingewiesen.

Da die Lösungsgeschwindigkeit beim Langbeinit in einem Ueberschuss von Wasser viel grösser ist als beim Lösen in gesättigten Laugen, so kann das Kaliumsulfat auf diese Weise viel bequemer hergestellt werden.

Um eine höhere Ausbeute zu erreichen ist es notwendig die Sulfatumsetzungs- lauge bis zu einem höheren  $MgCl_2$ -Gehalt zu verdampfen. Die aus dem Verdampfungs- und Kühlungsprozesse entstehenden Krystallisate werden zur weiteren Umsetzung mit verdünnten Langbeinitlaugen verwendet.

Der besprochene Prozess wurde bei verschiedenen Bedingungen experimentell geprüft.

Eine entsprechende Menge von rohem Langbeinit muss während 1 Stunde unter kräftigem Rühren bei einer Temperatur von  $60^\circ$  gelöst werden.

Der Umsetzungsprozess wird bei  $45^\circ$  ausgeführt und die so hergestellte Sulfatlauge bis auf  $25^\circ$  gekühlt. Die Verdampfung wird bei  $105^\circ$  bis auf einem Gehalt von 65 mol  $MgCl_2$  geführt.

Der Verdampfungsprozess bei vermindertem Druck weist weitgehende Verzögerungserscheinungen der Langbeinitausscheidung auf.

Auf Grund experimenteller Ergebnisse wurden die zur Erzeugung 1 Tonne  $K_2SO_4$  erforderlichen Mengen von rohem Langbeinit,  $KCl$ , Wasser und Endlauge bestimmt.

## Z badań nad rolą benzyny jako czynnika azeotropującego w procesie odwadniania spirytusu

Recherches sur le rôle de la benzine comme agent azéotropisant dans la déshydratation de l'alcool éthylique

S. SOSNOWSKI i E. TRESZCZANOWICZ

Chemiczny Instytut Badawczy — Oddział Spirytusowy

Nadeszło 9 stycznia 1936

Komunikat 99

Zagadnienie roli benzyny w procesie azeotropowego odwadniania powstało w związku z prowadzonymi przez nas badaniami nad odwadnianiem spirytusów o znacznej zawartości zanieczyszczeń m. i. surówki drożdżowej.

Autorem metody, w której jako środek odwadniający do azeotropowego odwadniania spirytusu stosuje się benzynę, a właściwie mieszaninę benzyny z benzolem, był Guinot<sup>1)</sup>. Dodatek benzyny ma na celu przede wszystkim lepsze rozwarstwienie heteroazeotropu trójskładnikowego otrzymanego w toku odwadniania.

Jako benzyny służą frakcje zbierane w wąskich granicach temperatur  $100^\circ$ — $101^\circ$  lub  $100^\circ$ — $102^\circ$ . Jak wiadomo własności benzyny zależą nie tylko od jej temperatury wrzenia, lecz bezpośrednio od jej składu chemicznego, a pośrednio od pochodzenia ropy, z której dane benzyny zostały wyodrębnione. We Francji badania nad rolą benzyny w procesie odwadniania zostały przeprowadzone w zakładach w Usine de Melle<sup>2)</sup>. Celem naszej pracy było ustalenie odpowiednich danych dla benzyny polskiej, stosowanej w krajowych wytwórniach odwodnionego spirytusu.

Jednym z pierwszych zadań było zbadanie i bliższe określenie składu i własności

benzyny, używanej do odwadniania<sup>3)</sup>, a mianowicie oznaczenie jej ciężaru właściwego, przebiegu krzywej dystalacji, pozornego ciężaru cząsteczkowego oraz składu elementarnego.

Ciężar właściwy, oznaczony piknometrycznie, wynosił  $0,752 \text{ g/cm}^3$ .

Przebieg krzywej dystalacji według Englera przedstawiony jest na tablicy 1.

TABLICA 1

$cm^3$	$t^\circ$	$cm^3$	$t^\circ$
0	99,8	55	101,1
5	100,3	65	101,4
15	100,8	75	101,5
25	100,9	85	101,8
35	101,0	95	102,7
45	101,1	97	104,4

Pozorny ciężar cząsteczkowy, którego znajomość ważna jest dla poznania składu molowego mieszanin azeotropów, jakie powstają przy odwadnianiu spirytusu, oznaczono metodą V. Mayera.

Do pomiarów użyto przyrządu zmodyfikowanego w ten sposób, że dolna bańka została wykształcona w trzy mniejsze, oddzielone od siebie przewężeniami i ogrzewane w płaszczu elektrycznym (rycina 1). Naczynko z cieczą spada do dolnej większej bańki, gdzie głównie odbywa się parowanie. Wskutek tego mieszanie się par z powie-

<sup>1)</sup> Pat, franc. 29112 (1924).

<sup>2)</sup> J. L. Gendre. Die Bedeutung der Wasserentziehungsmittel bei dem azeotropischen Verfahren der Alkoholentwässerung. J. prakt. Chem. 130, 23 (1931).

<sup>3)</sup> Próba benzyny dostarczona była przez Zakłady Chemiczne „Kutno”.

trzem jest utrudnione, przez co zmniejsza się możliwość ewentualnego, częściowego skraplania się par w górnej, chłodnej części rurki aparatu.

W celu sprawdzenia działania przyrządu wykonano kilka oznaczeń dla chemicznie czystych węglowodorów o znanym ciężarze cząsteczkowym.

Następnie oznaczono pozorny ciężar cząsteczkowy badanej benzyny.

Otrzymane wyniki podano na tablicy 2.

TABLICA 2.

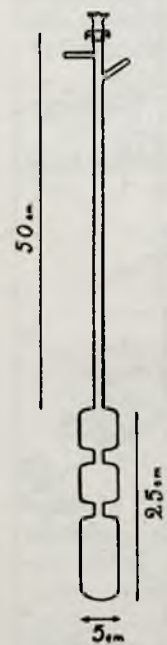
Substancja badana	Ciężar cząsteczkowy obliczony	Ciężar cząsteczkowy znaleziony
Ksylene . . .	106,8	a 101 b 105   średn. 103
Benzen . . .	78,05	a 81,0 b 78,2   "   79,6
Benzyna . . .		a 111,2 b 112,2   "   111,7

Skład elementarny badanej benzyny, oznaczony zapomocą spalania w piecu Liebiga, był: C — 85,8%, H — 14,3%.

Z wielkości ciężaru właściwego, ciężaru cząsteczkowego, przebiegu krzywej dystalacji oraz analizy elementarnej wynikało, że badana benzyna nie była indywidualnym chemicznym, lecz mieszaniną kilku składników, wrzących w wąskich granicach temperatur.

W celu określenia chemicznego charakteru składników oznaczono w badanej benzynie zawartość węglowodorów aromatycznych, nienasyconych, oraz, sumarycznie, zawartość węglowodorów parafinowych i naftenowych.

Oznaczenie wykonano metodą Kattwinkla. Metoda polega na tem, że związki aromatyczne i nienasycone ulegają sulfonowaniu przy użyciu mieszaniny, zawierającej na 100 cm<sup>3</sup> stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o ciężarze właściwym 1,84, 30 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Związki parafinowe i naftenowe nie ulegają w tych warunkach sulfonowaniu.



Rycina 1.

Węglowodory nienasycone oznaczono przez ich zulfonowanie zapomocą mieszaniny, zawierającej na 100 cm<sup>3</sup> stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o c. wł. 1,84 20 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

Na podstawie wykonanej analizy stwierdzono, że badana benzyna zawierała:

Węglowodorów parafinowych i naftenowych 69,0% obj., aromatycznych 24,5% obj., nienasyconych 6,5% obj.

Węglowodory parafinowe i naftenowe, oddzielone przez zulfonowanie, poddano dalszemu badaniu:

Ciężar właściwy, oznaczony piknometrycznie, wynosił 0,730 g/cm<sup>3</sup>.

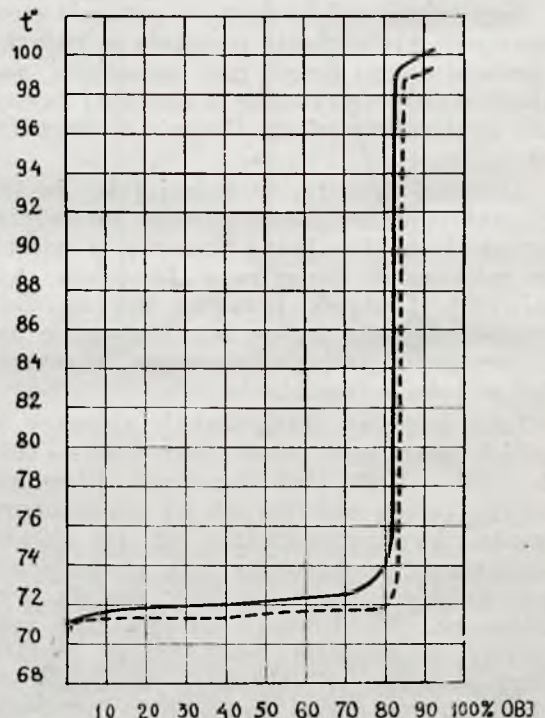
Przebieg krzywej dystalacji według Englera przedstawiony jest na tablicy 3. Średnia temperatura wrzenia, obliczona według Ostwaldala i po wprowadzeniu poprawki na ciśnienie barometryczne wynosiła 98,45°.

TABLICA 3.

cm <sup>3</sup>	t°	cm <sup>3</sup>	t°
0	97,8	65	98,5
15	98,3	75	98,55
25	98,3	85	98,7
35	98,35	95	98,7
45	98,4	98	99,8
55	98,5		

Z oznaczeń c. wł. oraz przebiegu krzywej dystalacji wynikało, że otrzymany produkt był, praktycznie biorąc, identyczny z n-heptanem o temperaturze wrzenia 98,45° i c. wł. 0,730.

W celu dalszego zidentyfikowania otrzymanego produktu, zmieszano go z alkoholem



Rycina 2.

bezwodnym w stosunku 62 cm<sup>3</sup> na 38 cm<sup>3</sup> alkoholu i poddano dystalacji w aparacie Englera. Wyniki podano na tablicy 4 oraz przedstawiono graficznie na wykresie (rycina 2) linią kreskowaną.

Jak wynika z przebiegu krzywej dystalacji, otrzymano azeotrop o temperaturze

wrzenia około  $71,5^{\circ}$  co, po ewentualnem wprowadzeniu poprawki na ciśnienie barometryczne, odpowiada temperaturze wrzenia azeotropu dwuskładnikowego: heptan-alkohol etylowy ( $72^{\circ}$ ).

TABLICA 4.

$cm^3$	$t^{\circ}$	$cm^3$	$t^{\circ}$
0	70,5	80	71,8
1	71,1	83	72,6
5	71,1	84	74,0
10	71,2	94,5	91,0
20	71,3	85	98,5
30	71,3	87	98,8
35	71,4	90	99,0
50	71,5	92	99,2
55	71,6	93	99,3
65	71,7		

Należy podkreślić, że ilość oddystylowanego azeotropu dwuskładnikowego ( $83,5 cm^3$ ) zgadza się dobrze z ilością wyliczoną na podstawie składu azeotropu heptan-alkohol etylowy, podanego w literaturze<sup>4)</sup>.

Skład ten jest następujący:

	% wagowych	% objętości
alkoholu	48	45,9
heptanu	52	54,1

Ponieważ  $45,9 cm^3$  alkoholu zawarte jest w  $100 cm^3$  azeotropu,  $38 cm^3$  alkoholu użytym do dystalacji odpowiada  $83 cm^3$  mieszaniny azeotropowej. W rzeczywistości do przeskoaku azeotropowego przedystylowało  $83,5 cm^3$  cieczy. Zgodność tych dwóch liczb potwierdza poprzednie przypuszczenie, że dominującym składnikiem benzyny używanej do odwadniania i stanowiącym około 69% mieszaniny węglowodorów był heptan.

W dalszym ciągu przystąpiono do oznaczenia temperatur wrzenia mieszanin benzyna-alkohol i benzyna-alkohol-woda, oraz składu azeotropów i heteroazeotropów, powstających w toku procesu odwadniania spirytusu.

W celu zbadania układu benzyna-alkohol, mieszaninę  $500 cm^3$  spirytusu odwodnionego (mocy  $99,9^{\circ}$ ) i  $500 cm^3$  benzyny poddano dystalacji frakcjonowanej przy użyciu 30-kulkowej kolumny rektyfikacyjnej. Szybkość dystalacji wynosiła około 60 kropeł na minutę. Temperatury wrzenia przeliczono na ciśnienie normalne  $760 mm$  słupa  $Hg$ , wprowadzając poprawkę  $0,05^{\circ}$  ( $1 mm Hg^5$ ) oraz

<sup>4)</sup> C. Rechenberg. Einfache u. fraktionierte Destillation (1923) 516.

<sup>5)</sup> Dokładne oznaczenie stosunku  $dt/dp$  wymagałoby wykonania szeregu pomiarów tonometrycznych, które zajęłyby dużo czasu. Z uwagi na techniczny charakter zagadnienia, uważaliśmy za możliwe przyjęcie poprawki średniej, obliczonej na podstawie danych zawartych w literaturze i odnoszących się do poszczególnych składników mieszaniny. Poprawka ta pozwalała na szybkie przeliczenie wyników z dokładnością dla naszych celów wystarczającą.

poprawkę na wystający słupek rtęci. Dystylat dzielono na frakcje po  $100 cm^3$  każda.

Dystalację prowadzono do chwili, w której zaczął dystalować składnik, znajdujący się w nadmiarze — w danym wypadku alkohol etylowy.

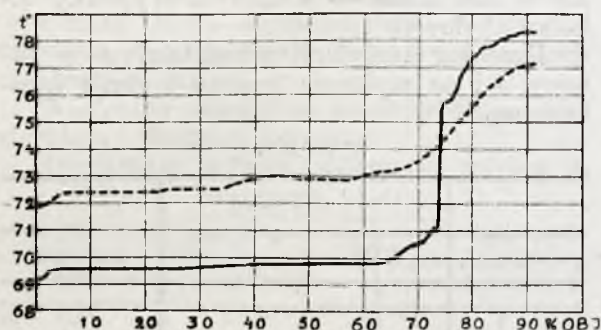
Przebieg dystalacji przedstawiono w tabelicy 5 i na wykresie (rycina 3) linią kreskowaną.

TABLICA 5.

Nr. frakcji	ilość dystalatu		$t^{\circ}$	
	w $cm^3$	w % obj. całości		
I	0	0	71,7	
	10	2	71,8	
	20	4	72,1	
	30	6	72,2	
	40	8	72,1	
	60	12	72,1	
	70	14	72,2	
	90	18	72,2	
	100	20	72,2	
	II	10	22	72,25
20		24	72,35	
40		28	72,35	
60		32	72,35	
70		34	72,35	
80		36	72,6	
90		38	72,7	
100		40	72,8	
III		20	44	72,9
		40	48	72,8
	60	52	72,8	
	70	54	72,8	
	90	58	72,95	
	100	60	73,15	
IV	10	62	73,25	
	20	64	73,25	
	30	66	73,35	
	40	68	73,45	
	50	70	73,65	
	60	72	74,15	
	70	74	74,35	
	80	76	74,75	
	90	78	75,35	
	100	80	75,65	
V	5	81	76,05	
	10	82	76,3	
	15	83	76,4	
	20	84	76,6	
	30	86	77,0	
	35	87	77,1	
	40	88	77,2	
	45	89	77,25	
	50	90	77,25	
	55	91	77,3	
60	92			
dystalację przerwano				

W celu określenia składu mieszaniny azeotropów, jakie tworzą węglowodory zawarte w benzynie z alkoholem, zanalizowa-

no frakcję II i III (frakcję I pominięto, jako zawierającą resztki wody i niewielkie ilości aldehydu wprowadzone ze spirytusem odwodnionym).



Rycina 3.

100  $cm^3$  badanej cieczy przemywano w rozdzielaczu przedstawionym na rycinie 4 200  $cm^3$ -emi nasyconego roztworu chlorku wapnia w celu usunięcia alkoholu, poczem mierzono objętość warstwy benzynowej.

Otrzymano wyniki następujące:

	% obj. benzyny	% obj. alkoholu
frakcja II	52,55	47,45
„ III	52,55	47,45

Skład objętościowy mieszanin azeotropów, stanowiących obydwie badane frakcje, był zatem identyczny. Biorąc pod uwagę wąskie granice temperatur wrzenia frakcyj ( $72,1^{\circ} - 72,8^{\circ}$ ) można je traktować jako azeotrop, wrzący w temperaturze  $72,5^{\circ}$ , o składzie 47,4% obj. alkoholu i 52,6% obj. indywidualnego węglowodoru.

Dodatkowo wykonano w aparacie Englera dylatację mieszaniny 38  $cm^3$  alkoholu i 62  $cm^3$  badanej benzyny. Jak wynika z przebiegu krzywej dylatacyjnej (rycina 2, linja ciągła), do przeskoku azeotropowego oddystylowało 82  $cm^3$  cieczy podczas, gdy według obliczenia na zasadzie składu „azeotropu” benzyna - alkohol powinno przedystrylować 80  $cm^3$ . Otrzymane wyniki były zgodne w granicach błędu doświadczenia.

Skład i temperatura wrzenia „azeotropu” benzyna-alkohol były zbliżone do składu i temperatury wrzenia azeotropu, jaki tworzy alkohol z heptanem, głównym składnikiem benzyny.

W dalszym ciągu przystąpiono do zbadania mieszanin potrójnych: benzyna-alkohol-woda. Do dylatacji użyto mieszaniny 1000  $cm^3$  rektyfikatu mocy 92,9° i 1000  $cm^3$

benzyny. Dylatację prowadzono w sposób wyżej opisany.

Pierwszą frakcję zebrano w ilości 50  $cm^3$ , następnie zmieniano odbieralniki w sposób uwidoczniiony w tablicy 6. Frakcje II i III (50 — 550  $cm^3$ ) połączono razem i wzięto do oznaczenia składu heteroazeotropu.

Przebieg dylatacji przedstawiony jest w tablicy 6 i na wykresie (rycina 3) jako linja ciągła.

Granice temperatur wrzenia heteroazeotropów wynosiły  $69,6 - 69,8^{\circ}$ , a więc były jeszcze węższe, niż w przypadku azeotropów dwuskładnikowych. Również w danym wypadku można więc traktować benzynę jako indywidualny węglowódor, który z alkoholem i wodą tworzy heteroazeotrop o temperaturze wrzenia  $69,7^{\circ}$ . „Heteroazeotrop”, składający się z dwóch warstw, dolnej, stanowiącej 40% całości i górnej, stanowiącej 60% całości, zanalizowano, oznaczając w mieszaninie zawartość benzyny, alkoholu i wody.

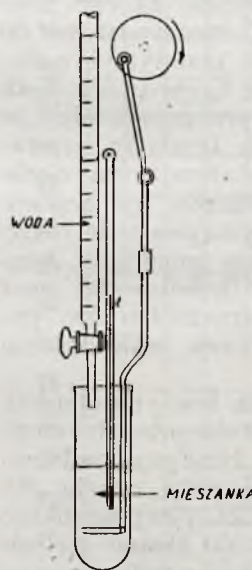
Zawartość benzyny, oznaczona przez rozwarstwienie nasyconym roztworem  $CaCl_2$ , wynosiła 64% obj. Zawartości wody i alkoholu oznaczono zapomocą metody, polegającej na badaniu temperatur dehomogenizacji mieszaniny pod wpływem wody<sup>6)</sup>.

Ponieważ badany heteroazeotrop (A) składał się z dwóch warstw, shomogenizowano go przedtem, dodając do 500  $cm^3$  cieczy 300  $cm^3$  odwodnionego alkoholu o mocy 99,8° obj.

100  $cm^3$  shomogenizowanej w ten sposób mieszanki (B) oziębiono do temperatury  $5^{\circ}$ . Oznaczenie przeprowadzono w aparacie, przedstawionym na rycinie 5. Po dodaniu z mikrobiurety określonej ilości wody, obserwowano skalę termometru i odczytywano temperaturę, przy której zniknęło zmętnienie cieczy. Przez interpolację obliczono t. zw. liczbę rozwarstwienia t. j. ilość wody, która wywołuje zmętnienie mieszanki w  $15^{\circ}$ .

Dla badanej mieszanki (B) wynosiła ona 0,59 ( $cm^3$  wody na 100  $cm^3$  miesz.).

Większą ilość mieszanki (B) rozwarstwiono zapomocą 40%-ego roztworu  $CaCl_2$ , otrzymaną warstwę benzynową wysuszono nad



Rycina 5.

<sup>6)</sup> Metoda ta została opracowana w Chemicznym Instytucie Badawczym przez S. Bąkowskiego i B. Karpińskiego do badania napędowych mieszanek spirytusowych.

TABLICA 6.

Fracja Nr.	Ilość dystrylatu		t°
	w cm <sup>3</sup>	w % obj. całości	
I	0	0	69,05
	10	0,5	69,25
	20	1,0	69,25
	30	1,5	69,25
	40	2,0	69,45
	50	2,5	69,5
II	50	5	69,6
	100	7,5	69,6
	200	12,5	69,6
	250	15	69,6
III	100	20	69,6
	200	25	69,6
	250	27,5	69,6
IV	100	32,5	69,7
	150	35	69,7
	250	40	69,75
	350	45	69,75
	400	47,5	69,75
	450	50	69,8
	500	52,5	69,8
V	100	57,5	69,8
	150	60	69,8
	200	62,5	69,8
	250	65	70,0
VI	20	66	70,1
	40	67	70,3
	60	68	70,4
	80	69	70,5
	100	70	70,5
	110	70,5	70,7
	120	71	70,7
	150	72,5	71,1
	170	73,5	71,1
	VII	10	74
20		74,5	75,6
30		75	75,8
50		76	76
60		76,5	76,1
70		77	76,3
80		77,5	76,7
90		78	76,9
100		78,5	77,0
110		79	77,2
120		79,5	77,3
130		80	77,4
140		80,5	77,5
150		81	77,6
160		81,5	77,8
180		82,5	77,8
200		83,5	77,9
220		84,5	78,0
240	85,5	78,1	
250	86	78,1	
VIII	10	86,5	78,2
	30	87,5	78,2
	50	88,5	77,3
	90	90,5	78,3
	110	91,5	78,3

stałym  $CaCl_2$  i sporządzono mieszanę porównawczą (C) o składzie:

benzyny 40 cm<sup>3</sup>, spirytusu odwodnionego 99,8° 60 cm<sup>3</sup>.

Dla mieszanek C oznaczono liczbę rozwarstwienia przy 15°, otrzymując jako wynik 4,00 cm<sup>3</sup> wody na 100 cm<sup>3</sup> mieszanek.

Różnica obu liczb rozwarstwienia wynosiła:

mieszaną porównawczą C : 4,00  
 „ badaną B : 0,59  
 różnica 3,41 cm<sup>3</sup>/100 cm<sup>3</sup>

Sporządzono teraz drugą mieszanę porównawczą (D) o składzie bardziej zbliżonym do składu mieszanek (B). Mianowicie 40 cm<sup>3</sup> benzyny otrzymanej przez rozwarstwienie zadano 3,41 cm<sup>3</sup> wody dystrylowanej, całość rozcieńczono do objętości 100 cm<sup>3</sup> spirytusem o mocy 99,8°.

Dla nowej tej mieszanek oznaczono w sposób wyżej opisany liczbę rozwarstwienia, która wynosiła 0,30 cm<sup>3</sup>/100 cm<sup>3</sup>.

W chwili rozwarstwienia mieszanina zawiera wody:

- 1) dodanej przy sporządzaniu mieszanek (D) 3,41 cm<sup>3</sup>
  - 2) „ w celu rozwarstwienia 0,30 „
  - 3) „ wprowadzonej ze spirytusem 99,8°-ym 0,10 „
- Razem 3,81 cm<sup>3</sup>

Oznaczmy zawartość wody w mieszaninie badanej (B) przez  $x$ , wówczas w momencie rozwarstwienia mieszanek (B) w temperaturze 15° mieszanina zawierała:

$$(x + 0,59) \text{ cm}^3 \text{ wody.}$$

Stosunek ilości wody do całkowitej objętości cieczy można w wypadku mieszanek (B) i (D) przyjąć ze znacznym przybliżeniem za równy. Można zatem napisać następującą proporcję:

$$\frac{x + 0,59}{100,59} = \frac{3,81}{100,3}$$

stąd:

$$x = 3,23.$$

Ponieważ 100 cm<sup>3</sup> shomogenizowanej mieszanek (B) zawierało 3,23 cm<sup>3</sup> wody, 800 cm<sup>3</sup> tejże mieszanek zawierało 25,82 cm<sup>3</sup> wody, w tem 0,60 cm<sup>3</sup> wprowadzono z 300 cm<sup>3</sup> spirytusu odwodnionego (99,8°), użytego jako homogenizator.

W 500 cm<sup>3</sup> heteroazeotropu potrójnego: alkohol-woda-benzyna (A) było więc ostatecznie: 25,82 — 0,60 = 25,22 cm<sup>3</sup> wody, czyli w 100 cm<sup>3</sup> 5,048 cm<sup>3</sup> t. j. około 5,0 cm<sup>3</sup>.

Tak więc dochodzimy do składu objętościowego azeotropu potrójnego, który zawierał:

benzyny	64,0%	obj.
wody	5,0%	„
alkoholu <sup>7)</sup>	31,0%	„
razem	100,0%	obj.

Jeżeli więc teraz weźmiemy pod uwagę skład heteroazeotropu benzen-woda-alkohol, zawierający według Sidney Younga:

benzenu	74,0%	wag.
wody	7,5%	„
alkoholu	18,5%	„

przeliczmy go na procenty objętościowe (I) i porównamy z heteroazeotropem benzyna-alkohol-woda (II), otrzymamy następujące zestawienie:

	I		II
benzenu <sup>8)</sup>	73,2%	benzyny	64,0%
wody	6,5%	wody	5,0%
alkoholu <sup>8)</sup>	20,3%	alkoholu	31,0%

Z zestawienia tego wynika, co następuje:

1) ta sama objętość heteroazeotropu benzyna-woda-alkohol zawiera mniejszą ilość wody, niż ta sama objętość heteroazeotropu benzen-woda-alkohol;

2) określonej objętości benzenu odpowiada większa ilość wody, niż tej samej objętości benzyny;

3) heteroazeotrop benzyna-alkohol-woda zawiera większy procent alkoholu, niż heteroazeotrop benzen-alkohol-woda.

W porównaniu z benzolem benzyna jest słabszym środkiem odwadniającym, jednakże jest stosowana ze względu na swe własności dehomogenizujące.

Gdy chodzi o ocenę środka odwadniającego w metodzie azeotropowej, należy uwzględnić jego własności jako czynnika azeotropującego, oraz jego własności jako dehomogenizatora. Z mieszalnika kolumny aparatu odwadniającego oddystylowuje heteroazeotrop, który po oziębieniu dzieli się na dwie warstwy: dolną, zawierającą wodę, alkohol i niewielką ilość środka odwadniającego, oraz górną, składającą się głównie z tego ostatniego. Warstwa górna, po rozdzielaniu w rozdzielaczu, zawarcia na kolumnę odwadniającą, dolna, po usunięciu z niej przez wypłókiwanie lub dystalację resztek środka odwadniającego, ulega wzmocnieniu na dodatkowej kolumnie wzmocniającej. Zarówno

warstwa górna, jak i alkohol zawarty w dolnej warstwie, stanowią z punktu widzenia gospodarki cieplnej procesu, swojego rodzaju balast.

Idealnym środkiem odwadniającym byłby taki środek, którego zawartość w mieszaninie azeotropowej byłaby minimalna, teoretycznie równa zero, a zawartość wody w dolnej warstwie możliwie duża, wynosząca teoretycznie 100% całości.

Liczbowo własności danej cieczy jako środka odwadniającego dadzą się scharakteryzować zapomocą dwóch współczynników t. zw. „współczynnika odwadniania” (*a*) i współczynnika „dekantacji” czyli podziału warstw (*b*)<sup>9)</sup>. Współczynnik *a* odpowiada stosunkowi zawartości wody w warstwie dolnej do całej objętości heteroazeotropu, współczynnik *b* — stosunkowi objętości warstwy dolnej do objętości zawartej w niej wody. W idealnym wypadku oba współczynniki powinny być równe 1.

W rzeczywistości w wypadku benzenu warstwa dolna heteroazeotropu benzen-alkohol-woda stanowi 16% całkowitej objętości i zawiera, licząc na 100 obj. mieszaniny, 5,1 obj. wody<sup>10)</sup>. Pozostała część wody znajduje się w warstwie górnej. Współczynnik *a* wynosi więc dla benzenu 0,051, współczynnik *b* —  $16 : 5,1 = 3,14$ .

W wypadku benzyny, która jest praktycznie nierozpuszczalna w wodzie i posiada w wysokim stopniu własności dehomogenizujące, cała prawie woda (5,0%) znajduje się w warstwie dolnej, stanowiącej 40% objętości heteroazeotropu. Współczynnik *a* wynosi zatem dla badanej benzyny 0,050, współczynnik *b* —  $40 : 5,0 = 8$ .

Jeśli uwzględnić, że do odparowania heteroazeotropu benzyna-alkohol-woda zużywa się większa ilość ciepła, niż na odparowywanie heteroazeotropu benzen-alkohol-woda, że poza tym większa ilość ciepła zużywa się na wzmocnienie dużych ilości spirytusu, przechodzącego w dolnej warstwie, okazuje się, że benzyna jest mniej ekonomicznym środkiem odwadniającym, niż benzen. Dodatek jej do benzolu jest natomiast konieczny ze względu na dehomogenizujące własności benzyny, oraz wysoki ciężar właściwy benzenu (0,80). Przy użyciu samego benzenu, jako środka odwadniającego, część wody pozostaje w warstwie górnej heteroazeotropu, a rozdzielanie w rozdzielaczu dwóch warstw o zbliżonym ciężarze właściwym napotyka na duże trudności.

<sup>7)</sup> nie uwzględniając niewielkiej poprawki na kontrakcję.

<sup>8)</sup> nie uwzględniając niewielkiej poprawki na kontrakcję.

<sup>9)</sup> R. Fritzweiler i K. R. Dietrich. Der Azeotropismus und seine Anwendung für ein neues Verfahren zur Entwässerung des Aethylalkohols Z. angew. Chem. 45, 607 (1932).

<sup>10)</sup> J. L. Gendre, l. c. str. 31.

## Streszczenie.

Przeprowadzono badania, mające na celu wyjaśnienie roli benzyny, jako czynnika azeotropującego w procesie odwadniania spirytusu metodą azeotropową. Do badań użyto benzyny, stosowanej przez krajowe wytwórnice odwodnionego spirytusu. Określono ciężar właściwy, przebieg krzywej dystalacji, skład elementarny, pozorny ciężar molowy oraz zawartość węglowodorów aromatycznych, nienasyconych oraz parafinowych i nftenowych w badanej benzynie. Oznaczono składy i temperatury wrzenia „azeotropu” benzyna-alkohol oraz „heteroazeotropu” benzyna-alkohol-woda. Stwierdzono, że głównym składnikiem benzyny jest n-heptan, stanowiący 69% mieszaniny węglowodorów. Temperatura wrzenia „azeotropu” o składzie 52,6% obj. benzyny i 47,4% obj. alkoholu wynosiła średnio 72,5°, temperatura wrzenia

„heteroazeotropu”, zawierającego 64% obj. benzyny, 5% wody i 31% alkoholu wynosiła 69,7°.

## ZUSAMMENFASSUNG.

Ueber die Rolle des Benzins als eines azeotropierenden Mittels bei der Entwässerung von Spiritus.

Zu den Versuchen wurde das Benzin genommen, welches in den inländischen Fabriken zum Entwässern von Spiritus verwendet wird. Bestimmt wurde: das spezifische Gewicht, der Verlauf der Destillationskurve, die elementare Zusammensetzung, das scheinbare Molekulargewicht und der Gehalt an aromatischen, ungesättigten, gesättigten und Naphten-Kohlenwasserstoffen im geprüften Benzin. Es wurden weiterhin Zusammensetzung und Siedepunkt für das „Azeotrop” Benzin-Alkohol, sowie für das „Heteroazeotrop” Benzin Alkohol-Wasser bestimmt.

Als Hauptbestandteil des Benzins wurde n-Heptan festgestellt, welcher 69% der Kohlenwasserstoffmischung ausmacht. Die Siedetemperatur des „Azeotrops” von der Zusammensetzung 52,6 Vol-% Benzin und 47,4 Vol-% Alkohol betrug im Mittel 72,5°; dagegen betrug sie 69,7° für das „Heteroazeotrop” von folgender Zusammensetzung: Benzin 64, Wasser 5, Alkohol 31 Vol-%.

## Rtęciometryczna metoda miareczkowa oznaczania $P_2O_5$ w fosforanach

Le dosage mercurimétrique des phosphates

Dr. JAN WIERCIŃSKI

Laboratorium Badawcze Zjednoczonych Fabryk Związków Azotowych w Mościcach i Chorzowie

Nadeszło 4 listopada 1935

Do opracowywania niniejszej metody przystąpiono jeszcze w roku 1929, lecz wkrótce potem z powodu pojawienia się pilniejszych zagadnień pracę tę przerwano. Obecnie w związku z kwestjami spornymi, jakie wyłoniły się przy oznaczaniu  $P_2O_5$  w nawozach sztucznych temat podjęto i doprowadzono do otrzymania pozytywnych wyników.

Dotychczasowe metody z wyjątkiem acetonowej Lorenza prowadzące do otrzymania dokładnych wyników odznaczają się długim czasem trwania oznaczeń i wymagają wielkiej precyzji w wykonaniu dużej ilości manipulacji. Miareczkowe natomiast metody alkali- względnie acydy-metryczne są mało dokładne; według Kolthoffa<sup>1)</sup>, błąd oznaczenia wynosi najmniej około 1%. Metoda strącania  $Ag_3PO_4$  ze względu na rozpuszczalność  $Ag_3PO_4$  w rozcieńczonych kwasach nie znalazła szerokiego zastosowania. Zwrócono uwagę na fosforan rtęciawy odznaczający się małą rozpuszczalnością, równą około  $10^{-10}$  mol/l. Dotychczas nie brano pod uwagę możliwości opracowania metody oznaczania

$P_2O_5$ , opartej na tej zasadzie prawdopodobnie skutkiem zbyt wielkiej hydrolizy soli rtęciawych w roztworach wodnych.  $HgClO_4$  jednak nawet w rozcieńczonym roztworze wodnym nie ulega hydrolizie będąc równocześnie silnym elektrolitem.

Na powyższym zatem oparto opisaną metodę.

W międzyczasie ukazała się praca C. Mayra i G. Burgera<sup>2)</sup>, polegająca na wytrącaniu fosforanu nadmiarem roztworu  $HgNO_3$  i potencjometrycznym odmiareczkowaniu nadmiaru  $Hg$  zapomocą roztworu  $Na_2C_2O_4$  bez sączenia  $Hg_3PO_4$ . Metoda ta daje się zastosować tylko do oznaczania  $P_2O_5$  w roztworze fosforanu amonu lub metali alkalicznych, nie zawierającym chlorków i siarczanów, wobec czego ma bardzo małe znaczenie praktyczne.

Metoda obecnie opisana polega na wytrącaniu  $Hg_3PO_4$  nadmiarem roztworu  $HgClO_4$  ze słabo kwaśnego roztworu fosforanów—rozpuszczeniu odsączonego i przemytego  $Hg_3PO_4$  w rozcieńczonym  $HNO_3$ , utlenie-

<sup>1)</sup> Kolthoff. Massanalyse II. 1928.

<sup>2)</sup> Monatsh. 56. 113. 1930.

niu zapomocą  $KMnO_4$  i odmiareczkowaniu  $Hg^{2+}$  zapomocą  $CNS'$ .

Do sprawdzania metody stosowano roztwór  $0,2 n KH_2PO_4$ , nastawiony przez odważenie  $0,2 val$  i rozpuszczenie w wodzie dystrylowanej w litrowej kolbie miarowej. Próbkę roztworu do analizy pobierano pipetą na 10 względnie  $20 cm^3$ . Celem oznaczenia  $Hg$  w  $Hg_3PO_4$  rozpuszczano go w dużym nadmiarze rozcieńczonego  $HNO_3$ , zadawano kilkoma  $cm^3 n KMnO_4$  i po 5 min odbarwiano zapomocą roztworu soli Mohra, poczem miareczkowano zapomocą  $0,2 n KCNS$ . Roztwór około  $0,2 n HgClO_4$  przygotowywano przez ogrzewanie odpowiedniej ilości  $HgO$  z małym nadmiarem  $HClO_4$  i  $Hg$  i, po przesączeniu, przez rozcieńczenie wodą dystylowaną do odpowiedniej objętości.

W tabelicy 1 uwidoczniiono wyniki oznaczenia  $P_2O_5$  w roztworze  $KH_2PO_4$  powyższą metodą przez strącanie  $Hg_3PO_4$  w zimnym roztworze nadmiarem  $0,2 n$  roztworu  $HgClO_4$ . Zawsze strącał się osad krystaliczny, który szybko opadał ( $1 + 2 min$ ), pozostawiając nad sobą klarowny roztwór. W części oznaczeń osad  $Hg_3PO_4$  suszono w  $105^0$  i ważono przed rozpuszczeniem w  $HNO_3$  i oznaczeniem w nim zawartości  $Hg$ . Teoretyczna zawartość  $P_2O_5$  w  $KH_2PO_4$  wynosi  $52,165\%$ .

TABLICA I.

Skład roztworu w którym strącono $Hg_3PO_4$	Znal. $\% P_2O_5$		Błąd ozn. $w\%$	
	wag.	miar.	wag.	miar.
Roztwór $KH_2PO_4$ bez dodatków	52,04	52,19	-0,24	+0,05
„ „ „	52,02	52,05	-0,28	-0,22
„ „ „	52,15	52,19	-0,03	+0,05
„ „ „	52,07	52,19	-0,18	+0,05
Do 100 $cm^3$ roztw. zaw. $KH_2PO_4$ dodano 1 $cm^3 n HClO_4$	—	52,04	—	-0,24
Do 100 $cm^3$ roztw. zaw. $KH_2PO_4$ dodano 1 $cm^3 n HClO_4$	—	52,10	—	-0,12
Do 100 $cm^3$ roztw. zaw. $KH_2PO_4$ dodano 10 $cm^3 n HClO_4$	—	52,04	—	-0,24

Zawartość  $P_2O_5$  w stosowanym tu  $KH_2PO_4$  sprawdzono przez oznaczenie jako  $Mg_2P_2O_7$  i fosfomolibdenjan, i otrzymano w tej kolejności średnie wyniki dwóch oznaczeń,  $52,10\%$  i  $52,22\%$ .

Strącanie w roztworze gorącym prowadzi do otrzymania wyników za niskich o ile roztwór posiada  $p_H < 2$  lub za wysokich przy  $p_H > 4$  z powodu strącania się zasadowych soli  $Hg_2$  zwłaszcza w razie obecności w roztworze w większym stężeniu anionów innych niż  $ClO_4^-$  lub powstawania ich z dysocjacji elektrolitycznej  $H_3PO_4$ . Natomiast

w granicach  $p_H = 2 \div 4$  na zimno można otrzymać przez strącanie  $Hg_3PO_4$  w zimnych roztworach i miareczkowe oznaczenie  $Hg$  zupełnie dobre wyniki (błąd maks.  $\pm 0,3\%$  w obecności  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ ). Z takim samym błędem w ten sposób można oznaczać  $P_2O_5$  w roztworze zawierającym  $Al^{3+}$  w stężeniu nie większym od  $1/30 mol/l$ , większe ilości  $Al^{3+}$  zarówno jak i obecność  $Fe^{3+}$  obniżają wyniki na skutek częściowego podstawiania  $Hg$  w  $Hg_3PO_4$ . W takim razie trzeba z roztworu badanego fosforanu wytrącić w obecności cytrynianu  $NH_4MgPO_4$ , ten rozpuścić w małym nadmiarze kwasu (najlepiej  $HClO_4$ ), poczem zubożyć wobec oranżu metylowego jako wskaźnika i po dodaniu  $1 \div 2 cm^3 n HClO_4$ , w tym dopiero roztworze strącić  $Hg_3PO_4$  zapomocą roztworu  $HgClO_4$ . W ten sposób uzyskano wyniki oznaczeń  $P_2O_5$  w roztworze zawierającym  $Fe$  i  $Al$  zgodne ze sobą w granicach  $0,25\%$ .

Następnie przeprowadzono szereg oznaczeń porównawczych  $P_2O_5$  w supertomasynie i jej mieszkankach z żużlem względnie azotniakiem metodą rtęciometryczną, molibdenjanową i magnezjową.

Metodę rtęciometryczną stosowano w sposób następujący: 100  $cm^3$  wyciągu badanego materiału w 2%-owym kwasie cytrynowym odparowywano z kilkoma  $cm^3$  słzonego kwasu solnego aż do otrzymania gęstego syropu, poczem dodawano nieco miazgi sączkowej, splókiwano wodą dystylowaną do kolby miarowej na 100  $cm^3$ , dopełniano wodą do marki i sączono przez suchy sączek. 50  $cm^3$  przesączu zadawano 50  $cm^3$  10%-owego cytrynianu (10%-owy roztwór kwasu cytrynowego, zubożony wobec oranżu metylowego amoniakiem) i 50  $cm^3$  mieszaniny magnezjowej (55 g  $MgCl \cdot 6H_2O + 105 g NH_4Cl$  w 1 l wody dystylowanej, zagrzewano do wrzenia i dodawano powoli przy intensywnym mieszanii 2,5%-ej wody amoniakalnej. Po pojawieniu się osadu przyspieszano dodawanie wody amoniakalnej aż do wydzielania się z roztworu zapachu  $NH_3$ , poczem wlewano stężoną wodę amoniakalną w ilości odpowiadającej  $1/5$  objętości strącanego roztworu. Roztwór chłodzono i sączono przez sączek z bibuły, umieszczony na dnie tygielka Goocha. Po przemyciu 2,5%-ową wodą amoniakalną wydmuchiwano sączek z osadem do zlewki, do której splókiwano wodą resztki osadu z tygla, poczem osad rozpuszczano w  $HClO_4$ . Otrzymany ostatnio roztwór zubożono lugiem wobec żółcieni dwumetylowej, dodawano około 1  $cm^3 n HClO_4$  na 100  $cm^3$  roztworu i około 30  $cm^3 0,2 n HgClO_4$ . Po odstaniu się  $Hg_3PO_4$  sączono przez sączek z bibuły w tyglu Goocha, przemywano wodą dystylowaną i przenoszono osad do zlewki jak wyżej. Osad rozpusz-



czano w nadmiarze  $HNO_3$ , dodawano kilka  $cm^3$   $n$   $KMnO_4$  i po kilku minutach odbarwiano nadmiarem roztworu soli Mohra. Otrzymany w ten sposób roztwór  $Hg(NO_3)_2$  odmiareczkowywano za pomocą  $0,2n$   $NH_4$   $CH_3$ .

Metodą molibdenianową oznaczano w sposób przyjęty w laboratorium analitycznym w fabryce Z. F. Z. A. w Chorzowie. Podobnie jak wyżej wydzielano kwas krzemowy z wyciągu badanego materiału w kwasie cytrynowym przez odparowanie kwasem solnym, poczem  $10\text{ cm}^3$  przesącza otrzymanego w powyższy sposób, zobojętniano amoniakiem aż do zmętnienia roztworu, który klarowano dodatkiem stężonego  $HNO_3$  i zadawano  $250\text{ cm}^3$  roztworu molibdenianu amonu. Po odstaniu się osadu, na co czekali najmniej 2 godz, sączono przez tygiel Goocha, wysuszony w  $105^\circ$  i suszono w  $105^\circ$  w ciągu najmniej 4 godz. Ciężar osadu pomnożony przez 37,53 przyjmowano za równy procentowi  $P_2O_5$  w badanym materiale. (Roztwór molibdenianu sporządzano przez rozpuszczenie 600 g kwasu molibdenowego w  $600\text{ cm}^3$   $H_2O$  i  $600\text{ cm}^3$  25%-owej wody amoniakalnej, do czego dodawano  $7800\text{ cm}^3$   $HNO_3$  o c. wl. 1,2, poczem pozostawiano na 24 godz dla wyklarowania się roztworu).

Jako magnezjową stosowano metodę opisaną w „Dzienniku Urzędowym Min. Rolnictwa i Reform Roln.” na str. 77 — 78, wydany z datą 15. I. 1933 r. i ustaloną przez

ministra wymienionego resortu dla celów nadzoru nad sprzedażą nawozów sztucznych.

TABLICA 2.

% $P_2O_5$ metodą rtęciometryczną	% $P_2O_5$ metodą molibdenianową	% $P_2O_5$ metodą magnezjową
16,16	16,08 — 15,96	16,33 — 16,35
15,87 — 15,92	15,80 — 15,77	16,15 — 16,08
11,72 — 11,79	11,99 — 11,99	11,71 — 11,75
12,35 — 12,30	12,15 — 12,07	12,29 — 12,34
28,77 — 28,58	28,45 — 28,28	28,92
29,75 — 29,64	29,56 — 29,55	29,80 — 29,68

## ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurde eine merkurimetrische Methode zur Phosphatbestimmung ausgearbeitet: Aus einer Phosphatlösung von etwa  $2-4\text{ P}_H$  wird mit Merkurperchloratlösung Merkurphosphat  $Hg_3PO_4$  gefällt; nach einem Absetzen während 1—2 Minuten wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und mit Permanganat oxydiert. Das überschüssige Permanganat wird mit einem Ueberschuss von Ferrosulfat reduziert und dann die Merkurionen in üblicher Weise mit Rhodanamoniumlösung titriert.

Die Ergebnisse werden von  $Ca^{++}$  und  $Mg^{++}$  nicht beeinflusst, bei Anwesenheit von  $Fe^{++}$ ,  $Fe^{+++}$  und  $Al^{+++}$  fallen die Resultate infolge von Doppelsalzbildung zu niedrig aus.

In Anwesenheit von  $Fe$  und  $Al$  muss das Phosphat zuerst aus zittrathaltiger Lösung als  $NH_4MgPO_4$  gefällt werden. Fehlergrenzen höchstens:  $\pm 0,3\%$ .

## KĄCIK SEKCJI ANALITYCZNEJ P. T. Ch.

Section analytique de la Société Chimique de Pologne

Dnia 12 marca odbyło się zebranie Sekcji Analitycznej P. T. Ch. z referatem dr. K. Drewskiego o temacie: „*M. toda potencjometryczna i jej zastosowanie w analizie*”. Po referacie przystąpiono do wyborów nowego Zarządu Sekcji, w skład Zarządu weszli pp. prof. dr. Tadeusz Milobędzki, inż. Marceli Struszyński, inż. Jerzy Pfanhauser, inż. Bolesława Mielnikowa. Poza tem zebranie wybrało do Komisji normalizacji naczyń laboratoryjnych p. inż. Bolesława Modrzejewskiego na miejsce ustępującego p. doc. dr. J. Stalony-Do-brzańskiego.

## SKRZYNIKA ZAPYTAŃ

Odpowiedź na pytanie 1 w numerze 9 — 10.

Dotychczasowe sposoby oznaczania arsenu w żeliwie

i stalach oparte są na powstawaniu lotnego  $AsCl_3$  (po zredukowaniu kwasu arsenowego) i na odpędzeniu go w obecności dużego nadmiaru stężonego  $HCl$ . W dystylacie arsen oznaczamy wagowo lub mianujemy go roztworem bromianu lub jodu. Można również wykrywać arsen spektrograficznie, jednak nie mamy dotychczas opracowanej metody ilościowego spektrograficznego oznaczania arsenu w żeliwie i stalach.

Odpowiedź na pytanie 2 w numerze 11 — 12.

Rubid i cez w stopach najlepiej wykrywać w łuku stosując spektrograf szklany o dużej dyspersji. Pierre Urbain podaje, że czułość spektrograficznego wykrywania rubidu dochodzi do 2,3  $\mu$ . Tolmatschew (Russ. Izwiestja Akademji Nauk. S. S. S. R. 1934) oznaczał lit, rubid i cez spektrograficznie ilościowo.

## Pracownia i Szkoła

Laboratoire et enseignement

Wystawa Aparatury Chemicznej dla III klasy gimnazjalnej.

Urządzona przez Centralną Chemiczną Pracownię Dydaktyczną wystawa trwała od dnia 14 grudnia 1935 r. do 1 lu-

tego 1936 roku. Miała ona na celu przedewszystkiem dopomożenie nauczycielstwu w realizacji nowego programu chemji dla III klasy nowego IV-klasowego gimnazjum. Wystawa obejmowała pomoce naukowe, potrzebne do wykonania tego

programu, a więc aparaturę do ćwiczeń uczniowskich i demonstracyj nauczycielskich, okazy minerałów, kolekcje przemysłowe, mapy, tablice, przezrocza, wykaz lektury pozaszkolnej.

Ponieważ chodziło o to, by w sposób jaknajprzejrzystszy pokazać, jakimi środkami należałoby poszczególne zagadnienie programu rozwiązywać, wystawę urządzono w ten sposób, że każdy z rozdziałów programu był zilustrowany kolejno zestawionymi demonstracjami lub „ćwiczeniami” z odpowiednio przystosowanymi objaśnieniami.

Jako podstawę do zorganizowania wystawy przyjęto projekt realizacji programu chemji dla III klasy nowego gimnazjum, opracowany przez Komisję Doradczą przy Instruktoracie nauczania chemji. Projekt ten zawierał spis demonstracyj i ćwiczeń, dotyczących poszczególnych działów programu, jak też szereg rozważań natury metodycznej.

W oparciu o plan Komisji Doradczej, opracowanie wystawowe każdego z rozdziałów usiłowało zobrazować możliwie jasno sposób wykonania programu przy pomocy celowo użytych pomocy naukowych.

Na wystawie użytych został również materiał Chemicznej Pracowni Dydaktycznej, dotyczący realizacji programu. A więc przede wszystkim szereg opracowanych lub skontrolowanych w Pracowni doświadczeń, związanych z nowym programem.

Poza materiałami, opracowanymi przez Komisję Doradczą i przez Pracownię, umieszczone zostały jeszcze ekspozycje ognisk i grup metodycznych, a więc: przede wszystkim Ogniska Lwowskiego, które nadesłało obfity materiał, dalej Ogniska Chorzowskiego, następnie grupy metodycznej w Białymstoku i Warszawie. Plany opracowań dotyczących realizacji programu nadesłały również grupy metodyczne w Bydgoszczy, Krakowie i Poznaniu.

Dzięki temu niektóre „demonstracje” czy też „ćwiczenia uczniowskie” były na wystawie w kilku odmianach, różne bowiem środowiska niekiedy w różny sposób rozwiązywały pewne zagadnienia. Osobliwie podkreślić należy pomysł Ogniska Lwowskiego zastąpienia gazometrów dętkami.

Poza aparaturą chemiczną według rozdziałów, znajdowały się na wystawie plany urządzeń pracowni szkolnych, opracowane przez Wydział Budowlany Ministerstwa, następnie dokładnie opracowany inwentarz uczniowski, inwentarz stołu uczniowskiego, spisy inwentarza demonstracyjnego, odczynników, pożądaných przezroczy, filmów, lektury pomocniczej nauczycielskiej i uczniowskiej, jak również cenniki, nadesłane przez różne firmy.

Wystawa zajmowała użyczoną łaskawie przez kierownictwo Muzeum Oświaty i Wychowania salę o powierzchni 83,4 m<sup>2</sup>. Powierzchnia stołów zajęta przez ekspozycje, wynosiła 16,6 m<sup>2</sup>.

Z pośród ważniejszych „zestawień” wystawy wymieniamy:

Rozdział I programu. Analiza powietrza przy użyciu miedzi. (Doświadczenie to zostało opracowane w Chemicznej Pracowni Dydaktycznej i było tematem artykułu w *Fizyce i Chemji w Szkole*, r. 1935, str. 161).

Rozdział II. Przeprowadzenie uczniowskiego doświadczenia: działanie żelaza na wodę (podług opracowania podanego przez p. Z. Szellera).

Rozdział III. Otrzymywanie szkliwa. (Doświadczenie to zostało opracowane w Chemicznej Pracowni Dydaktycznej będzie tematem odpowiedniego artykułu).

Rozdział IV. Synteza siarkowodoru (Doświadczenie, opracowane w Pracowni i opisane w artykule w *Fizyce i Chemji w Szkole*, r. 1935, str. 407).

Rozdział V. Otrzymywanie chloru (aparatura do użytku nauczyciela poza godzinami lekcyjnymi).

Rozdział VI. Ekspozycje z obrony przeciwgazowej. Aparatura do otrzymywania dymów (zasłony dymowe).

Rozdział VII. Ekspozycje ilustrujące zasady „zachowania materji” i stosunków ilościowych (zbieranie O<sub>2</sub> z HgO), jako ćwiczenie uczniowskie. Modele atomów i cząsteczek, celowo trzech rodzajów.

Rozdział VIII. Aparatura do syntezy kwasu siarkowego metodą kontaktową (z siarki). Aparatura do utleniania amoniaku do kwasu azotowego. W obu przypadkach zastosowanie aspiratora. Zastosowanie katalizatorów do procesów kontaktowych (Ognisko Lwowskie).

Rozdział IX. Aparatura do ilustracji palenia i zapalności. Aparatura do otrzymywania tlenku węgla, do dystalacji ropy naftowej, do suchej dystalacji drewna oraz węgla kamiennego. Fabrykacja mydła. Analiza elementarna białka.

Nie wymieniamy tu oczywiście całego szeregu drobniejszych „zestawień”, które się na wystawie znajdowały.

Kolekcje przemysłowe zostały zestawione w zastosowaniu do poszczególnych rozdziałów, a więc:

Kolekcje metalurgiczne — do rozdziału I i IV.

Kolekcje z Mościc, Chorzowa, fabryk Solvay'owskich, solanki — do rozdziału VIII.

Kolekcje przerobów ropy naftowej, fabrykacji sztucznego jedwabiu, przerobu buraków cukrowych, suchej dystalacji drewna i węgla kamiennego — do rozdziału IX.

Przezrocza zawierały zdjęcia z różnych obiektów przemysłowych, jak kopalnie, huty, Mościce, Chorzów, cynkownie, huty szklane i t. p., ponadto zaś portrety sławnych i zasłużonych chemików polskich.

Kilka tablic, znajdujących się na wystawie, ilustrowało obronę przeciwgazową (maska, aparat tlenowy), pozatem była tablica wielkiego pieca, oraz mapy bogactw kopalnych Polski.

Wystawa wzbudziła wśród nauczycielstwa znaczne zainteresowanie, czego dowodem jest liczba 347 osób, które zwiedziły wystawę, wśród nich 81 osób z prowincji. Pozatem wystawę zwiedziło 5 wycieczek zbiorowych.

**Wystawa prac uczniów** w Państwowej Szkole Przemysłowej w Warszawie (Hoża 88) otwarta będzie w dniach od 17 do 25 czerwca r. b., codziennie od 9-cj do 16-cj. Udział biorą uczniowie wydziałów Chemicznego i Ceramicznego. Wystawa pozwoli zwiedzającym zapoznać się z przebiegiem nauczania na tych wydziałach.

**O konsekwentne popieranie polskiego przemysłu chemicznego.** Artykuł pod tym tytułem, który umieściliśmy w zeszycie grudniowym poprzedniego rocznika naszego pisma, wzbudził szeroki odzew. Redakcja zwraca uwagę zainteresowanym, że autor przygotowuje uzupełnienie podanego przez siebie spisu wyrobów polskich i prosi o zgłaszanie się doń w tej sprawie.

*Tadeusz W. Jezierski*

## NAUKOWIEC CZY URZĘDNIK

Prawa i obowiązki każdego pracownika, w dobrze zorganizowanym i funkcjonującym przedsiębiorstwie lub instytucji, muszą być dokładnie określone. Określenie to powinno opie-

rać się na jaknajlepszym wyzyskaniu sił umysłowych, lub fizycznych danego osobnika, jego twórczości, tak, żeby korzyść tej pracy była maksymalna, jednak z pełnym zadowoleniem pracownika, który powinien być wybrany i sam predestynowany do tej, czy innej czynności.

Dawno znane wyrażenie: „odpowiedni człowiek na odpowiednim miejscu” nabiera tem większego znaczenia w dzisiejszych czasach specjalizacji. Na przygotowanie ludzi z wyższym wykształceniem: lekarzy, techników, prawników i t. d. którzy mają zająć odpowiedzialne placówki w naszym życiu społecznym, pracując naukowo lub fachowo — państwołoży bardzo znaczne sumy. Kapitał włożony w ich wykształcenie musi być zwrócony społeczeństwu przez samych pracowników. Nawet w poszczególnych przypadkach nie wolno marnować tego bogactwa, szczególnie w społeczeństwie tak niezamożnym, jak nasze.

W statucie naszych szkół akademickich wyraźnie jest podkreślone, że celem ich jest kultywowanie nauki i kształcenie młodzieży w określonym zawodzie. Do wykonania tych zadań powołany jest zastęp personelu naukowego: profesorowie, docenci, adjunkci, asystenci. Rola ich w uczelniach akademickich wskazana jest dokładnie w statutach szkół, a dobór pracowników naukowych powinien być uskuteczniany tylko z uwzględnieniem walorów naukowo-dydaktycznych. Jeśli pracownicy naukowcy przy katedrach ściśle teoretycznych, jak np. filozofja, lub matematyka, mogą całkowicie poświęcać się badaniom naukowym i obowiązkowi dydaktycznym, to inni, którzy pracują w Zakładach nauk stosowanych, a nawet i teoretycznych, lecz gdzie odbywają się masowe ćwiczenia studentów w laboratoriach, klinikach i t. p. — zbyt są obciążeni czynnościami administracyjnymi. Każdy Zakład tworzy autonomiczną jednostkę, która opracowuje dla siebie pewien plan finansowo-gospodarczy; realizując go dokonywa zakupów we własnym zakresie. Wszystkie te czynności związane są z wielorakimi pracami urzędniczo-biurowymi: korespon-

dencja z fabrykami, firmami sprzedającymi, czy pośrednikami, urzędami celnymi, kolejowemi; czasami urządzenie przetargów; prowadzenie drobiazgowej procedury inwentaryzacji nie tylko cennych przyrządów naukowych, lecz i zwykłego stolka, a także ksiąg dochodu i rozchodu wszystkich materiałów pomocniczych począwszy od rurki, czy próbówki, wreszcie kontrola zużycia tych wszystkich materiałów, które są w rękach personelu naukowego, bądź młodzieży studjującej. Nie koniec na tem: jest liczna korespondencja z władzami uczelni, składanie sprawozdań, statystyk. A wszystko to wykonywać musi pracownik naukowy z olbrzymim uszczerbkiem dla pracy naukowo-dydaktycznej, do której przeznaczony był i poświęcił się jej, obejmując powierzone sobie obowiązki np. asystenta. Nie należy zapominać, że marnuje się siły intelektualne w pracy biurowej tych, którzy w sprawach administracyjnych są niewykwalifikowani i, siłą rzeczy, narzuconych sobie czynności urzędniczych nie wykonywują dobrze, gdyż ich rola, jako pracowników naukowych szkoły akademickiej, została wypaczona.

Sprawę tę trzeba poruszyć i doprowadzić do pomyślnego rozwiązania nie tylko w interesie osób, o których tu mowa, i nie tylko szkoły akademickiej, lecz i przyszłości nauki polskiej. Nasi sąsiedzi zachodni dawno zrozumieli znaczenie nauki i dzięki troskliwej i rozumnej pieczy nad nią doszli do obecnej potęgi. Nasz sąsiad wschodni nie ustaje w pracy nad rozwojem instytucyj naukowych, a rezultaty tego już są widoczne nie tylko w bogatej literaturze, lecz w wielkim rozroście przemysłu. Nie wolno nam poświęcać nauki dla biurokracji, która zawsze ma tendencje do rozszerzenia pola działania i zabicia twórczej pracy. Być może, że biurokracja jest niezbędnie potrzebna, lecz to nie dowód, żeby w pracy biurowo-wykonawczej marnować się miały siły pracowników naukowych.

Rozwiązanie tych spraw nie jest zbyt trudne, lecz na tem miejscu nie będę tego poruszał. Chodziło o wskazanie bolączki.

## Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour.

### Prof. Dr. h. c. Kazimierz Sławiński.

W historycznej auli Wszechnicy Batorowej odbyła się czwartego kwietnia r. b. uroczystość wręczenia prof. Sławińskiemu dyplomu doktora filozofji honoris causa. Około godziny 12-tej aula była wypełniona, na podjum zajęli miejsca profesorowie, w krzesłach na dole przedstawiciele władz, świata naukowego, liczni przyjaciele i znajomi Profesora, galerję zapelniała młodzież akademicka. O godzinie 12-iej wkroczył do auli Senat Akademicki, powitany pieśnią „Gaude Mater Polonia”, odśpiewaną przez Chór Akademicki.

Uroczystość rozpoczął Rektor prof. W. Staniewicz przemówieniem, w którym zobrazował działalność prof. Sławińskiego na terenie Wilna, następnie zabrał głos Dziekan Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego prof. E. Bekier, który omówił działalność naukową Profesora i jego zasługi przy organizacji Zakładu Chemji Organicznej, odczytał tekst dyplomu i wręczył go Profesorowi. Po Dziekanie przemawiali: delegat Politechniki Warszawskiej prof. J. Zawadzki, przedstawiciel Polskiego Towarzystwa Chemicznego prof. L. Szperl, w imieniu byłych uczniów prof. O. Achmato-

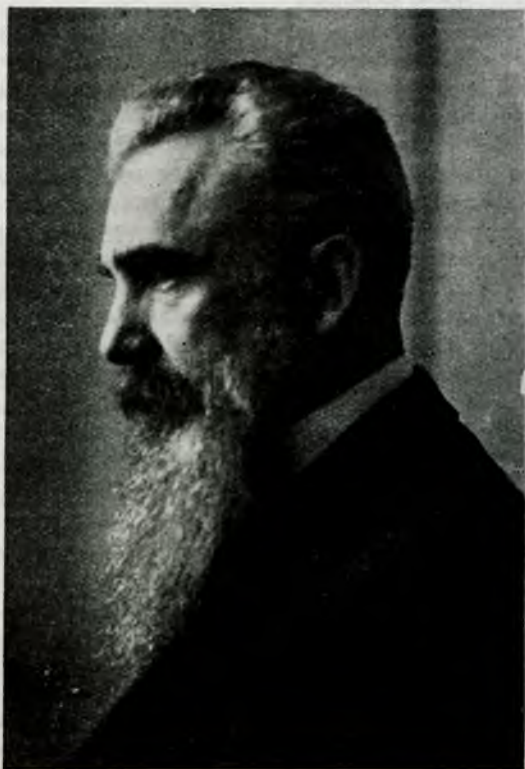
wicz i prezes Koła Chemików U. S. B. którego prof. Sławiński jest kuratorem.

Po przemówieniu prof. Sławińskiego uroczystość zakończyła się odśpiewaniem przez Chór Akademicki pieśni „Gaudeamus”.

Chociaż większość czytelników Przemysłu Chemicznego zna osobście prof. Sławińskiego, jednak nie wszystkim są znane szczegóły jego życia i dlatego podajemy poniżej krótki zyciorys.

Kazimierz Sławiński urodził się w 1780 r. w majątku Lipki w ziemi sieradzkiej. Średnie wykształcenie otrzymał w Kielcach, w 1891 r. wstąpił na uniwersytet w Warszawie i został wkrótce prywatnym asystentem prof. Wagnera, pod którego kierunkiem odbywał studja. W czasie pobytu na uniwersytecie ogłosił drukiem: w 1896 *O pinole* (Żurn. Fiziko-Chim. Obszcz.) w 1897 tamże *O diejstwi na chloristyj mentomentil spirtowej szczeloczi i chinolina*. W 1897 kończy prace magisterską *K reakcji okiślenia pinola i o pinologikolach*. Po obronie rozprawy otrzymuje w 1898 r. w uniwersytecie w Moskwie stopień magistra. Po powrocie z Moskwy zostaje starszym asystentem Politechniki Warszawskiej, do której

przeniósł się prof. Wagner, i w dalszym ciągu pracuje w dziedzinie terpenów. W 1898 ogłasza pracę *O pinolglikolach* (Ziarn. Fiziko-Chim. Obszcz.) w 1899 wspólnie z Wagnerem: *Zur Constitution des Pinens* (Ber. II, 2064) w 1903 wyjeżdża do Berna, gdzie pracuje w dziedzinie badania produktów spożywczych. Po powrocie pracuje dalej u prof. Wagnera i ogłasza pracę: *De la structure des produits, obtenu par l'action de l'acide hypochloreux sur camphene*. (Bull. acad. Cracovie. VII. 1905). W 1906 wyjeżdża ponownie do Berna. Po powrocie do Warszawy pracuje dalej w Politechnice i ogłasza swe prace w Chemiku Polskim: *O płynnym aldehydzie izokamfeniłanowym*  $C_{10}H_{15}O$  (Nr. 6), *O działaniu chinoliny i octanu sodowego na bramokamforę* (Nr. 7), *O izoforonie* (Nr. 9), *Ocena podręcznika Chemji Organicznej prof. St. Opolskiego* (Nr. 13), *Przyczynek do cis, cis trans izomerji w szeregu związków terpenowych* (Nr. 15). Następna praca *K woprosu o strojenji kamfięna* ukazuje się w Trud. Politech. Inst.



W związku z działalnością naukową prof. Sławiński należy do następujących towarzystw: Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Warszawie, Francuskiego Towarzystwa Chemicznego w Paryżu, Rosyjskiego Fizyko-Chemicznego Towarzystwa w Petersburgu, Niemieckiego Towarzystwa Chemicznego w Berlinie, Towarzystwa Polskich Przyrodników we Lwowie, Towarzystwa Przyjaciół Nauk w Wilnie, Stowarzyszenia Techników w Warszawie, Towarzystwa Higienicznego w Warszawie, Polskiego Towarzystwa Botanicznego Polskiego Towarzystwa Krajoznawczego, którego oddział organizuje w Wilnie. Poza tem pracował w następujących organizacjach: Wielkiej Encyklopedji Ilustrowanej, w której umieścił liczne artykuły treści chemicznej, w Kasie Imienia Mianowskiego, w Wydziale Oświecenia Stołecznego Miasta Warszawy, Kursach Naukowych, Komisji Umundurowania

Wojsk Polskich, Komisji do Opracowania Farmakopei Polskiej i Radzie Dozoru nad Żywnością.

Prof. Sławiński zajmował się również i pracą pedagogiczną, wykładał chemję w następujących zakładach: Wolnej Wszechnicy, na Kursach dla Dorosłych, Kursach handlowych T. Raczkowskiej, pensji L. Rudzkiej, A. Walickiej i szkole handlowej T. Raczkowskiej.

W 1911 tłómaczy podręcznik Chemji Organicznej Hollemana; wydanie drugie rozszerzone ukazuje się w roku 1921.

Nadchodzi rok 1915, po ewakuacji Rosjan, Zarząd Stołecznego Miasta Warszawy powołuje prof. Sławińskiego na stanowisko Kuratora Politechniki Warszawskiej. W tym czasie na propozycję Zarządu Warszawy opracowuje techniczną metodę otrzymywania kwasu salicyłowego i buduje fabrykę przy Zakładach Gazowych na ul. Ludnej.

Za okupacji niemieckiej otrzymuje propozycję objęcia katedry Chemji Ogólnej w Uniwersytecie Warszawskim następnie katedry Chemji Farmaceutycznej, lecz odrzuca propozycje i dopiero w 1918 r. zgadza się na objęcie wykładow Technologii Środków Spożywczych w Politechnice Warszawskiej. W 1919 na podstawie orzeczenia Komisji Stabilizacyjnej zostaje powołany na nadzwyczajnego profesora Chemji Organicznej Politechniki Warszawskiej.

W czasie organizacji Uniwersytetu Sefana Batorego w Wilnie Min. W. R. i O. P. zaproponowało prof. Sławińskiemu objęcie wykładów chemji w Uniwersytecie Wileńskim i wyjednało w Politechnice roczny bezpłatny urlop. W październiku 1919 roku prof. Sławiński przyjeżdża na uroczystość otwarcia Uniwersytetu w Wilnie i bada na miejscu potrzeby przyszłych zakładów chemicznych. Okazało się że gmach, przeznaczony na zakłady chemji i fizyki był w stanie opłakany, bez oświetlenia, z zepsutem ogrzewaniem centralnem, bez pomocy naukowych i chemikalji. Znalazona na miejscu biblioteka składała się z kilkudziesięciu zaledwie tomów, przeważnie podręczników przestarzałych. Po okupantach niemieckich, którzy urządzili w tym gmachu szpital, pozostało niewiele odczynników i przyrządów, które jednak nadawały się bardziej do pracowni lekarskich, niż chemicznych.

Niezrażony takim stanem prof. Sławiński wyjednywa potrzebne kredyty i przystępuje do urządzenia sali wykładowej i jednej na razie sali ćwiczeń. Warunki pracy były bardzo ciężkie z powodu braku oświetlenia i ogrzewania. W końcu października prof. Sławiński wyjeżdża do Wiednia, gdzie zakupuje najpotrzebniejsze przyrządy i chemikalja, co umożliwia rozpoczęcie ćwiczeń z medykami. Jednocześnie przystępuje do urządzenia zakładu Chemji Organicznej. Część budynku, przeznaczona na ten zakład, nie była przystosowana do celów chemicznych, pokoje były niewielkie, bez sieci kanalizacyjnej, wodociągowej i gazowej i trzeba było przeprowadzić gruntowną przebudowę i dobudować mały pawilon. Prof. Sławiński decyduje się pozostać w Wilnie na stałe i dekretem z dnia 1.VIII 1930 zostaje mianowany profesorem zwyczajnym. Powziąwszy decyzję pozostania przystępuje z właściwą sobie energją do urządzenia zakładu; opracowuje plan przebudowy gmachu, zamawia umeblowanie i w grudniu 1920 r. wyjeżdża po raz drugi do Wiednia po potrzebne przyrządy i chemikalja. W roku akademickim 1921/22 pracownie są już czynne i rozpoczyna się praca naukowa. W 1923 prof. Sławiński ogłasza w Nr. 3 Roczników Chem. pracę *O nienormalnych zjawiskach w grupie związków*

terpenowych w świetle rozszerzonej teorii Thielego, następna praca *W sprawie terpenów dwupierścieniowych* ukazuje się w Nr. 4 Roczników i w Bull. Soc. Chim. de France.

W tym czasie staje się aktualna sprawa organizacji Studium Rolniczego w związku z fundacją Żemlosławska. Prof. Sławiński poświęca jej wiele czasu i trudu, ratuje ją w chwilach przesilenia, a za czasów swego dziekaństwa przyczynia się do ostatecznego ugruntowania Studium Rolniczego.

W związku ze swoimi pracami w dziedzinie terpenów interesuje się sprawą żywicowania drzew iglastych i jeden z jego pierwszych uczniów O. Achmatowicz przeprowadza żywicowanie w lasach na Wileńszczyźnie i przystępuje do badania otrzymanego sposobem laboratoryjnym olejku terpentynowego. Wyniki tego badania ogłasza w 1926 r. w Przemysle Chem. w artykule *O polskim olejku terpentynowym*.

Ilość studentów w pracowni naukowej wzrasta i prof. Sławiński przystępuje do szkolenia zdolniejszych na przyszłych pracowników naukowych. W 1926 r. O. Achmatowicz ogłasza w VI t. Roczników Chemii pracę *O działaniu chlorowodoru na nopinen* i *O nowym alkoholu terpenowym C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O*. Na podstawie pracy *O nowym szeregu pochodnych bornylenu* otrzymuje w 1928 r. stopień doktora, w tym samym roku ogłasza w VIII t. Roczników Chem. pracę *O budowie produktów przyłączenia kwasów chlorowcowodorowych do bornylenu*. Dzięki staraniom prof. Sławińskiego otrzymuje stypendjum z Fund. Kult. Narodowej i wyjeżdża na dwa lata do Oxfordu, gdzie pracuje u W. Perkina nad alkaloidami grupy strychniny, ogłasza kilka prac i uzyskuje w 1930 r. stopień doktora za pracę *Study on the constitution of Strychnine and Brucine*.

Po powrocie O. Achmatowicz otrzymuje *veniam legendi* na podstawie pracy *O rozbudowie metylochorku strychniny i metylochorku strychnidyny zapomocą wodoru w obecności palladu*. (Roczniki Chem. 13. 1933).

W 1931 r. prof. Sławiński wysła swojego adjunkta L. Kamińskiego do Zurichu, gdzie pracuje on w laboratorium prof. Karrera i otrzymuje stopień doktora na podstawie pracy *Ueber ein neues Mlatose-anhydrid, das  $\alpha$ -4-Glukosidolaeoglucosan i Ueber die Einwirkung von Di- und Trimethylamin auf Acetobromgentiobiose*.

Z wileńskiej pracowni wychodzą prace: K. Sławiński i S. Hofschajm *O powstawaniu cis, cis-trans pochodnych w grupie związków terpenowych* (Roczniki Chem. 9. 1929), K. Sławiński, J. Piliczewski, W. Zacharewicz. *O obojętnych produktach utleniania pinenu* (Roczniki Chem. 11. 1931), K. Sławiński i W. Zacharewicz. *O obojętnych produktach utleniania pinenu II* (Roczniki Chem. 12. 1932). O. Achmatowicz *O mechanizmie powstawania i rozkładu dwumetylosoli (A) metoksymetylozwiązków* (Roczniki Chem. 12. 1932). O. Achmatowicz. *O dwuhydrometoksymetyloheksahydrostrychninie i jej pochodnych* (12. 1932).

W roku akademickim 1933/34 prof. Sławiński wysła trzeciego swojego współpracownika Mgr. W. Zacharewicza do Paryża, gdzie pracuje on pod kierunkiem prof. G. Duponta i uzyskuje w 1935 r. stopień doktora za pracę *Synthèses dans la serie du myrténol*. Podczas pobytu we Francji pracuje jakiś czas w Bordeaux w l'Institut du Pin i zaznajamia się z metodami żywicowania sosny morskiej i przerobem żywicy. W roku 1934 ukazuje się praca: K. Sławiński i W. Zacharewicz *O kwaśnych produktach utleniania pinenu* (Roczniki Chem. 14) i K. Sławiński i W. Zacharewicz *O rozbudowie*

czteroczonowego pierścienia w glikolu pinenu (Roczniki Chem. 14). L. Kamiński i P. Lewiówna *O zastosowaniu metody Friedela i Craftsa do otrzymywania bornylotoluenu* (Roczniki Chem. 14), O. Achmatowicz i B. Bochwic, *O katalitycznej rozbudowie czwartorzędowych soli brucyny* (Roczniki Chem. 14). L. Kamiński i P. Wierzchowski, *Badania węglowodorów szeregu terpeno-aromatycznego II. O bornylobenzenie* (Roczniki Chem. 15).

Prace prof. Sławińskiego i jego uczniów przyczyniły się w dużym stopniu do wyjaśnienia wielu spornych spraw w dziedzinie terpenów.

Poza pracami ściśle chemicznymi prof. Sławiński interesuje się i innymi zagadnieniami, publikuje artykuły o *Mogilach Sniadeckich*, o *Inwentarzu Pracowni Chemicznej Wszechnicy Wileńskiej z roku 1800*, o *Zabiegach pozyskania Żubra dla Muzeum dawnego Uniwersytetu Wileńskiego*, o *Janie Sniadeckim*, o *Jędrzeju Sniadeckim*, tłumaczy Podręcznik Chemii Organicznej Ottona Dielsa. Bierze również żywy udział w życiu kulturalnym i artystycznym Wilna.

W 1935 na prośbę Dyrekcji Polskiego Monopoli Tytoniowego zwiedza plantacje i fabryki tytoniowe i opracowuje projekt organizacji przerobu surowca, a na prośbę Dyrekcji Polskiego Monopoli Spirytusowego zajmuje się badaniem środków do skażania spirytusu.

Profesor Sławiński, który w roku bieżącym opuszcza stworzoną przez siebie placówkę naukową, pozostawia swojemu przyszłemu następcy wzorowo urządzoną i bogato zaopatrzoną pracownię, która może współzawodniczyć z wielu państwami zagranicznymi. W. K.

**XVIII Zjazd Gazowników i Wodociągowców Polskich** przy współudziale **Polskiego Komitetu Techniki Sanitarnej i Higieny Miast** odbędzie się w dniach 25 — 27 czerwca 1936 r. we Lwowie. Właściwe prace Zjazdu będą miały miejsce w dniach 26 i 27 czerwca. Jako zasadnicze hasła dla prac zjazdowych wysunięto następujące zagadnienia: I) Dla referatów gazowniczych — 1) postępy techniki gazowniczej (produkcja, oczyszczanie, odruwanie, rozprowadzanie), 2) polityka taryf w przedsiębiorstwach miejskich, 3) kształcenie teoretyczne i praktyczne inżynierów gazowników, 4) gaz ziemny w przemyśle; II) dla referatów wodociągowo-kanalizacyjnych: 1) materiały i wyniki stosowania ich w budownictwie w. k., 2) podstawy udziału adjagentów w kosztach budowy wodociągów i kanałów 3) projektowanie urządzeń w. k. w obecnych warunkach gospodarczych, 4) zagadnienie uprawnień do projektowania i budowy wodociągów i kanalizacji, 5) zagadnienie koncesyj w dziedzinie wodociągów i kanalizacji; III) dla referatów techniczno-sanitarnych: 1) zadania techniczno-sanitarne według ich ważności, 2) organizacja administracji publicznej rządowej, samorządowej — w dziale techniki sanitarnej, 3) prace badawcze wykonane przez Międzywojewódzkie Komitety ochrony rzek przed zanieczyszczeniem, 4) znaczenie oczyszczania ścieków dla różnych gałęzi przemysłu, 5) racjonalne metody usuwania śmieci w miastach.

W miarę potrzeby mogą być poruszone i inne tematy — po uprzednim porozumieniu z Komitetem Zjazdu (Warszawa, Krucza 38, tel. 984-26). Tytuły prac należy zgłosić najpóźniej do 15-go kwietnia r. b., a do dnia 1 maja — nadesłać pełne odpisy w dwóch egzemplarzach wraz ze skrótami i wnioskami. Odpisy skrótów będą rozdane uczestnikom Zjazdu. Przed otwarciem Zjazdu w dniu 25 czerwca odbędzie się Walne Zebrania Zrzeszenia Gazowników i Wodo-

ciągowców Polskich oraz Związku Gospodarczego Gazowni i Zakładów Wodociągowych w Państwie Polskiem — poświęcone sprawom organizacyjnym, a przedewszystkiem zmianom statutów Zrzeszenia i Związku.

Inż. Jan Krzyżkiewicz.

**XII Konferencja Międzynarodowej Unji Chemicznej** odbędzie się w Lucernie i Zurychu w dniach od 16 — 22 sierpnia r. b. pod przewodnictwem profesora N. Parravano.

W czasie Kongresu, który w głównej mierze poświęcony będzie pracy w Komisjach, wygłoszony zostanie szereg wykładów. Mówić będą G. Flusin (Grenoble): *Obecny stan elektrochemii i elektrometalurgji w fazie stopionej*. Prof. Dr. O. Warburg (Berlin): *Konstytucja chemiczna współdziałających ugrupowań fermentów*. Prof. E. C. Dodds (Londyn): *Budowa chemiczna a aktywność hormonalna i biologiczna*. Prof. Dr. L. Ružička (Zurych): *Korelacje w szeregu hormonów seksualnych*. Prof. Dr. P. Karrer (Zurych): *Biochemiczne czynniki roślinne barwniki*. Prof. C. G. Fink (Nowy York): *Elektrochemiczne sposoby ochrony żelaza i stali przed korozją*. Prof. F. Giordani (Neapol): *Elektrolizy chlorków alkalicznych*. Prof. Dr. J. Billiter (Wiedeń): *Stan obecny i widoki elektrochemii przemysłowej*.

Adres sekretariatu: Luzern. Vonmattstr. 16.

**Instytut higieny powietrza** został utworzony w Pittsburgu przez organizacje przemysłowe. Zadaniem tej instytucji jest walka z zanieczyszczaniem powietrza w zakładach przemysłowych przez pył i gazy, zagrażające zdrowiu i życiu ludności robotniczej.

„Garbowanie“ żywej skóry, to nowy interesujący sposób zapobiegania chorobom zawodowym skóry u robotników, narażonych na zetknięcie z substancjami drażniącymi skórę, jak np. terpentyna, parafina, lakiery, smary i t. p.

Oryginalna ta metoda została m. in. zastosowana przez niemiecką ekspedycję naukową do Afryki, ażeby zapobiec oparzeniom słonecznym. Do „garbowania“ skóry zastosowano preparat pod nazwą „Taktokut“. Środek ten okazał się doskonały; nikt z ekspedycji nie uległ oparzeniom, mimo silnego wystawienia na działanie promieni słonecznych.

Wynalazcą tej metody jest pewna firma niemiecka, produkująca smary, która stosuje ją już od dłuższego czasu u siebie. Niektórzy z robotników zapadali dawniej na bardzo uporczywy wyprysk, tak że musieli nawet zaprzestać pracy. Od czasu wprowadzenia „garbowania“ skóry przykre te schorzenia zupełnie znikły.

Dzięki temu, że wspomniana firma polecała także swym odbiorcom tę metodę rozpowszechniła się ona w wielu zakładach przemysłowych np. w fabrykach środków wybuchowych, farbiarniach, lakierniach, fabrykach preparatów do mycia i czyszczenia przedmiotów, fabrykach mebli i aparatów, fabrykach azotniaku i t. p.

Metoda „garbowania“ skóry została wkońcu zbadana naukowo przez jedną z klinik dermatologicznych, gdzie stwierdzono nie tylko jej działanie zapobiegawcze, ale i lecznicze w zawodowych chorobach skóry.

Samo „garbowanie“ skóry polega na wtarcu kilku  $cm^3$  garbnika do skóry rąk po dokładnem ich umyciu i odtłuszczeniu. Zabieg wykonuje się codziennie przed rozpoczęciem pracy.

Nowa metoda zapobiegania chorobom zawodowym skóry zasługuje na zbadanie w naszych klinikach dermatologicznych, celem zastosowania jej w praktyce w walce z chorobami zawodowymi w przemyśle.

**Tlenek węgla w samochodach**, jest niebezpieczeństwem dla jadących. W. Steinitz<sup>1)</sup> stwierdza, że przy stałym oddychaniu powietrzem zawierającym 0,03% CO pojawia się obniżenie zdolności pracy; 0,1% jest już granicą niebezpieczeństwa a 0,3% powodują rychłą śmierć. Oznaczano stężenie CO z intensywności niebieskiego zabarwienia przy odczynnie z  $P_2O_5$  i dymiącym  $H_2SO_4$  a to w wydechu, pod maską i we wnętrzu wozu. Przewód wydechowy, odwiertnik i skrzynkę karbowodoru zbadano na szczelność. Ze zbadanych wozów 5 — 6% zawierało we wnętrzu 0,1 — 0,3% CO, 40% miało nieszczelny przewód wydechowy, 66% dawało gazy wydechowe zawierające powyżej 3 — 15% CO. Ustalono następujące powody obecności CO we wnętrzu wozu. 1) Każdy wóz o kształtach niezupełnie opływowych zasysa mniej lub więcej własnych gazów wydechowych, 2) przy powolnej jeździe w mieście, głównie za dużymi wozami ciężarowymi, poważne ilości CO dostają się do wozu przez chłodnicę. 3) Nieszczelność przewodu wydechowego powoduje przedostawanie się CO do wozu. 4) Przy wytartych tłokach lub cylindrach CO przedostaje się ze skrzyni karbowodoru pod maskę, skąd z powietrzem chłodzącym do wnętrza wozu. Ochroną jest jedynie dokładny nadzór i wzorowe utrzymywanie wozu. Ważne jest aby tak nastawić gaźniki, by spaliny zawierały poniżej 3% CO.

**Niebezpieczna laka chińska**. Oryginalna laka chińska (japońska) jest szkodliwa dla zdrowia robotnika. Laka chińska jest to sok z pewnego gatunku drzew *Rhus vernicifer*, rosnących w Chinach południowych, Indochinach, Japonji i na Formozie. Wypadki chorób zawodowych, wskutek zatrucia organizmu laką, zanotowano w Warszawie w fabrykach śmigieł samolotowych. Śmigła pokrywane są mieszaniną jakiejś farby ziemnej, również pochodzenia chińskiego, a potem jeszcze raz z wierzchu czystą laką. W niektórych krajach do pokrywania laką używani są przeważnie chińczycy. Okazuje się bowiem, że chińczycy podobnie jak japończycy, annami i ci murzyni nie są wrażliwi na chorobotwórcze działanie laki. Robotnicy biali natomiast narażeni są na szereg niebezpieczeństw. Kropla laki wywołuje wysypkę i łuszczenie się skóry; w wypadkach cięższych obrzęk ciała, podwyższoną temperaturę, ucisk w głowie, ogólne osłabienie. Zauważono, że bruneci są mniej wrażliwi na działanie laki niż blondyni. Przy akierowaniu laką chińską stosować należy najdalej idące środki ostrożności; rękawice ochronne, respiratory i t. p. Również uwaga i czystość przy pracy zmniejszają niebezpieczeństwo zatrucia laką.

**Inconel** nowy stop bezkorozyjny. Składa się z 80% Ni, 14% Cr i 6% Fe. Dzięki wielkiej odporności niklu na kwasy i alkalia oraz dzięki znanej pasywności chromu stop ten wykazuje bardzo cenne właściwości przeciwkorozyjne. Tak na przykład wrzący 2%-owy roztwór kwasu azotowego koroduje warstewkę mniejszą aniżeli 0,0025 mm w ciągu roku. Stop dobrze wytrzymuje kwas azotowy, solny, siarkowy i jest bardzo odporny na alkalia i siarczki alkaliczne. Jest on zupełnie niewrażliwy na mieszaniny kwasu octowego i dwuchromianu sodu, kąpiele barwnikowe z kwasem siarkowym i na szczególnie korodujące warunki zachodzące niejednokrotnie przy dwuazotowaniu. Także przy desulfuracji sztucznego jedwabiu oraz wobec roztworów zawierających kwas mrówkowy i octowy jak i wobec wody utlenionej jest *Inconel* wystarczająco odporny.

<sup>1)</sup> W. Steinitz. *Gasmasken*. 7. 124 (1935).

# Wiadomości Związku Inżynierów Chemików R. P.

Rok I.

Warszawa, Krucza 14, tel. 727-06

Nr. 2

**S. P. Inż. Hipolit Olechnowicz.** W dniu 29 lutego 1936 r. zmarł w Poznaniu inż. Hipolit Olechnowicz, prezes Okręgu Poznańsko-Pomorskiego naszego Związku.

Inż. Hipolit Olechnowicz urodził się 13 kwietnia 1903 r. w Rydze. Mimo młodego wieku brał czynny udział w wojnie polsko-bolszewickiej i za zasługi bojowe odznaczony został Krzyżem Walecznych. Ukończył studia na Politechnice Warszawskiej w r. 1931. Jako student i młody inżynier odbywał praktyki cukrownicze w cukrowniach w Horodence i Szamotułach. Od stycznia 1932 r. objął odpowiedzialne stanowisko w administracji, mianowicie w Wydziale Przemysłowym Urzędu Wojewódzkiego w Poznaniu. Na stanowisku tem dał się poznać jako dzielny pracownik, zyskując sobie sympatię tak zwierzchników jak i podwładnych zaletami charakteru. Od dwu lat wybrany na prezesa Okręgu Poznańsko-Pomorskiego wkładał wiele energii w pracę dla naszej organizacji, podtrzymując działalność Okręgu, pracującego ze względu na małą ilość członków w trudnych warunkach.

Złożony ciężką chorobą, której początki nosił już od czasów studenckich, zmarł okrywając żałobą Związek i kolegów. W zmarłym tracimy dzielnego współpracownika i kolegę. Cześć Jego pamięci.

## Składki do P. T. Ch.

Na podstawie porozumienia z Zarządem Polskiego Towarzystwa Chemicznego członkowie Związku, należący do P. T. Ch. opłacają za okazaniem legitymacji członkowskiej składkę do P. T. Ch. obniżoną do zł. 2,50 zamiast 3 zł. miesięcznie. Dotyczy to zarówno Okręgu Warszawskiego, gdzie składka związkowa została obniżona do zł. 1,50 dla członków obu organizacji, jak i wszystkich innych Okręgów, gdzie składki członkowskie nie były zmieniane. Powyższa zasada obliczania składek do P. T. Ch. obowiązuje od 1 października 1935 r.

Dla osób, których warunki materialne nie pozwalają na opłacanie zwykłych składek, Polskie Towarzystwo Chemiczne wprowadziło dalsze ulgi, które udostępni chemikom należącym do tej jedynej polskiej naukowej organizacji chemicznej, której popieranie winno być obowiązkiem każdego chemika polaka.

## Wycieczka zagraniczna.

Z inicjatywy Okręgu Śląskiego Związku przystąpił Zarząd Główny do zorganizowania wycieczki do Niemiec dla zwiedzenia szeregu zakładów przemysłowych chemicznych.

Zainteresowanie wycieczką jest dość duże, większe niż przy dotychczas organizowanych wycieczkach zagranicznych. Z Okręgu Śląskiego zgłosiło się 9 osób, z Okręgu Warszawskiego 20. Termin wycieczki, pierwotnie przewidziany na 4 maja r. b., został przesunięty ze względu na sprawy związane z pozwoleniami na zwiedzenie fabryk niemieckich.

## Walne Zebrania Okręgów.

Z początkiem roku, jak zwykle odbywają się Walne Zebrania w Okręgach Związku. Zebrania te są sprawozdawcze

a jednocześnie powołują nowe zarządy, wybierają Delegatów i ustalają postulaty na doroczny Zjazd Delegatów.

Okręg Warszawski. Walne Zebranie odbyło się dnia 31 stycznia 1936 r. i sprawozdanie z niego pomieszczone w Nr. 1 Wiadomości.

Okręg Śląski. Zebranie Walne Okręgu odbyło się w Katowicach w sali T-wa Czyteln Ludowych w dniu 15 stycznia 1936 r. Na Zebranie to przybył z Warszawy Prezes Zarządu Głównego Inż. J. Milewski. Zebraniu przewodniczył Inż. S. Zajczkowski. Wyczerpujące sprawozdanie z prac Okręgu złożył Inż. B. Giziński. Ze sprawozdania tego wynika, że Okręg Śląski wykazuje ożywioną i intensywną działalność. Sprawozdanie kasowe przedstawił Inż. K. Pillich.

Wpływy w r. 1935 — zł. 589.46

Wydatki w r. 1935 zł. 657.61

Saldo na dzień 31. XII. 1935 r. zł. 2.725,23

Zarząd Okręgu wybrano w następującym składzie: Inż. B. Giziński — prezes; Inż. A. Justat — wiceprezes; Inż. E. Błasiak — sekretarz; Inż. K. Pillich — skarbnik.

Pozatem omówiono szereg postulatów na Zjazd Delegatów w Poznaniu.

Okręg Lwowski. Walne Zebranie Okręgu Lwowskiego Z. I. Ch. odbyło się w sali chemii ogólnej na Politechnice Lwowskiej w dniu 19. II. 1936 r. W Zebraniu wzięli udział specjalnie przybyli z Warszawy prezes Zarządu Głównego Inż. J. Milewski i wiceprezes Inż. B. Przedpełski. Zebraniu przewodniczył Inż. E. Piwoński. Po złożeniu sprawozdania ogólnego i kasowego, to ostatnie zamknięte saldem zł. 380.91, przystąpiono do wyboru władz Okręgu i powołano Zarząd i Komisję Rewizyjną w składzie jak następuje:

Zarząd: Prezes — Prof. Dr. inż. T. Kuczyński; wiceprezes — Dr. inż. St. Moliński; sekretarz — Inż. K. Kulczycki; skarbnik — inż. Z. Skrowaczewska; Członkowie — Inż. E. Piwoński, Inż. E. Turska, Inż. W. Kamieniobrodzki; zastępcy — Inż. W. Kurpisz, Inż. J. Deryng.

Komisja Rewizyjna: Prof. Dr. inż. E. Sucharda, inż. W. Romer, inż. R. Szczerba.

Na zebraniu tem przeprowadzona została obszerna dyskusja na temat ożywienia działalności Okręgu. Z nastroju, jaki panował na sali, spodziewać się należy, że praca w Okręgu będzie bardziej intensywna, a do ożywienia jej przyczyni się niewątpliwie przeniesienie siedziby Okręgu z Gazowni na Politechnikę. Położenie Gazowni, znajdującej się na peryferiach miasta z natury rzeczy utrudniało kontakt członków z Zarządem Okręgu. Obecnie wybór prezesa w osobie prof. Dr. inż. T. Kuczyńskiego i oparcie się na ludziach ściśle z Politechniką związanych bezwzruszenia przyczyni się do owocnej i wzmoczonej pracy w Okręgu.

Okręg Radomsko-Kielecki. Termin Walnego Zebrania Okręgu Radomsko-Kieleckiego Z. I. Ch. został wyznaczony na dzień 7. III. 1936 r. Odbędzie się ono w sali Kasyna Państwowej Wytwórni Broni w Radomiu.

*Inż. Bronisław Giziński*

## ZNACZENIE SAMOBRONY W ZAGADNIENIACH BEZPIECZEŃSTWA I HIGIENY PRACY.

Stała dążność warsztatów wytwórczych do obniżania kosztów produkcji, musi zwrócić pilną uwagę na wszystkie jej elementy, by po dokładnym zbadaniu i ustaleniu przyczyn, usunąć źródła i przyczyny marnotrawstwa energii i surowca. Jednym z większych zbędnych wydatków w produkcji jest obciążenie, spowodowane nieszczęśliwymi wypadkami. Podrażają one produkcję powstałymi przerwami w pracy i zakłóceniami normalnego przebiegu operacji wytwórczych, pociągającymi za sobą częściowe psucie produktów, względnie ich jakości. Poszkodowany wypadkiem jest opłacany do końca dniówki, korzysta również z pierwszej pomocy. Dotkliwa jest również strata z powodu wypadku dla poszkodowanego. Zasiłek z Kasy Chorych odpowiada mniej więcej połowie jego zarobku, a renta inwalidzka nigdy nie zastąpi pełnej zdolności zarobkowania. Wydatki społeczne, związane z wypadkami, idące na leczenie, na zasiłki chorobowe, na renty, zasiłki, obciążają pośrednio wszystkich, a warsztaty wytwórcze składkami ubezpieczeniowymi od wypadków. To też komutatywne działanie wymienionych skutków wysuwa zagadnienie bezpieczeństwa i higieny pracy na pierwsze miejsce wśród warunków produkcji.

Opierając się na statystyce przyczyn wypadków, można stwierdzić, że tylko około 20% nieszczęśliwych wypadków powstaje wskutek nieodpowiednich zabezpieczeń mechanicznych, reszta natomiast jest rezultatem niedostatecznej uwagi i ostrożności, oraz nieprzestrzegania przepisów, wydanych przez Inspekcję Pracy, czy też Kierownictwo warsztatów pracy. Robotnik jeszcze „ryzykuje“ wykonywać pracę, gdy wie, że niema nadzoru, z pominięciem warunków i przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy. Dla przykładu niech posłuży nakaz noszenia okularów ochronnych przy pracach z ługami i kwasami. Wypadki, tutaj notowane, powstają przeważnie wskutek zdejmowania okularów, a poszkodowani tłómaczą się, że zdjęli okulary tylko na „chwilkę“. Wypadek taki przekonuje nas, że wystarczy krótki okres czasu, by uczynić człowieka niezdolnym do pracy na pewien czas, lub na zawsze.

Jeżeli więc bezpieczeństwo pracy można podnieść przez pogłębienie wśród pracujących zasad samoobrony, to należy temu zagadnieniu poświęcić więcej uwagi. Wiadomo bowiem, że główny dotychczas wysiłek został skierowany na zabezpieczenia mechaniczne i urządzenia sanitarne, a samoochronę uważa się za rzecz samą przez się zrozumiałą. Tak jednak nie jest, a prace fabrycznych Kół Bezpieczeństwa i Higieny Pracy dostarczają dużo cennego na ten temat materiału. Wskutek wprowadzonych i wprowadzanych zabezpieczeń mechanicznych, ilość wypadków globalnie spada, procentowo jednak wzrasta w dziale wypadków z przyczyny braku

ostrożności, uwagi, pouczenia, niewykonywania przepisów bezpieczeństwa i higieny.

Prowadząc od trzech lat systematyczną pracę nad podniesieniem bezpieczeństwa i higieny pracy przy pomocy Koła Bezpieczeństwa i Higieny Pracy, na zagadnienie samoobrony zwrócono specjalną uwagę. Każdy wypadek, po dokładnym zbadaniu i ustaleniu przyczyn, wykorzystywany jest przez członków Koła na podkreślenie udziału poszkodowanego w wypadku. Robotnik przy warsztacie pracy ma plakat Instytutu Spraw Społecznych, który ostrzega go i upomina. Napisy, przestrogi, wykłady, odczyty, zmuszają robotnika do zastanowienia się, czy pracuje bezpiecznie. Badanie na miejscu warunków pracy, pozyskiwanie do współpracy całej Załogi fabrycznej, daje dobre wyniki. Pracownik coraz lepiej wzuwa się w warunki bezpieczeństwa i higieny pracy. Przyzwyczajają się coraz bardziej do czystości i porządku, pamięta, że każda rzecz musi być na swoim miejscu. Dbą o wygląd środowiska pracy i o własną higienę.

Ciekawego materiału dostarczył „Tydzień Propagandy bezpieczeństwa i higieny pracy“. Mając na celu pogłębienie znaczenia samoobrony i podniesienie warunków bezpieczeństwa i higieny pracy, obok wygłoszenia wykładów i lokalnych pouczeń, rozpisano konkurs na przestrogi w wykonywaniu pracy. Na portierni umieszczono szafkę z napisem: „Czy wiesz, kto Cię najlepiej ochroni przed wypadkiem?“ — z odpowiedzią niżej: „naciśnij guzik, to się dowiesz!“ Po naciśnięciu guzika podnosi się płytka, a naciskający widzi siebie w lustrze. Ta propaganda samoobrony „na wesoło“ przyjęta została z dużym zadowoleniem. Konkurs pobudził robotników do bliższej obserwacji swych czynności i szukania hasła, które, według ich zrozumienia, ostrzegają przed wypadkiem. Ze zgłoszonych hasła. Kolo Bezpieczeństwa wyróżniło następujące: 1) Brud i lekkomyślna praca — życie Twoje skracają! — 2) Szanując przepisy bezpieczeństwa pracy — chronisz zdrowie, nieszczęścia oszczędzasz Sobie! — 3) Pracujesz z kwasem siarczanym, noś okulary bo będziesz dziadem! — 4) Przezorność i czystość, zapewni Ci zdrową przyszłość! — 5) Pijaństwo i niedbalstwo — prowadzą do kalectwa! — 6) Nieostrożna praca, życie ludziom skracają! — 7) O ład i bezpieczeństwo dbaj, a kaleką nie zostaniesz! — 8) Trzeźwy pracownik — dobry w pracy przewodnik! — W zgłoszonych hasłach należy podkreślić wysunięcie przez robotników wielkiego znaczenia porządku, czystości, trzeźwości, myśli o samoobrony i myśl o przyszłości.

Urządzenie „Tygodni Propagandy Bezpieczeństwa i Higieny Pracy“ we wszystkich zakładach pracy wydaje się bardzo wskazane. Również konkursy na hasła bezpieczeństwa i higieny, obok pogłębiania znaczenia samoobrony, dostarczają dużo cennego materiału, który możnaby wykorzystać w szerszym zakresie po przez prasę fachową i przez Instytut Spraw Społecznych. Wreszcie pamiętać należy, że podnosząc stopień bezpieczeństwa i higieny pracy, zmniejszamy tak zw. „ciężary społeczne“ przez obniżenie składek na ubezpieczenie od wypadków, a stwarzając lepsze warunki produkcji, zwalczamy kryzys gospodarczy.



POD REDAKCJĄ PROF. DR. BOGDANA KAMIĘŃSKIEGO

ADRES REDAKCJI: ZAKŁAD CHEMII FIZYCZNEJ I ELEKTROCHEMII  
UNIwersytetu Jagiellońskiego ul. Grodzka 53. KRAKÓW

## OD REDAKCJI

Z chwilą zaniechania wydawnictwa „Chemika Polskiego” odczuwaliśmy brak czasopisma informującego chemików Polskich o bieżących zagadnieniach. Czasopismo takie jest potrzebne dlatego, że fachowcy pracują w pewnej ciasnej dziedzinie nie mając czasu czytać prac z innych dziedzin. Ci, którzy posiadają dobrą znajomość języków obcych mogą korzystać z bardzo licznych wydawnictw chemicznych obcych. Nie znajdują tam jednak wyczerpujących wiadomości o chemii w Polsce. Dla nich zatem interesujące będą artykuły pisane przez polskich chemików o polskich pracach. Dla tych zaś, którzy nie mogą korzystać z obcych wydawnictw, interesujące będą sprawozdania z zagadnień poruszanych tak za granicą jak w kraju.

Jest celem „Kroniki chemicznej” jako dodatku do „Przemysłu chemicznego” wypełnić tę lukę. Redakcja ma nadzie-

ję, że kierownicy i współpracownicy licznych pracowni chemicznych tak naukowych jak technicznych zechcą informować ogół za pośrednictwem „Kroniki Chemicznej” o własnych i obcych pracach. Redakcja prosi najprzejmiej o przysyłanie krótkich artykułów po podanym adresie. Prosimy również o ważniejsze wiadomości osobiste z życia chemików, jak np. powoływanie nowych sił do pracowni i t. p.

Manuskrypty należy przysłać pisane na maszynie na ćwiartkach papieru kancelaryjnego pod podanym adresem. Pierwsze strony „Kroniki Chemicznej” niechaj posłużą, jako przykład treści. Współpraca będzie honorowana po wydrukowaniu artykułu przyjętego. W bieżącym roku wyjdzie „Kronika Chemiczna” w szczupłych wymiarach 32 stronic.

## Z technologii chemicznej

**Laboratorium technologii nafty Politechniki Lwowskiej** opracowuje w dalszym ciągu tematy związane z problemami rafinacji i frakcjonowania rop i produktów naftowych jak również zagadnienia dotyczące klasyfikacji olejów smarowych. Badania procesu rafinacyjnego doprowadziły do otrzymania olejów składających się wyłącznie z nftenów przyczem okazało się, że węglowodory tej klasy o ciężarze drobinowym około 400 posiadają bardzo dobre własności jako smary, a więc wysoki indeks viskozowy, dużą lepkość i t. p. Rezultaty tych prac będą niebawem ogłoszone, podobnie jak interesujące wyniki działania kwasu siarkowego na kwasy naftenowe. Badania dotyczące frakcjonowania za pomocą roztworów gazowych przeniesiono do laboratorium Państwowej Fabryki Olejów Mineralnych Polmin w Drohobyczu, gdzie utworzony został wspólnie z Laboratorium Technologii Nafty Politechniki Lwowskiej dział badawczy pozostający pod kierunkiem Prof. Dr. Pilata i inż. Sereidy.

Prace dotyczące klasyfikacji olejów smarowych doprowadziły do ustalenia nowych zależności między ciężarem drobinowym a zmianą lepkości olejów z temperaturą. Rezultaty tych badań ogłosiła E. Neyman w publikacji p. t. *Zur Klassifikation der Schmieröle, Petroleum* (1935).

S. P.

**Produkcja sadzy z metanu w Polsce.** Jak wiadomo sadza otrzymana z metanu ma pewne szczególne cenne wła-

ności. Jak się dowiadujemy według metody opracowanej przez inż. Ziółkowskiego i T. Patryna w Laboratorium Technologii Nafty i Laboratorium Maszynowym Politechniki Lwowskiej wybudowano i uruchomiono w firmie Polskie Zakłady Gazolinowe w Borysławiu fabrykę sadzy opartą na gazie ziemnym.

S. P.

**Czy otrzymywanie oleju z węgla przez hydrogenizację jest ekonomiczne?** 14 lutego 1936 r. odbyło się w Londynie zebranie dyskusyjne na ten temat. Posiedzenie to prowadził znany specjalista prof. Bone. Sprawa jest tem bardziej interesująca, że zakrywana jest zasłoną tajemniczości. Mimo to dowiadujemy się z czasopism angielskich, że fabryka produkująca obecnie olej z węgla w Anglii w Billingham kosztowała £ 5 500 000 to jest 144 milionów złotych i pokrywa 4% obecnego zapotrzebowania Anglii. Rocznie otrzymuje się w tej fabryce 100 000 tonn oleju z 600 000 t węgla i 50 000 t oleju z krezotolu. Koszty produkcji jednego gallona (4,54 l) wynoszą 65 groszy w przeciwstawieniu do 41 gr. za galon importowanego oleju. W celu pokrycia zapotrzebowania obecnego trzeba wydać 2,62 miljarda złotych (całoroczny budżet Polski) na wybudowanie potrzebnych zakładów przemysłowych. Oczywiście, że na wypadek wojny zakłady byłyby za małe, a wreszcie wybudowanie takiej fabryki wymaga pracy 300 000 robotników przez cały rok

Wobec takich faktów postanowiono w Anglii nie wydawać ani pensa na dalsze rozszerzenie fabryki, a raczej zastanawiano się nad możliwością przechowywania dużego zapasu oleju w wielu dobrze ukrytych podziemnych zbiornikach ewentualnie w opuszczonych kopalniach węgla. Mimo wszystko jednak prof. Bone stwierdza, że w nowoczesnej fabryce w Billingham osiągnięto wspaniale techniczne rezultaty i że nie można było w żaden inny sposób wyliczyć kosztów produkcji oleju, jak tylko przez wybudowanie fabryki istotnie produkującej na dość dużą skalę olej z węgla przez hydrogenizację, a doświadczenia zdobyte mogłyby w każdej chwili posłużyć do rozwinięcia zakładów w właściwy sposób i w właściwym kierunku. W celu osiągnięcia rentowności rozpoczęto poszukiwania nad zbytem ubocznych produktów hydrogenizacji, w czym pokłada się duże nadzieje.

Red.

**Projekt czechosłowacki budowy zakładów hydrogenizacji węgla.** Na tle podanych wiadomości interesującym wydaje się projekt budowania nowych zakładów przy pomocy holenderskich kapitałów w Czechosłowacji.

Red.

**Janonja i hydrogenizacja węgla.** Mimo niezbyt zachęcających prospektów ekonomicznych, jak to stwierdzono w zakładach angielskich, kraje ubogie w ropę jak Japonja interesują się tą sprawą. Rząd Japoński przeznaczył 4 i pół miliona jenów na rok 1935 — 1936 na badania w tej dziedzinie.

Red.

**Poszukiwania za ropą w Szwajcarji.** Jak ważną gałęzią produkcji jest ropa świadczą wiercenia dokonywane w Szwajcarji w kantonach Waadt i Neuchatel, gdzie zainteresowane kompanje spodziewają się natrafić na głębokości 600 do 2000 metrów na pokłady ropy. Poszukiwanie nowych źródeł ropy naturalnej i syntetycznej jest charakterystycznym dla świata znakiem czasu.

Red.

**Otrzymywanie magnezu wedle dr. Willy Machu.** Wedle Metall u. Erz. Nr 23, 1935 otrzymuje się w Radentheim (Karyntja) na skalę techniczną magnez przez redukcję węglem w piecu elektrycznym w temperaturach powyżej 2000° w atmosferze zawierającej pięć do dziesięć razy tyle wodoru co tlenku węgla powstającego w czasie redukcji. Wynika z tego, że trzeba w ciągły sposób doprowadzać wodór w czasie procesu. Oziębianie dystrylujących par magnezu osiąga się przez wprowadzanie wodoru i chłodzenie wodą w odpowiednich chłodnicach. Łatwo uwierzyć, że trudności piętrzące się przed wynalazcą w takiej metodzie były istotnie bardzo duże, że jednak metoda przyjmie się, trudno jest wierzyć, gdyż tak wysokiej temperatury nie wytrzyma długo żaden materiał konstrukcyjny, nawet grafit.

Red.

**Nowa metoda otrzymywania magnezu przez elektrolizę.** Znacznie praktyczniejszą wydaje się amerykańska metoda elektrolizy fluorku magnezu w stanie stopionym. Dzięki swej dosyć wysokiej temperaturze topnienia fluorek magnezu rozpuszcza tlenek magnezu. W czasie elektrolizy takiej mieszaniny tlenek magnezu ulega elektrolizie: napięcie rozkładu tlenku jest bowiem znacznie niższe niż napięcie rozkładu fluorku. Anoda węglowa utlenia się przy tej sposobności szybko. Wedle prób wykonanych w zakładzie

chemji fizycznej i elektrochemji U. J. metoda może być jeszcze uproszczona i prowadzona w sposób ciągły. Dotychczasowe próby wydają się usprawiedliwiać duży optymizm co do wartości metody po pewnych uproszczeniach wykonanych w zakładzie.

Red.

**Ochrona glinu przed korozją.** Tlenek powstający na glinie i magnezic chroni te metale przed korozją. Warstwa tlenku jest jednak za cienka i ulega łatwo ścieraniu. Z tych przyczyn starano się zwiększyć grubość tej warstwy przez utlenienie elektrolityczne przy pomocy metody zwanej „Eloxal”. Warstwa tlenku powstająca w ten sposób na powierzchni glinu jest dosyć gruba, silnie przylegająca i twarda. Wreszcie odznacza się dużą zdolnością adsorbowania niektórych substancji organicznych wywołujących, jak np. alizaryna, zabarwienie bardzo trwałe przylegających laków. Nadmanganian nadaje tej warstwie zabarwienie brunatne o intensywności zależnej od koncentracji nadmanganianu. Patent austriacki 139281 podaje skład elektrolitu używanego do ochronnego utleniania aluminium (5% do 10%  $H_2SO_4$ , gęstość prądu 0,7 A/dcm), nieco dwuchromianu lub krzemianu). Jeśli przedmiot z powodu zbyt skomplikowanej powierzchni nie da się utlenić jednostajnie na całej powierzchni w sposób elektrolityczny, wówczas zanurza się przedmiot w temperaturze 95° w roztworze 3% węglanu sodowego i 0,2% dwuchromianu potasowego; można też używać prócz utleniacza roztworu kwasu fosforowego i jego soli. Warstwa tlenku adsorbuje łatwo koloidy jak saponinę, kazeinę, dekstrynę, agar agar, albumin, żelatynę i skrobię.

Red.

**Syntetyczny kauczuk z acetylenu.** Wedle prof. Nieuwlanda (U. S. A.) acetylen polimeryzuje się łatwo przy pomocy amoniakalnego roztworu chlorku miedziowego na winiloacetylen  $CH_2 : CH . C \equiv CH$  (p. wrz. 5°) i na dwuwiniacetylen. Winiloacetylen przyląca chlorowódor tworząc 2 - chloro, 1 - 3 - butadien analog chlorowy izoprenu  $CH_2 : C(CH_3) . CH : CH_2$ , tak zwany chloropren  $CH_2 : C . Cl . CH : CH_2$ , polimeryzujący na pewien gatunek syntetycznego kauczuku tak zw. Dupren, bardzo odporny na działanie oliwy i benzyny. Tak w Stanach Zjednoczonych jak w Rosji sowieckiej interesują się tym materialem.

Red.

**Nieco o syntetycznym chlorokauczuku „Duprenie”.** O. M. Hayden z kompanji Du Pont de Nemours i Co ze Stanów Z. Ameryki Półn. podał w dniu 24 lutego b. r. w Londynie nieco wiadomości o własnościach duprenu. Dupren naogół ma cenniejsze własności niż kauczuk naturalny. Jest trwalszy, bardziej elastyczny i wolniej się utlenia. Nadaje się w szczególności do balonów i wielu przedmiotów gdzie jego wysoka cena kilkakrotnie wyższa niż naturalnego kauczuku na to zezwala. Mimo wysokiej ceny wyprodukowano w r. zeszłym w St. Zjedn. A. P. znaczne ilości „duprenu”.

Red.

**Hodowla drzewa chinowego w Rosji.** W Rosji zebrano w listopadzie zeszłego roku po raz pierwszy w Kaukazie na specjalnej hodowli korę chinową. Usiłowania te świadczą o dużym znaczeniu handlowem i lekarskiem chininy, która mimo pojawienia się środków syntetycznych znajduje zbyt.

Red.

## Z pogranicza chemji i medycyny

**Rewelacyjne zastosowanie emulsji.** W ostatnich latach pojawiły się interesujące prace z zastosowania emulsji oliwy, tranu i oleju orzechowego do leczenia zatruc krwi występujących w czasie ciężkich chorób jak np. zapalenia płuc, zatrucia bakcydami *Streptococcus*, dyfterji, ostrego reumatyzmu i innych. Zastosowanie to zostało oparte na spostrzeżeniu zdolności adsorpcji toksyn na kropelkach oliwy w emulsji. Spostrzeżono (Walsh, Frazer, Londyn 1933), że można bezkarnie wstrzyknąć dożylnie ogromne dawki toksyn zwierzętom, jeśli podać dawkę toksyny po półgodzinnem ogrzewaniu śmiertelnej dawki toksyny wraz z emulsją oliwy.

W nadzieji, że emulsja oliwy będzie mogła pochłoniąć z krwi toksyny wytworzone tam przez bakcyle wstrzyknięto czystą wyjałowioną z bakcyli emulsję chorym ludziom. Skutek był zupełnie niezwykły. Symptomy zatrucia ustawały w przeciągu dnia po zastrzyku dożylnym w wielu wypadkach wymienionych chorób. Emulsja musi jednak odznaczać się niezwykle rozdrobnieniem, co nie jest łatwe do wykonania; prócz tego winna być trwała mimo półgodzinnego wrzenia. Ziarno kuleczek nie może przekraczać wielkości czerwonych ciałek krwi. Powierzchnia kulek oliwy jednej dozy zastrzykniętej dożylnie wynosi około 100 m<sup>2</sup>; Emulsyfikator używany pracuje pod zmiennem ciśnieniem od kilku centymetrów rtęci do 300 atm. Pozatem wiele innych własności charakteryzuje emulsję używaną w tym celu. W zakładzie chemji fizycznej i elektrochemji U. J. pracuje się nad otrzymywaniem emulsji w związku z pracami prowadzonymi nad napięciami elektrycznymi występującymi na granicy faz dwóch dielektryków o różnej stałej dielektrycznej. Biorąc pod uwagę możliwość skrócenia trwania chorób dzięki tak prostym w zasadzie metodom i środkom, emulsja tą zainteresowały się kliniki i szpitale w Krakowie.

Red.

**Nowe środki syntetyczne przeciw malarji.** W firmie „Bayer” dokonano w ostatnich latach syntezy dwóch środków chemicznych, które zastępują, a nawet przewyższają wedle doświadczeń angielskich dokonanych w czasie epidemji malarji na Ceylonie taki znany środek jak chinina. Budowa tych związków trzymana była w tajemnicy, ale w ostatnich czasach Dr. Green w Singapurze przedstawił wzory obydwóch polecanych przez Bayera leków. *Plasmoquine* jest pochodną chinoliny, zaś *atebryna* pochodną akrydyny. Trzeba tu zwrócić uwagę na fakt, że firma Bayer wypróbowała przeszło 12000 związków, zanim otrzymała te dwie wartościowe substancje, z których ostatnia okazała się szczególnie skuteczną nawet jako środek zapobiegawczy. Pułkownik armji angielskiej S. P. James zwraca uwagę na to, że sprawa ta nie jest błaha i podaje następujący przykład. „W czerwcu roku 1916 pewna brytyjska dywizja szła naprzód z Salonik w celu zajęcia doliny Strumy w greckiej Macedonji. Około dwóch tygodni po wejściu do doliny wojska zaczęły topnieć z powodu zapadania na malarję w ilości około 100 ludzi dziennie. W ciągu lipca i sierpnia było 5000 wypadków; w całym roku było 30000 a w następnym roku było 70000 wypadków zapadnięcia na malarję. Korpus armji francuskiej pod dowództwem generała Saraila znajdo-

wał się w sąsiedztwie wojsk angielskich. Armja ta weszła do doliny w sile 115000, lecz w ciągu kilku miesięcy 60000 chorych leżało, a z końcem roku tylko 20000 pozostało w linii. Generał Sarail raportował rządowi francuskiemu, że jego armja jest nieruchoma w szpitalu”. Armja niemiecka na tym samym froncie cierpiała w podobny sposób, ale nietrudno sobie wyobrazić, dodaje pułkownik James, co by się wydarzyło, gdyby po jednej stronie walczących zdołano odpowiednim środkiem zabezpieczyć żołnierzy od tej choroby.

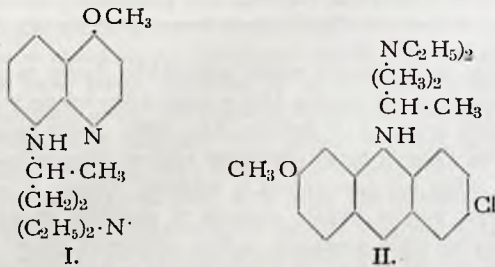
Red.

**Wyosobnienie szczególnie aktywnych indywidualów chemicznych wywołujących raka.** Prof. J. W. Cook (Londyn 1935) podaje do wiadomości, że udało mu się otrzymać z substancji chemicznych występujących normalnie w organizmie w prosty sposób węglowodór odznaczający się zdolnością wywołania raka. Dzięki silnej fluorescencji tej substancji można było z korzyścią użyć metody badania wiadma fluorescencji i stosunkowo szybko i pewnie znaleźć, że substancje te należą do grupy pochodnych benzantracenu. Niektóre pochodne benzantracenu zostały otrzymane i wykazywały one zdolność wywołania raka u myszy. Benzpyren należy do takich ciał. W ostatnich czasach udało się otrzymać z zawartych w organizmie kwasów cholowego i desoxycholowego związek metylocholanren, który jest potężniejszym środkiem rakotwórczym, niż benzantracenu. Zmiany chemiczne towarzyszące przebudowie kwasów cholowych są tak podobne do normalnych procesów w organizmie, że prof. J. W. Cook przypuszcza możliwość przemiany kwasów żółciowych na rakotwórcze substancje w żywym organizmie, jeżeli normalny metabolizm zostanie zachwiany.

Red.

**Czy można przewidywać własności fizjologiczne substancji na podstawie znajomości niektórych własności fizyko-chemicznych?** Oddawna poszukuje się pewnego paralelizmu pomiędzy własnościami fizykochemicznymi leków, a ich działaniem na organizm. Jeśli chodzi o te leki, które ulegają gruntownej przebudowie w organizmie wszelkie poszukiwania paralelizmu wydają się beznadziejne tak długo, jak nieznanne są losy leków w organizmie. Istnieje jednak wiele substancji używanych w lecznictwie, które są trwałe i nie ulegają łatwo przemianie *in vivo*. Do nich należą niektóre alkaloidy. Byłoby rzeczą interesującą wykryć pewne własności fizykochemiczne, które są w stałej relacji z ich działaniem. W związku z podaniem wiadomościami o nowych środkach przeciwmalarznych interesującą jest rzecz uprzytomnić sobie ogromny trud firmy Bayer (prof. Schulemann, Elberfeld) w badaniu 12000 z górą związków. Wszelkie przewidywania własności fizjologicznych tych 12000 związków na podstawie pewnych badań fizykochemicznych uprościłoby zadanie. Wprawdzie w czasie epidemji na Ceylonie na przełomie roku 1934/35 sprowadzono od Bayera atebryny za 20000 funtów sz. ang., ale jest wątpliwą rzeczą, czy ta suma mogła pokryć ogromne koszty badań. Zaledwie sporządzono większe ilości plasmoquiny (I)

i atebryny (II), a już laboratorjum Institute of Medical Research podało strukturę tych związków.

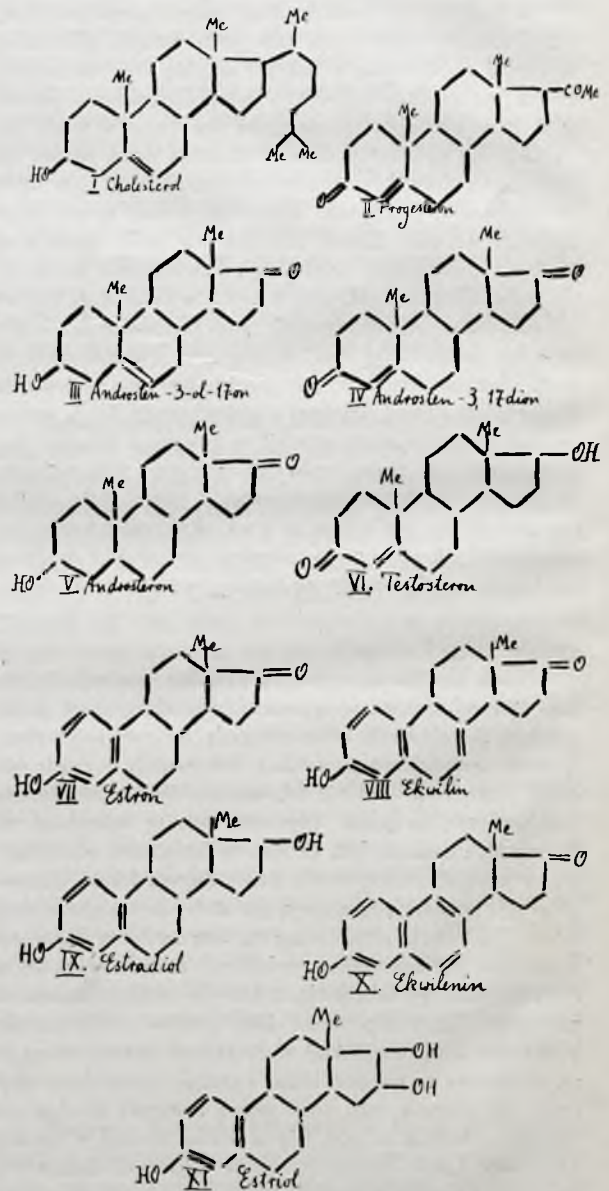


S. James (Londyn) żywi nadzieję, że odsłonięcie struktury i działania tych związków da nowe pole popisu dla innych laboratorjów, gdyż środki antymalaryczne są przede wszystkim interesujące dla imperjum brytyjskiego. Naszem zdaniem byłoby rzeczą interesującą tak dla przemysłu jak też przede wszystkim dla nauki, by ułatwić te badania przy pomocy metod fizykochemicznych unikając przedwczesnych prób fizjologicznych. W laboratorjum chemii fizycznej i elektrochemii U. J. pracuje się od dłuższego czasu nad pewnymi własnościami substancji fizjologicznie czynnych w roztworach. Bada się takie własności, które muszą niewątpliwie odegrać rolę w organizmie. Wchodzi tu w grę szczególnie zdolność roztworów ciał fizjologicznie czynnych a mianowicie zdolność wywoływania znacznych zmian napięć elektrycznych na granicach faz dwóch dielektryków. Takie właśnie granice faz występują w organizmach żywych np. granica faz roztwór-powietrze w płucach, roztwór-dielektryk o szczególnie dużej stałej dielektrycznej jak granica faz zetknięcia tkanki nerwowej z otaczającą. Substancja nerwów odznacza się szczególnie wysoką stałą dielektryczną. Na podstawie pewnych teoretycznych rozważań wyrażono w pracach Zakł. chemii fiz. i elektrochem. U. J. wniosek, że substancje czynne fizjologicznie winny zmieniać napięcia elektryczne na takich granicach faz. Bada się systematycznie zmiany potencjałów elektrycznych na granicy faz roztwór-powietrze. Znalaziono, że bardzo rozcieńczone roztwory alkaloïdów zmieniają napięcie elektryczne na tej granicy faz o kilkaset miliwoltów. Zmiany te zależą w wybitnym stopniu od koncentracji jonów wodorowych. Tak np. chinina działa na tej granicy faz tem silniej, im bardziej alkaliczny jest roztwór. Wprost przeciwnie zachowują się kwasy cholowe. Wiele związków o podobnym działaniu fizjologicznym, a różnej strukturze jak atropina, kokaina i syntetyczne anestetyki homatropina, benzamina, amylokaina zmieniają w sposób podobny napięcie elektryczne na wspomnianej granicy faz. Napięcia te nazwano w przeciwstawieniu do napięć na elektrodach napięciami na dielektrykach, a zatem dielektrycznymi. Jest rzeczą interesującą, że napięcia dielektryczne roztworów silnych kwasów i zasad nie różnią się wiele od siebie, że zatem sama koncentracja jonów wodorowych niema wybitnego wpływu na potencjał dielektryczny. Skoro jednak znajduje się w roztworze bardzo mała ilość substancji fizjologicznie czynnych, zmiany potencjału są bardzo duże i kilkadziesiąt razy większe niż np. maksymalne potencjały Donnana. Dodać trzeba, że na membranach Donnana występują potencjały wynoszące conajmniej kilkadziesiąt milliwoltów, jeśli koncentracja jest bardzo duża.

Red.

**Struktura hormonów seksualnych.** L. Ruziczka, profesor politechniki w Zurychu przedstawił w „Nature” znaczne postępy z dziedziny badań hormonów seksualnych.

Dzieli on te hormony na dwie grupy, z których pierwszą stanowią hormony gonadotropowe o nieznannej budowie. Przepuszczalnie pobudzają one gruczoły do wytwarzania istotnych hormonów seksualnych. Hormony obojga płci występują nawzajem tak w organizmie męskim, jak kobiecym. Jest rzeczą prawdopodobną, że gonotropowe hormony są wspólne płciom. Tak np. syntetycznie sporządzony androsten 3,17 działa tak na płć męską, jak żeńską. Próba została wykonana przy pomocy syntetycznie otrzymanego związku dlatego, by być pewnym, że nie zawiera on zanieczyszczeń działających na płć przeciwną. Podstawowym zrebem struktury hormonów seksualnych jest cholesterol (I). Różne typy hormonów otrzymuje się z cholesterolu przez odbudowę łańcucha bocznego, zmianę położenia wiązań podwójnych i wprowadzenie grup ketonowych lub hydroksylowych. Grupa estranu (VII — XI) stanowi żeńskie hormo-



ny z wyjątkiem progesteronu (II). Poszczególne hormony można przetwarzać na inne, tak np. estradiol (IX) można otrzymać z estronu, estriol (XI) można przebudować przy pomocy odpowiednich reakcji na estron. Androsten-3-on-

17-ol otrzymany z cholesterolu w sposób sztuczny jest identyczny w wszystkich właściwościach z naturalnym hormonem zwanym testosteronem. Hormon ten jest około 20 do 25 razy silniejszy w działaniu na gruczoły seksualne niż androsten. Mimo bardzo znacznych zdobyczy w tej dziedzinie badań nie można wcale uważać, by problem hormonów był całkowicie rozwiązany, gdyż wedle Laquera ekstrakt naturalny z gruczołów zawiera prócz hormonów jakiś składnik X, który sam wprawdzie nie jest aktywny, ale wzmag

charakterystyczne działanie testosteronu na kastrowane szczury. Trzeba jednak z drugiej strony stwierdzić, że czysty syntetycznie otrzymany testosteron działa na pleć męską silniej, niż jakikolwiek ekstrakt hormonalny otrzymany z organizmu, zaś syntetycznie otrzymany 17-metylotestosteron wykazuje wedle wstępnych badań działanie jeszcze silniejsze niż testosteron. Powyżej podajemy wzory strukturalne cholesterolu i pewnej liczby hormonów o dobrze znanym w literaturze specjalnej działaniu i strukturze. Red.

## Z chemji nieorganicznej i analizy

**Wodór jednoatomowy.** Znaną oddawna silniejsze działanie redukujące wodoru „in stantu ascendi” oddawna też tłómaczono tem, że wodór początkowo zjawia się tu w odmianie jednoatomowej, zasobniejszej w energję. Dopiero jednak w ostatnich czasach, gdy otrzymano wodór jednoatomowy w stanie gazowym, sprawy te wyjaśniono dokładniej. Odmiana jednoatomowa tworzy się np., jeżeli drucik metalowy rozżarzać prądem elektrycznym w atmosferze wodoru; wówczas, przy temperaturach druczika powyżej 2000<sup>0</sup>, wodór odprowadza ciepło z druczika w stopniu znacznie silniejszym, niż inne gazy np. N<sub>2</sub> lub CO. Langmuir wyjaśnił, że w wodorze ciepło nie tylko jest odprowadzane przez konwekcję, lecz zużywa się również na pracę rozdzielania cząsteczek dwuatomowych zwykłego wodoru na atomy pojedyncze. To ciepło dysocjacji jest bardzo znaczne: H<sub>2</sub>=2H—101000 cal. Zostało ono wymierzone na drodze optycznej, widmowej. Stopień dysocjacji ze wzrostem temperatury szybko wzrasta i wynosi pod ciśnieniem atmosferycznym w 2500<sup>0</sup>—3%, 3000<sup>0</sup>—15%, 3500<sup>0</sup>—29%, 4000<sup>0</sup>—82%.

Inny sposób otrzymywania wodoru jednoatomowego polega na przepuszczaniu wyładowań elektrycznych przez rurę szklaną, przez którą przepływa strumień wodoru pod zmniejszonym ciśnieniem. W ten sposób Bonhoeffer mógł nawet ustalić średni półokres trwania wodoru atomowego na  $\frac{1}{4}$  sek pod ciśnieniem 0,5 mm Hg. Ten względnie długi czas należy przypisać temu, że na milion zderzeń atomów H jedno tylko prowadzi do rekonstrukcji cząsteczki H<sub>2</sub>.

Łączeniu się atomów H na cząsteczki H<sub>2</sub> towarzyszy wydzielanie się ogromnej ilości ciepła, równej oczywiście wyżej podanemu ciepłu dysocjacji; na powierzchni ciał stałych (nawet na ściankach szklanych naczyń) rekonstrukcja H<sub>2</sub> doznaje znacznego przyspieszenia; szczególnie silnie katalizująco działają niektóre metale tak, że np. drucik platynowy umieszczony w strumieniu wodoru zawierającego domieszkę wodoru atomowego rozżarza się, co można nawet użyć jako reakcję do wykrywania H atomowego. Efekty cieplne są tak znaczne, że znalazły one zastosowanie praktyczne w dmuchawce Langmuira. Konstrukcja jej jest bardzo prosta: wąski strumień wodoru przedmuchiwany przez łuk elektryczny pomiędzy elektrodami wolframowymi, doznaje w znacznym stopniu rozszczepiania H<sub>2</sub> na H. Jeżeli teraz skierować ten strumień wodoru na odpowiedni metal, to zachodzi tak znaczne rozgrzewanie się, że nawet najtrudniej topliwe metale, jak Ta, Mo, W, topią się z łatwością; można tu uzyskać temperatury do 4000<sup>0</sup>, a więc wyższe, niż przy jakiegokolwiek innej reakcji chemicznej; zaletą tej metody jest również to, że topnienie metali odbywa się tu w atmosferze redukującej, a nie utleniającej.

Wodór atomowy wywiera wyjątkowo silne działania re-

dukujące. Cały szereg tlenków (Ag<sub>2</sub>O, HgO, PbO, CuO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ulega redukcji już w zwykłej temperaturze; S, P, As tworzą odpowiednie związki wodorowe; nienasycone związki organiczne zamieniają się na nasycone; z tlenem wodór atomowy łączy się na wodę utlenioną; wreszcie, bardzo ciekawa pozornie dziwna, ale w rzeczywistości zupełnie zrozumiała z uwagi na stosunki termochemiczne, jest reakcja: H + HBr = H<sub>2</sub> + Br. J. St-D.

**Orto- i parawodór.** W początkowych wyobrażeniach o budowie atomu wystarczyło tylko ogólnikowe pojęcie o jądrze atomowym jako o cząsteczce niezmiernie małej, obdarzonej ładunkiem elektrycznym dodatnim. W dalszym rozwoju teorii budowy atomów okazało się jednak koniecznym, zarówno ze względów teoretycznych jak i dla objaśnienia obserwowanych zjawisk, założenie, że jądro atomowe może posiadać ruch obrotowy dookoła własnej osi (spin), tworząc w ten sposób jakby „magnes jądrowy”. W cząsteczce wodoru, złożonej z dwóch atomów, te magnesy mogą być w różny sposób skoordynowane względem siebie np. mogą być skierowane biegunami jednoimiennymi w tę samą stronę (równoległe), lub też wręcz przeciwnie. Tak więc już zgóry można było przewidzieć istnienie dwóch odmian zwykłego wodoru dwuatomowego i rzeczywiście zostały one wykryte, otrzymując nazwy: pierwsza (magnesy jądro- równoległe) — ortowodoru i druga — parawodoru.

Doświadczalnym punktem wyjścia była zaobserwowana przez Mecke'go (1925) zmienność natężenia linii widma cząsteczkowego wodoru; na tej podstawie Hund i Heisenberg przepowiedzieli (1927) istnienie dwu różnych odmian wodoru. Drugim faktem domagającym się wyjaśnienia były wybitnie mniejsze, niż przewidywane przez teorię kinetyczną gazów, wartości ciepła właściwego wodoru w bardzo niskich temperaturach. Dennison (1927) wyliczył teoretycznie, zakładając, że w zwykłym wodorze stosunek ilości parawodoru do ortowodoru wynosi 1 : 3, ciepło właściwe wodoru w zależności od temperatury i znalazł wartości dobrze zgadzające się ze znacznie dawniej już wykonanymi pomiarami faktycznymi Euckena.

Wreszcie w r 1929 udało się równocześnie, Bonhoefferowi i Harteckowi z jednej strony oraz Euckenowi i Hillerowi z drugiej, otrzymać obie odmiany w stanie czystym. W temperaturach bliskich zera absolutnego trwałą odmianą jest tylko parawodór, w temperaturze ciekłego tlenu pozostają obie odmiany w stosunku 1 : 1. W temperaturze pokojowej zwykły wodór zawiera 25% parawodoru i 75% orto, który to stosunek w wyższych temperaturach już się nie zmienia. Rozdzielenie obu odmian jest możliwe tylko dlatego, że równowaga między nimi ustala się powoli np. w temperaturze

ciekiego powietrza całymi latami. Dla przyspieszenia osiągnięcia równowagi można stosować katalizatory i właśnie jako taki katalizator Bonhoeffer zastosował węgiel. Przy adsorbpcji na węglu zwykły wodór w temperaturze  $-250^{\circ}$  już w kilka minut zamienia się na parawodór, który tą metodą może być otrzymany w stanie prawie czystym (99,7%).

W temperaturze pokojowej parawodór dopiero po wielu dniach zamienia się na zwykłą mieszaninę obu odmian; metale jak pallad albo platyna, które adsorbują wodór w stanie jednoatomowym, przyspieszają tę przemianę tak, że może się już ona odbyć w kilka minut. Ścianki naczyń również działają katalizująco. W przestrzeni gazowej przyspieszają przemianę wyładowania elektryczne, a także obecność wodoru atomowego,  $O_2$ ,  $NO$ .

Różnic chemicznych między para- i ortowodorem nie zauważono, różnią się one natomiast wyraźnie swym ciepłem właściwym, a także wykazują nieznaczne różnice temperatur wrzenia i topnienia:

	zwykły	para- $H_2$	orto- $H_2$
Temperatura topnienia . . .	13,95 <sup>0</sup> K	13,82 <sup>0</sup>	13,99 <sup>0</sup>
Temperatura wrzenia (760 mm)	20,39 <sup>0</sup>	20,26 <sup>0</sup>	20,43 <sup>0</sup>
		J. St.-D.	

**Tlenki fluoru.**  $F_2O$  został otrzymany poraz pierwszy przez chemików francuskich Lebeau i Damiens (1927) na drodze elektrolizy  $KHF_2$  razem z  $F_2$  na anodzie. Obecnie otrzymuje się  $F_2O$  przez działanie fluoru na 2% roztwór  $NaOH$  według równania:  $2F_2 + 2NaOH = 2NaF + F_2O + H_2O$  (Ruff i Menzel. Wrocław. 1930). Wydajność reakcji jest 70%.  $F_2O$  jest to gaz bezbarwny, dający się skraplać na ciecz żółtawą przezroczystą.

Gdy ciż sami badacze chcieli otrzymać  $F_2O$ , poddając mieszaninę tlenu z fluorem iskrowym wyładowaniem elektrycznym i chłodząc jednocześnie naczynie ciekłym powietrzem (1933), otrzymali na ściankach naczynia pomarańczowy osad, który w  $-160^{\circ}$  topi się na czerwoną ciecz. Związek ten jest nowo odkrytym fluorkiem tlenu o wzorze  $O_2F_2$ . Brunatno zabarwiony gazowy  $O_2F_2$ , istniejący w niskich temperaturach, w czasie powolnego ogrzewania do  $-50^{\circ}$  przechodzi całkowicie w  $OF$  według schematu:  $O_2F_2 = 2OF$ .  $OF$ ; jest to tak samo jak  $F_2O$  gaz bezbarwny, po skropleniu żółty. Przez oziębienie nie można z  $OF$  otrzymać napowrót  $O_2F_2$ . St. K.-K.

**Tlenki siarki.** Do niedawna znano następujące tlenki siarki:  $S_2O_3$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $S_2O_7$ . W ostatnich latach ukazał się szereg prac o nowych tlenkach siarki. W Schenk (Frankfurt. 1934) otrzymał  $SO$  drogą spalania siarki w atmosferze tlenu pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność  $SO$  wynosiła w najlepszym wypadku 40% — resztę stanowiło  $SO_2$ .

R. Schwarz i H. Achenbach (Królewiec. 1934) otrzymali  $SO_4$  jak następuje: przepuszczali przez U-rurkę do wyładowań mieszaninę gazową o składzie 10  $O_2$  : 1  $SO_2$ , pod ciśnieniem 0,5 mm Hg. Napięcie przyłożone 8000 volt. Elektrody glinowe. Gazy po reakcji chłodzono w płócce ciekłym powietrzem. Kondensat białego koloru miał skład odpowiadający wzorowi  $SO_4$ . Tlenek ten rozpada się przy ogrzewaniu z wydzieleniem tlenu, przechodząc przez  $S_2O_7$ .

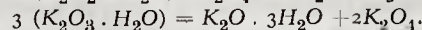
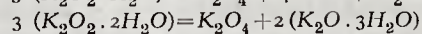
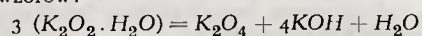
L. Wöhler i O. Wegwitz (Darmstadt. 1933) potwierdzają istnienie  $S_2O_3$ . Powstaje on gdy siarkę zmieszać z ciekłym  $SO_3$ . Jest to ciało barwy niebiesko-zielonej. W. R.

**Tlenki potasu.** C. A. Kraus z współpracownikami (Princeton N. I. Brown Univ. 1934) ulepszyli metody otrzymywania tlenków potasu tak, że obecnie tlenki  $K_2O_2$  i  $K_2O_4$  mogą być otrzymywane przez utlenianie metaliczne-

go potasu w ciekłym amoniaku w temperaturach od  $-60^{\circ}$  do  $-50^{\circ}$  z czystością większą, niż 99%, a tlenek  $K_2O_3$  — 81%.  $K_2O_2$  jest koloru kremowego,  $K_2O_3$  — jasno-żółty, a  $K_2O_4$  — czekoladowo-brunatny.  $K_2O_2$  utlenia się w temperaturze pokojowej i niskich ciśnieniach do  $K_2O_3$ ,  $K_2O_3$  zaś już w temperaturze  $-33^{\circ}$  do  $K_2O_4$ , który już dalej utleniać się nie daje.

Przy działaniu  $H_2O$  na zawiesinę odpowiednich tlenków w ciekłym  $NH_3$ , tworzą się z  $K_2O_2$  dwa związki uwodnione:  $K_2O_2 \cdot H_2O$  i  $K_2O_3 \cdot 2H_2O$ ; z  $K_2O_3$  tylko monohydrat:  $K_2O_3 \cdot H_2O$ . Przyłączania się  $H_2O$  do  $K_2O_4$  autorzy nie zaobserwowali. Utlenianie się  $K_2O_3 \cdot H_2O$ , w przeciwieństwie do reakcji  $K_2O_3$  (bezwodny) —  $K_2O_4$ , przebiega bardzo powoli.

Po usunięciu  $NH_3$  bezwodne tlenki pod działaniem  $H_2O$  podczas stania w próżni ulegają rozkładowi z wydzieleniem się  $O_2$  według wzorów:  $K_2O_4 + aq = K_2O_2 \cdot aq + O_2$ ;  $K_2O_3 + aq = K_2O_2 \cdot aq + \frac{1}{2}O_2$  (względnie  $K_2O_2aq = KOHaq + \frac{1}{2}O_2$ ). Przekształcanie się hydratów zachodzi podług wzorów:



$K_2O_2 \cdot H_2O$  jest w obecności  $NH_3$  ciemno-brunatny, wolny od  $NH_3$  — jest różowy,  $K_2O_2 \cdot 2H_2O$  jest bezbarwny. M. J.

**O nowym nienasyconym krzemowodorze ( $SiH_2$ )** donosi R. Schwarz i F. Heinrich (Królewiec 1934). Pod wpływem cichych wyładowań elektrycznych w atmosferze nasyconych krzemowodorów następuje ich rozkład i wydziela się żółto-bronowy osad o składzie  $SiH_{1,2}$  (z  $SiH_4$ ) —  $SiH_{1,69}$  (z  $Si_3H_8$ ). Przez rozkład krzemku wapnia  $CaSi$  za pomocą suchego  $HCl$  rozpuszczonego w absolutnym alkoholu w atmosferze  $CO_2$  otrzymuje się żółto-bronową substancję o składzie  $SiH_{1,67}$ . Pod wpływem lodowatego  $CH_3COOH$  analogicznie otrzymuje się substancję o składzie  $SiH_{1,82}$ . Polisilen ( $SiH_2$ )<sub>x</sub> jest samozapalny na powietrzu. Ogrzany w próżni rozkłada się z wydzieleniem nasyconych krzemowodorów, analogicznie do  $(GeH_2)_x$  który w tych warunkach daje szereg nasyconych germanowodorów. W odróżnieniu od  $(GeH_2)_x$  nie daje  $(SiH_2)_x$  podczas ogrzewania z kwasami szeregu nasyconych krzemowodorów, lecz tylko sam  $H_2$ . (Jak wiadomo w tych warunkach  $(GeH_2)_x + yHCl = GeCl_y + GeH_4 + Ge_2H_6 + \dots H_2$ ).  $(SiH_2)_x$  pod działaniem ługów wydziela wodór łatwiej niż pod działaniem kwasów. J. H. K.

**Nowe podsiarczyny i pierwszy sulfoksylian.** Znana reguła, że nietrwały związek przez wytworzenie drogą addycji związku kompleksowego zyskuje na trwałości, znajduje potwierdzenie u podsiarczynów. Mianowicie R. Scholderi i G. Denk (Halle a. S.) w 1935 r. otrzymali, działając roztworem  $Na_2S_2O_2$  na odpowiednie sole wobec nadmiaru Pi rydny, trwalsze od macierzystego podsiarczyny:  $CoS_2O_4$ .  $2C_5H_5N$ ;  $ZnS_2O_4 \cdot C_5H_5N$ ;  $CdS_2O_4 \cdot C_5H_5N$ ;  $MnS_2O_4 \cdot 2C_5H_5N$ ;  $FeS_2O_4 \cdot 2C_5H_5N$ . Poza tem udało się im wyodrębnić na drodze mokrej mało znane dotąd.  $SrS_2O_4 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ ;  $BaS_2O_4 \cdot aq$ . i  $PbS_2O_4 \cdot aq$ . Niewyodrębniony dotąd sam kwas  $H_2S_2O_2(Na_2S_2O_4 + H_2SO_4aq)$  ulega według tychże badaczy rozkładowi w dwu etapach: najpierw wydziela się  $SO_2$  w stosunku 50% tkwiącej w  $H_2S_2O_4$  siarki; po chwili przerwy płyn klarowny (czerwony!) zaczyna mętnieć (wypada siarka) i znów zaczyna się wydzielać po raz wtóry  $SO_2$ .

Pierwszy stopień rozkładu tłómaczą hydrolizą na kwas siarkawy i sulfoksyloxy:  $H_2S_2O_4 + H_2O = H_2SO_3 + H_2SO_2$ . W drugim stopniu  $H_2SO_2$  ma się przekształcać częściowo w kwas tiosiarkowy:  $2H_2SO_2 - H_2O = H_2S_2O_3$ ; a z rozkładu  $H_2S_2O_3$  dopiero powstaje poraz wtóry  $SO_2$  i siarka. Gdy na roztwór soli kobaltowej działali wobec amoniaku podsiarczynem sodowym, otrzymywali ciemnoczerwony roztwór, z którego (po rozcieńczeniu wodą) strącał się brązowy sulfoksyfan kobaltawy:  $CoSO_2$ . Skład tej soli potwierdzony został analizą i zmierzeniem siły redukcyjnej (stopnia utlenienia). Jest to pierwszy na drodze mokrej zidentyfikowany sulfoksyfan: istnienie podawanego w literaturze sulfoksyfanu sodowego —  $Na_2SO_2$  (Vogel i Partington 1925) zostało obalone (Basset i Durrant 1927 oraz Wöhler 1933).

**Metoda oznaczania tlenu w wodzie.** Wskaźniki oksydacyjne i redukcyjne służą coraz częściej jako podstawy metod analitycznych, zastępując miareczkowania potencjometryczne, gdyż wykonanie oznaczenia przy pomocy wskaźnika jest zawsze prostsze, aniżeli przy pomocy analizy potencjometrycznej. Podstawy teoretyczne są zresztą te same tak w pierwszym jak drugim sposobie. Tak np. w metodzie Millera oznaczenia tlenu w wodzie posługujemy się fenosafraniną jako wskaźnikiem oksydacyjno-redukcyjnym. Wskaźnik ten odbarwia się w roztworze alkalicznym przy pomocy soli żelazawej. Aby nie stracić żelaza dwuwartościowego lub trójwartościowego z roztworu alkalicznego używa się roztworu winianu. Jeśli w wodzie znajduje się tlen, nie następuje odbarwienie tak długo, jak długo roztwór soli Mohra dodawany z biurety nie przestanie się utleniać przy pomocy tlenu zawartego w wodzie. Z chwilą gdy zabraknie tlenu w wodzie, jony żelazawe redukują czerwony wskaźnik. W celu oznaczenia tlenu postępujemy zatem w następujący sposób: do badanej wody dodaje się winianu sodowego. Spełnia on potrójne zadanie. 1) alkalizuje, 2) podwyższa potencjał redukcyjny, to jest zdolność redukcyjną soli żelazawych, gdyż jedynie w alkalicznych roztworach sole żelazawe redukują fenosafraninę do leuko-związku, 3) zapobiega wytrąceniu żelaza z roztworu. Do badanego roztworu zaprawionego winianem sodowym dodaje się nieco fenosafraniny aż do różowego zabarwienia i miareczkuje roztworem soli Mohra. W momencie zredukowania całej ilości tlenu następuje odbarwienie roztworu, jeśli dodamy małego nadmiaru soli Mohra z biurety. Najlepiej jest mianować sól Mohra bezpośrednio przed pomiarem przy pomocy nadmanganianu. Jest rzeczą celową chronić roztwór tlenu przed dostępem powietrza np. łagodnym strumieniem bezwodnika wprowadzanego nad roztwór.

Red.

**Ciężki wodór i ciężka woda.** Od czasu odkrycia neutronów (neutron składa się z protonu i elektronu, tak ściśle ze sobą zespolonych, że całość zupełnie nie wykazuje ładunku elektrycznego) zjawisko izotopji tłómaczy się szczególnie prosto: wystarczy oto do jądra atomu jakiegoś pierwiastka wbudować jeden lub więcej neutronów, albo odwrotnie, wybijać je z jądra, ażeby otrzymać cały szereg izotopów tego pierwiastka. O ile łatwo jest wyobrazić sobie takie przemiany w stosunku do dużych, o skomplikowanej budowie jąder, o tyle wydawało się nieprawdopodobnym, żeby można było „dobudować” neutron do pojedynczego protonu, który jest przecież jądrem atomu wodoru; dlatego też przeważnie sądzono, że wodór jest pierwiastkiem czystym i izotopów nie posiada. Wprawdzie już w roku 1919

(Stern i Volmer) uwzględniano teoretyczną możliwość istnienia izotopów wodoru, jednak żadnych dowodów a nawet poszlak nie uzyskano.

Chemicy w najdokładniejszych swoich oznaczeniach otrzymywali dla ciężaru atomowego wodoru wartość 1,00777 (jeżeli c. at. tlenu = 16,00000). Gdy więc Aston w r. 1927 za pomocą swego udoskonalonego już spektroskopu masowego (przyrząd, który właśnie pozwala odróżniać poszczególne izotopy i oznaczać ich masy atomowe) na drodze czysto fizycznej wyznaczył również z wielką dokładnością masę atomową wodoru i znalazł prawie identyczną wartość 1,00778, zdawało się, że nieistnienie izotopów wodoru zostało stwierdzone ostatecznie.

Sprawa jednak zupełnie zmieniła się, gdy w parę lat później (1929) Giauque i Johnston odkryli, że tlen jest pierwiastkiem mieszanym ( $O^m$ ) i składa się z izotopów o masach atomowych 16, 17 i 18 ( $O^{16}$ ,  $O^{17}$ ,  $O^{18}$ ), a mianowicie w stosunku  $O^{16} : O^{17} : O^{18} = 630 : 0,2 : 1$  (późniejsze liczby:  $O^{16} : O^{17} : O^{18} = 536 : 0,24 : 1$ ). Ponieważ chemicy wyznaczając masy atomowe pierwiastków odnoszą je do tlenu mieszanego, zaś fizycy, posiłkując się spektrografem masowym, za wyjściowy punkt odniesienia przyjmują prążek jedynie wyraźny czystego izotopu  $O^{16}$ , więc jest rzeczą oczywistą, że fizycy przy wyznaczaniu mas atomowych używają jakgdyby mniejszej miary i muszą zatem otrzymywać liczby większe. Chcąc więc porównywać masy atomowe fizyczne z chemicznymi, musimy pierwsze dzielić przez 1,00022, który to współczynnik można obliczyć z wyżej podanego stosunku zawartości izotopów w tlenie mieszanym. Robiąc takie przeliczenia z liczbą Astona, dowiadujemy się, że chemicy powinni otrzymywać dla masy atomowej wodoru liczbę 1,00756; jeżeli zaś otrzymują 1,00777, to tylko dlatego, że wodór zawiera domieszkę izotopu cięższego; poprzednia natomiast świetna zgodność liczb 1,00777 i 1,00778 była prosto czystym przypadkiem i wypływała z nieznaności izotopji tlenu. Jeżeli założyć, że tym cięższym izotopem wodoru byłby wodór o masie 2 ( $H_2$ ), to z liczby 1,00756 i 1,00777 można zaraz obliczyć, że w zwykłym wodorze stosunek izotopów powinien być  $H^1 : H^2 = 4500 : 1$  (według późniejszych danych 3700 : 1).

Gdy więc w ten sposób pośrednio uzyskano niemal pewność co do istnienia cięższego izotopu wodoru, zaczęto energicznie poszukiwać dowodów bezpośrednich. Pierwszy z nich znaleziono za pomocą analizy widmowej. Otóż, widmo emisyjne  $H^2$  powinno być oczywiście zupełnie podobne do widma  $H^1$ ; jednak na drodze czysto teoretycznej można obliczyć, że wszystkie linie powinny być odrobinę przesunięte w kierunku fal krótszych, np., jeżeli długość fali dla linii  $H^1\alpha$  wynosi 656,486 Å, to dla  $H^2\alpha$  powinna być 656,289 Å, czyli przesunięcie = 1,787 Å. Widmo zwykłego wodoru niestety nie wykazywało oczekiwanych nowych linii i dopiero, gdy w roku 1932 Urey, Brickwedde i Murphy przez odparowanie kilku litrów ciekłego wodoru do objętości 1  $cm^3$  zagęścili ciężki izotop w tej resztkę, to na fotografii widma ukazały się wyraźnie nowe linie, i to w miejscach zgóry obliczonych np. dla linii  $H^2\alpha$  przesunięcie rzeczywiście znalezione wyniosło 1,79 Å w doskonałej zgodności z wyżej podanym teoretycznym. Ta zgodność jest jeszcze jednym efektywnym dowodem sprawności nowoczesnej teorii budowy atomu. Tak więc zostało dokonane odkrycie „ciężkiego” wodoru.

Sposób zagęszczania izotopu wodoru w pozostałości po

odparowywaniu okazał się jednak mało wydajny i nie prowadził do otrzymania czystego  $H^2$ . Udało się to dopiero wówczas, gdy Washburn i Urey (1933) oraz prawie równocześnie Lewis i Macdonald stwierdzili, że przy elektrolizie wody ciężki wodór zagęszcza się w resztkach wody oczywiście w postaci „ciężkiej wody”. W ten sposób, rozelektrolizowując 20 litrów wody (z dodatkiem  $NaOH$ ) do objętości  $0,5 \text{ cm}^3$  otrzymano wodę o zawartości  $65,7\% H_2^2O$  a prowadząc elektrolizę do objętości  $0,12 \text{ cm}^3$  już niemal czystą ciężką wodę o zawartości  $99,99\% H_2^2O$ . Koszty laboratoryjnego otrzymywania ciężkiej wody były oczywiście bardzo znaczne, później jednak różne zakłady przemysłowe prowadzące na wielką skalę elektrolizy tych czy innych roztworów wodnych, zaczęły wyzyskiwać resztki tych roztworów pozostające przy elektrolizie tak, że wkrótce ciężka woda znalazła się na rynku po cenach zupełnie przystępnych. Od tego czasu zarówno sama ciężka woda, jak i ciężki wodór, który można z niej otrzymać oraz inne związki tego wodoru stały się przedmiotem bardzo licznych badań. Urey zaproponował dla nowego izotopu nazwę „deuterjum” i symbol  $D$ , a odpowiednikiem protonu byłby „deuton”; oprócz tego używane są, zwłaszcza w Anglii nazwy „diplogen, i „diplon”. Jak widzimy zrobiono tu dla izotopu wodoru wyjątek, gdyż dla izotopów innych pierwiastków nie proponowano nowych nazw; znajduje to jednak usprawiedliwienie w fakcie, że różnice własności (wprawdzie nie chemicznych) obu izotopów wodoru są znacznie wyraźniejsze, niż w izotopii innych pierwiastków (przy przejściu od  $H^1$  do  $H^2$  mamy wszak wzrost ciężaru atomowego o całe  $100\%$ !). Poniżej widzimy zestawienie danych liczbowych dla obu izotopów wodoru oraz dla wody  $H_2O$  i  $D_2O$ .

	$H_2$	$D_2$
Cieężar atomowy (fiz.) . . . . .	1,0077	2,01363
Temperatura wrzenia . . . . .	— 252,78°	— 249,66°
Punkt potrójny . . . . .	— 259,24°	— 254,58°
Ciepło topnienia . . . . .	28,0 cal.	47,0 cal.
Ciepło parowania . . . . .	217,7 „	308 „
Objętość cząsteczkowa w punkcie potrójn.	26,15 $\text{cm}^3$	24,17 $\text{cm}^3$
Odmiana trwała w b. niskich temperat.	para	orto
Stosunek w temp. pok. ódmian para: orto	1 : 3	2 : 1

	$H_2O$	$D_2O$	
Gęstość . . . . .	1,0000	1,1079	
Temp. maksym. gęstości . . . . .	4°	11,6°	
Objętość cząsteczkowa w temp. mks. gęstości . . . . .	18,015 $\text{cm}^3$	18,140 $\text{cm}^3$	
Elementy siatki kryst. lodu . . . . .	$a = 4,525 \text{ \AA}$	$a = 4,505 \text{ \AA}$	
	$b = 7,39 \text{ „}$	$b = 7,36 \text{ „}$	
Objętości celki elementarnej . . . . .	131 $\text{Å}^3$	128 $\text{Å}^3$	
Temp. topnienia . . . . .	0°	3,802°	
„ wrzenia . . . . .	100°	101,42°	
„ krytyczna . . . . .	374,2°	371,5°	
Ciepło topnienia cząsteczkowe . . . . .	1436 cal	1510 cal.	
„ parowania „ . . . . .	10484 „	10743 „	
Lepkość w 20° . . . . .	10,99	12,60	
Współcz. załam. światła $n_D^{20}$ . . . . .	1,33300	1,32828	
Stała dielektryczna . . . . .	81,5	80,7	
Ruchliwość jonów {	K . . . . .	64,2	54,5
	Cl' . . . . .	65,2	55,3
Rozpuszczalność w g/g wody {	Na Cl . . . . .	0,356	0,305
	Ba Cl <sub>2</sub> . . . . .	0,357	0,289

Badając ciężki wodór metodami najprecyzyjniejszymi wykryto, że zawiera on jeszcze cięższy izotop wodoru o potrójnym ciężarze atomowym  $H^3$  (proponowano dlań nazwę „Tritium” i symbol  $T$ ). Jego zawartość w ciężkim wodorze

jest nadzwyczajnie mała, a mianowicie  $T:D = 5 : 10^6$ , a więc w zwykłym wodorze  $1 : 10^9$ . Z tego powodu nie został on wyodrębniony, ani bliżej zbadany. Okazało się też, że może on tworzyć się na drodze sztucznej przy bombardowaniu deutonami atomów  $D$ , zawartych w solach amonowych  $ND_4Cl$  lub  $(NH_4^2)SO_4$ . Zachodzą wówczas reakcje jądrowe:  $H^2 + H^2 = He^4$ ;  $He^4 = H^3 + H^1$ ;  $He^4 = He^3 + n^1$ ; druga z tych reakcyj daje właśnie  $H^3$ , a trzecia doprowadziła do odkrycia izotopu helu  $He^3$  i jest obfitem źródłem neutronów ( $n$ ).

Odkrycie izotopów wodoru należy do najdonioślejszych odkryć ostatnich lat. Pogłębiło ono znacznie nasze wiadomości z fizyki jądra atomowego, dało nowy środek w badaniach zarówno tego rodzaju, jak i w badaniach kinetyki wielu reakcyj. Otrzymywanie związków ciężkiego wodoru (zwłaszcza organicznych), badanie ich własności i porównywanie z takimiż związkami zwykłego wodoru dostarcza również mnóstwa tematów. Nic więc dziwnego, że badaniom ciężkiego wodoru i jego związków poświęcono już w tak krótkim czasie kilka setek prac. J. S. D.

**Dopisek Redakcji:** Wprawdzie można otrzymać w handlu wodę ciężką, jednakże po cenie dosyć wysokiej. Otrzymywanie wody ciężkiej jako produktu wyjściowego dla związków wodoru ciężkiego (np. przez działanie karbidu na wodę ciężką i t. p.) jest mimo to rzeczą bardzo interesującą. Niestety musimy zauważyć, że elektroliza wody z „dodatkiem ługu sodowego” jak pisze autor artykułu prowadzi tylko w pewnych szczególnych warunkach do rezultatów. Doświadczenia wykonane w Zakładzie chemii fizycznej i elektrochemii U. J. pozwoliły zaobserwować następujące zjawiska: elektrolizując roztwór  $0,3\%$  ługu obserwuje się bardzo szybką korozję anod, które rozpadają się w ciągu 5 do 10 dni. W większych koncentracjach ługu nie obserwuje się korozji tak silnej, ale dopiero powyżej koncentracji 6 do  $7\%$  ługu korozja staje się znikoma. Nie jest to dogodne dla prowadzenia elektrolizy, gdyż zagęściwszy ług w czasie elektrolizy trzeba go wkrótce poddać dystalacji. W czasie korozji anod tworzą się wodorotlenki i z kolei ulegają częściowej redukcji, jeżeli dostaną się w pobliże katody, tworząc gęsty i obfity szlam. Z ługu zawierającego szlam otrzymuje się znikomo zagęszczony roztwór wody ciężkiej tak, że trudno jest wykazać różnicę gęstości otrzymanej wody i wody zwykłej, nawet wtedy, jeśli odpędzono przy pomocy elektrolizy  $99/100$  objętości roztworu. Jeśli zaś prowadzić elektrolizę  $6\%$  ługu, można zauważyć wyraźne zagęszczenie wody ciężkiej, jeśli odpędzi się  $7/8$  wody przy pomocy elektrolizy. Woda taka zawiera około  $0,06\%$  wody ciężkiej. Nie ulega wątpliwości, że mniejsza stała dielektryczna wody ciężkiej ma duże znaczenie w czasie otrzymywania wodoru izotopowego. W myśl pewnych zasad podanych w literaturze (B. Kamiński) woda ciężka winna się adsorbować na dielektrykach o małej stałej dielektrycznej, co można wykazać doświadczalnie. Mieszając wodę dystalowaną z czystą krzemionką otrzymaną przez strącenie z krzemianu sodowego, dializowaną i prażoną można otrzymać rozcieńczony roztwór wody ciężkiej. Pozostawiając wodę dystalowaną zmąconą dużą ilością krzemionki przez dzień i odsączywając ją, praży się osad. Dystalat zawiera około  $0,06\%$  wody ciężkiej. W ten sposób otrzymuje się łatwo wodę ciężką o tej samej koncentracji, jaką otrzymuje się prowadząc długo elektrolizę tak, aż z  $8 \text{ l}$  ługu pozostanie  $1 \text{ l}$ . Oszczędza się zatem tym zabiegiem  $87,5\%$  energii elektrycznej.