

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XX

CZERWIEC — LIPIEC 1936

6—7

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

O wrażliwości materiałów wybuchowych na uderzenie I. Metody badania

Sur la sensibilité des explosifs au choc I. Méthodes d'études

TADEUSZ URBĄŃSKI

Zakład Technologji Materiałów Wybuchowych Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 20 grudnia 1936

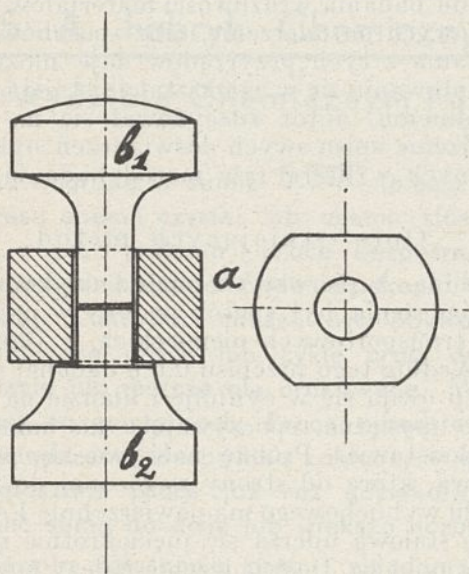
otrzymał postać, która bez zasadniczych zmian stosowana jest i w chwili obecnej. Dal- szym ciągiem tego komunikatu był referat H. Kasta wygłoszony na VII Kongresie Międzynarodowym Chemji Stosowanej w 1909 r. (4).

Oto najważniejsze dane, zakomunikowa- ne przez Lenzeego i Kasta:

Kafarek w głównej swej części składa się z ciężaru, swobodnie poruszającego się w kierunku pionowym wzdłuż dwóch szyn. Z pomocą specjalnego urządzenia ciężar mo- że być umocowany na pewnej wysokości i zwalniany, poczem spada na próbkę ma- terjału wybuchowego, umieszczoną w stałym kowadłe.

Bezpośrednie uderzenie ciężaru spada- jącego nie daje jednak wyników równomier- nych, gdyż część substancji rozsypuje się na strony i powierzchnia zetknięcia substancji z uderzającym ciężarem ulega zmianie. Że zaś praca uderzającego ciężaru rozkłada się na całą powierzchnię zetknięcia, przeto w następstwie otrzymujemy rozmaite wielko- ści pracy na jednostkę powierzchni.

Wobec tego konieczne jest włączenie mię- dzy kowadło a spadający ciężar przyrządu, zawierającego badany materiał.



Rycina 1.

Ciężar nie uderza bezpośrednio materia- lu wybuchowego, lecz uderza tłoczek, przy- legający całą swą powierzchnią do cienkiej i równomiernej warstwy badanej substancji. Z pośród rozmaitych przyrządów tego ro- dzaju, największe zastosowanie zyskał sobie przyrząd tłoczkowy, zaproponowany przez Kasta (rycina 1) (4). Składa się on z pier- ścienia stalowego a , do którego dobrze do- pasowane są tłoczki stalowe b_1 i b_2 (górn- y i dolny). Powierzchnia tłoczków dobrze wy-

polerowana ma dokładnie $0,5 \text{ cm}^2$. Między tłoczkami umieszcza się ciekłą warstwę ba- danego materiału tak, aby całą powier- chnię dolnego tłoczka pokrywał równo- mierną warstwą. Przeciętnie ilość ta według Kasta wynosi $0,04 \text{ g}$.

Tak przygotowany zespół ustawia się dokładnie na środku kowadła.

Zaletą tego przyrządu tłoczkowego jest: łatwość kontroli stanu tego przyrządu, łat- wość wymiany uszkodzonych części, łat- wość czyszczenia, łatwość sprawdzenia działania uderzenia.

Zdaniem Lenzeego i głównie Kasta przyrząd tłoczkowy odpowiada następują- cym wymaganiom:

1) Powierzchnia zetknięcia tłoczka ude- rzającego z badaną substancją jest niezmienn- a, gdyż materiał wybuchowy nie rozsypuje się na strony.

2) Tarcie tłoczka o materiał wybucho- wy jest zmniejszone.

3) Nieznaczne zmiany wysokości, z której spada ciężar, dają wyraźne zmiany wyników próby.

4) Granice wrażliwości określone dla je- dnego i tego samego materiału wybuchowego w rozmaitych okresach czasu zgadzają się między sobą; na wynik nie wpływa również, czy przechodzimy od dużych wysokości do małych, czy też przeciwnie.

5) Rozmaitej wielkości ciężary wykazu- ją jednakową pracę, w granicach błędu, spo- wodowanego rozmaitym szybkością ruchu cięż- aru spadającego z rozmaitej wysokości i rozmaitym wskutek tego czasem trwania zetknięcia się ciężaru z tłoczkiem.

6) Można na nim badać względnie mało- wrażliwe materiały wybuchowe.

7) Ilość substancji branej do każdego doświadczenia powinna być zawsze jednako- wa. Przy większych ilościach obserwujemy zawsze nieco mniejszą czułość.

Kast (i częściowo Lenze) proponują przestrzeganie następujących warunków do- świadczenia:

1) Tłoczki winny być dobrze zahartowane.

2) Do badania należy stosować na zmi- nę, w określonej kolejności trzy przyrządy.

3) Temperaturę badania należy utrzy- mywać w granicach $18 - 20^\circ$, jeżeli tłoczki zagrzewają się — należy je ostudzić do tej temperatury.

4) Należy stosować ciężary rozmaitej wagi — przynajmniej dwa. Należy dobrać ciężary według wrażliwości materiału tak, aby wysokość, z której ciężar spada, nie prze- kroczyła:

60	cm	przy	2	kg
30	„	„	5	„
24	„	„	10	„
20	„	„	20	„

Zbyt duża wysokość powoduje duży odskok ciężaru, wskutek czego znaczna część energii kinetycznej ciężaru zużywa się nieprodukcyjnie.

5) Przy każdej wysokości należy wykonać próbę sześciokrotnie, a więc po dwa razy każdym tłoczkiem.

6) Należy znaleźć największą wysokość, przy której ani jedno uderzenie nie powoduje wybuchu i najniższą, przy której wszystkie sześć uderzeń powodują wybuch. Jako granicę wrażliwości przyjmujemy wysokość, przy której następuje jeden wybuch na 6 uderzeń.

7) Należy odróżniać rozmaite stopnie działania uderzenia:

- a) żadnego działania,
- b) słabe działanie,
- c) wybuch słaby, średni lub silny.

8) Doświadczenie należy powtórzyć dwukrotnie w rozmaitych dniach.

Również na VI Kongresie wygłosił referat Mettegang (5), który na podstawie własnych doświadczeń, wykonanych w fabryce Carbonit A. G. w Schlebusch przy współpracy Lenzego, z pomocą kafarka, nieco odmiennie, niż podają poprzedni autorzy, konstrukcji, dochodzi do podobnych jak i oni wniosków.

Na tem ograniczają się na dłuższy okres czasu prace, specjalnie dotyczące interesującego nas zagadnienia. Metoda Lenzego i Kasta została wkrótce przyjęta przy oficjalnem badaniu przydatności materiałów wybuchowych do transportu kolejowego w Niemczech, wypierając dotychczasowe metody mniej dokładne (2) lub też bardziej uciążliwe, polegające na uderzeniu wielkich ciężarów — 100 kg z wysokości do 3 m (6).

Pozatem w szeregu prac nad rozmaitemi własnościami materiałów wybuchowych znajdujemy opis kafarek, rozmaitej konstrukcji.

Tak więc we Francji Biju-Duval (7) podaje w 1895 r. sprawozdanie z badania czułości prochu nitrocelulozowego, uderzając ciężarem 300 kg z wysokości 5 m.

Lheure (8), badając zdolność do wybuchów u prochów nitrocelulozowych, określa również wrażliwość ich na uderzenie.

Stosuje do tego celu ciężar żeliwny wagi 30 kg mający kształt cylindryczny lub też cylindryczny z zakończeniem dolnej części pod postacią uciętego stożka.

Powierzchnia uderzająca ciężaru cylindrycznego wynosiła 103 cm², cylindryczno-stożkowego 16 cm². Ciężar spadał z wysokości do 4,5 m, przyczem utrzymywany był przez czas spadku w pionowej pozycji z pomocą dwóch prętów żelaznych, przechodzących przez ucha umieszczone w górnej części ciężaru.

Do każdego doświadczenia brano 100 g prochu rozsypanego równą warstwą na blasze powierzchni 600 cm². Blachę umieszczano na kowadło, które znajdowało się w studzience głębokości 1,4 m. Ścianki wnętrza studzienki wyłożone były blachą cynkową tak, że po każdym doświadczeniu można było zabrać pozostałość substancji, która nie uległa rozkładowi.

Miarą wrażliwości danej substancji na uderzenie była ilość substancji która uległa rozkładowi, wyrażona w cm² powierzchni. Ten sposób oznaczenia ilości materiału wybuchowego dawał odrazu pojęcie o tem, jak daleko fala wybuchu rozeszła się od ogniska.

Również Lheure opisuje doświadczenia z ciężarem wagi 286 kg spadającym z wysokości 5,15 m. Ciężar ten miał kształt cylindryczny, średnicy 40 cm zakończony u dołu półkulą. Ilość badanej substancji dochodziła do 2,3 kg.

Podobny kształt ciężaru 30 kg podają również sprawozdania *Commission des Substances Explosives* dotyczące prac Dautriche'a (9) nad wybuchowością mieszanin nadchloranowych i chloranowych. Stosuje on tę samą w zasadzie metodę, określając, jaka część próbki 100 g wybuchła pod wpływem uderzenia z wysokości 4,5 m.

W Anglii pierwsze systematyczne doświadczenia wykonał Dupré (10) badając działanie ciężarów uderzających rozmaitego kształtu. Autor ten znajduje, że ciężar uderzający w substancję płaską powierzchnią łatwiej pobudza ją, niż ciężar kulisty, uderzający powierzchnią sferyczną.

Według opisu podanego przez Lundholma na VII Kongresie (11), Dupré stosuje następujący sposób badania czułości na uderzenie materiałów wybuchowych przy dopuszczaniu ich do użycia.

Małą ilość badanej substancji kładzie się na ciężkie (91 kg) kowadło z twardej stali tak, by substancja tworzyła koło średnicy 1/2 cala. Na to kładzie się stalowy cylinderek, średnicy 1/2 cala i tej samej wysokości. Cylinderek ten uderza się spadającym z pewnej wysokości ciężarem stalowym, mającym postać kulistą. Ciężar przytrzymuje się na pewnej wysokości z pomocą elektromagnesu. Waga ciężarów wynosi 1 funt lub 1/2 funta.

Wobec bardzo niejednorodnych wyników, otrzymywanych przy tej próbie, stosuje się porównanie badanej substancji z materiałem wybuchowym o dostatecznie dobrze znanych własnościach.

W Holandji (12) próba polegała na uderzeniu młota wagi 1,8 kg z wysokości do 0,92 m. Substancja wybuchowa owijana była w cynfolję.

W Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej, w Stacji Doświadczalnej

materiałów wybuchowych górniczych w *Bureau of Mines, Explosives Experiment Station*) stosowane są dwa rodzaje kafarków: mały i duży (13).

Mały przyrząd zawiera ciężar wagi 2,0 kg poruszający się swobodnie w kierunku pionowym wzdłuż dwóch prętów. Ciężar utrzymywany jest na pewnej wysokości z pomocą elektromagnesu. Przez wyłączenie prądu zostaje zwolniony i spada na płytę stalową wagi 900 g, która przykrywa próbkę substancji wybuchowej, spoczywającą na kowadłe stalowym.

Największa wysokość z której spada ciężar wynosi 100 cm. Ilość substancji wybuchowej 0,02 g. Próbką ta owijana jest w cynfolję i tworzy ostatecznie płytkę średnicy 1 cm.

Z pomocą ciepłej wody, krążącej w wydrążeniach kowadła można utrzymać temperaturę badanego materiału wybuchowego w granicach $25^{\circ} \pm 2^{\circ}$.

Miarą wrażliwości jest największa wysokość przy której niema ani jednego wybuchu na 5 uderzeń.

Zwiększenie tej wysokości o 1 cm powoduje już przynajmniej jeden słaby wybuch na 5 uderzeń.

Pewne modyfikacje i udoskonalenia konstrukcji tego kafarka podają Taylor i Rinckenbach (14).

Autorzy wykazują że znaczny wpływ na uzyskiwane wyniki ma rodzaj (twardość) stali kowadła i tłoczka oraz rodzaj powierzchni tłoczka: gładka powierzchnia gwarantuje bardziej równomierne wyniki, twarda stal daje niższe wysokości upadku ciężaru.

Explosives Experiment Station używa również kafarka dużego, w którym ciężar spadający ma wagę 200 kg. Największa wysokość wynosi 7,5 m. Ilość substancji wybuchowej 80 g. Ładunek ten powinien być rozłożony na kowadłe bezpośrednio, pod postacią okrągłego placka średnicy 10 cm, lub też umieszczony w płaskiej miseczce stalowej o średnicy wewnętrznej ok. 8 cm zamkniętej pokrywą, również stalową.

Dzięki dużej ilości branej do badania substancji oraz większemu ciężarowi spadającemu, wyniki uzyskiwane dużym kafarkiem są mniej zależne od przypadkowych błędów doświadczenia i wskutek tego dokładniejsze.

Wysokość spadku ciężaru jest tu zmieniana co 10 cm. Miarą wrażliwości jest najwyższa wysokość, przy której 3 uderzenia nie dają wybuchu.

W razie niekompletnego wybuchu zaleca się określenie ilości substancji nierozłożonej, z dokładnością do 1 g.

Różnorodność stosowanych przez różnych autorów i w różnych krajach metod badania materiałów wybuchowych pod względem

wrażliwości na bodźce mechaniczne, cieplne i chemiczne pobudziła już VI Kongres Międzynarodowy Chemji Stosowanej w 1906 r. do prac nad unifikacją metod badania materiałów wybuchowych — w szczególności badania wrażliwości na uderzenie.

Specjalna komisja pod przewodnictwem V. Watteyne'a opracowała na następny (VII Kongres w 1909 r.) (15) sprawozdanie z metod badania „stałości mechanicznej i chemicznej” materiałów wybuchowych. Ostateczne wywody i propozycje komisji przedstawiono na Kongresie VIII w 1912 r.

Do badania wrażliwości materiałów wybuchowych na uderzenie Komisja zaproponowała postępowanie następujące (16).

Badanie prowadzi się nad daną substancją wybuchową oraz nad kwasem pikrynowym z pomocą jednego i tego samego przyrządu, przyczem ilości obu substancyj są za każdym razem jednakowe, zarówno jak wszelkie inne warunki doświadczenia.

Ilość używanej do badania substancji wynosi 0,05 — 0,10 g.

Umieszcza się ją na kowadłe ze stali hartowanej warstwą zajmującą średnicę 1,27 cm.

Warstwę tę nakrywa się cylindrem z hartowanej stali średnicy 1,27 cm i tej samej wysokości. Z każdej badanej wysokości należy dać 10 uderzeń.

Materiały wybuchowe uznane za mało wrażliwe na uderzenia, wykazują czułość mniejszą lub równą kwasowi pikrynowemu.

Przyrząd do badania może być wzorowany na przyrządzie Lenzeego i Kasta, bądź też na przyrządzie angielskim Duprégo, o swobodnym spadku ciężaru.

Niewątpliwie metoda ta, wprowadzając pewne normy, a przede wszystkim wzorzec, dającą większą dokładność badań, stanowi znaczny krok napród w unifikacji sposobów oznaczania czułości materiałów wybuchowych. Mimo to jednak dokładność samych metod jest niedostateczna i szereg późniejszych prac zmierza ku ich udoskoleniu.

Nowsze badania i prace nad udoskoleniem metod.

Do prac tych należą przede wszystkim badania: Muraoura, Taylora i Weale'a oraz Wöhlera i Wenzelberga.

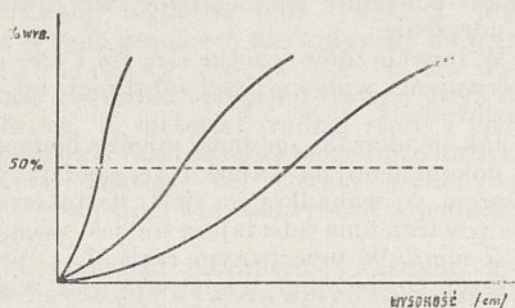
Muraour w pracy wykonanej w 1917 r. opisuje (17) przyrząd stosowany w *Laboratoire Central des Poudres* w Paryżu. Przyrząd ten jest bardziej dostosowany do laboratoryjnego badania wrażliwości materiałów wybuchowych, niż przyrząd używany przez *Commission des Substances Explosives*. Konstrukcja przyrządu opisanego przez Muraoura jest w zasadzie bardzo zbliżona do konstrukcji kafarka niemieckiego, opisanego przez Lenzeego (3).

Ciężary wagi od 0,5 kg do 15 kg spadają z wysokości 3,5 m, ślizgając się po dwóch szynach, ustawionych pionowo. Materiał wybuchowy jest zamknięty w miseczce blaszanej średnicy 17,5 mm, głębokości 3 mm. Miseczka jest z wierzchu zamykana pokrywą blaszaną. Ilość substancji waha się, zależnie od gęstości substancji wybuchowej, w pobliżu 0,025 g.

Badanie wrażliwości substancji na uderzenie polega na wykreślaniu krzywej, podającej zależność procentowej liczby wybuchów od wysokości uderzenia. Z każdej wysokości uderzano 50-krotnie. Największa wysokość wynosiła 1,0 m — 1,2 m. Jestto maksymalna wysokość, przy której kafarek pracuje normalnie.

Zdaniem Muraoura liczba 50 uderzeń z każdej wysokości stanowi minimum potrzebne do wykreślenia krzywej.

Krzywe, które otrzymuje autor mają kształt litery S. (rycina 2). Zdaniem autora pełna znajomość wrażliwości danego materiału wybuchowego na uderzenie jest możliwa dopiero wówczas, gdy wykreślimy krzywą.



Rycina 2.

Zwiększenie ilości substancji branej do każdego doświadczenia zmniejsza prawdopodobieństwo wybuchu.

Np. przy użyciu 0,025 g znaleziono 64% wybuchów,

przy użyciu 0,120 g znaleziono 18% wybuchów.

Ponieważ ocena na oko zachowania się substancji wybuchowej przy uderzeniu (wybuch całkowity, częściowy, niewybuch) może być trudna, Rotter (18) zamyka kowadełko i tłoczek w szczelny płaszcz, z którego odprowadza gazy, wydzielające się przy wybuchu. Mierząc objętość tych gazów można wnioskować o tem, jak daleko posunął się wybuch.

Obszerną pracę, poświęconą wyjaśnieniu mechanizmu pobudzania materiałów wybuchowych przez uderzenie, wykonał W. Taylor i A. Weale (19). Autorzy stosowali dwa przyrządy, których konstrukcja oparta była na jednej i tej samej zasadzie, różnica pole-

gała jedynie na wielkości: jeden przyrząd — mały, używany do badania bardzo wrażliwych na uderzenie materiałów wybuchowych (np. inicjujących) miał ciężary wagi 1—64 uncjy, drugi — duży, do mało wrażliwych substancji (np. nitrozwiazków), ciężary wagi od 0,5 do 20 kg przy wysokości spadku do 2 m.

W mniejszym przyrządzie ciężar spadający ma kształt kulisty. Waga ciężaru wahała się w granicach 0,5 — 4 uncjy. Zawieszony on jest na pewnej wysokości za pomocą elektromagnesu. Ciężar uderzał w tłoczek z zahartowanej stali. Tłoczek i kowadło mogło poruszać się w miedzianym gnieździe tylko w kierunku pionowym.

Ilość badanej substancji lub mieszaniny wynosiła 0,03 g. Zaprasowywano ją w miedziane lub mosiężne miseczki. Grubość warstwy badanego materiału wynosiła ok. 0,02, średnica 0,25 mm.

Najpewniejszą oznaką wybuchu było odrzucenie tłoczka, uderzającego w materiał wybuchowy.

Doświadczenia wykazały wyraźnie, że zależność liczby % wybuchów od wysokości spadku ciężaru podlega ogólnemu prawu statystycznemu.

Znajdujemy tu zgodność z obserwacją Muraoura: według Taylora i Weale'a zależność ta wyraża się, podobnie jak u Muraoura, krzywą w kształcie litery S.

Autorzy wyprowadzają ogólny wzór tej krzywej z teorii prawdopodobieństwa:

$$y = \frac{50 N}{N_0} [1 \pm k f(z)],$$

gdzie $y = \%$ wybuchów przy uderzeniu z danej wysokości, $N =$ liczba uderzeń z wybuchem przy danej wysokości, $N_0 =$ ogólna liczba uderzeń przy danej wysokości, $k =$ stała, $z =$ odchylenia od danej wysokości.

Taylor i Weale zbadali wpływ zmiany ciężaru w granicach 0,5 do 4,0 uncjy na wynik badania. Okazało się, że praca, t. j. iloczyn ciężaru i wysokość spadku, jest wielkością stałą w granicach doświadczenia:

$$W \cdot H = m g H = K = \frac{1}{2} m v^2,$$

gdzie W — ciężar o masie m , H — wysokość, K — stała, v — szybkość i g przyspieszenie ruchu ciężaru.

Autorzy badali również wpływ materiału, z którego zrobione jest kowadło. Im bardziej miękki jest materiał, tem większa jest wysokość spadku ciężaru H , potrzebna do spowodowania wybuchu.

Okazało się jednak, że przy użyciu metali, które pod wpływem danego uderzenia nie ulegają odkształceniu trwałemu, wielkość H jest jednakowa.

Wpływ powierzchni uderzającej był zbadany dla mieszaniny piorunianu rtęci, $KClO_3$ i Sb_2S_3 . Okazało się, że zależność wielkości K od powierzchni jest prostolinijna.

Wpływ ilości badanej substancji: wyjaśniło się, że zależność między grubością początkową warstwy substancji wybuchowej, a kinetyczną energią padającego ciężaru jest prostolinijna.

Ostatnio L. Wöhler i O. Wenzelberg (20) opisali badania wrażliwości całego szeregu materiałów wybuchowych, stosując kafarek Lenzego z następującym sposobem postępowania:

1) Ilość substancji wynosiła 0,02 g. Zaprasowywano ją ciśnieniem 1000 kg/cm^2 w miseczkę mosiężną do spłonek zapalających (wzoru M 88), przykrywając cynfolją. Ciężar zmieniano w granicach od 0,75 do 10 kg.

2) Mierzono odbicie ciężaru uderzającego i do oznaczenia pracy wykonanej przez ciężar brano różnicę między wysokością spadku, a wysokością odbicia. Dokonywano tego jedynie przy niewybuchach, gdyż przy wybuchu wysokość odskoku jest oczywiście większa.

3) Badanie rozpoczynano od mniejszych wysokości, dla każdej wysokości robiono 6 doświadczeń.

4) Za wysokość charakterystyczną przyjmowano taką, która daje prawdopodobieństwo 50% wybuchu.

5) Uderzająca powierzchnia miała średnicę od 1,5 do 3 mm. Pracę wyrażano w kg m/cm^2 . Pracująca powierzchnia tłoczka wynosiła dla mniej czułych substancji przeważnie ok. $7,0 \text{ mm}^2$.

Dokładność oznaczeń Wöhlera i Wenzelberga wynosiła 10%.

Kafarki wahadłowe i specjalne do badania materiałów i mieszanek podobzających.

Do badania wrażliwości na uderzenie materiałów wybuchowych inicjujących a więc bardzo wrażliwych L. Wöhler i O. Matter (21) skonstruowali wahadło uderzeniowe. Badaną substancję w ilości 0,05 g zaprasowywano w miseczkę mosiężną, służącą do wyrobu spłonek zapalających (Mauzera wzór 88). Substancja wybuchowa była pokrywana krążkiem cynfolji lub blaszką miedzianą. Na takim zamknięciu miseczki opiera się stalowy tłoczek, w który uderza ciężar mający zmienną wagę. Przy bardzo małej pracy potrzebnej do spowodowania wybuchu materiałów inicjujących urządzenie tego rodzaju ma dużo zalet, gdyż ciężar opada bez tarcia.

Wöhler i Martin (22) w pracy nad własnościami soli kwasu piorunowego i azoto-

wodorowego stosują ten przyrząd, przyczem używają dwóch rodzajów tłoczków: 1. o powierzchni uderzającej $1,43 \text{ mm}^2$, do badania mniej wrażliwych materiałów, 2. o powierzchni $2,14 \text{ mm}^2$ do bardziej wrażliwych substancji. Tłoczek ten ulegał bardzo łatwo zniszczeniu wskutek wybuchu badanego materiału.

Ciężar uderzający miał wagę 0,600 kg a w pewnych doświadczeniach 0,964 kg. Ilość substancji używanej do doświadczeń wahała się w granicach 0,01 — 0,05 g.

Martin zauważył, że w większości przypadków, np. dla wszystkich zbadanych piorunianów, wraz ze wzrostem ilości użytej do badania substancji, zwiększa się wysokość, z której trzeba uderzyć, aby spowodować wybuch. Odchylenia od tej reguły wykazują pewne azotki np. azotek srebra (AgN_3): w miarę zwiększania ilości badanej substancji zmniejsza się praca potrzebna do wywołania detonacji.

Pewne znów azotki wykazują przejście przez minimum: np. azotek wapnia, baru początkowo przy zwiększeniu ładunku wybuchu łatwiej, następnie dalsze zwiększenie ładunku powoduje zmniejszenie wrażliwości na uderzenie.

W innych znów (azotki Cd , Hg i Pb) nie obserwujemy wpływu ilości substancji na jej wrażliwość.

Jak się okazało, zgodność między badaniami dokonanymi na kafarku ze spadającym ciężarem, a wahadłowym jest dostateczna, o ile powierzchnia uderzająca nie jest większa niż 7 mm^2 . W przeciwnym razie, t. j. przy większej powierzchni trzeba stosować większy ciężar, co ogromnie zwiększa tarcie w łożyskach.

Podobne w zasadzie wahadło do badania wrażliwości materiałów inicjujących na uderzenie było skonstruowane w 1908 r. przez *Militärversuchsamtl* w Berlinie i opisane następnie przez L. Metza (23).

Przyrząd składa się z bloku mosiężnego, zawierającego kowadełko, na które nakłada się miseczkę mosiężną, wypełnioną badaną substancją inicjującą, lub mieszaną. Kowadełko ma kształt dokładnie naśladowujący kowadełko łuski naboju karabinowego.

O mosiężne dno miseczki opiera się iglica, imitująca karabinową, prowadzona w tulejce stalowej. Tutaj możliwość zniszczenia iglicy (tłoczka) od wybuchu jest zmniejszona do minimum i ten aparat różni się korzystnie od urządzenia Wöhlera i Mattera.

Chcąc zwiększyć dokładność badania mas zapalających, utworzonych w głównej swej części z materiałów inicjujących, Metz wprowadził w użycie kafarek, w którym ciężar, mający kształt spadającej kropli, opada swobodnie, bez prowadzących szyn i uderza

w iglicę opierającą się o miseczkę, umieszczoną pod ciężarem na kowadelku.

Ciężary stosowane przez Metza miały wagę: 500 g i 250 g. Kafarek ten znalazł obecnie dosyć szerokie zastosowanie do badania wrażliwości na uderzenie spłonek zapalających.

Ostatnio Wöhler i Wenzelberg (20) sprawdzili na azotku ołowiu wyniki uzyskiwane z pomocą kafarka o ciężarze spadającym a wahadłowym, znajdując, że zgodność jest zupełna, dopóki powierzchnia uderzająca materiału wybuchowego nie przekracza 7 mm².

Część doświadczalna*).

W czasie dokonywania licznych badań czułości mieszanin wybuchowych (wyniki tych badań podane będą w części II pracy niniejszej) autor doszedł do wniosku, że dokładność pomiarów można znakomicie polepszyć tak, że błąd doświadczenia nie przekroczy 10%, co zgadza się z danymi Wöhlera i Wenzelberga (20).

Autor posługiwał się kafarkiem systemu Lenzego i Kasta z przyrządami tłoczkowymi Kasta (4). Ilość używanej do badania substancji wynosiła 0,01—0,02 g. Wahania w tych granicach nie wpływały na wynik.

Przyrządy tłoczkowe. Na ich wykonanie zwrócono specjalną uwagę, gdyż okazało się, iż materiał (rodzaj stali) i sposób wykonania (hartowanie) może mieć duże znaczenie. Dlatego też tłoczki wykonywano zawsze z jednej i tej samej stali w jednakowy sposób.

Czynnikiem niezmiernie ważnym, który jak się okazało wywiera wpływ na uzyskiwane wyniki, jest poddanie tłoczków uprzednio działaniu wielokrotnych uderzeń. Należy przytem starać się, aby uderzenia były tego samego rzędu, co i w następującem potem doświadczeniu. Im bardziej miękka jest stal, tem silniej należy uderzać tłoczki. Początkowo tłoczki ulegają trwałemu odkształceniu którego widowym znakiem jest niewielki wzrost średnicy i zmniejszenie długości — tłoczki „zacinają się” w matrycy. Tłoczek górny ulega silniejszej deformacji niż dolny. Dopiero po pewnym czasie odkształcenia zmniejszają się tak, że po kilku, nieraz bardzo silnych uderzeniach, są już prawie wcale niedostrzegalne. Od tej chwili poczynając pomiar wrażliwości substancji na uderzenie staje się dostatecznie dokładny. Jestto zrozumiałe, jeżeli uwzględnimy, że praca uderzenia obraca się na:

- 1) pracę pobudzenia badanej substancji do wybuchu,
- 2) pracę odskoku i

3) pewna część zmienia się w energię cieplną.

Dopóki odkształcenia trwałe są jeszcze znaczne, należy do tego dodać:

4) pracę na odkształcenie stempli. Wielkość ta jest zmienna — zależy od twardości stali; w miarę zwiększania liczby uderzeń i zmniejszania się odkształceń — ta część pracy maleje.

Należy się więc spodziewać, że przy użyciu świeżych tłoczków prawdopodobieństwo wybuchu od uderzenia jest mniejsze. W miarę jak tłoczki przestają ulegać deformacji trwałej — prawdopodobieństwo wzrasta. Z chwilą gdy odkształcenie trwałe ustaje — osiąga się daleko idącą równomierność wyników.

Od tej chwili wyniki są niezależne od twardości użytej stali. Jedynie w przypadku użycia stali tak miękiej, że pod wpływem danego uderzenia wciąż ulega odkształceniom dość znacznym, wynik jest inny (mniejsze prawdopodobieństwo wybuchu) i mniej równomierny.

Zgadza się to z obserwacją W. Taylora i Wehala (19), którzy badając czułość wrażliwych na uderzenie materiałów inicjujących lub ich mieszanek znaleźli, że użycie tłoczka z miękiego metalu dać może wyjątkowo wyniki takie same, jak użycie tłoczka z metalu twardego, o ile uderzenie jest dostatecznie małe, aby nie wywołać trwałego odkształcenia miękiego metalu.

Na podstawie tego co powiedziano można wnioskować, że do badania bardziej czułych substancyj można użyć tłoczków ze stali bardziej miękiej i o ile uderzenia nie spowodują odkształceń trwałych, wyniki są dostatecznie pewne.

Ilustracją wpływu odkształceń na wyniki jest następujący przykład:

Pentryt badano w nieużywany jeszcze przyrządzie tłoczkowym z miękiej stali*), uderzając ciężarem 2 kg i starając się znaleźć dolną granicę czułości t. j. minimalną wysokość, która daje 10% wybuchów na 10 uderzeń. Ponieważ kilkakrotne uderzenia z wysokości 10, 20 i 30 cm nie dały wybuchu, zwiększono wysokość do 40 cm. Po kilku uderzeniach osiągnięto wybuch. Wobec tego obniżono wysokość do 35 cm. Na kilka uderzeń uzyskano znów wybuch. Obniżono wysokość do 30 cm. Procentowa liczba wybuchów okazała się większa, niż przy poprzedniej wysokości. W miarę dalszego obniżania wysokości wybuchy stawały się coraz częstsze, aż wreszcie granicę, najniższej wysokości, dającej 10% wybuchów określono na 12,5 cm. Po poddaniu tłoczków dalszym uderzeniom silniejszym (przy in-

*) Referowana w Towarzystwie Wojskowo-Technicznym 30 marca 1935 r.

*) Badana przyrządem Alpha ze stożkiem dżamentowym $\approx 120^\circ$ przy obciążeniu 150 kg przez 15—20 sek stal wykazała twardość ok. 50⁰.

nych próbkach) powtórzone próbę z pentrytem. Okazało się, że dolna granica leży w pobliżu 5,5 cm.

Przy użyciu tłoczków ze stali twardej, granicę tę uzyskamy znacznie wcześniej.

Wspomniane zjawisko ilustruje również następujący przykład.

Przy badaniu materiału wybuchowego ciężarem 2 kg z zastosowaniem przyrządów tłoczkowych już poprzednio używanych, uzyskano przy wysokości 15 cm: 40% wybuchów, przy 17 cm: 60% wybuchów.

Wobec tego zdawało się, że poszukiwana wysokość dająca 50% wybuchów leży w okolicy 16 cm.

Próbie dalszą narazie przerwano badając inną substancję, przyczem każdy przyrząd tłoczkowy wytrzymał uderzenie sumarycznie z wysokości 245 cm, poczem wznowiono badanie poprzedniej substancji:

14 cm	— 80%	wybuchów
11 cm	— 60%	„
10 cm	— 30%	„

Ostatecznie zakładamy, że poszukiwana wysokość wynosi 10,5 cm.

Innego dnia zbadano w podobny sposób tę samą substancję. Widzimy tu, jak w miarę zwiększania liczby uderzeń w tłoczki zwiększa się prawdopodobieństwo wybuchu.

15 cm	— 20%	wybuchów
19 cm	— 60%	„
18 cm	— 60%	„
17 cm	— 70%	„
16 cm	— 90%	„
15 cm	— 90%	„
12 cm	— 70%	„
10 cm	— 50%	„
11 cm	— 70%	„
10,5 cm	— 60%	„

W ostatecznym wyniku znaleziono więc wysokość 10,0 cm.

Różnica między obu oznaczeniami 10,5 a 10,0 wynosi 5%, czyli leży w granicach błędu doświadczenia.

Chcąc możliwie zmniejszyć błąd doświadczenia, pochodzący od niedostatecznej „obróbki dynamicznej” tłoczków, należy rozpocząć każdą serję doświadczeń po przerwie od kilku do kilkunastu uderzeń w tłoczki „na sucho” (bez badanej substancji) a właściwie doświadczenie zaczynać od dużej wysokości, stopniowo obniżając ją aż do osiągnięcia wyniku, który da nam pewną wielkość stałą, charakteryzującą dany materiał wybuchowy, a niezależną od zjawisk przypadkowych.

Nawet krótkotrwała przerwa w używaniu danych tłoczków może spowodować zmiany w ich działaniu. Jak wykazuje doświadczenie, wystarczy $\frac{1}{2}$ — 2 godzinna

przerwa w doświadczeniach (zależnie od właściwości stali) aby zmniejszyć prawdopodobieństwo wybuchu. Po kilku lub kilkunastu uderzeniach wracamy jednak do normy zwiększając to prawdopodobieństwo.

Mierzenie odskoku. Podstawowym warunkiem osiągnięcia równomiernych wyników jest również określenie rzeczywistej pracy, którą spadający ciężar przekazuje przyrządowi tłoczkowemu. Określenie to wprowadzone przez Wöhlera i Wenzelberga (20), umożliwia, jak to widać z dalszego opisu, porównywanie wyników doświadczeń, uzyskanych z pomocą ciężarów rozmaitej wagi. Do oznaczenia odbicia autor przymocował piórko, które rysowało linię na zakopconym papierze, napiętym obok ciężaru. Po uderzeniu ciężaru w tłoczek, papier przysuwano do piórka i utrwalano na nim wysokość odbicia.

Odskoki w stosowanej przez autora pracy niniejszej aparaturze są wyjątkowo duże, znacznie większe niż podaje Wöhler i Wenzelberg.

Z chwilą, gdy tłoczki przestają ulegać odkształceniu trwałemu, po kilku lub kilkunastu wstępnych uderzeniach ustala się bardzo duża równomierność odskoku, czego dowodem są załączone przykłady.

Ciężar 10 kg. Tłoczki poprzednio już używane jednak tylko do małych ciężarów. Przerwa w używaniu ok. 1 miesiąca. Wysokość uderzenia: 50 cm. Odskoki w milimetrach: 1) 216; 2) 246; 3) 248; 4) 256; 5) 275; 6) 277; 7) 282; 8) 280; 9) 295; 10) 295; 11) 295; 12) 292; 13) 295; 14) 309; 15) 310. Przerwa $\frac{1}{2}$ godz., poczem: 16) 295; 17) 295; 18) 295; 19) 299; 20) 306; 21) 306; 22) 312; 23) 302; 24) 309; 25) 311; 26) 307; 27) 306; 28) 312; 29) 311; 30) 306.

Wzięto przeciętną z 10 ostatnich oznaczeń: 309 ± 3 mm. Ponieważ całość doświadczenia nie może dać wysokości z większą dokładnością niż 0,5 cm, przeto wysokość zaokrąglamy do 0,5 cm. Otrzymujemy więc 31,0 cm.

Rzeczywista praca była zatem wykonana na drodze $50 - 31 = 19$ cm, czyli wyniosła 1,9 kgm.

W przykładzie tym rzuca się w oczy ogromna różnica odskoku przy 1) a 2) uderzeniu. Niewątpliwie mały odskok 1) spowodowany był tem, że znaczna część energii zużytkowana została na odkształcenie trwałe tłoczka dla tego że przyrząd tłoczkowy nie był przedtem używany do tak silnych uderzeń. Na przestrzeni uderzeń od 1) do 14) obserwujemy stały wzrost odskoku, połączony z ciągłymi, aczkolwiek stale zmniejszającymi się odkształceniami górnego tłoczka. Potem nastąpiła przerwa ok. $\frac{1}{2}$ godz., po której odskok zmniejszył się i wrócił do normy po czterech uderzeniach, wykazując następnie

dużą równomierność. Odchylenia od wartości przeciętnej nie przekraczały tu 2%.

Podobnie równomierne wyniki uzyskiwano przy użyciu ciężarów mniejszych: 5 i 2 kg, jak to podają załączone przykłady.

Ciężar 5 kg. Tłoczki poddane już bezpośrednio przedtem kilkudziesięciu uderzeniom z wysokości 55 — 40 cm.

TABLICA 1.
TABLEAU 1.

Ciężary Poids	Wysokość spadku Hauteur de chute	Wysokość odskoku Hauteur de ressaut	Różnica Différence	Całkowita praca uderzenia wykonana przez spadający ciężar Travail total du poids tombant
2 kg	5 cm	2,5 cm	2,5 cm	0,10 kg m/cm ²
	10	5,0	5,0	0,20
	20	10,0	10,0	0,40
	30	15,0	15,0	0,60
	40	20,0	20,0	0,80
	50	25,0	25,0	1,00
	55	27,5	27,5	1,10
	60	30,0	30,0	1,20
5 kg	20	14,0	6,0	0,60
	30	20,5	9,5	0,95
	40	27,0	13,0	1,30
	50	33,5	16,5	1,65
	55	36,5	18,5	1,85
10 kg	20	13,0	7,0	1,40
	30	19,0	11,0	2,20
	40	25,5	14,5	2,90
	50	31,0	19,0	3,80

Wysokość spadku 30 cm.

Odskok w mm.: 1) 203; 2) 203; 3) 205; 4) 208; 5) 205; 6) 202; 7) 205; 8) 204; 9) 202; 10) 200.

Przeciętnie $204 \pm \frac{4}{4}$ mm. (odchylenia 2%) — 20,5 cm.

Praca — 5 kg (30 — 20,5) cm = 0,475 kgm.

Ciężar 2 kg. Wysokość spadku 10 cm.

Odskok w mm.: 1) 50; 2) 51; 3) 49; 4) 47; 5) 53; 6) 53; 7) 46; 8) 46; 9) 51; 10) 46.

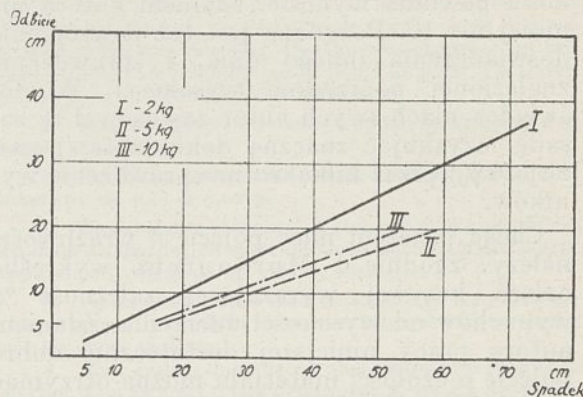
Przeciętnie $49 \pm \frac{4}{3}$ mm. (odchylenia do 8%) — 5,0 cm.

Praca — 2 kg (10 — 5) cm = 0,10 kgm.

W ten sposób przeprowadzono badania nad odskokami przy rozmaitych wysokościach, uzyskując ostatecznie wyniki podane w tabelicy 1 oraz na wykresie (rycina 3).

W tabelicy podane są liczby dotyczące rzeczywistej pracy uderzenia, oddanej przez spa-

dający ciężar przyrządowi tłoczkiowemu. Praca odniesiona jest do jednostki powierzchni uderzającej, t. j. 1 cm² w założeniu, że powierzchnia używanych tłoczków jest równa 0,5 cm².



Rycina 3.

Rycina 3 przedstawia zależność drogi, która została zamieniona w pracę użyteczną, (t. j. różnicy między wysokością spadku a odskoku) od wysokości spadku. Zależność ta jest ściśle prostoliniowa.

Pomiar odbicia wyjaśnia niezgodności dotychczasowych badań czułości substancyj wybuchowych przy użyciu rozmaitej wagi ciężarów.

Tak więc J Hackel i T. Urbański znajdują szereg liczb, charakteryzujących czułość nitroskrobi rozmaicie nitrowanych (24). Przeliczając uzyskane liczby według danych tabelicy 1, znajdujemy dużą zgodność między oznaczeniami, dokonanymi z pomocą rozmaitych ciężarów jak to widać z tabelicy 2. (Przy obliczeniach zaokrąglamy, jak poprzednio, wysokość do 0,5 cm).

TABLICA 2.
TABLEAU 2.

Nr. próbki No d'essais	Ciężar 2 kg Poids 2 kg		Ciężar 5 kg Poids 5 kg	
	Wysokość spadku cm Hauter de chûte cm	Praca kgm/cm ² Travail kgm/cm ²	Wysokość spadku cm Hauter de chûte cm	Praca kgm/cm ² Travail kgm/cm ²
1	30	0,60	21	0,60
2	41	0,82	23	0,70
4	59	1,18	36	1,15
5	60	1,20	38	1,20

Liczba doświadczeń

Autor pracy niniejszej zauważył, że stosowanie 6 uderzeń z danej wysokości może

doprowadzić nieraz do mylnych wyników. Ponieważ doświadczenie oparte jest na prawach statystycznych, błąd doświadczenia maleje w stopniu bardzo znacznym w miarę zwiększania liczby pomiarów. Dlatego też najmniejsza liczba uderzeń z każdej wysokości powinna wynosić, zdaniem autora nie mniej niż 10. Pożądane jest też powtórzenie doświadczenia innego dnia, i sprawdzenie znalezionej poprzednio wysokości. W doświadczeniach swych autor zastosował tę zasadę, uzyskując znaczną dokładność (poniżej 10%) przez kilkakrotne sprawdzenie wyników.

Chcąc pozatem mieć pojęcie o wrażliwości należy, zgodnie z Muraourem, wykreślić całość krzywej wyrażającej zależność % wybuchów od wysokości uderzenia. Zdaniem autora pracy niniejszej dostatecznie dobre pojęcie o czułości materiału można otrzymać określając dwie wysokości:

maksymalną, przy której następuje 50% wybuchów i

minimalną, przy której następuje 10% wybuchów. Dwa takie punkty wystarczają do wyznaczenia pochylenia krzywej S.

Wywody.

Streszczenie.

Celem ujednostajnienia sposobów określania czułości materiałów wybuchowych wobec uderzenia oraz zwiększenia ich dokładności autor proponuje wprowadzenie pewnych uzupełnień i udoskonaleń w istniejące metody badań, które dadzą streścić się w sposób następujący:

1) Przy zastosowaniu przyrządu tłoczkowego należy przed doświadczeniem poddać je kilkunastu względnie kilkudziesięciu uderzeniom tak, by iloczyn wysokości spadku przez masę ciężaru wynosił (w sumie wszystkich uderzeń) od 10 *kgm* przy badaniu bardziej wrażliwych materiałów wybuchowych i do 50 *kgm* przy badaniu mniej wrażliwych. Praca uderzeń winna być tem większa im bardziej odkształcają się tłoczki przyrządu: przy twardszej stali można ograniczyć się do mniejszej liczby uderzeń. W stosunku do zupełnie świeżych (jeszcze nie używanych) tłoczków taka „obróbka dynamiczna” tłoczków powinna być szczególnie dokładna i należy zakończyć ją dopiero po ustaniu widocznych, trwałych odkształceń tłoczków.

2) Dla każdej partji tłoczków jednakowo wykonanych z jednego i tego samego materiału należy określić wielkość odskoku rozmaitych ciężarów, padających z rozmaitej wysokości. Stąd oblicza się rzeczywistą pracę wykonaną przez ciężar, wyrażając ją w *kgm/cm²* (tablica 1).

3) Do badania należy użyć przynajmniej dwu przyrządów tłoczkowych, stosując je naprzemian.

4) Ilość używanej każdorazowo substancji proponuję ustalić na 0,01 — 0,02 *g*.

5) Substancja powinna być sproszkowana na ziarna średnicy ok. 0,1 *mm*.

6) Po każdym uderzeniu przyrząd tłoczkowy należy dokładnie oczyścić oraz przez doszlifowanie usunąć odkształcenia.

7) Dla poznania całokształtu zachowania się badanego materiału wybuchowego wobec uderzenia, należy określić przynajmniej dwie wysokości z dokładnością do 1,0 *cm*:

najmniejszą, przy której osiągamy 10% wybuchów,

największą, przy której osiągamy 50% wybuchów.

8) Każdą z wysokości podanych wyżej należy określić przynajmniej z 10 uderzeń.

9) Powiększenie dokładności doświadczeń może być osiągnięte przez wprowadzenie substancji wzorcowej lub substancji wzorcowych, które, badane jednocześnie z daną substancją pozwolą na wprowadzenie pewnych poprawek na pewne niedokładności pomiarów, co zawsze może się zdarzyć wskutek dużej liczby czynników wpływających na wyniki.

Ze względu na różnorodne zachowanie się rozmaitych substancji wybuchowych wobec uderzenia, należałoby wprowadzić przynajmniej dwa wzorce: dla bardziej czułych i mniej czułych substancji, np. heksogen i kwas pikrynowy.

10) Kryterjum dla określenia, czy przy danym uderzeniu nastąpił wybuch, jest przede wszystkim huk wybuchu, który jednak w wielu przypadkach, np. przy badaniu nitrowiązków aromatycznych, może być bardzo słaby. Pozatem niezawodnym kryterjum jest okopcenie lub utlenienie części metalowych przyrządu tłoczkowego, stykających się lub znajdujących się w pobliżu substancji wybuchowej. Wreszcie, w razie niezbyt pewnej oceny obu tych zjawisk decydować może zapach spalenizny.

Literatura cytowana.

1. C. E. Bichel. Atti VI Congr. Intern. 2, 521, (1907).
2. H. Kast. Spreng- u. Zündstoffe. Post's Chem. Techn. Analyse. (1908), str. 1014.
3. F. Lenze. Atti VI Congr. Intern. 2, 522, (1907). Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 1, 287, (1906).
4. H. Kast. VII Intern. Congress, III b, 23, (1910). Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 4, 263, (1909).
5. Mettegang. Atti VI Congr. Intern. 2, 537, (1907). Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 1, 293, (1906).
6. Heise. VII Intern. Congress III b, 150, (1910).
7. Biju-Duval. Mém. poudres 8, 72, (1895 — 96).
8. Lheur. Mém. poudres. 13, 300, (1905 — 6).
9. Mém. poudres. 14, 208, (1906 — 7) i 5, 216, (1909 — 10).
10. Dupré. XXVIII Ann. Rep. Insp. Explosives, 25, (1903).

11. Lundholm. VII Intern. Congress, **III b**, 132, (1910).
12. Gey van Pittius. VIII Intern. Congress **III b**, 130, (1910).
13. Ch. E. Munroe. i J. E. Tiffany. Physical testing of Explosives. U. S. Bureau of Mines Nr. **346**, 71 — 78, (1931).
14. C. Taylor i W. Rinckenbach. J. Franklin Inst. **204**, 369, (1927).
15. VII Intern. Congress **III b**, 130, (1910).
16. VIII Intern. Congress, **25**, 262, 301, (1912).
17. H. Muraour. Mem. Artill. Francaise **12**, 559, (1933).
18. Sir R. Robertson. J. Chem. Soc. **119**, 1, (1921).
19. W. Taylor i A. Weale. Proc. Roy. Soc. [A], **138**, 92, (1932).
20. L. Wöhler i O. Wenzelberg. Z. angew. Chem. **46**, 173, (1933). O. Wenzelberg. Dissert. Darmstadt, 1930.
21. L. Wöhler i O. Matter. Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **2**, 181, (1907); Z. angew. Chem. **24**, 2092, (1911).
22. L. Wöhler i F. Martin. Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **12**, 1, (1917); Z. angew. Chem. **30**, 33, (1917). F. Martin. Azide u Fulminate. Darmstadt (1913).
23. L. Metz. Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **23**, 26, (1928); Jahrb. Chem. Techn. Reichsanstalt **IV**, 106, (1924 — 25).
24. J. Hackel i T. Urbański. Przemysł Chemiczny **18**, 398, (1934).

RESUME.

Après avoir décrit les différents modes d'exécution de l'essai de la sensibilité des explosifs au choc admis dans divers pays, l'auteur, se basant sur ses propres recherches propose l'unification du mode d'essai de la sensibilité des explosifs au choc, ainsi, que l'augmentation de la précision de ces essais par les moyens suivants:

1. Avant de se servir de l'appareil dit à pistons, proposé au VI-e et au VII-e Congrès International de Chimie Appliquée par Lenze et Kast, il est nécessaire de le frapper plusieurs fois au mouton.

Comme norme approximative on peut indiquer que le travail sommaire exécuté par le poids tombant dans cette période initiale doit au minimum être de l'ordre de grandeur de 10 *kgm* avant l'essai des explosifs très sensibles et de 500 *kgm* — avant l'essai des explosifs moins sensibles.

Plus l'appareil à pistons se déforme pendant cette préparation (acier moins dur) tant plus doit il être frappé.

Si l'acier de la construction est plus dur — on peut limiter le nombre de ces chutes de poids. Généralement le manie-ment préalable de l'appareil par cette méthode ne doit pas être terminée avant que les déformations visibles des pistons de l'appareil cessent de trouver lieu.

2. Il est indispensable d'ajuster l'appareil à pistons en déterminant l'hauteur de ressaut pour chaque poids employé et pour différentes hauteurs. Des données obtenues, on calcule le travail réel exécuté par le poids tombant. Ce travail est exprimé en *kgm/cm²*. (Voir tableau 1).

3. Il faut employer au moins 2 appareils à pistons s'en servant tour à tour.

4. On doit prendre pour chaque essai une quantité de substance de 0,01 à 0,02 g.

5. La substance essayée doit être pulvérisée avant l'essai dans un mortier en agate de façon que ses grains soient approximativement de 0,1 *mm* de diamètre.

6. Après chaque choc il est nécessaire de bien nettoyer chaque appareil et rajuster les menues incorrections produites par les chocs violents.

7. Pour évaluer du'une façon plus complète la résistance au choc d'un explosif il faut déterminer au moins deux hauteurs de chute avec une précision de 1,0 *cm* près, soit:

l'hauteur minimum provoquant 10% d'explosions,

l'hauteur maximum provoquant 50% d'explosions.

8. Il faut déterminer chacun des deux niveaux de chute cités plus haut au moins d'après les résultats de 10 chocs.

9. On peut augmenter l'exactitude de l'épreuve en employant une substance type ou même des substances types. On fait l'épreuve de la sensibilité de la substance essayée en parallèle avec la substance type. La sensibilité au choc de la substance type doit être déterminée pour les conditions données avec le plus grand soin au moyen d'essais multiples.

Il semble qu'il soit préférable de choisir deux substances types dont l'une plus sensible et l'autre moins sensible, p. ex. l'hexogène (triméthylène-trinitramine) et l'acide picrique.

10. Comme critérium d'une explosion survenue on peut envisager les phénomènes suivants:

a) le bruit de l'explosion,

b) l'enfumage ou bien l'oxydation des surfaces métalliques étant en contact avec l'explosif.

En cas d'incertitude on pourra s'orienter c) par l'odeur du brûlé qui accompagne toujours chaque explosion, même très faible et incomplète.

Analiza fotometryczna I. Oznaczenie molibdenu w stalach.

L'analyse photométrique I. La détermination du molybdène dans les aciers

J. PFANHAUSER i J. JACEWICZÓWNA

Chemiczny Instytut Badawczy—Dział Analityczny

Nadeszło 3 czerwca 1936

Komunikat 100

Praktyczne zastosowanie fotometriji w analizie technicznej, a w szczególności do szybkiego oznaczania *Si* w stalach, znajduje swój wyraz w pracach Hansa Pinsla^{1, 2, 3}), który opracował szybkie i dostatecznie dokładne metody postępowania na fotometrze Pulfricha.

Publikacje te były bodźcem do nowych prac, które przeprowadził P. Klinger i W. Koch⁴), oraz O. Keune⁵) nad zastosowaniem fotometru Pulfricha do oznaczania molibdenu w stalach.

Powyższe prace, jak również fakt, że jeden z autorów miał możność niedawno zapoznać się osobiście u Kruppa z przebiegiem

1) Arch. Eisenhüttenw. **8**, 97, (10), (1934/35).

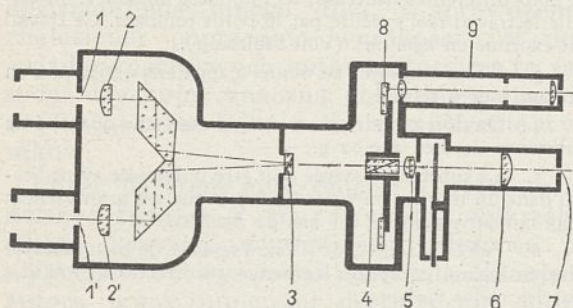
2) Arch. Eisenhüttenw. **9**, 223, (1935/36).

3) Z. Metallkunde **27**, 107, (1935).

4) Tech. Mitt. Krupp **3**, 58/61, (1935).

5) Tech. Mitt. Krupp **3**, 215/218, (1935).

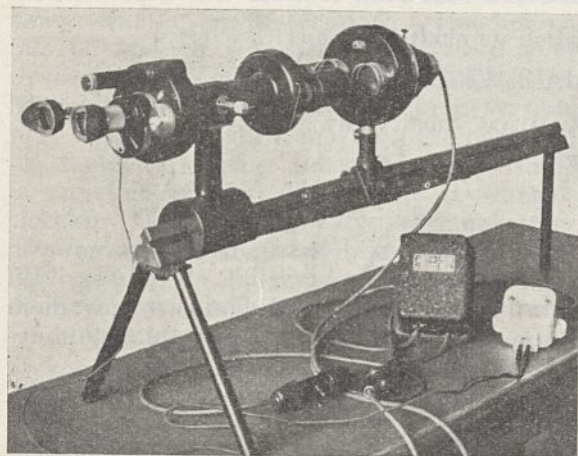
oznaczenia *Si* w stalach na niedawno wypuszczonym na rynek przez firmę Zeiss polaryzacyjnym fotometrze (w skrócie „Polafot”), skłonił nas do sprowadzenia podobnego fotometru oraz rozpoczęcia na nim systematycznych prac. „Polafot” (rycyna 1) pozwala na



Rycyna 1. Schemat optycznej budowy „Polaphotu”.

- 1 i 1' — otwory do fotometrowania
- 2 i 2' — obiektywy
- 3 — pryzmat Wollaston'a
- 4 — analizator
- 5 — kolektywny Bi-pryzmat
- 6 — okular
- 7 — przesłona
- 8 — skala tarczowa
- 9 — mikroskop skalowany

bardzo precyzyjne wyrównanie pól widzenia, czego nie da się osiągnąć na fotometrze Pulfricha. Osiąga się tu wyrównanie osłabienia intensywności źródeł światła przez wzajemnie prostopadłe spolaryzowanie obydwu pól widzenia. Po wyrównaniu intensywności pól widzenia, odmierza się przez skrócenie analizatora (pryzmat) kąt odchylenia z dokładnością do 0,01 stopnia (rycyna 2).



Rycyna 2. Polaryzacyjny fotometr Zeissa „Polaphot”.

Zasadą pomiaru są prawa Lambert-Beera, które mówią, iż:

a) odczytywane na tarczy pomiarowej przepuszczalności światła znajdują się w stosunku potęgowym do grubości warstwy badanego roztworu, oraz że

b) współczynniki ekstynkcyj są wprost proporcjonalne do stężeń drobinowych badanych roztworów i wyrażają się wzorem:

$$I = I_0 \cdot 10^{-k \cdot s} \quad (1)$$

gdzie *I* oznacza intensywność światła po przejściu przez warstwę płynu o grubości *s* cm. *I*₀ = intensywność źródła światła, zaś *k* jest współczynnikiem ekstynkcyj.

Dla lepszego zrozumienia przytoczonego wzoru należy dodać, że

c) pod słowem przepuszczalność (*P*) należy rozumieć stosunek *I* do *I*₀

$$P = \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

z czego wynika, że *P* musi być zawsze mniejsze od 1, czyli, że logarytm *P* będzie zawsze ujemny.

Własności absorbcyjne jakiegokolwiek roztworu uarto się wyrażać w postaci ujemnej wartości logarytmu przepuszczalności i wartość tę określać jako „ekstynkcyj” (*E*):

$$E = (-\log P) \quad (3)$$

d) pod słowem „współczynnik” ekstynkcyj rozumieć należy wartość ekstynkcyj dla warstwy o grubości 1 cm.

Zajęliśmy się najprzód opracowaniem oznaczania *Mo* w stalach i żeliwach, a to z dwóch przyczyn:

1) analizy na zawartość *Mo* w stalach noszą charakter raczej sporadyczny niż ciągły („Polafot” w ograniczonym tylko stopniu nadaje się do masowych oznaczeń);

2) stosowana dotychczas powszechnie metoda waga określenia tego składnika w postaci molibdenianu ołowiu — jest długotrwała i uciążliwa.

Rozpoczęliśmy pracę od sprawdzenia wyników, podanych w jedynej dotychczas publikacji na ten temat O. Keunego⁵⁾.

Początkowo próbowaliśmy zastosować do oznaczeń molibdenu filtr S 43, który wyżej wymieniony autor poleca jako jeden z najlepszych.

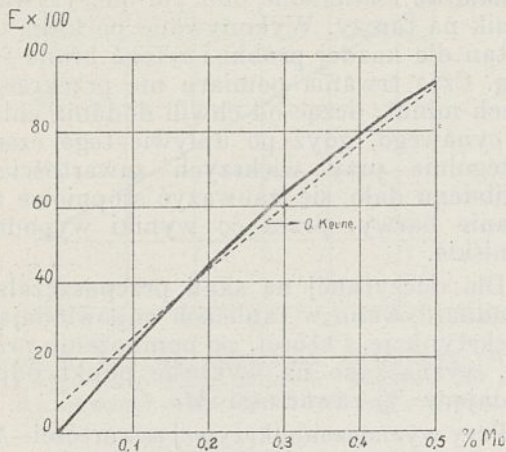
Filtr ten okazał się w naszych warunkach pracy zupełnie nie do użycia z powodu zbyt słabego jego oświetlenia źródłem światła (lampka „Nitra” o podwójnej spirali).

Zastąpiliśmy go więc filtrem S 436 Hg równoznacznym z filtrem S 43. Posiłkując się nim, oznaczaliśmy molibden w kilku próbkach stali wzorcowej, odczytując następnie procentową zawartość jego z krzywej podanej przez O. Keunego. Otrzymaliśmy wyniki rozbieżne.

Fakt ten skłonił nas do wyznaczenia własnej krzywej dla tego filtru, stosując sposób postępowania podany we wspomnianym artykule. Krzywa ta (wykres na rycinie 3) niezupełnie się zgadza z krzywą dla filtru S 43 podaną przez Keunego, co uwidocznione jest na wykresie (kreski przerywane oznaczają krzywą dla filtra S 43). Sprawdzone jednak na próbkach stali wzorcowej dała wyniki niezbyt dobre, ale już daleko bliższe rzeczywistości, jak wskazuje tablica 1.

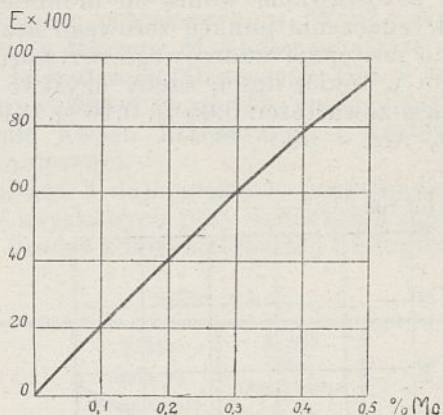
Wyznaczono również kilka punktów krzywej zawartości *Mo* od 0,5 do 1,5% (wykres na rycinie 4); ta krzywa również nie odpowiada w zupełności krzywej dla filtra S 43.

sprawdzone na próbkach stali wzorcowej, dały wyniki lepsze niż dla filtra S 436 *Hg* (tablica 1). Dokładność odczytań na skali (tarczy) waha się w granicach od 0,2—0,5°P (przepuszczalności).



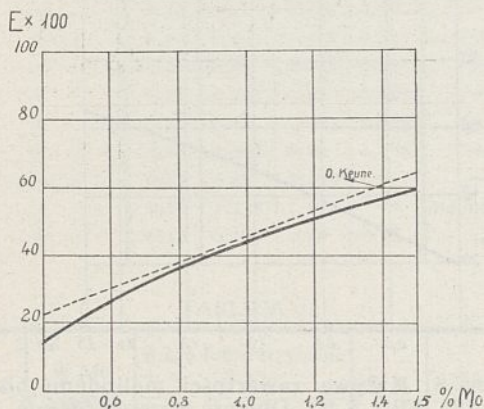
Rycina 3. Krzywa zawartości molibdenu od 0 ÷ 0,5%. Filtr S 436 *Hg*. Długość warstwy 50 mm 1 g naważki—500cm³ → 50 cm³=0,1 g.

Niezupełna zgodność wyników, przekraczająca nawet 0,03% wartości rzeczywistej, jak również trudności wynikłe przy nastawianiu polafotu na jednakowe oświetlenie obu pól (błąd w odczytywaniu wahał się w granicach od 0,5 do 1,0°P, przepuszczalności) skłoniło nas do wypróbowania innych filtrów.



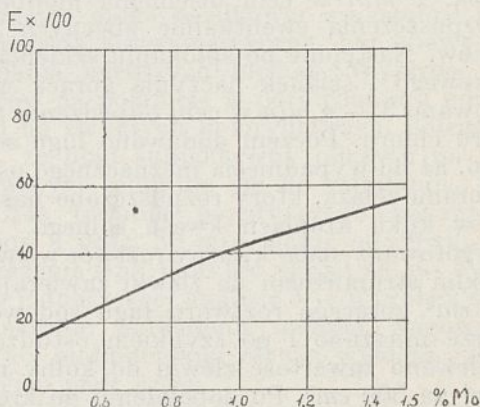
Rycina 5. Krzywa zawartości molibdenu od 0 do 0,5%. Filtr S 50. Długość warstwy 50 mm. 1 g naważki—500 cm³ → 50 cm³=0,1 g.

Otrzymanie lepszych wyników nasunęło myśl zastosowania innych filtrów; z pośród posiadanych filtrów można było wziąć pod uwagę jedynie dwa jeszcze: S 47 o ekstynkcji jeszcze wyższej (1,3) i S 53 o ekstynkcji mniejszej, ale za to bardzo czuły, jasno oświetlony o ostrych granicach przejścia (błąd



Rycina 4. Krzywa zawartości molibdenu od 0,5 do 1,5%. Filtr S 436 *Hg*. Długość warstwy 50 mm. 1 g naważki—500 cm³ → 10 cm³=0,02 g.

Z kolei zainteresowaliśmy się filtrem S 50, który posiada identyczną ekstynkcję z filtrem S 43, czyli, że obie krzywe powinny wypaść jednakowo. Okazało się, że, posilkując się nim, można otrzymać z powodzeniem jednakowe oświetlenie obu pól widzenia (mimo zastrzeżeń co do tego wyrażanych przez O. Keunego); wobec tego wyznaczono krzywe dla tego filtra (wykresy na rycinach 5 i 6). Punkty krzywej zawartości *Mo* od 0 do 0,5%,



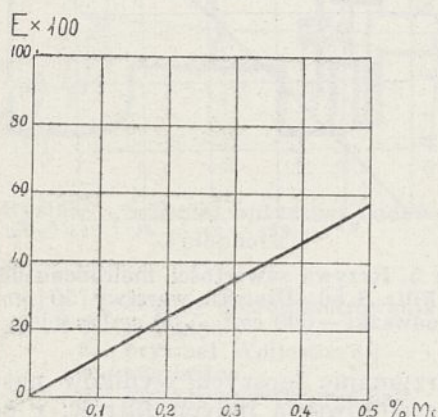
Rycina 6. Krzywa zawartości molibdenu od 0,5 do 1,5%. Filtr S 50. Długość warstwy 50 mm. 1 g naważki—500 cm³ → 10 cm³=0,02 g.

w odczytywaniu 0,10 — 0,30°P, przepuszczalności).

Filtr S 47 narazie pozostawiono na uboczu, mając zamiar zastosować go do innych oznaczeń fotometrycznych, które ukażą się w następnym artykule.

Dla filtra S 53 wyznaczaliśmy krzywe specjalnie starannie, postępując w sposób następujący (wykres na rycinie 7 — krzywa zawartości molibdenu od 0 do 0,5%):

Odważono 11 próbek chemicznie czyste żelaza (*Armo*) po 1 g. Rozpuszczono je w 50 cm³ mieszaniny kwasu solnego i fosforowego, ostrożnie ogrzewając na łaźni w zlewkach przykrytych szkiełkiem zegarowym. Do każdej z tych zlewek (oprócz pierwszej, którą pozostawiono wolną od molibdenu w celu wyznaczenia punktu zerowego krzywej) dodano następnie wzorcowego roztworu molibdenu w takiej ilości, ażeby uzyskać skalę próbek o zawartości: 0,05%, 0,10%, 0,15%... 0,50% Mo.



Rycina 7. Krzywa zawartości molibdenu od 0 do 0,5%. Filtr S 53. Długość warstwy 50 mm. 1 g naważki — 500 cm³ → 50 cm³ = 0,1 g.

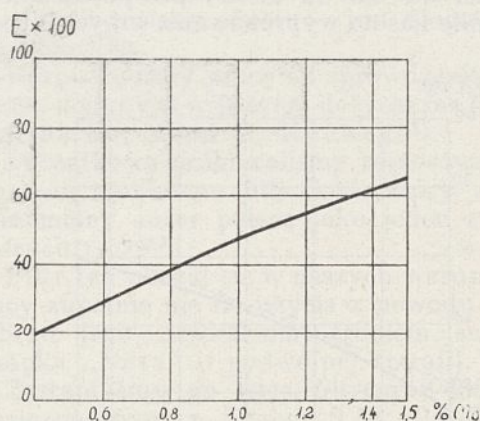
Do gorącego roztworu wszystkich próbek wrzucano 1 g chloranu potasowego i gotowano ok. 2 min w celu utlenienia molibdenu i rozpuszczenia ewentualnie obecnych karbidków. Następnie po splókaniu szkiełka zegarkowego i ścianek naczynia gorącą wodą gotowano 3 — 4 min w celu odpędzenia nadmiaru chloru. Późem dodawano ługu sodowego, aż do wypadnięcia nieznaczego osadu fosforanu żelaza, który rozpuszczono następnie w kilku kroplach kwasu solnego. Tak przygotowany słabo kwaśny roztwór wlewano cienkim strumieniem do zlewki zawierającej 100 cm³ gorącego roztworu ługu sodowego, dobrze mieszano i po szybkim ostudzeniu przelewano zawartość zlewki do kolby miarowej na 500 cm³. Po dopełnieniu do kreski, mieszano i odsączano przez suchy karbowany sączek. Pierwsze ilości przesączu odrzucano.

Z klarowanego przesączu odpipetowywano po 50 cm³ do czterech kolbek miarowych na 100 cm³. Do każdej z nich dodawano po 25 cm³ wody dystylowanej i 10 cm³ rodanku potasowego. Jedną z kolbek dopełniano wodą dystylowaną do kreski i po wymieszaniu napełniano kiuwetę o długości warstwy 50 mm, którą następnie umieszczono w prawej rurze absorbcyjnej polafotu (licząc od obserwatora). Kiuweta ta ma na celu kompensację strat światła powstałych wskutek częściowego pochłaniania przez szkło i rozpuszczalnik.

Trzy następne kolbki dopełniano kolejno roztworem chloroku cynawego⁶⁾ do kreski i po wymieszaniu napełniano płynem kiuwetę o tej samej długości warstwy, umieszczając ją w lewej rurze polafotu. Po nastawieniu na jednakowe oświetlenie obu pól odczytywano wynik na tarczy. Wykonywano po kilka odczytów dla każdej próbki i z tego brano średnią. Czas trwania pomiaru nie przekraczał trzech minut, licząc od chwili dodania chloroku cynawego, gdyż po upływie tego czasu, szczególnie przy większych zawartościach molibdenu dało się zauważyć stopniowe zanikanie barwy, przez co wyniki wypadły za niskie.

Dla odczytanej na skali przepuszczalności odnajdywano w tablicach odpowiadającą jej ekstynkcję, z której, po pomnożeniu przez 100, wyznaczano na wykresie punkt odpowiadający % zawartości Mo.

Przy wyznaczeniu krzywej zawartości—Mo od 0,5 — 1,5% (wykres na rycinie 8) dodawano do próbek chemicznie czystego żelaza odpowiednio większych ilości wzorcowego roztworu molibdenu odpowiadających 0,5%, 0,6% i t. d. aż do 1,5% Mo. Następnie odpipetowano po 10 cm³ przesączu i uzupełniano ok. 2,5% roztworem ługu sodowego do 50 cm³. W dalszym ciągu postępowano jak wyżej.



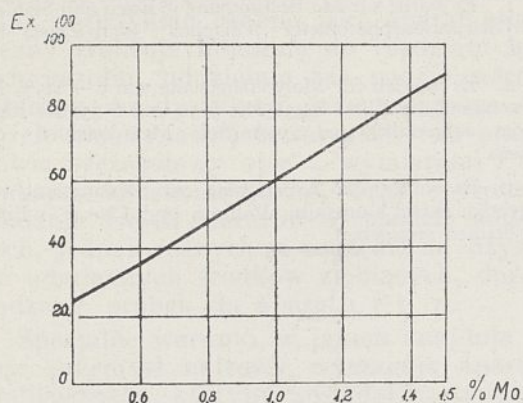
Rycina 8. Krzywa zawartości molibdenu od 0,5 do 1,5%. Filtr S 53. Długość warstwy 50 mm. 1 g naważki — 500 cm³ → 10 cm³ = 0,02 g.

Wreszcie wychodząc z założenia, że, zwiększając ilość roztworu badanego, zmniejsza się błąd absolutny, brano po 25 cm³ przesączu, dopełniano do 50 cm³ ługiem sodowym i, postępując jak poprzednio, wyznaczano nową krzywą (wykres na rycinie 9).

Niektóre punkty na tych trzech krzywych sprawdziliśmy na stalach, w których po-

⁶⁾ Aby zapobiec mętnieniu roztworu dodawano chloroku cynawego przed samym rozpoczęciem pomiaru.

przednio: molibden został oznaczony metodą wagową (tablica 1 i 2).



Rycina 9. Krzywa zawartości molibdenu od 0,5 do 1,5%. Filtr S 53. Długość warstwy 50 mm. 1 g naważki — 500 cm³ → 25 cm³ = 0,05 g.

TABLICA 1.

Stal	Wagowo % Mo	% Mo fotometrycznie			% V
		S. 436 Hg	S. 50	S. 53	
Wzorc. ang. „K” (żeliwo)	0,36	0,42	—	—	0,05
„	0,36	0,395	—	—	0,05
„	0,36	0,37	0,38	0,375	0,05
„	0,36	0,355	0,375	0,37	0,05
1	0,35	0,38	—	—	—
1	0,35	0,375	0,36	0,365	—
2	0,39	0,37	—	—	—
2	0,39	0,41	0,375	0,38	—
3	0,30	0,35	0,315	0,32	—
4	0,30	0,22	0,275	0,31	—
5	0,28	0,245	0,27	0,267	—
5	0,28	0,28	—	0,275	—
6	0,27	0,305	0,29	0,285	—
6	0,27	0,29	0,275	—	—
7	0,19	1,155	—	—	nieobecny
7	0,19	0,165	0,18	0,18	„

TABLICA 2.

Stal	% Mo wagowo	% Mo fotometrycznie S 53		% V	Uwagi
		Wykres 8	Wykres 9		
8	0,70	0,680	0,70	0,25	Cr 2,8%
9	0,69	0,70	0,68	0,19	Cr 2,7%
10	0,79	0,82	0,81	0,27	Cr 2,93%
11	1,04	0,99	1,00	0,20	W 9,1c% Cr 3,04%
12	1,20	1,215	1,198	nie- obecny	Cr ok 16%
13	1,24	1,25	—	—	—

Jak widać z tablic, najlepsze wyniki uzyskaliśmy, posilkując się filtrem S 53.

W obecności wanadu, który również redukuje się chlorkiem cynawym i daje z rodnikiem potasu zielone zabarwienie (V_2O_4), należy przed oddzieleniem żelaza dodać *ca* 2 g chlorku żelazawego rozpuszczonego w kilku kroplach kwasu solnego i pogotować 2 — 3 minuty. Późem wlać badany roztwór do gorącego roztworu ługu. Wanad wytrąci się wraz z żelazem. Molibden przejdzie całkowicie do roztworu. Oznaczenie *Mo* w żeliwie wykonywaliśmy w sposób analogiczny (oddzielenie kwasu krzemowego i grafitu nie jest konieczne).

Tablica 3 daje możność porównania wyników uzyskanych przy oznaczaniu molibdenu na drodze kolorymetrycznej i fotometrycznej.

TABLICA 3.

Stal	% Mo kolorymetrycznie	% Mo fotometrycznie S 53	% V
14	0,33	0,33	0,17
15	0,30	0,30	—
16	0,67	0,68	0,21
17	0,70	0,67	0,185
18	0,65	0,665	0,18
19	0,265	0,270	0,16
20	0,25	0,255	nieobecny
21 (żeliwo)	0,30	0,31	—

Stosunkowo dobra zgodność wyników wskazuje na to, że pracownice nie posiadające fotometru mogą posilkuwać się ogólnie znaną metodą kolorymetryczną, bez obawy popełniania większych błędów. Wyższość pomiarów na polafocie w porównaniu z pomiarami na zwykłych kolorymetrach, polega na tem, że błąd subiektywny odczytu na tym pierwszym redukuje się do minimum.

Czas trwania pojedynczego oznaczenia wynosi 1 godz, 30 min, licząc od chwili rozpuszczenia stali. Czas ten skróci się do 1 godz przy jednoczesnej analizie 5 — 6 próbek stali. Oznaczenie molibdenu metodą wagową w postaci molibdenianu ołowiu wymaga co najmniej 5 godz czasu.

Podajemy skład roztworów używanych do analizy fotometrycznej:

1. Kwas solny + fosforowy: 1 l HCl (c. wł. 1,12) i 20 cm³ H₃PO₄ (c. wł. 1,75).
 2. Roztwór ługu sodowego do zobojętniania i wytrącania: 160 g NaOH rozpuścić w 1 l wody.
 3. Roztwór ługu sodowego do dopełniania: 25 g NaOH rozpuścić w 1 l wody.
 4. Roztwór rodniku potasowego: 10%-wy.
 5. Roztwór chlorku cynawego: 6 g świeżo przygotowanego SnCl₂ rozpuścić w 30 cm³ HCl (c. wł. 1,19), dodać 100 cm³ HCl (c. wł. 1,12) i 100 cm³ H₂O.
 6. Wzorcowy roztwór molibdenu: 0,30 g MoO₃ rozpuścić w HCl (c. wł. 1,12) lekko ogrzewając i po ostudzeniu dopełnić wodą do 1 l.
- W obecności W > 1% należy dodawać 1 cm³ H₃PO₄ na każdy przewidywany procent.

Streszczenie.

1. Zastosowano polaryzacyjny fotometr Zeissa do oznaczenia molibdenu w stalach i żeliwie.

2. Wyznaczono krzywe zawartości molibdenu od 0 — 1,5% dla filtrów S 436 Hg, S 50 i S 53 oraz podano przebieg postępowania przy wyznaczeniu tych krzywych.

3. Wyznaczone krzywe sprawdzono na stalach wzorcowych.

4. Podano sposób postępowania przy oznaczaniu Mo obok V, W, Cr w stalach i żeliwie.

ZUSAMMENFASSUNG.

Photometrische Analyse. I. Die Bestimmung von Molybdän in Stählen.

1. Es wurde zur Mo-Bestimmung in Eisen und Stählen das Polarisationsphotometer „Polaphot“ (von Zeiss) benutzt.

2. Es wurden für Molybdäingehalte von 0—1,5% bei Verwendung der Filter S 436 Hg, S 50 und S 53, die Eichkurven aufgestellt, und mittels Musterstählen kontrolliert.

3. Es wurde ein Arbeitsgang zu Bestimmung von Molybdän neben Vanadium, Wolfram und Chrom in Eisen und Stählen angegeben.

Badania chemiczne gazów ziemnych V.

O ilościowym oznaczaniu niskowrzących węglowodorów w skroplonym gazie ziemnym*)

Études chimiques des gaz naturels V. Le dosage des hydrocarbures possédant des températures d'ébullition basses

K. KLING i B. WIĘCŁAWEK

Zakład Chemji Ogólnej Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 4 kwietnia 1936

Rozwój przemysłu gazu ziemnego, a zwłaszcza metod otrzymywania zeń lekkich frakcyj drogą kondensacji i absorpcji wywołał zainteresowanie w dziedzinie szybkich metod oznaczania ilościowego głównych składników tych mieszanin, zwłaszcza takich jak propan, izo-butan i normalny butan.

Z tych prac na czoło wysuwa się pomysłowa, powszechnie stosowana metoda Waltera J. Podbielniaka¹⁾ a także Burrella, Seiberta i Robertsona²⁾, którzy na terenie amerykańskim pierwsi rozdystylowali węglowodory parafinowe, Freya i Yanta³⁾, nadająca się do badania składu gazu węglowego, W. E. Mac Gillvraya⁴⁾, R. A. Bosscharta⁵⁾ i wielu innych.

W. J. Podbielniak, opierając się na pomysłach własnych i swych poprzedników przeprowadza dokładniejsze badania nad udoskonaleniem poszczególnych części aparatu, jak nad zdolnością izolacyjną płaszcza próżniowego, sprawnością kolumny w zależno-

ści od wypełnienia, głowicą deflegmatora, ogrzewaniem kolbki dystylacyjnej, pomiarem temperatur, tak że aparat jego po wielokrotnych modyfikacjach przystosowany jest do badania mieszanin węglowodorów parafinowych w zasięgu od —200° do +500° i dla prób od 0,3 cm³ do 20 l. Aparat ten ze względu na dość znaczne trudności manipulowania został ostatnio zautomatyzowany tak, że jako tak zwany „robot” daje jako wynik analizy w postaci gotowego wykresu przebiegu dystylacji. Przy frakcjonowaniu węglowodorów niskowrzących, poczynając od metanu, a kończąc na n-butanie dystyluje Podbielniak przy normalnym ciśnieniu do odbieralników próżniowych o znanej objętości, orjentując się w zawartości węglowodorów z ciśnienia panującego w tych odbieralnikach. Przy wyższych węglowodorach dystylacja odbywa się pod zmniejszonym ciśnieniem. Czas trwania dystylacji wynosi od 3 do 7 godzin. Dokładność metody jest duża i waha się około 0,1%. Operowanie jednak próżnią i orjentowanie się w wynikach tylko metodą pośrednią (wzrost prężności w zbiornikach o stałej objętości) oraz wysokie koszty mniej sprzyjają rozpowszechnieniu się tego skomplikowanego aparatu do zwykłej kontroli fabrykacji.

California Natural Gas Association przyjęła jako wzorcową metodę zbliżoną do dystylacji

*) Referat wygłoszony na IX Zjeździe Naftowym w Borystawiu 9-10.V 1936.

1) W. J. Podbielniak. Ind. Eng. Chem. **177**, 3, (1931) i Ind. Eng. Chem. **172**, 5, (1933).

2) Burrell, Seibert i Robertson. U. S. Bur. Mines **04**, 1915.

3), 4) W. E. Mac Gillvray. The Preparation of Pure Methane, Ethane and the Analysis of Their Mixtures.

5) R. A. S. Bosschart Ind. Eng. Chem. An. Ed. **6**, 29, 1934.

metodą Podbielniaka, upraszczając wiele szczegółów konstrukcji i dzieląc uniwersalny aparat na szereg przyrządów do różnych celów. I tak naprzykład osobno jako aparat analityczny traktuje kolumnę do rozdzielania lek- kich gazolin, oddzielnie zaś podaje normy kolumny do dystalacji gazu ziemnego. W swych biuletynach⁶⁾ towarzystwo to przed- stawia szczegółowy opis z wymiarami i ry- sunkami konstrukcyjnymi, oraz sposobem, działania dwóch aparatów w zasadzie podob- nych, jednak różnych ze względu na używa- nie odmiennych środków ziębiących, dopro- wadzenie próbek do aparatu i t. p.

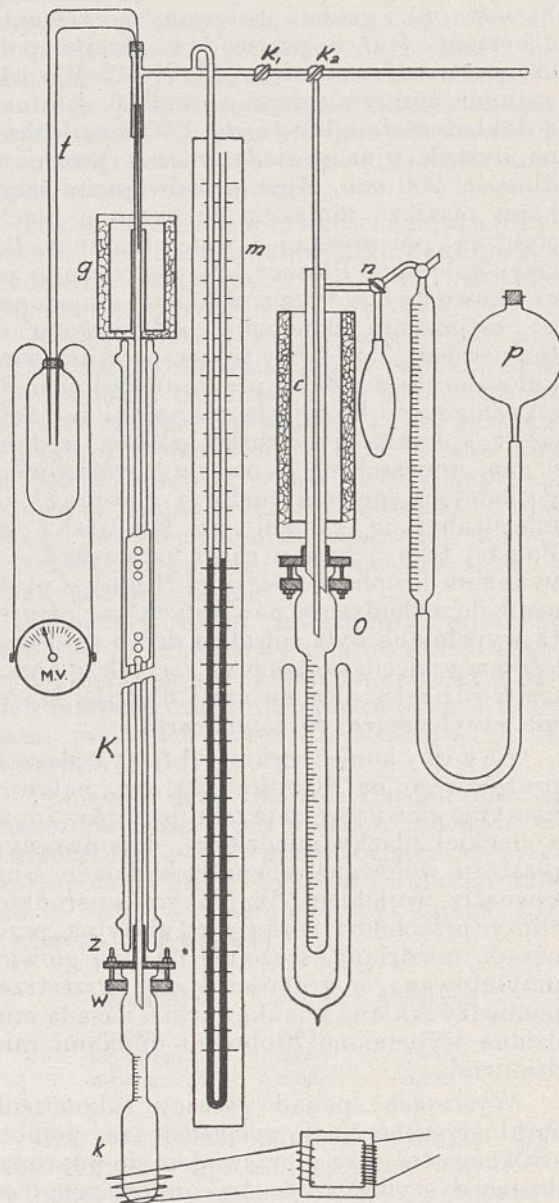
Specjalne warunki, w jakich znajduje się nasz przemysł naftowy, wymagają aparatu analitycznego, któryby posiadał następujące zalety: 1) łatwość operowania nim i krótki czas dystalacji, by mógł być obsługiwany także przez pomocnicze siły laboratoryjne, 2) aby niewymagał specjalnych środków ziębiących, takich jak ciekłe powietrze, 3) był bezpieczny w użyciu w szczupłych pomiesz- czeniach laboratoryjnych, ze względu na wy- buchowe mieszaniny węglowodorów z ciek- łym powietrzem.

Stosując się do tych postulatów opraco- wano aparat analityczny do celów szyb- kiego oznaczania z techniczną dokład- nością frakcyj odpowiadających poszczególnym indywidualom zwłaszcza takim jak propan, izo-butan i normalny butan. Korzystano przytem z uprzednio zdobytego doświadcze- nia przy rozfrakcjonowywaniu mieszanin ni- skowrzących węglowodorów skroplonego ga- zu ziemnego⁷⁾ celem preparatywnego uzyski- wania poszczególnych indywidualów, wcho- dzących w skład tak zwanego gazolu lub eteryny.

W aparacie tym zastosowano ilościowe oznaczanie węglowodorów metodą bezpo- średnią w ten sposób, że rzeczywisty kondensat indywidualów chwyta się i określa wagowo lub objętościowo, co już automatycznie kontro- luje analityka. Konstrukcja tego aparatu opiera się na częściach znanych np. u Pod- bielniaka i innych, takich jak kolumna izolowana, głowica z zasadniczymi zmianami i uproszczeniami, zastosowanie termopary do pomiaru temperatur, jednak różni się w całokształcie od dotąd opracowanych metod prostotą chwywania poszczególnych indy- widuów w stanie ciekłym, krótszym czasem trwania samej analizy, łatwością przeliczenia wyników otrzymanych na podstawie powsta- łego wykresu z dat objętościowych na wago-

we oraz wygodniejszym sposobem stosowania środka ziębiącego.

Aparat ten (rycina 1) składa się z następu- jących zasadniczych części: kolbki dystalacyj- nej (k), kolumny frakcyjnej (K), głowicy defle- gmatora (g) i chłodnicy (c) z odbieralnikiem (o).



Rycina 1.

Kolba dystalacyjna jest jednocześnie zbiornikiem do przechowywania próby prze- znaczanej do analizy. Posiada ona kształt probówki ze szkła grubościennego, wytrzy- mującego potrzebne ciśnienie, przewężona w połowie swej długości w celu dokładniejszego odczytywania zawartości pobranej próby, o dnie aktywowanym, aby uniknąć przegrze- wań podczas dystalacji, z podziałką w cm³

⁶⁾ California Natural Gas Association, Bulletin NoTS-311 1931 i Bulletin NoTS-321 1932.

⁷⁾ K. Kling i B. Więclawek. Przemysł Chem. 18, 424, 1934.

z dokładnością odczytu do $0,1 \text{ cm}^3$, o objętości całkowitej ok. 50 cm^3 . Kołnierz tego zbiorniczka nieco zwężony pozwala na umieszczenie uchwytów mosiężnych, do których na szczeliwo z syntetycznej gumy przykręcano wentylek ciśnieniowy (w). Do kolbki ściśle dopasowano pierścień aluminiowy grzejki z nawiniętym drutem Ni-Cr ($0,8 \text{ amp}$. 71 ohm/m), grubo izolowanych zewnątrz azbestem. Końce przewodów grzejki połączono z transformatorem ($220 \text{ V} = 25 \text{ V}$) z włączonym ampermierzem o skali $0-6 \text{ amp}$ z dokładnością odczytu do $0,1 \text{ amp}$. Kolumna dystylacyjna posiada płaszcz próżniowy długości 900 mm . Między podwójnymi ściankami płaszcza umieszczono ekran z blachy srebrnej, polerowanej z wziernikami wzdłuż całej kolumny. Płaszcz ten wygrzewano początkowo do 600° przez 8 godzin, a następnie po ostudzeniu ponownie podgrzewano do temperatury 350° i przy tej temperaturze ewakuowano do wysokiej próżni $0,0001 \text{ mm Hg}$, po osiągnięciu której płaszcz zatopiono. Właściwą kolumną była rurka szklana średnicy 4 mm , umieszczona w płaszczu próżniowym, posiadająca specjalny uchwyt u dołu (z), zamocowany na cement de Khotinsky'ego. Poniżej tego uchwytu rurka przewęża się w wskaźnik kropki odciekającej flegmy z otworami do uchodzenia powstałych par. Rurka ta wypełniona była spiralą z drutu srebrnego $0,5 \text{ mm}$ o pięciu skokach na cm , jak w aparacie Podbielniaka na całej długości szczelnie przylegająca do ścian rurki.

Na górny koniec rurki wystający z płaszcza próżniowego na długości 130 mm , nałożono naczynie głowicowe, o przekroju eliptycznym, z cienkiej blachy miedzianej, o podwójnym płaszczu, izolowane wewnątrz kapokiem a na zewnątrz wołokiem. W jednym ze środków elipsy przechodzi rurka dystylacyjna przez nasadę miedzianą, szczelnie do dna głowicy przyłutowaną, o grubości 3 mm . Przestrzeń pomiędzy szklaną ścianką rurki a nasadą miedzianą wypełniono drobnymi opilkami miedzianymi.

Wystające sponad głowicy zakończenie rurki dystylacyjnej połączono za pomocą szklanego trójnika z przewodem do odprowadzania dystylatu i od góry umieszczono termoparę (t) miedź-konstantan długości 1 m , o przekroju $0,6 \text{ mm}$, izolowaną specjalną emalją.

Przewód odprowadzający dystylat posiada dwa krany k_1 i k_2 oraz rurkę manometryczną (m). Do kranu k_2 trójdrożnego włączono chłodnicę (c) i odbieralnik (o) umieszczony w naczyniu dewarowskim z mieszaniną chłodzącą. Chłodnica posiada odprowadzenie dla gazów nieskrapających się (n) zapatrzone w balonik gumowy i biuretę gazową (p) lub gazomierz, skąd gazy po zmierzeniu

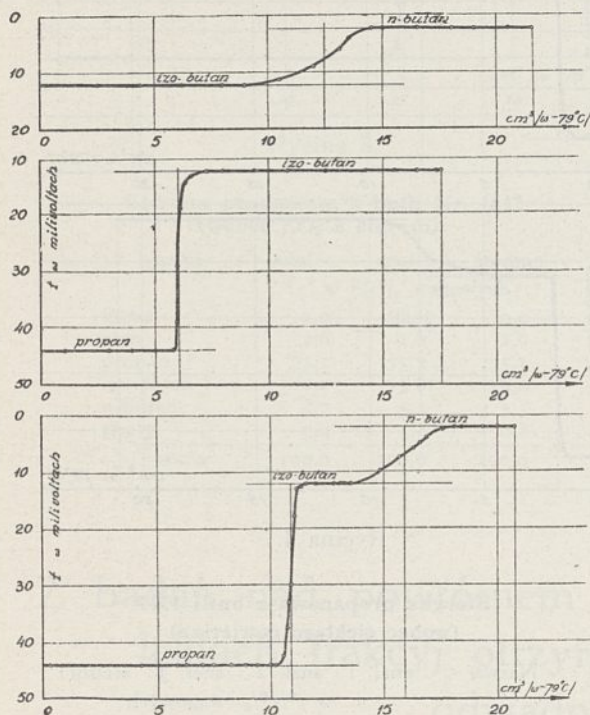
objętości badano metodą spalań w aparacie Czako'a.

Tak zestawiony aparat wymaga 20-tu minut do dokładnego wyziębienia głowicy deflegmatora i odbieralników. W tym czasie kolbka dystylacyjna napełniona uprzednio badaną próbą ziębi się w osobnym naczyniu Dewara, tak obszernem, aby zbiorniczek mógł być zanurzony po wentyl. Po kilkukrotnym wstrząsaniu kolbką dystylacyjną aby rozpuścić pozostałą ilość par najniższej wrzących węglowodorów, bardzo ostrożnie otwiera się i przymocowuje kolbkę do kolumny cały czas utrzymując badaną próbę w kąpieli ziębiącej. Następnie przy zamkniętym kranie k_1 , uwalnia się kociołek dystylacyjny z chłodzącej mieszaniny i zakłada grzejkę. Aby zapobiec przegrzewaniu i gwałtownemu początkowemu wrzeniu kolbkę wraz z grzejką utrzymuje się do chwili ustalenia się normalnego wrzenia nad mieszaniną CO_2 z eterem. Początkowy prąd pobierany przez grzejkę wynosi $0,1 \text{ amp}$. Przy zamkniętym kranie k_1 można sprawdzić szczelność aparatury i przyśpieszyć naflegmienie kolumny. Gdy ciśnienie w aparacie wzrośnie do 50 mm Hg otwiera się kran k_1 i powietrze wypełniające aparat zostaje wypchnięte przez powstające opary do balonika gumowego przy odbieralniku. Po powtórny zamknięciu kranu k_1 ciśnienie bardzo szybko wzrasta i flegma spływa, dając pierwsze krople odciekające do kolbki (k). Nie należy pozwolić na wzrost ciśnienia powyżej 50 mm Hg , gdyż po ponownym otworzeniu kranu część pierwszej frakcji może gwałtownie być przerzucona do odbieralnika, co powoduje zazwyczaj duże straty. Przy otwartych kranach (t j. przy wrzeniu w warunkach normalnych jednej atmosfery) wskazania miliwoltomierza dają znak o pojawieniu się pierwszej frakcji przez gwałtowny wzrost temperatury i następnie utrzymywanie się jej na właściwym poziomie. Wtedy należy odczytać pierwsze krople w odbieralniku. Przejście do następnej frakcji nastąpi z chwilą podwyższenia temperatury wrzenia o jeden stopień powyżej temperatury wrzenia poprzedniego indywiduum, przy całkowitem wyziębieniu głowicy deflegmatora, tak że w odbieralniku zaraz nastąpi przerwa w wykraplaniu się dystylatu. Normalna szybkość dystylacji prowadzonej dla propanu wynosi $7:1$, dla izo- i n-butanolu $3:1$ na korzyść flegmy.

Aparat ten wycechowano początkowo na czystych indywiduach propanu izo- i n-butanolu, przedystylowanych wielokrotnie z gazów amerykańskich z firmy *The Ohio Chemical Manufacturing Co.* z Cleveland w Ohio. Aby oznaczyć zdolność aparatu do rozdziału mieszanin takich jak propan-izo-butan i izo-butan-n-butan przygotowano sztuczne dwu-

składnikowe mieszaniny i rozdystylowano je, oznaczając procent strat powstałych na skutek niewielkich pozostałości gazowych i ciekłych w aparaturze, dokładność kalibracji kolby dystylacyjnej w odniesieniu do skali-browanego odbieralnika, szybkość dystylacji oraz granice możliwości przecięcia krzywej niedogoni i przedgonu poszczególnych składników.

Opierając się na często stosowanej metodzie wykreślnej rozdziału poszczególnych frakcyj przez wyznaczanie równych powierzchni pól, jakie powstaną przez podział krzywej wzrastającej odciętą i dwiema rzędnymi, poprowadzonymi z punktów odpowiadających temperaturom wrzenia poszczególnych składników, otrzymano ilości indywidualów w cm^3 w stałej kąpieli mieszaniny CO_2 z eterem o temperaturze -78° . Wykresy uwidocznione na rycinie 2 dając obraz rozdziału mieszanin na poszczególne frakcje.



Rycina 2.

Celem oznaczenia sprawności aparatu sporządzono następującą mieszaninę z czystych gazów o składzie: 50,0% wagowych propanu, 24,8% izo-butanu i 25,2% n-butanu.

Analiza na aparacie dała następujące wyniki:

Nazwa idyw.	anal. 1	anal. 2	anal. 3	średnio	różnica
	w a g o w y				
	%				
propan . . .	49,0	49,8	49,4	49,4	0,6
izo-butan . . .	25,0	24,2	24,5	24,6	0,2
n-butan . . .	25,0	25,6	24,5	25,0	0,2
straty . . .	1,0	0,4	1,6	1,0	

Jak widać z powyższej tabliczki różnica między teoretycznymi danymi a wynikami analiz nie przewyższa 0,6% dla poszczególnych indywidualów a wyniki straty spowodowane są koniecznością otwierania kolbki dystylacyjnej w celu przyłączenia jej do kolumny, co widoczne jest w stratach propanu. Trudność dokładnej interpolacji na wykresie powoduje straty dla izo-butanu i niewielkie pozostałości w aparacie dają straty dla ostatniego indywidualu to jest n-butanu. W rezultacie jednak dokładność analizy można ocenić na 0,5%, przy specjalnych środkach ostrożności przy odpowiedniej wprawie analityka nawet poniżej 0,5%.

Dla stwierdzenia sprawności aparatu przystąpiono do analizowania kilku handlowych produktów stanowiących na rynku polskim pod nazwą „gazolu” lub „eteryny”.

Wobec istnienia w tych produktach niewielkich ilości metanu i etanu poddano analizie produkty handlowe przez dystylację raz chłodząc ciekiem powietrza i CO_2 z eterem a drugi raz tylko wobec CO_2 z eterem. Aby otrzymać całkowity wynik analizy, gazy nieskroplone metan z etanem zbierano do opisanego powyżej balonika gumowego, mierząc objętość tego gazu i na aparacie Czako'a oznaczano jego skład.

Całkowity skład mieszaniny produktu handlowego przeliczano w procentach wagowych, opierając się na danych gęstości w niskich temperaturach dla propanu, izo- i n-butanu, podanych przez O. Maassa, C. H. Wrighta i Coffina⁸⁾.

Ponieważ dane dla izo- i n-butanów są oznaczone przez tych autorów zaledwie do temperatury -35° , przeto oznaczono przez ekstrapolację drogą wykresu i obliczeń dane dla -78° , t. j. temperatury kąpieli CO_2 z eterem, jak poniżej.

Nazwa indyw.	z wykresu	z obliczeń
propan . . .	0,636	—
izo-butan . . .	0,666	0,668
n-butan . . .	0,681	0,682

Dla wszystkich poniżej podanych obliczeń przyjęto gęstość propanu w $-78^\circ = 0,636$, izo-butanu $= 0,666$ i n-butanu $= 0,681$.

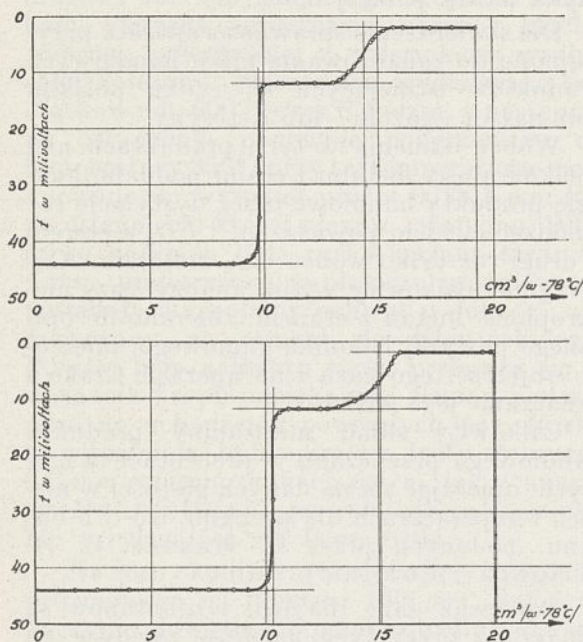
Gazy dostarczone znajdowały się w opakowaniu handlowym, niezawsze szczelnem, z którego, aby być pewnym niezmienności składu, przelewano syfonowo porcję około 0,25 litrowe i z tych ostatnich, przechowywanych w szczelnych naczyniach, pobierano próby do poszczególnych analiz.

⁸⁾ O. Maass and C. H. Wright. J. Amer. Chem. Soc. 43, 1098, (1921); Coffin and Maass. J. Amer. Chem. Soc. 50, 1427, (1928).

I tak „gazol” z firmy „Gazolina” S. A. otrzymany ze składów warszawskich, o ciśnieniu 6 atm, posiadał następujący skład:

Gazol z butli Nr. 1345 W-wa

Nazwa	anal. 1	anal. 2	średnio
	w % wagowych		
metan . . .	0,0	ślady	0,0
etan . . .	2,1	1,6	1,9
propan . . .	48,1	48,2	48,2
izo-butan . . .	23,8	23,8	23,8
n-butan . . .	25,2	25,3	25,2
straty . . .	0,8	1,1	0,9
suma . . .	100,0	100,0	100,0



Rycina 3.

Załączone dwa wykresy (rycina 3) dają obraz przebiegu dylatacji, przedstawiając krzywe w zależności od temperatury i objętości mierzonej w kąpeli CO_2 z eterem.

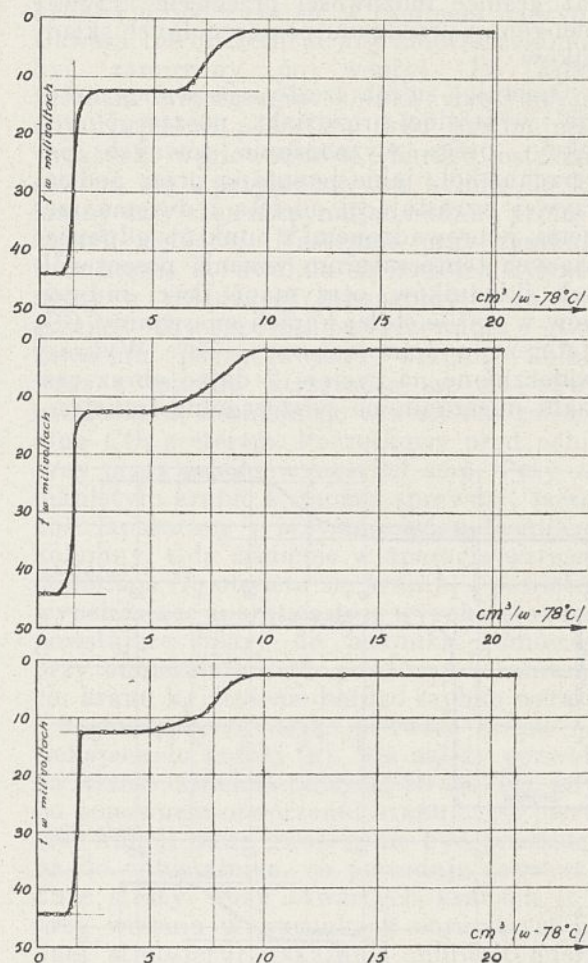
Eteryne z firmy Małopolska S. A. otrzymano w dwóch gatunkach, tak zwaną eterynę propanową o ciśnieniu ok. 10 atm i eterynę butanową o ciśnieniu ok. 3 atm w temperaturze pokojowej.

Eteryne butanowa poddana analitycznej dylatacji, jak podają wykresy na rycinie 4, wykazuje w swym składzie powyżej 60% normalnego butanu. Przebieg dylatacji wobec CO_2 z eterem trwa 3 do 4 godzin.

Eteryne butanowa z butli Nr. 1316.

Nazwa	anal. 1	anal. 2	anal. 3	średnio
	w % wagowych			
propan . . .	7,5	7,5	7,1	7,4
izo-butan . . .	28,4	29,2	28,5	28,6
n-butan . . .	62,6	62,3	62,9	62,6
straty . . .	1,5	1,0	1,5	1,3
suma . . .	100,0	100,0	100,0	100,0

Eteryne propanową według załączonej tablicy i wykresów (rycina 5), poddano dylatacji wobec ciekłego powietrza, a po oddylatacji metanu z etanem chłodzono CO_2 z eterem.



Rycina 4.

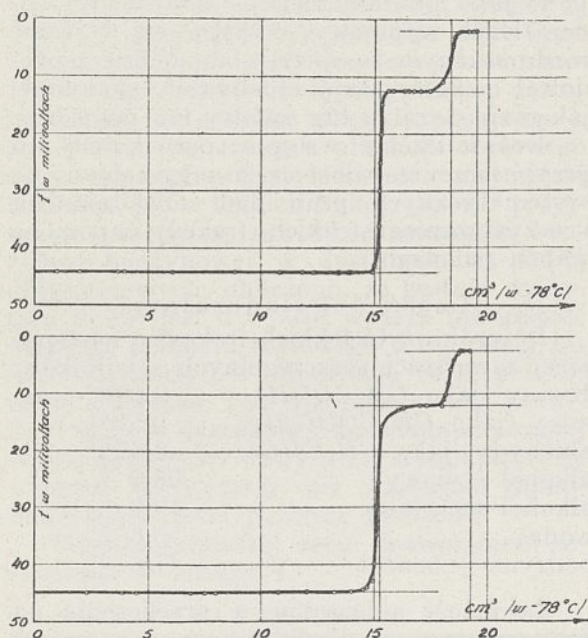
**Eteryne propanowa z butli 1317
(wobec ciekłego powietrza)**

Nazwa	anal. 1	anal. 2	anal. 3	średnio
	w % wagowych			
metan . . .	0,1	0,3	0,1	0,1
etan . . .	2,5	2,1	1,8	2,2
propan . . .	75,1	75,7	75,8	75,6
izo-butan . . .	15,4	16,7	16,5	16,2
n-butan . . .	6,7	4,9	5,6	5,7
straty . . .	0,2	0,3	0,2	0,2
suma . . .	100,0	100,0	100,0	100,0

Jak widać z tablicy powyższej straty wynoszą tu średnio 0,2%, co uzyskano przez przesadne wyzębienie kolbki z próbą badaną przy łączeniu jej z kolumną, oraz przez zbieranie gazów do balonika gumowego w celu dalszej analizy na aparacie Czako'a.

Wykonano próby analityczne nad eteryną propanową przy ziębieniu jedynie miesza-

niną CO_2 z eterem i te dały również zadowalniające wyniki.



Rycina 5.

**Eteryjna propanowa z butli Nr. 1617
(wobec CO_2 z eterem):**

Nazwa	anal 1	anal 2	średnio
	w % wagowych		
metan . . .	0,0	ślący	0,0
etan . . .	2,6	2,6	2,6
propan . . .	75,1	75,2	75,1
izo-butan . . .	16,2	15,8	16,0
n-butan . . .	5,7	5,2	5,5
straty . . .	0,4	1,2	0,8
suma . . .	100,0	100,0	100,0

W zestawieniu wyników dystalacji analitycznych przy ziębieniu ciekłym powietrzem do dystalacji wobec mieszaniny CO_2 z eterem widać zwiększenie się ilości etanu, spowodowane przechodzeniem pewnych ilości propanu w mieszaninie z etanem do odbieralnika gumowego i stąd powstałe straty są większe od dystalacji przy bardziej przesadnym ziębieniu ciekłym powietrzem.

Przy sposobności dziękujemy uprzejmie firmie „Gazolina” S. A. oraz firmie „Małopolska” S. A. za bezpłatne dostarczenie nam produktów handlowych do celów powyższych badań.

Streszczenie.

1. Opisano opracowany, uproszczony przyrząd do analitycznego oznaczania niskowrzących węglowodorów z techniczną dokładnością 0,5%, głównie propanu, izo-butanu i n-butanu w handlowych gatunkach skroplonego gazu ziemnego tak zwanego gazolu lub eteryny.

2. Podano szereg wyników analitycznych, używając wyżej opisanego przyrządu, tak do produktów handlowych, jak i sztucznie otrzymanych ze zmieszania czystych węglowodorów.

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Beschrieben wird eine vereinfachte Apparatur zur analytischen Bestimmung von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen mit einer technischen Genauigkeit von 0,5%. Zu bestimmen sind in der Hauptsache Propan, iso-Butan und n-Butan und zwar in den üblichen Sorten von verflüssigtem Erdgas, welche unter Namen wie „Gazol” oder „Eteryne” in Polen gehandelt werden.

2. Es wird eine Reihe von Analysenergebnissen angegeben, die mit Hilfe der beschriebenen Apparatur sowohl an Handelsprodukten, als auch an künstlichen Mischungen reiner Kohlenwasserstoffe erhalten wurden.

Z badań nad powtórny odwadnianiem i oczyszczaniem lekkich frakcyj otrzymanych przy azeotropowym odwadnianiu surówki

Recherches sur la redéhydratation et la purification des fractions légères obtenues pendant la déshydratation azeotropique de l'alcool brut

STANISŁAW SOSNOWSKI

Dział Spirytusowy Chemicznego Instytutu Badawczego

Komunikat 101

Nadeszło 25 maja 1936

Wstęp.

Z pośród metod otrzymywania spirytusu odwodnionego największe rozpowszechnienie znalazły metody oparte na dystalacji azeotropowej. Według tej metody pracują obie

istniejące w Polsce wytwórnie spirytusu odwodnionego, które stosują jako środek odwadniający mieszaninę 2 objętości benzolu i 1 objętości benzyny frakcyjnej, odbieranej w granicach 100 — 101°. Metoda azeotro-

wa, aczkolwiek pozwala na uzyskanie spirytusu odwodnionego wysokiej mocy 99,85—99,92° o małej zawartości zanieczyszczeń, ma jednak tę ujemną stronę, że jako uboczny produkt dystalacji otrzymuje się pewną ilość przedgonów, czyli t. zw. lekkich frakcyj. Jest to ciecz o barwie żółto-brunatnej i nieprzyjemnym zapachu, zawierająca, obok alkoholu etylowego, metanol, wodę, resztki benzolu i benzyny, oraz znaczną stosunkowo ilość aldehydów, głównie aldehydu octowego. Ilość aldehydu, zawartego w lekkich frakcjach, wynosi przeciętnie powyżej 20 g/l, t. j. około 100 razy więcej niż zawartość aldehydu w spiry图斯ie odwodnionym.

Aldehydy, które po pewnym czasie ulegają polimeryzacji i zżyczeniu, stanowią główne zanieczyszczenie szkodliwe, uniemożliwiające bezpośrednie użycie lekkich frakcyj czy to dla celów technicznych, czy to do produkcji denaturatu. Znaczna ilość zanieczyszczeń utrudnia również ewentualne powtórne odwadnianie i oczyszczanie lekkich frakcyj metodą azeotropową. Dla zakładów odwadniających stanowią zatem lekkie frakcje bezwartościowy produkt uboczny. W celu usunięcia aldehydu lekkie frakcje mogą być w dalszym ciągu przerabiane. Sposób przeróbki polega na rozcieńczeniu frakcyj do mocy 50—60°, ogrzewaniu z ługiem, przy czem aldehydy ulegają polimeryzacji i rektyfikacji, przy czem jako produkt otrzymuje się frakcje, służące do denaturacji lub do celów napędowych. Sposób powyższy ma tę ujemną stronę, że obciąża produkty otrzymywane z lekkich frakcyj kosztami transportu z zakładów odwadniających do rektyfikacji, gdzie odbywa się oczyszczanie.

W związku z tem powstała koncepcja przerobu lekkich frakcyj bezpośrednio w zakładach odwadniających metodą, pozwalającą na równoczesne odwodnienie i usunięcie zanieczyszczeń tak, aby otrzymany produkt można było następnie mieszać z ogólną masą spirytusu odwodnionego. Wydajność procesu odwadniania nie gra w danym przypadku decydującej roli, ze względu na niską wartość lekkich frakcyj. Głównym zadaniem jest usunięcie wody, aldehydu i produktów jego polimeryzacji. Inne domieszki, jak benzol, benzyna i metanol, są nieszkodliwe, gdy chodzi o zastosowanie spirytusu odwodnionego do celów napędowych, posiadają nawet w pewnym stopniu własności skażające. Usunięcie nielotnych produktów polimeryzacji nie przedstawia większych trudności, gdyż dają się one oddzielić przez zwykłą dystalację. Pozostaje do usunięcia woda i aldehydy. Jako środek odwadniający należało więc zastosować substancję, posiadającą jednocześnie własności absorbowania wody i przyspieszającej proces polimeryzacji. Jako takiej sub-

stancji użyto do przeprowadzonych prób laboratoryjnych tlenku wapnia w postaci wapna palonego. Przypuszczano bowiem, że powstający, jako produkt reakcji CaO i wody, wodorotlenek wapniowy, stykając się w stanie rozdrobnionym ze spiry图斯em, będzie powodował polimeryzację aldehydów, podobnie, jak rozpuszczalny ług sodowy lub potasowy.

Doświadczenia wstępne potwierdziły to przypuszczenie, wobec czego przystąpiono do systematycznych prób nad odwadnianiem i oczyszczaniem lekkich frakcyj zapomocą wapna palonego.

Część doświadczalna.

Do prób użyto lekkich frakcyj o następującej zawartości poszczególnych składników:

Kwasy (jako CH_3COOH)	0,02%	wag.
estry (jako $CH_3COOC_2H_5$)	0,51%	„
aldehydy (jako CH_3CHO)	2,67%	„
alkohol etylowy	68,7%	„
alkohol metylowy	19,9%	„
woda	6,6%	„
benzyna + benzol	1,6%	„

Zawartość aldehydów w przeliczeniu na 1 litr cieczy wynosiła 22,0 g.

Tlenku wapna użyto w postaci dokładnie zmielonego wapna palonego o zawartości 90,0% wolnego CaO .

Do poszczególnych prób brano po 300 g lekkich frakcyj i odpowiednią wyliczoną ilość wapna. Ciecz ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do wrzenia w ciągu określonego czasu, stale mieszając, okazało się bowiem, że wymieszanie spirytusu z wapnem przez sam ruch wrzącej cieczy było niedostateczne, zwłaszcza przy większym nadmiarze CaO . Wykonano przedewszystkiem serię doświadczeń, mających na celu ustalenie wpływu nadmiaru dodawanego wapna na stopień odwodnienia i na zmniejszenie zawartości aldehydu w spiry图斯ie.

Próby lekkich frakcyj gotowano z rozmaitymi ilościami wapna, stosując coraz większy nadmiar środka odwadniającego. Czas gotowania wybrano celowo dłuższy — 16 godzin, aby mieć pewność, że reakcja dobiega do końca. Przy odwadnianiu na skalę techniczną czas ogrzewania spirytusu z wapnem nie przekracza 14 godzin. Po 16 godzinach gotowania ciecz z nad wapna oddystylowywano, prowadząc dystalację z początku szybciej, potem nieco wolniej, by uniknąć porywania subtelnej zawiesiny wapiennej przez pary dystalatu, co miało miejsce przy zbyt silnym grzaniu pod koniec dystalacji. Odbieralnik i chłodnica były dokładnie wysuszone, a odbieralnik zabezpieczony rurką z $CaCl_2$. Ilość dystalatu wynosiła przeciętnie 72—77% cieczy pierwotnej. W dystalacie oznaczano zawartość aldehydu oraz sumaryczną zawartość benzolu i benzyny, ponadto mierzono

jego gęstość w temp. 15°. Z gęstości obliczano moc spirytusu, wyrażając ją w procentach objętościowych alkoholu etylowego. Popelniano przytem świadomie niewielki błąd, ponieważ dystylat zawierał obok alkoholu etylowego i drobnych ilości wody również alkohol metylowy oraz benzol i benzynę, ciecze o gęstości różnej od gęstości alkoholu etylowego¹⁾. Zakładając, że stosunek alkoholu etylowego do metylowego w dystylacie jest mniej więcej taki sam, jak w lekkich frakcjach, oraz przyjmując przeciętną zawartość mieszanki benzolowo-benzynowej w dystylacie na 2,1% objętościowych, obliczono, że gęstość dystylatu w 15° jest o 0,0014 wyższa niż gęstość czystego alkoholu etylowego o tej samej zawartości wody, co odpowiada różnicy 0,29° mocy spirytusu. Tak więc rzeczywista zawartość wody w dystylacie odpowiadałaby mniej więcej zawartości wody w czystym spirytusie o mocy $\frac{1}{4}^{\circ}$ wyższej, niż oznaczona piknometrycznie „moc pozorna dystylatu”.

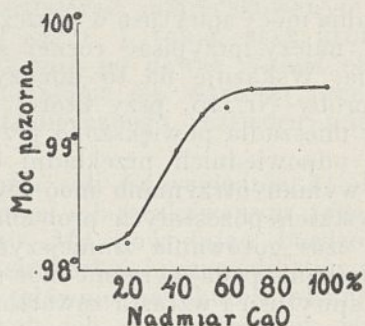
Wyniki pierwszej serji doświadczeń zestawiono w tablicy 1.

TABLICA 1.

Nr. próby	Nadmiar CaO %	Wydajność w % wag. w stos. do pierw. il. cieczy	Moc pozorna dystylatu obj.	Zaw. aldehydu g/l	Zaw. benzolu i benzyny % obj.
1	8	80,7	98,18	2,2	nie oznacz.
2	20	72,0	98,22	2,6	2,3
3	20	72,0	98,30	2,0	1,5
4	40	77,3	98,97	2,3	2,1
5	50	72,3	99,26	1,9	2,3
6	60	75,0	99,32	2,1	2,1
7	70	75,3	99,46	1,9	2,2
8	100	72,8	99,48	2,0	2,2

Jak wynika z danych, przytoczonych w tablicy, już przy nadmiarze 50% następuje odwodnienie do mocy pozornej powyżej 99°; stosując nadmiar 70% wapna, otrzymuje się spirytus o mocy prawie 99,5° objętościowych. Uwzględniając poprawkę na zanieczyszczenia, zawarte w spirytusie, należy przyjąć, że zawartość wody w dystylacie z prób 7 i 8 odpowiadała zawartości wody w spirytusie o mocy nie niższej od 99,7%, a więc zawierała się w granicach, dopuszczalnych dla spirytusu odwodnionego²⁾. Graficznie zależność między mocą (pozorną) otrzymanego spirytusu a stosowanym nadmiarem wapna przedstawiono

na wykresie (rycina 1). Z przebiegu krzywej wynika, że do odwodnienia starczy nadmiar 70% CaO. Dalsze powiększanie ilości środka odwadniającego jest niecelowe.



Rycina 1.

Jeśli chodzi o stopień oczyszczenia spirytusu, to doświadczenia nie wykazały wyraźnego związku między ilością dodawanego wapna, a ilością spolimeryzowanego aldehydu. Przeciętnie ilość usuniętego aldehydu wynosiła 90 — 92% ilości pierwotnej, jedynie w próbie Nr. 2 zawartość aldehydu była nieco większa i wynosiła ok. 12% zawartości pierwotnej.

Z kolei przystąpiono do drugiej serji doświadczeń, mając na celu zbadanie przebiegu procesu odwadniania i oczyszczania, w zależności od czasu gotowania spirytusu z wapnem. Stosowano 70% nadmiar środka odwadniającego. Dodatkowo wykonano dwie próby z nadmiarem, wynoszącym 60%. Wyniki podane są w tablicy 2.

TABLICA 2

Nr. próby	Nadmiar CaO %	Czas gotowania godz.	Wydajność % wag.	Moc pozorna % obj.	Zawartość aldehydu g/l	Zawartość bzł. + bzn. % obj.
7	70	16	75,3	99,46	1,9	2,2
10	70	12	75,0	99,46	1,8	2,1
11	70	10	76,0	99,30	2,1	2,4
12	70	8	75,0	99,34	2,0	3,0
13	70	8	75,0	99,30	1,9	2,4
14	70	6	77,3	99,22	1,8	2,3
15 ¹⁾	70	4	72,3	99,56	1,1	2,1
16	70	4	75,0	99,22	1,6	2,1
17 ²⁾	70	2	75,0	99,13	1,8	2,1
18	70	2	72,0	99,32	1,8	2,0
19	70	1	75,2	99,03	2,4	1,6
20	70	0 ³⁾	76,0	97,85	12,9	2,7
21	60	4	72,3	99,22	1,5	1,6
22	60	2	74,3	99,28	1,7	0,8

1) mieszano w czasie gotowania bardzo szbko.

2) mieszano wolniej.

3) ciecz zmieszano z wapnem i bezpośrednio potem przeprowadzono dystylację.

1) W wytwórniach Państw. Monopolu Spirytusowego przyjęto powszechnie wyrażać w stopniach cz. w % objętości alkoholu etylowego również moc cieczy o dużej zawartości innych składników, np. fuzli.

2) Według Dziennika Urzęd. Min. Skarbu Nr. 9 z dn. 11. IV. 1936 r. za spirytus odwodniony uważa się spirytus o mocy nie niższej niż 99,7°.

Analizując dane, zawarte w tablicy, można stwierdzić, co następuje:

Skrócenie czasu gotowania do dwu godzin nie wpływa na ilość usuniętego aldehydu, ani na moc otrzymywanego spirytusu. Niewielkie wahania mocy spirytusu w poszczególnych próbach należy przypisać różnej szybkości mieszania. Wskazuje na to między innymi wynik próby Nr. 15, przy której szybkość obrotów mieszadła powiększono przez zastosowanie odpowiednich przekładni trzykrotnie. W wyniku otrzymano moc wyższą niż we wszystkich pozostałych próbach.

Gdy czas gotowania zmniejszył poniżej dwóch godzin, spada wyraźnie moc otrzymywanego spirytusu i wzrasta zawartość w nim aldehydu.

Wnioski.

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że lekkie frakcje, otrzymywane przy azeotropowym odwadnianiu surówki, dają się z kolei odvodnić i oczyścić zapomocą wapna palonego. Stosując minimalny nadmiar wapna 60%—70%, oraz minimalny czas ogrzewania ze środkiem odwadniającym *ok. 2 godz.*, otrzymano spirytus o mocy 99,3^o i zawartości aldehydu *ok. 1,9 g/l.*

Dalsze oczyszczanie i odwadnianie jest niecelowe, jeżeli bowiem zmiesza się produkt otrzymany z przerobu lekkich frakcyj z główną masą spirytusu odwodnionego, czystość i stopień odwodnienia tego ostatniego zmienia się tylko w minimalnym stopniu.

Widać to z następującego przeliczenia:

Na skalę fabryczną na 600 l spirytusu odwodnionego otrzymuje się *ok. 20 l* lekkich frakcyj, z których, po odwodnieniu zapomocą wapna, można otrzymać 15,5 l dystylatu mocy 99,3^o o zawartości aldehydu 1,9 g/l. Po domieszanu dystylatu do 600 l spirytusu, moc jego spadnie zaledwie o 0,015^o, zawartość

aldehydu wzrośnie o 0,048 g/l, co odpowiada mniej niż $\frac{1}{3}$ zawartości maksymalnej, dopuszczalnej w normach dla spirytusu odwodnionego.

Zastosowanie metody odwadniania i oczyszczania zapomocą wapna pozwala więc na wyzyskanie otrzymywanych jako produkt uboczny lekkich frakcyj, w celu powiększenia wydajności spirytusu odwodnionego.

Streszczenie.

Przeprowadzono badania nad odwadnianiem i oczyszczaniem lekkich frakcyj, otrzymywanych przy azeotropowym odwadnianiu spirytusu. Jako środek odwadniający, który powoduje jednocześnie polimeryzację aldehydów, zastosowano wapno palone. Wykonano serję doświadczeń, zmieniając nadmiar użytego środka odwadniającego oraz czas procesu odwadniania.

Stwierdzono, że:

1) do odwodnienia i usunięcia aldehydu wystarczy nadmiar 60—70% wapna, oraz czas ogrzewania *ok. 2 godz.*;

2) po oczyszczeniu i odwodnieniu zapomocą wapna lekkie frakcje mogą być bezpośrednio mieszane z ogólną masą spirytusu odwodnionego.

ZUSAMMENFASSUNG.

Untersuchung über die abermalige Entwässerung und Reinigung der leichten Fraktionen, welche bei der azeotropen Entwässerung von Rohspiritus gewonnen werden.

Als Entwässerungsmittel, welches gleichzeitig die Polymerisation der Aldehyde auslöst, wurde gebrannter Kalk verwandt. Es wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, in welchen der Überschuss des Entwässerungsmittels und die Einwirkungszeit wechselten.

Es wurde festgestellt, dass zur Entwässerung und Entfernung der Aldehyde ein Überschuss von 60—70% Kalk und eine Erhitzungsdauer von ca. 2 Stunden genügt, sowie ferner, dass die so mit Kalk entwässerten leichten Fraktionen unmittelbar der Hauptmenge des entwässerten Spiritus zugemischt werden können.

Konduktometryczne miareczkowanie jonów Mg zapomocą roztworów $NaOH$. Konduktometryczny sposób oznaczenia miarowego zawartości MgO w wapieniu

Le titrage conductométrique des ions de magnésium avec des solutions de soude caustique. Méthode conductométrique de dosage de MgO dans la pierre calcaire

DR. JAN WIERCIŃSKI

Laboratorium Badawcze Zjednoczonych Fabryk Związków Azotowych w Mościcach i Chorzowie

Nadeszło 28 stycznia 1936

Mała rozpuszczalność $Mg(OH)_2$ w wodzie, wynosząca *ca* $9 \cdot 10^{-4}$ g/mol/l w 18^o dopuszcza możliwość oznaczenia jonów Mg przez konduktometryczne zmiareczkowanie. Zarazem powyższa właściwość $Mg(OH)_2$ umożliwia

opracowanie metody oznaczenia miarowego jonów Mg w obecności jonów Ca . Miareczkowania takie należało wykonywać w warunkach, wykluczających dostęp CO_2 z otoczenia do roztworu miareczkowanego ze względu

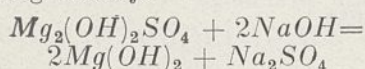
na możliwość długiego czasu miareczkowania. Przepuszczano przeto przez roztwór miareczkowany powietrze wolne od CO_2 , które równocześnie służyło do mieszania roztworu. Na rycinie 1 uwidoczono naczynko tak skonstruowane, by ciągłe intensywne mieszanie roztworu gazem podczas miareczkowania nie zakłócało pomiaru przewodnictwa elektrolitycznego na skutek wprowadzenia banieczek gazu między elektrody.

Na wykresie (rycina 2) uwidoczono przykłady krzywych konduktometrycznego miareczkowania roztworów jonów Mg zapomocą $n NaOH$, a mianowicie:

- I. $250 cm^3$ roztworu zawierającego $20,6 cm^3$ $0,5 n MgSO_4$.
- II. $250 cm^3$ roztworu zawierającego $10,3 cm^3$ $0,5 n MgSO_4$ i $5 cm^3$ $0,5 n CaCl_2$.
- III. $250 cm^3$ roztworu zawierającego $10,3 cm^3$ $0,5 n MgSO_4$ i $50 cm^3$ $0,5 n CaCl_2$.

Widoczna jest zgodność z obliczeniem położenia punktów równoważnikowych krzywych I i II, podczas gdy punkt równoważnikowy krzywej III przypada dla zużycia $n NaOH$ o ok. 10% większego od teoretycznego. Przekonano się, że jeszcze przy stężeniu $0,1 g$ w ok. $100 cm^3$ roztworu miareczkowanego można oznaczyć Mg z błędem nie większym od 0,5% (t. j. mniej więcej w granicach błędu konduktometrycznego oznaczenia wogóle).

Dla otrzymania krzywych kształtu krzywej I lub II trzeba, zwłaszcza w razie obecności nadmiaru jonów SO_2 w roztworze miareczkowym, czekać na zupełne ustalenie się wartości przewodnictwa. W razie szybkiego miareczkowania roztworu zawierającego więcej niż $0,1 g Mg$ w $100 cm^3$ czekając nie dłużej niż $1 min$ na pomiar przewodnictwa po każdej dawce roztworu $NaOH$, otrzymuje się krzywe miareczkowania kształtu krzywej IV w wykresie na rycinie 3. W takim przypadku prosta strącania łamie się na dwa odcinki (na wykresie EF i FG, podczas gdy odcinek AB odpowiada reakcji zobojętniania się H_2SO_4 , który dodano do roztworu $MgSO_4$) przyczem zużycie $n NaOH$ odpowiadające odcinkowi BC jest zazwyczaj nieco większe (do 5%) od ilości $cm^3 n NaOH$, równoważnej ilości $Mg(OH)_2$, strąconego według reakcji: $MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$. Kształt krzywej IV tłumaczyłby się strącaniem się zasadowej soli magnezu wzdłuż EF jeszcze przed zobojętnieniem roztworu, która następnie wzdłuż CD przechodzi w $Mg(OH)_2$ np. według reakcji:



Zgodnie z powyższym tłumaczeniem kształtu krzywej IV zaobserwowano, że im bardziej rozcieńczony roztwór jonów Mg stosowano do miareczkowania, i im lepiej go

mieszano, to tem szybciej ustalało się przewodnictwo elektrolityczne roztworu po każdej dawce roztworu $NaOH$. W wyniku doświadczeń w tym kierunku przeprowadzonych ustalono maksymalne stężenie jonów Mg w roztworze miareczkowanym równe $0,1 g/100 cm^3$ t. j. takie, przy którym już w ciągu $2 min$ po dawce $NaOH$ następuje zupełne ustalenie się wartości przewodnictwa elektrolitycznego roztworu miareczkowanego.

Obecność soli Fe względnie Al obok Mg w roztworze miareczkowanym przeszkadza oznaczeniu Mg powodując bardzo wolne ustalenie się wartości przewodnictwa prawdopodobnie głównie na skutek własności absorbcyjnych ich wodorotlenków względnie soli zasadowych.

Powyższe wyniki badań nad konduktometrycznym miareczkowaniem roztworu jonów Mg wykorzystano w kierunku opracowania metody oznaczania zawartości MgO w kamieniu wapiennym. Chodziło tu mianowicie o sposób przygotowania roztworu jonów Mg z kamienia wapiennego, który odpowiadając powyższym warunkom powinien być ponadto zawierać jak najmniej jonów nie biorących udziału w reakcji, w przeciwnym bowiem razie jak wiadomo zmniejszyłyby się zbyt szybko zmiany elektrolitycznego przewodnictwa roztworu w czasie miareczkowania. W wyniku powyższego zastosowano H_2SO_4 do wprowadzania w roztwór Mg z kamienia wapiennego, który równocześnie wytrącał większą część Ca . Okazało się koniecznym wyprażanie kamienia wapiennego przed traktowaniem go kwasem z powodu obfitego wytworzenia się piany. Wystarczająco ilościowe wytrącenie siarczanów Al i Fe uzyskano przy pomocy alkoholu. W wyniku doświadczeń ustalono następujący sposób postępowania.

$10 g$ kamienia wapiennego (o ile nie podejrzewa się więcej niż 2% zawartości MgO) wypala się w ciągu ok. $\frac{1}{2}$ godz w $850 - 1000^{\circ}$ i wprowadza do ok. $80 cm^3$ gorącej wody. Do powyższej zawiesiny wprowadza się kroplami przy ciągłym mieszanii (najlepiej mechanicznym) $12 cm^3$ 50% owego H_2SO_4 poczem wrzuca się kawałek papierka lakmusowego i dodaje kroplami $2n H_2SO_4$ aż do wystąpienia trwałego czerwonego zabarwienia papierka lakmusowego. Następnie dodaje się jeszcze ok. $2 cm^3$ $2n H_2SO_4$ około $200 cm^3$ alkoholu 90 — 95%-owego i nieco gęstwy sączkowej. Po wymieszaniu przesącza się przez koszyk Büchnera pod „próżnią”. Osad przemycywa się alkoholem 75 — 80%-owym, przyczem popłóczyki zbiera się razem z przesączem, skąd następnie odpędza się alkohol. Przez uzyskany w ten sposób roztwór jonów Mg po ostudzeniu i rozcieńcze-

niu wodą dystylowaną do objętości 250 — 300 cm^3 przepuszcza się powietrze wolne od CO_2 i w końcu roztwór odmiareczkowie się konduktometrycznie zapomocą n lub 0,5 n $NaOH$. Konieczne jest dobre mieszanie i czekanie na ustalenie się przewodnictwa roztworu po każdej dawce $NaOH$.

Krzywa V wykresu na rycinie 3 jest przykładem krzywej powyższego oznaczenia. Metodę powyższą opracowywano stosując do oznaczeń mieszaninę $MgO + CaCO_3 + Fe_2(SO_4)_3 + Al_2(SO_4)_3$ o znanym składzie i następnie kamienie wapienne, w których zawartość MgO oznaczano w znany sposób wa-

gowo jako $Mg_2P_2O_7$. Otrzymano zgodność wyników w granicach $\pm 2\%$. Np. w różnych próbkach kamienia wapiennego otrzymano wagowo: 1,09; 1,37; 1,39; 0,38; 0,87% MgO kondukt.: 1,10; 1,40; 1,39; 0,37; 0,86% „

Na jedno takie oznaczenie potrzeba czasu około 3 *godz.* W razie zastosowania powyższego sposobu oznaczania zawartości MgO w kamieniach wapiennych w serii próbek w ciągu 7 *godz.* można wykonać około 8 oznaczeń przy urządzeniach do tego oznaczenia przystosowanych (urządzenie do mieszania mechanicznego większej ilości próbek i równoczesnego wkroplenia pierwszej porcji kwasu).

ZUSAMMENFASSUNG.

Konduktometrisches Titrieren von Mg -Ionen mit $NaOH$. Konduktometrische Massanalyse des MgO -Gehalts im Kalkstein.

Die Mg -Ionen können neben Ca -Ionen durch konduktometrisches Titrieren mittels einer $\frac{1}{2}$ normalen oder einer stärkeren $NaOH$ -Lösung unter den folgenden Bedingungen bestimmt werden.

1) Die Konzentration der Mg -Ionen in der titrierten Lösung soll besonders bei Gegenwart einer überschüssigen Konzentration der SO_4 -Ionen, wegen der Bildung von basischen Salzen den Wert von 0,1 g in 100 cm^3 der Lösung nicht überschreiten.

2) Bei dem oben genannten Maximum der Mg -Ionenkonzentration muss man während der Titration nach jeder Zugabe der $NaOH$ -Lösung mindestens 2 Minuten auf die Einstellung des Leitfähigkeitswertes der Lösung warten.

3) Die Konzentration der Ca -Ionen in titrierter Lösung soll höchstens 0,1 g in 100 cm^3 der Lösung betragen.

Unter obigen Bedingungen und bei Abwesenheit anderer Salze ausser der des Magnesiums und des Calciums in der titrierten Lösung soll die Fehlergrenze der Bestimmung $+0,5\%$ nicht überschreiten.

Die angegebene Methode wurde zur Bestimmung des MgO -Gehaltes im Kalkstein angewendet. Es wurde folgende Vorschrift der Bestimmung ausgearbeitet: 10 g der Substanz (falls nicht mehr als 2% MgO -Gehalt vermutet wird) werden bei 850 — 1000° 30 Minuten lang geglüht und in ca. 80 cm^3 heissen Wassers eingetragen. In obige Mischung werden unter stetem Rühren (am besten auf mechanischem Wege) 12 cm^3 50%-iger H_2SO_4 eingetropt, wonach ein Stückchen Lackmuspapier hineingeworfen und solange 2 n H_2SO_4 eingetropt wird bis das Lackmuspapier dauernd gerötet bleibt. Sonach wird ca. 200 cm^3 von 90 — 95%-igem Alkohol eingegossen und nach Vermischung mit Filterpapierbrei auf einem Büchnertrichter abgesaugt. Der Trichterinhalt wird nachher mit einem 75 — 80%-igen Alkohol gewaschen. Aus den vereinigten Flüssigkeiten wird der Alkohol abgedampft und die Lösung, nach Abkühlung und Verdünnung mit destilliertem Wasser auf 250 — 300 cm^3 , mit CO_2 -freier Luft 10 Minuten lang durchgeblasen. Endlich wird die Lösung mit n oder 0,5 n $NaOH$ konduktometrisch titriert, wobei die Einstellung des Leitfähigkeitswertes (beziehungsweise des zur Leitfähigkeit proportionalen Wertes) nach jeder $NaOH$ -Zugabe abgewartet wird.

Otrzymywanie acetonu ze spirytusu przy użyciu węglanu wapnia i tlenku żelaza jako katalizatora

Sur la préparation de l'acétone en partant de l'alcool en présence de carbonate de calcium et d'oxyde fer pris comme catalyseurs

ST. BĄKOWSKI i L. STĘPNIEWSKI

Dział Spirytusowy Chemicznego Instytutu Badawczego

Komunikat 102

Nadeszło 5 maja 1936

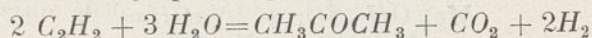
Wstęp.

Jako surowce przy otrzymywaniu acetonu na drodze kontaktowej mogą służyć alkohol izopropylowy, kwas octowy, acetylen lub alkohol etylowy.

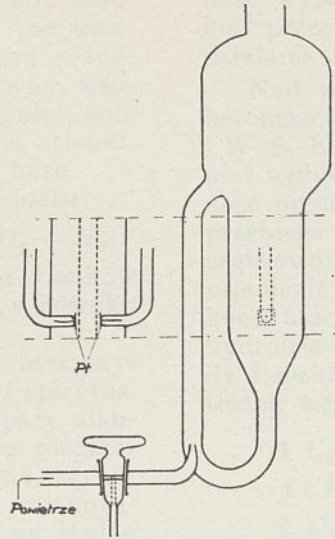
Metoda utleniania izopropanolu do acetonu znalazła szczególne rozpowszechnienie w Stanach Zjednoczonych A. P., gdzie alkohol izopropylowy otrzymuje się z propylenu, zawartego w gazach, powstających jako produkt rozkładowej dystalacji ropy naftowej.

Z acetyleny otrzymuje się aceton przez uwodnienie zapomocą pary wobec opiółków żelaznych, pokrytych warstwą tlenku manganu lub tlenku cynku jako katalizatora.

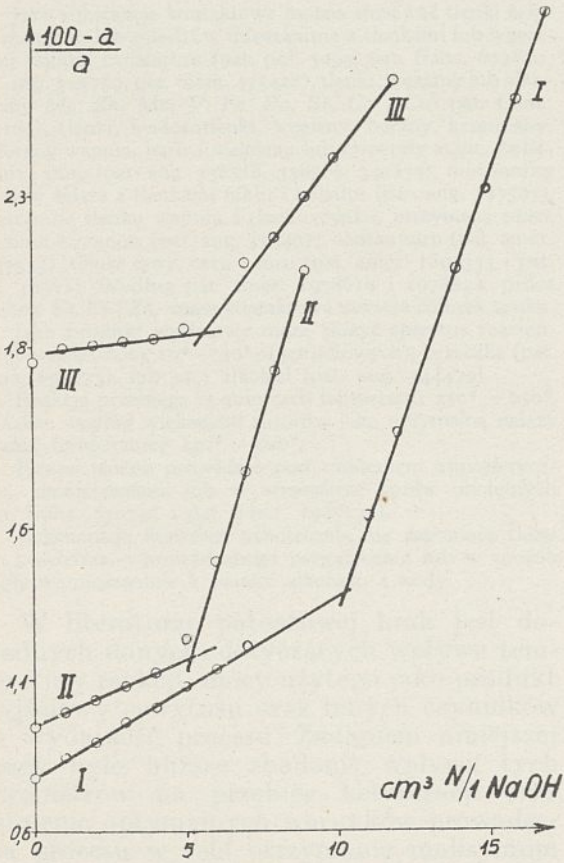
Reakcja przebiega w myśl schematu:



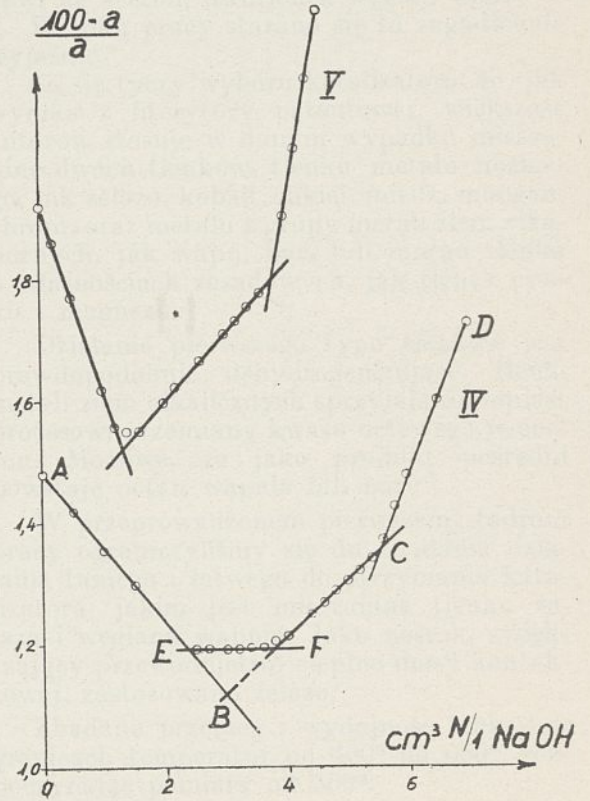
Wydajność wynosi 60 — 70% wydajności teoretycznej, przyczem gazy poreakcyjne, które zawierają resztę acetyleny, po wypłókanu z nich acetonu, mogą być zwracane do pieca kontaktowego.



Rycina 1.



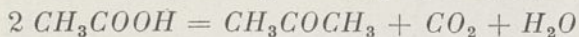
Rycina 2.



Rycina 3.

Metoda pośredniego otrzymywania acetonu z kwasu octowego przez związanie kwasu zapomocą wapna i następnie rozkład termiczny otrzymanego octanu należy do najdawniej stosowanych metod. Metoda kontaktowa polega na przepuszczaniu par kwasu w temperaturze $300 \div 400^\circ$ nad różnymi katalizatorami, jak węgiel drzewny, kaolin, tlenek toru i uranu, tlenek cynku, sole manganowe, dwutlenek manganu, tlenki, wodorotlenki lub octany wapnia i baru.

Reakcja przebiega według schematu:



Wydajność przy zastosowaniu tlenków wapnia i magnezu na żelazie jako nośniku wynosi 80 % teoretycznej.

Jako produkt wyjściowy przy otrzymywaniu acetonu może służyć również spirytus. Już Berthelot wykazał, że gdy pary alkoholu etylowego przepuszcza się przez rozgrzaną do czerwonego żaru rurę szklaną, zachodzi reakcja w dwóch kierunkach, mianowicie etanol częściowo rozkłada się na etylen i wodę, częściowo ulega przemianie w aceton i aldehyd octowy. Aceton powstaje również jako produkt addycji alkoholu i wody w obecności odpowiednich katalizatorów.

Jako substancje kontaktowe można stosować tlenki żelaza, manganu lub miedzi w mieszaninie z tlenkami lub węglanami wapnia i manganu (pat. pol. 5293, pat. franc. 602820, pat. ang. 302759, pat. niem. 475428), tlenki, węglany lub alkoholany Mg, Zn, Mn, V, Fe, Ba, Sr, Ca i Cu) pat. franc. 645169), tlenki, wodorotlenki, węglany, borany, krzemiany, fosforany wapnia, baru i magnezu lub minerały augit, wollastonit i inne (pat. ang. 338518, 338519, 340233), mieszaniny tlenków żelaza z tlenkami niklu i kobaltu (pat. ang. 347593), mieszaninę tlenku wapnia i tlenku cynku, otrzymaną przez prażenie azotanów (pat. ang. 353467), azotan toru (pat. amer. 1891333), tlenki cyny, ceru i toru (pat. amer. 1891333 i pat. pol. 10311). Według pat. amer. 1978619 i 1978824, prócz tlenków Fe, Cr i Zn, masa kontaktowa zawiera chlorek cynku.

Jako produkt wyjściowy może służyć spirytus rozcieńczony wodą (mocy $10^\circ - 30^\circ$ objętościowych), brzczecka (pat. franc. 696233), lub sam alkohol (pat. ang. 344479).

Reakcja przebiega w granicach temperatur $250^\circ - 650^\circ$, jednakże według większości autorów jako optymalną należy uważać temperaturę $450^\circ - 500^\circ$.

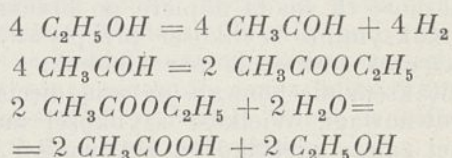
Proces można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym, zmniejszonym lub w atmosferze gazów obojętnych (pat. franc. 730798 i pat. amer. 1945131).

Regenerację kontaktu uskutecznią się zapomocą tlenu lub powietrza, wprowadzanego periodycznie lub w sposób ciągły w mieszaninie z parami alkoholu i wody.

W literaturze patentowej brak jest dokładnych danych, dotyczących wpływu temperatury reakcji, mocy użytego jako produkt wyjściowy spirytusu oraz innych czynników na wydajność procesu. Zadaniem niniejszej pracy było bliższe zbadanie wpływu tych parametrów na przebieg ketonizacji oraz ustalenie optymalnych warunków prowadzenia procesu w celu otrzymania maksimum wydajności. Jednocześnie starano się wyświetlić mechanizm przebiegu reakcji w tym zakresie, w jakim to było potrzebne do osiągnięcia wyżej wymienionego celu.

Głównymi czynnikami, które mogą wpływać na wydajność reakcji przemiany alkoholu i wody w aceton są: 1) rodzaj i własności użytego kontaktu, 2) skład ilościowy mieszaniny wyjściowej alkoholu i wody, 3) szybkość przepływu mas reagujących oraz 4) czas działania katalizatora.

Nad wyświetleniem mechanizmu reakcji ketonizacji pracowali m. i. M. I. Kagan i W. S. Klimienkow¹⁾, którzy zbadali również wpływ niektórych czynników na wydajność procesu. Według tych autorów reakcja przebiega w kilku stadiach, mianowicie początkowo zachodzi odwodornienie względnie utlenienie alkoholu do aldehydu, następnie kondensacja aldehydu do estru, wreszcie hydroliza powstałego estru pod wpływem wody i rozkład kwasu na aceton, wodę i dwutlenek węgla:



Możliwe również, że reakcja przebiega w sposób prostszy, mianowicie, że zachodzi bezpośrednie utlenienie acetaldehydu do kwasu octowego, który ulega następnie rozkładowi na aceton, dwutlenek węgla i wodę.

W toku pracy starano się to zagadnienie wyjaśnić.

Co się tyczy wyboru katalizatora, to, jak wynika z literatury patentowej, większość autorów stosuje w danym wypadku mieszaninę dwóch tlenków, tlenku metalu ciężkiego, jak żelazo, kobalt, nikiel, miedź, mangan, chrom, oraz metalu z grupy metali ziem alkalicznych, jak wapń, bar, lub innego tlenku o własnościach zasadowych, jak tlenek cynku i magnezu.

Działanie pierwszego typu tlenków jest prawdopodobnie dehydrogenizujące, tlenki metali ziem alkalicznych sprzyjają natomiast procesowi przemiany kwasu octowego w aceton. Możliwe, że jako produkt pośredni powstaje octan wapnia lub baru.

W przeprowadzonym pierwszym stadium pracy ograniczyliśmy się do zbadania działania taniego i łatwego do otrzymania katalizatora, jakim jest mieszanina tlenku żelaza i węglanu wapnia. Jako nośnik, zwiększający przewodnictwo cieplne masy kontaktowej, zastosowano żelazo.

Zbadano przebieg i wydajność reakcji w granicach temperatur od 400° do 650° , rozpoczynając pomiary od 500° .

¹⁾ M. I. Kagan i W. S. Klimienkow. *Reakcje pośrednie, zachodzące na powierzchni katalizatora przy otrzymywaniu acetonu ze spirytusu*. *Żurnal Fizycznej Chemii* 3. 246, (1932).

Skład mieszaniny reagującej alkoholo-wodnej zmieniano w szerokich granicach tak, że moc użytego spirytusu wahała się od 10° do 88,5° objętościowych.

Przy badaniu wpływu temperatury i mocy spirytusu na wydajność procesu celowo przepuszczano pary alkoholu i wody z niewielką szybkością. Wpływ bowiem szybkości przepływu mas reagujących występuje dopiero po przekroczeniu pewnej szybkości maksymalnej. Przy szybkościach mniejszych proces, który zachodzi z określoną prędkością, dobiega do stanu równowagi już na początku warstwy kontaktu, poczem produkty reakcji przechodzą niezmienione przez dalszy ciąg warstwy.

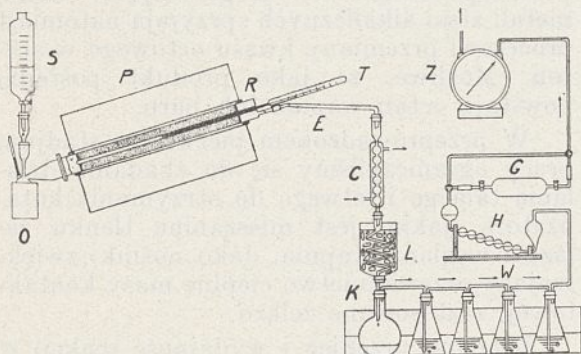
W tych warunkach nawet kilkakrotne zmniejszenie lub powiększenie szybkości nie powinno wpływać na wydajność procesu. Wydajność ta spada dopiero po przekroczeniu maksimum szybkości przepływu, gdy krótki czas zetknięcia par alkoholu i wody z kontaktem nie pozwala na osiągnięcie stanu równowagi. Wielkość szybkości maksymalnej zależy nie tylko od aktywności katalizatora, lecz w pierwszym rzędzie od wymiarów aparatu.

Po ustaleniu optymalnych warunków dla przebiegu reakcji ketonizacji wykonano kilka doświadczeń, mających na celu zbadanie spadku wydajności przy dłuższym przepuszczaniu mas reagujących nad tym samym kontaktem. Doświadczenia te mogą stanowić wstęp do dalszych badań nad trwałością i regeneracją katalizatora.

Część doświadczalna,

Aparatura.

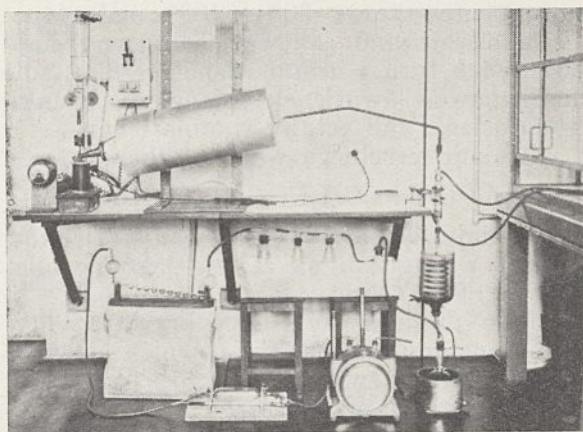
Aparatura stosowana do ketonizacji ulegała w toku pracy kilku modyfikacjom. W ostatecznej postaci przedstawiona jest ona na załączonym rysunku (rycina 1) i fotografii (rycina 2).



Rycina 1.

Aparatura składała się z następujących części: zbiornika spirytusu, odparownika, pieca, chłodnic, odbieralnika, płóczek, pipety do pobierania prób gazu oraz gazomierza.

Jako zbiornik spirytusu służył rozdzielacz litrowy (S) z podziałkami co 100 cm³. Rozdzielacz połączony był z odparownikiem szklanym łącznikiem, pozwalającym na obserwowane szybkości przepływu cieczy.



Rycina 2.

Odparownik (O) wykonany był z blachy mosiężnej i ogrzewany zzewnątrz prądem elektrycznym. Natężenie prądu regulowano za pomocą opornicy. Do pomiaru temperatury wewnątrz odparownika służył termometr umieszczony w tulejce mosiężnej.

Kolnierz odparownika połączony był z kolnierzem rury kontaktowej R. Rura żelazna o średnicy wewnętrznej 48 mm, zewnętrznej 51 mm, długości 84 cm, posiadała wewnątrz tuleję z rurki żelaznej o średnicy zewnętrznej 16 mm, przechodzącą koncentrycznie przez całą długość rury R i na końcu zaślepioną. W tulei umieszczano termometr T, którego kulka znajdowała się w środku pieca i który pozwalał na dokładny pomiar temperatury kontaktu.

Rura R osadzona była za pomocą dwóch pierścieni azbestowych w rurze pieca elektrycznego P. Uzwojenie pieca wykonane było w ten sposób, aby temperatura na całej długości (70 cm) była możliwie jednakowa. Natężenie prądu ogrzewającego piec regulowano za pomocą opornicy i mierzono amperomierzem.

Chłodzenie i częściowe skraplanie produktów reakcji zachodziło w żelaznej rurce E, wodnej chłodnicy kulkowej C, oraz chłodnicy spiralnej L, chłodzonej wodą z lodem.

Jako odbieralnik służyła kolba pojemności 1500 cm³ K, chłodzona wodą z lodem. Ponieważ powstające podczas reakcji gazy porrywały część acetonu, za odbieralnikami wstawiono cztery płóczki, zawierające po 500 cm³ wody (W), oraz płóczkę kulkową napełnioną roztworem chlorowodoru hydroksylaminą i służącą do chwytania niewiel-

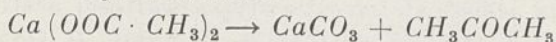
kich ilości acetonu, któreby mogły się przedostać przez płóczki z wodą.

Pipeta gazowa G posiadała odgałęzienie, dzięki czemu można było pobierać próby, nie przerywając doświadczenia.

Do pomiaru przepływu gazu służył precyzyjny gazomierz wodny, pozwalający na odczytywanie objętości z dokładnością do 0,01 l i zaopatrzony w dwa termometry.

Katalizator.

Jako katalizator stosowano wiórki stalowe pokryte tlenkami żelaza i węglanem wapnia. W tym celu wiórki o średnicy ok. 5 mm pozostawiano na przeciąg godziny w 1% roztworze kwasu octowego, poczem nadmiar kwasu odciedzano, wiórki rozsypany cienką warstwą na żelaznej tacy i pozostawiano na przeciąg kilkunastu godzin. Po dwukrotnym powtórzeniu tej operacji wiórki pokryły się grubą warstwą rdzy. Zardzewiałe wiórki umieszczono w nasyconym roztworze octanu wapnia, roztwór odparowano, poczem wiórki pokryte octanem umieszczono w rurze żelaznej pieca elektrycznego i wyprażono w 500° w strumieniu powietrza. W tych warunkach wodorotlenek żelaza, powstały jako produkt hydrolizy octanu, ulega rozkładowi na tlenek żelazowy, octan wapnia zaś rozkłada się w myśl równania:



Do wypełnienia pieca użyto 500 g opilków, zajmujących objętość około 1 litra.

Sposób prowadzenia procesu ketonizacji.

500 — 1000 cm^3 mieszanki wodno-alkoholowej o znanej zawartości alkoholu wlewano do rozdzielacza i, po ogrzaniu pieca do określonej temperatury, wkraplało ciec do odparownika. Szybkość wkraplań (liczbę kropel na min) regulowano według wahań metronomu. Szybkość przepływu wyrażoną w cm^3/h obliczano, dzieląc objętość wprowadzonej mieszanki przez ogólny czas przepływu.

Temperatura wewnątrz odparownika wahała się w granicach 120 — 180°. Co pewien czas mierzono i notowano: temperaturę odparownika, temperaturę kontaktu, natężenie prądu ogrzewającego piec, stan gazomierza, temperaturę gazów oraz ciśnienie barometryczne.

Po wdropleniu całkowitej ilości mieszanki, mierzono ilość zebranego kondensatu, oraz ilość cieczy w płóczkach, poczem analizowano produkty reakcji. Po każdym doświadczeniu kontakt regenerowano, przepuszczając przez rurę ogrzaną do 500° powietrze nasycone parą wodną. W ten sposób eliminowano wpływ ewentualnego zużycia katalizatora na wydajność procesu.

Analiza produktów reakcji.

Mieszanina, otrzymywana jako produkt ketonizacji spirytusu, zawiera prócz acetonu, nadmiar wody i alkoholu, który nie wszedł w reakcję. Poza to może ona zawierać pewne ilości produktów pośrednich, jak aldehyd i kwas octowy.

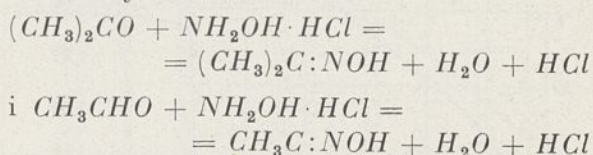
Największą trudność przedstawia ilościowe oznaczenie obok siebie aldehydu octowego i acetonu, gdyż aldehydy i ketony wykazują szereg reakcyj charakterystycznych wspólnych.

Z szeregu metod, jako najodpowiedniejszą, wybrano metodę, polegającą na oznaczeniu sumarycznej zawartości acetonu i aldehydu jodometrycznie lub zapomocą chlorowodoru hydroksylaminy, oraz kolorymetrycznym oznaczaniu ilości aldehydu.

Badaną próbę cieczy w ilości 100 cm^3 ogrzewano w ciągu 15 min pod chłodnicą zwrotną w celu usunięcia rozpuszczonego CO_2 , następnie oznaczano przez miareczkowanie zapomocą 0,1 n NaOH wobec fenolfaleiny zawartość kwasu octowego.

20 cm^3 świeżej próby zadawano 20 cm^3 zobojętnionego roztworu normalnego chlorowodoru hydroksylaminy i odmiareczkowano ilość wydzielonego chlorowodoru zapomocą 0,5 n NaOH wobec metyloranżu jako wskaźnika

W myśl równań:



z jednego mola acetonu lub aldehydu powinien powstać 1 mol HCl.

W rzeczywistości, jak wykazał M. Morasco²⁾, reakcja nie dobiega do końca, a tylko 94,4% acetonu (względnie aldehydu) przechodzi w oksym, co należy uwzględnić przy przeliczaniu wyników analizy³⁾.

Prócz metody z chlorowodorkiem hydroksylaminy stosowano również metodę jodometryczną Messingera, polegającą na przemianie acetonu i aldehydu w jodoform i odmiareczkowaniu nadmiaru jodu 0,1 n roztworem pirosiarczynu potasu.

Zawartość aldehydu oznaczano kolorymetrycznie zapomocą odczynnika Girarda, przyczem porównywano ciec badaną z cieczami wzorcowymi.

Zawartość acetonu w roztworze obliczano z różnicy sumy ilości acetonu i aldehydu oraz ilości aldehydu.

²⁾ Ind. Eng. Chem. 18, 701, (1926).

³⁾ jak również ilość NaOH, zużyte na zobojętnienie CH_3COOH .

W celu sprawdzenia dokładności metody sporządzono dwie ślepe próby o znanej zawartości acetonu, aldehydu, kwasu octowego i alkoholu i oznaczono zawartość trzech pierwszych składników.

Jak widać z zestawienia podanego w tabelicy 1, otrzymano bardzo dobrą zgodność wyników:

TABLICA 1.

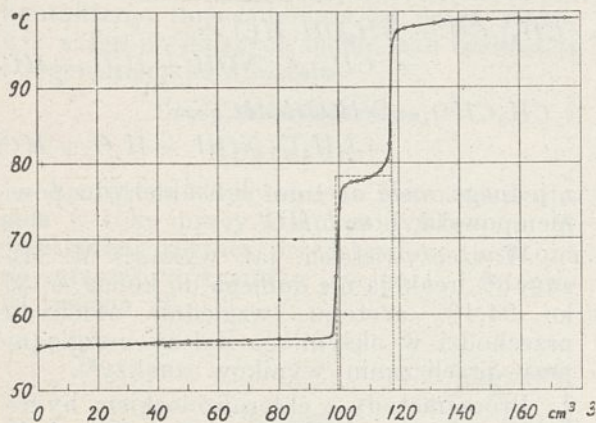
	zawartość składnika w g/l roztworu		roztwór II	
	roztwór I	roztwór II	roztwór I	roztwór II
	rzeczywista	oznaczona	rzeczywista	oznaczona
kwas octowy	5,43	5,28	—	—
aldehyd octowy	4,45	4,5	3,4	3,5
aceton	76,68	76,1	72,6	72,5

Skład mieszaniny można również oznaczyć przez dystalację frakcjonowaną. Do tego celu używano 20-kulkową kolumnę szklaną z przelewami, która pozwalała na dokładne rozdzielenie acetonu, alkoholu i wody.

Analizę gazów, powstających jako produkt reakcji wykonywano w biurecie Buntego lub aparacie Otto.

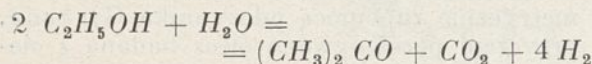
Obliczanie wydajności.

Znając ilość wprowadzonego alkoholu i zawartość acetonu w produktach reakcji, obli-



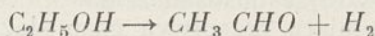
Rycina 3.

czano wydajność procesu w stosunku do wydajności teoretycznej w założeniu, że reakcja przebiega według schematu:



W myśl tego równania, z 1 g alkoholu i 0,196 g wody powinno się otrzymać teoretycznie 0,63 g acetonu i 1,22 l gazu, zawierającego 20% CO_2 i 80% H_2 . Stosunek ilości otrzymanego acetonu do ilości teoretycznej wyrażano w procentach wydajności teoretycznej.

Wydajność aldehydu można obliczyć, przyjmując, że reakcja uboczna przemiany alkoholu w octaldehyd przebiega według równania:



Wówczas teoretycznie z 1 g alkoholu powinno się otrzymać 0,946 g aldehydu o 0,487 l wodoru.

Ponieważ zawartość aldehydu w produktach reakcji jest stosunkowo niewielka w porównaniu z zawartością acetonu, w przypadku, gdy nie oznaczano oddzielnie ilości aldehydu, obliczano sumaryczną ilość acetonu i aldehydu (na zasadzie wyników oznaczenia metodą hydroksylaminową lub jodometryczną) i wyrażano ją w g acetonu, porównując z wydajnością teoretyczną.

Miarą wydajności procesu ketonizacji jest również objętość powstających podczas reakcji gazów. Mianowicie, jak wynika z przytoczonego wyżej równania, teoretycznie z 1 g alkoholu powinno powstać 1,22 l gazu. Porównując rzeczywistą objętość gazów (zredukowaną do warunków normalnych 0° i 760 mm Hg) z teoretycznie obliczoną, można się zorientować w wydajności przemiany alkoholu w aceton. O ile wydajność, w ten sposób obliczona, jest wyższa od obliczonej na podstawie rzeczywistej zawartości acetonu w produktach reakcji, to widać, że część spirytusu, względnie acetonu, ulega rozkładowi na produkty gazowe.

Wpływ składu mieszaniny alkohol-woda na wydajność reakcji.

Po wykonaniu kilku doświadczeń wstępnych, w celu jakościowego zorientowania się w przebiegu procesu ketonizacji oraz wypróbowania działania aparatury, przystąpiono do systematycznych prób nad wpływem składu ilościowego mieszaniny reagującej alkoholu z wodą na wydajność acetonu.

Wykonano serię doświadczeń, prowadząc proces stale w 500°, zmieniając natomiast moc użytego do reakcji spirytusu. Celowo, zamiast brać mieszanki kolejno o coraz to większej zawartości alkoholu, brano mieszanki o różnym składzie, naprzemian zmniejszając lub zwiększając moc spirytusu. Jak zaznaczono na wstępie, przed każdym doświadczeniem kontakt regenerowano zapomocą powietrza.

Przykład. Ketonizacji poddano mieszaninę 200 g spirytusu odwodnionego i 600 g wody, co odpowiada procentowej zawartości wagowej 25% lub mocy 30,5° obj.

Teoretycznie powinno się otrzymać z 200 g alkoholu 126 g acetonu i 244 l gazów, lub 192 g aldehydu i 98 l wodoru.

Przebieg procesu ketonizacji przedstawiony jest liczbowo na tablicy 2.

TABLICA 2.

godzina h min	szybkość wkrapiania cieczy kropel/min	natężenie prądu A	tempera- tura kontaktu °	stan gazo- mierza l	tempe- ratura gazów °
10,00	120	2,0	505	499,75	24
10,30	"	2,0	500		"
11,15	"	2,1	495		"
11,20	"	2,15	497		"
11,45	"	2,05	504		"
11,55	"	1,9	507		"
12,15	"	1,9	507		"
13,00	"	1,9	500		"
13,25	"	1,95	498		"
13,45	"	1,95	500		"
14,20	"	1,95	500	729,18	"

Ogólny czas trwania ketonizacji wynosił 260 min; temperatura średnia kontaktu = 501°; ciśnienie barometryczne 747,7 mm Hg. objętość gazów (odczytana) 229,43 l, zredukowana 208 l.

Kondensatu zebrano 668 g (690 cm³), objętość cieczy w płóczkach wynosiła 2200 cm³.

Produkty reakcji zawierały jedynie ślady kwasu octowego. Zawartość acetonu i aldehydu oznaczono jodometrycznie, zawartość aldehydu — kolorymetrycznie.

Zawartość acetonu i aldehydu (przeliczonego jako aceton) wynosiła:

w kondensacie 88,1 g
w płóczkach 17,3 g
razem 105,4 g

co odpowiada 83,5% wydajności teoretycznej.

Zawartość aldehydu w kondensacie . . . 1,2 g
w płóczkach 0,9 g
razem 2,1 g
(1,1% wydajności teor.)

Obliczona z różnicy

Zawartość acetonu w kondensacie . . . 86,5 g
w płóczkach 16,1 g
razem 102,6 g

co odpowiada 81,3% wydajności teoretycznej.

610 cm³ kondensatu rozdystylowano na kolumnie rektyfikacyjnej. Przebieg krzywej dystylacji podaje wykres na rycinie 3. Jak wynika z przebiegu krzywej, dystylat zawierał 99 cm³ acetonu i aldehydu oraz ok. 18 cm³ spirytusu mocy 96,5° (azeotropu), co po przeliczeniu na gramy i ogólną ilość kondensatu, odpowiada 88,5 g acetonu i aldehydu, wobec oznaczonej analitycznie liczby 86,5 + 1,2 = 87,7 g.

Pozorna wydajność acetonu obliczona na podstawie ilości gazów W = (208 : 244) · 100 = 85,3% wydajności teoretycznej, a więc była większa, niż obliczona na podstawie zawartości acetonu i aldehydu w produktach reakcji. Wskazuje to, że niewielka część alkoholu uległa przemianie na produkty gazowe.

Tablica 3 podaje wyniki doświadczeń, wykonanych przy tej samej temperaturze kontaktu (500°) i przy zastosowaniu spirytusu różnej mocy.

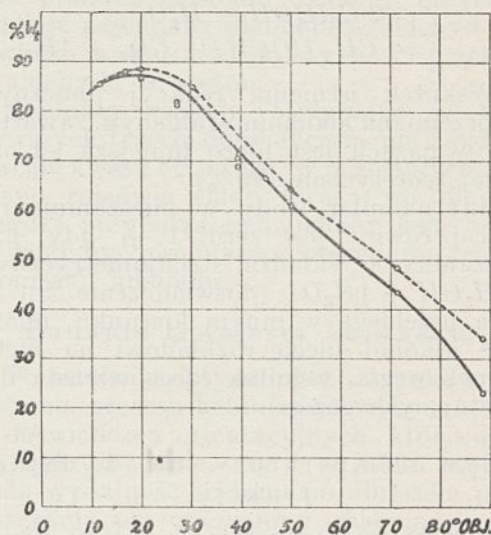
Graficznie zależność między mocą użytego spirytusu, a wydajnością reakcji przedstawia wykres na rycinie 4. Krzywa oznaczona linią przerywaną odpowiada sumarycznej wydajności acetonu i aldehydu w przeliczeniu na aceton, krzywa ciągła — wydajności samego acetonu. Przy wykreślaniu krzywych celowo uwzględniano wartości najwyższe, gdyż znalezienie niższych wydajno-

TABLICA 3.

Dośw. Nr.	Moc spirytusu		Wydajność w stosunku do wydajn. teor.			
	% wag.	° obj.	aceton + aldehyd (jako aceton) %	alde- hyd %	ace- ton %	wydajn. pozorna oblicz. z ilości gazów %/o
1	32,9	39,5	70,7*	1,4	69,0	99
2	37,9	45	66,5			92
3	25,1	30,5	85,0			96
4	13,9	17,1	87,9			98
5	64,1	71,5	48,5	2,5	43,4	47
6	42,3	49,8	64,3	1,6	61,1	66
7	9,7	12,0	85,6	0,1	85,4	114
8	22,6	27,6	82,0	0,5	81,3	98
9	83,8	88,5	34	7,5	23	100(!)
10	25,1	30,5	83,5	1,1	81,3	85
11	16,3	20,0	88,3	1,6	86,5	—

*) wynik zaniski, gdyż gazy były niedostatecznie przepłukane wodą.

ści mogło być raczej przypadkowe n. p. spowodowane niecałkowitem wypłukaniem acetonu z gazów.



Rycina 4.

W tablicy 4 podany jest skład gazów, powstających w reakcji.

TABLICA 4.

Do- świad- czenie Nr.	Moc spiryt. wy- jścio- wego ° obj.	Skład gazu w % /° obj.						
		CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	C _n H _{2n}	O ₂	N ₂
wstępne	24,3	20,2	nie oznaczano					
"	24,8	20	"					
7	12,0	19,8	77,4	2,2	0,0	0,0	0,6	0,0
8	27,6	19,5	72,9	2,1	0,0	0,0	3,5*	2,0*
9	88,5	10,3	67,8	13,2	8,0	0,0	0,4	0,3

*) prawdopodobne zanieczyszczenie gazów powietrzem.

Na podstawie przebiegu krzywych wydajności reakcji oraz wyników analizy gazów, można wysnuć następujące wnioski:

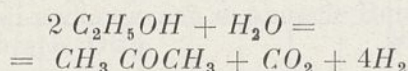
1. Wydajność reakcji przemiany kontaktowej alkoholu i wody w aceton zależy od zawartości alkoholu w mieszaninie wyjściowej, t. j. od mocy użytego do reakcji spirytusu.

2. Maksimum wydajności (86,5% wydajności teoretycznej) osiąga się, gdy moc spirytusu wyjściowego wynosi ok. 20° objętościowych (16,3% wagowych).

3. Wraz ze wzrostem mocy spirytusu wyjściowego powyżej wartości optymalnej, wydajność acetonu spada szybko, a jednocześnie wzrasta zawartość aldehydu octowego w produktach reakcji.

4. Przy obniżaniu mocy spirytusu poniżej wartości optymalnej, wydajność acetonu również spada; otrzymuje się produkt praktycznie wolny od aldehydów, natomiast duża część alkoholu ulega rozkładowi na produkty gazowe.

5. Reakcja zasadnicza przebiega według schematu:



Wskutek istnienia reakcji ubocznych, jak przemiana alkoholu w aldehyd, zawartość CO_2 w gazach jest nieco mniejsza od obliczonej teoretycznie (20%).

Gdy nadmiar wody w mieszaninie reagującej równy jest zeru, t. j. gdy użyć mieszaniny o składzie stechiometrycznym: $2C_2H_5OH + 1H_2O$ (doświadczenie 9), reakcja przebiega w innym kierunku, mianowicie alkohol ulega rozkładowi na metan i tlenek węgla, wskutek czego wzrasta ilość powstających gazów.

Wpływ temperatury na wydajność reakcji.

Po ustaleniu optymalnego składu mieszaniny wyjściowej, gdy temperatura kontaktu wynosi 500°, wykonano szereg doświadczeń, zmieniając temperaturę reakcji w granicach od 400° do 650°.

Posługiwano się aparaturą opisaną na wstępie, przyczem, podobnie jak poprzednio, kontakt regenerowano po każdym doświadczeniu.

Jako mieszanekę wyjściową stosowano spirytus 20°-wy i 10°-wy.

W tabelicy 5 zestawione są wyniki liczbowe doświadczeń.

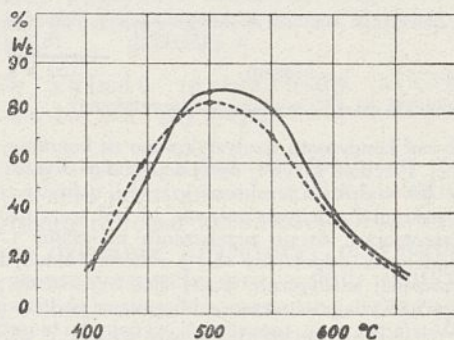
Wykres zależności między wydajnością reakcji a temperaturą kontaktu podaje rycina 5, gdzie krzywa ciągła odpowiada sumarycznej wydajności acetonu i aldehydu (w przeliczeniu na aceton) przy przerobie spi-

TABLICA 5.

Dośw. Nr.	Temperatura °	Wydajność reakcji w % wydajności teoret.			
		aceton + aldehyd (jako aceton)	aldehyd	aceton	oblicz. z ilości gazów
s p i r y t u s 10°					
1	408	22,1			20
2	445	58,5	1,2	56,0	64
3	550	71,0	0,3	70,5	122
4	652	15,7	0,0	15,7	95
s p i r y t u s 20°					
1	405	19,9	2,6	14,7	18
2	450	54,0	1,1	51,8	57
3	550	81,5	1,1	79,5	109
4	600	41,0	0,7	40,3	161
5	652	18,2	0,0	18,2	232

rytusu 20°-go, krzywa przerywana — wydajności przy przerobie spirytusu 10°-go. Odpowiednich krzywych wydajności dla samego acetonu nie wykreślano, gdyż nie różnią się one zasadniczo od krzywych wydajności sumarycznej ze względu na niewielką zawartość aldehydu w stosunku do acetonu.

Punkty, odpowiadające wydajności w 500°, obliczono przez interpolację na podstawie wyników poprzednich doświadczeń.



Rycina 5.

Z wyników podanych w tabelicy V, oraz przebiegu krzywych wynika, co następuje:

1. Temperatura kontaktu w jeszcze silniejszym stopniu niż skład mieszaniny wyjściowej wpływa na wydajność przemiany alkoholu i wody w aceton;

2. temperatura optymalna, w której osiąga się maksimum wydajności, wynosi ok 500°;

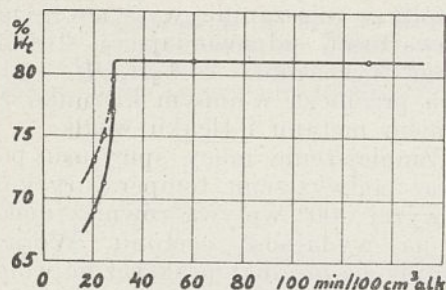
3. w temperaturach niższych wydajność acetonu szybko spada, natomiast wzrasta zawartość aldehydu w produktach reakcji;

4. w temperaturach powyżej 500° następuje również spadek wydajności; produkty

reakcji nie zawierają prawie wcale aldehydu, natomiast duża część alkoholu ulega przemianie w produkty gazowe, wskutek czego wydajność pozorna, obliczona na podstawie ilości gazów, silnie wzrasta.

Wpływ szybkości przepływu par mieszaniny reagującej na wydajność procesu.

W celu zbadania, jak wpływa szybkość przepływu par mieszaniny reagującej na wydajność procesu ketonizacji, wykonano szereg doświadczeń, zwiększając stopniowo szybkość wkraplania spirytusu. Reakcję prowadzono w warunkach optymalnych, t. j.



Rycina 6.

stosując spirytus 20°-wy i przepuszczając jego pary nad kontaktem w temperaturze 500°. Przed każdym doświadczeniem kontakt regenerowano zapomocą powietrza. Wyniki doświadczeń podane są na tablicy 6. Na rycinie 6 przedstawiono wykres zależności między wydajnością reakcji a czasem przepływu 100 cm³ alkoholu (500 cm³ spirytusu 20°-go).

Krzywa przerywana odpowiada sumarycznej wydajności acetonu i aldehydu (w przeliczeniu na aceton), krzywa ciągła — wydajności samego acetonu.

TABLICA 6.

Doświadczenie Nr.	Szybkość przepływu		Czas przepływu 100 cm³ alk. min	Wydajność w % — wydajności teoret.		
	spirytusu 20° cm³/h	alkoholu cm³/h		aceton + aldehyd (jako aceton)	aldehyd	aceton
1	231	46,2	130	82,5	0,0	82,5
2	500	100	60	82,2	0,0	82,2
3	1070	215	28	79,5	1,1	77,0
4	1250	250	24	75	1,8	71,2
5	1500	300	20	73	1,8	69,0

Wyniki doświadczeń potwierdzają przyjęte wstępnie założenie, że przy niewielkich prędkościach szybkość, lub czas przepływu nie wpływają na wydajność reakcji. W ciągu

dłuższego czasu zetknięcia par alkoholu i wody z kontaktem stan równowagi zostaje osiągnięty już na początku rury reakcyjnej. Dopiero, gdy szybkość przepływu zwiększyć powyżej pewnego maksimum, w danym wypadku, gdy czas przepływu 100 cm³ alkoholu (500 cm³ spirytusu 20°) wynosi mniej niż 30 min, krzywa wydajności gwałtownie się załamuje ku dołowi, co dowodzi, że w tak krótkim czasie reakcja nie dobiega do końca. Maksymalna szybkość przepływu dla danego kontaktu i przy danych wymiarach aparatury (objętość przestrzeni reakcyjnej ok. 1000 cm³) wynosi 200 cm³ alkoholu, czyli 1000 cm³ spirytusu 20° na godzinę. Odpowiada to wydajności około 80 g acetonu na godzinę i 1000 cm³ przestrzeni reakcyjnej. Należy zwrócić uwagę, że dopiero po przekroczeniu maksymalnej szybkości przepływu w produktach reakcji występuje aldehyd, przy czym wydajność jego w stosunku do wydajności teoretycznej wzrasta od 0 do 1,8, a następnie utrzymuje się na tym samym poziomie.

Wynikałoby stąd, że aldehyd powstaje jako produkt pośredni reakcji, przy czym szybkość przemiany alkoholu w aldehyd jest niewielka w stosunku do szybkości przemiany aldehydu w aceton.

Produkty reakcji, otrzymane w toku pierwszych trzech doświadczeń, nie zawierały wcale kwasu octowego, w pozostałych znaleziono zaledwie ślady kwasu, co nie potwierdza przypuszczenia, jakoby kwas octowy miał być produktem pośrednim reakcji ketonizacji alkoholu.

Badanie trwałości kontaktu.

Po ustaleniu optymalnych warunków prowadzenia procesu ketonizacji, wykonano kilka doświadczeń orientacyjnych, których celem było zbadanie, czy i w jakim stopniu spada wydajność acetonu po dłuższym przepuszczaniu par mieszaniny reagującej nad kontaktem bez jego regeneracji.

Jako mieszaninę reagującą wzięto spirytus 20°, który wkraplano z szybkością 80 kropel na minutę (ok. 200 cm³/h) i pary przepuszczono nad kontaktem w temperaturze 500°.

W tablicy 7 i na wykresie (rycina 7) przedstawiono spadek sumarycznej wydajności acetonu i aldehydu w przeliczeniu na aceton (linja przerywana), oraz samego acetonu (linja ciągła), w zależności od ilości przepuszczonego spirytusu.

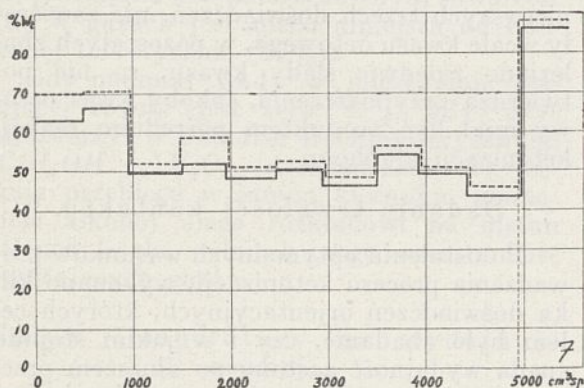
Po doświadczeniu 10-em kontakt zregenerowano.

Jak widać z przebiegu linii łamanych, wydajność, która początkowo utrzymuje się na tym samym poziomie, potem stopniowo spada. Wydajność pozorna, obliczona na

TABLICA 7.

Doświadczenie Nr.	Wprowadzono spiryt. 20° cm ³	Otrzymano acetonu g	Wydajność w % wydajn. teoret.			
			aceton + aldehyd (jako aceton)	aldehyd	aceton	oblicz. z ilości gazów
1	500	31,6	70	3,3	63,3	76
2	481	32,1	70,5	3,5	66,6	70
3	493	24,3	52,2	3,2	49,3	55
4	500	26,1	58,7	3,8	52,2	56
5	492	24,0	51,0	2,0	48,7	45
6	500	25,3	52,7	2,0	50,5	54,5
7	500	23,2	48,7	1,8	46,5	47,4
8	465	25,5	56,5	1,5	54,7	53,6
9	500	24,7	51,0	1,5	49,4	49,5
10	500	22,0	45,8	1,6	44,0	45,3
11	500	43,2	88,3	1,6	86,5	78

podstawie ilości gazów, odpowiada w przybliżeniu wydajności rzeczywistej acetonu, co wskazuje, że cała część alkoholu, która wchodzi w reakcję, ulega przemianom w aceton (względnie aldehyd), nie ulegając rozkładowi na produkty gazowe. Nie ulega więc zmianom mechanizm działania kontaktu, a jedynie



Rycina 7.

zmniejsza się jego aktywność. Po regeneracji kontakt odzyskuje swą pierwotną aktywność, wskutek czego wydajność wzrasta do pierwotnego poziomu.

Ostatnie doświadczenia stanowiły jedynie wstęp do dalszych szczegółowych badań nad trwałością katalizatora oraz jego regeneracją. Jako wniosek praktyczny wynika, że, aby uniknąć spadku wydajności, trzeba często, w danym wypadku po przepuszczeniu każdego 1000 cm³ spirytusu, kontakt regenerować.

Wnioski.

Na podstawie wykonanych doświadczeń można wysnuć następujące wnioski, dotyczące wpływu różnych parametrów na wy-

dajność katalitycznej przemiany alkoholu i wody w aceton, oraz mechanizmu przebiegu reakcji.

1. Zastosowana jako kontakt mieszanina tlenku żelaza i węglanu wapnia pozwala na osiągnięcie ok. 87% wydajności teoretycznej przy przemianie alkoholu w aceton. Wydajność tę osiąga się, przepuszczając pary spirytusu 20°-go nad kontaktem w temperaturze 500°.

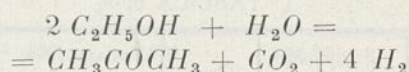
2. Powiększenie mocy spirytusu, t. j. zmniejszenie zawartości wody w mieszaninie wyjściowej oraz obniżenie temperatury kontaktu powoduje silny spadek wydajności acetonu, przyczem w produktach reakcji wzrasta zawartość aldehydu octowego. Gdy zawartość wody w mieszaninie wyjściowej spadnie do zawartości, odpowiadającej stosunkowi stechiometrycznemu: $2 C_2H_5OH + 1 H_2O$ reakcja przebiega w innym kierunku z wydzieleniem metanu i tlenku węgla.

3. Zmniejszenie mocy spirytusu poniżej 20° oraz podwyższenie temperatury kontaktu powyżej 500° wpływa również niekorzystnie na wydajność acetonu. Wprawdzie otrzymuje się produkt praktycznie wolny od aldehydów, lecz znaczna część alkoholu ulega rozkładowi na produkty gazowe i jest stracona.

4. Maksymalna szybkość przepływu dla aparatu o przestrzeni reakcyjnej 1000 cm³ wynosi ok. 1000 cm³ spirytusu 20°-go na godzinę, co odpowiada wydajności praktycznej powyżej 80 g acetonu.

5. Przy dłuższym przepuszczaniu par mieszaniny reagującej nad kontaktem wydajność spada. Aby temu zapobiec, trzeba często np. po przepuszczeniu każdego 1000 cm³ spirytusu regenerować kontakt za pomocą powietrza.

6. Na podstawie analizy gazów stwierdzono, że reakcja ketonizacji przebiega zasadniczo według schematu:



Brak kwasu octowego oraz niewielka stosunkowo ilość aldehydu w produktach reakcji potwierdzają przypuszczenia, że reakcja ketonizacji musi przebiegać w kilku stadiach przez acetaldehyd i kwas octowy. Możliwe jest, że większa część etanolu tworzy z wodą bezpośrednio aceton, aldehyd powstaje zaś jako uboczny, a nie pośredni, produkt reakcji.

ZUSAMMENFASSUNG.

Darstellung von Aceton aus Spiritus mit Hilfe eines Katalysators aus kohlensaurem Kalk und Eisenoxyd.

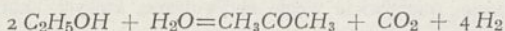
Der Katalyse wurden Gemische von Alkohol und Wasser unterworfen; als Katalysator diente Eisenfeile, die mit Eisenoxyd (Rost) und kohlensaurem Kalk bedeckt war.

Der letzere wurde durch Zersetzung von essigsäurem Kalk auf dem Katalysator selbst dargestellt.

Es wurde die Abhängigkeit der Acetonausbeute von Änderungen in der Zusammensetzung des benutzten Gemisches aus Alkohol und Wasser, Änderungen der Temperatur des Kontaktes, der Durchflussgeschwindigkeit der Substrate und der Einwirkungsdauer des Katalysators geprüft. Gleichzeitig versuchten die Verfasser auf Grund von Analysen der Reaktionsprodukte den Reaktions-Mechanismus des Prozesses klarzustellen.

Die Versuchsergebnisse berechtigen zu den nachstehenden Folgerungen:

1. Die Ketonisierung verläuft nach der Formel:



Als Nebenprodukt entsteht in geringer Menge Acetaldehyd. Essigsäure entsteht nicht oder doch nur in unbedeutender Menge.

2. Die höchste Ausbeute (ca. 87% der theoretischen) wird erreicht beim Durchleiten der Dämpfe eines Spiritus von 20° (eine Mischung mit ca. 16,3 Gewichtsprocenten Alkohol) über einem auf 500° erhitzten Kontakt.

3. Wird stärkerer Spiritus verwandt, also ist der Wassergehalt geringer, und wird der Kontakt bei tieferen Temperaturen gehalten, so hat das ein starkes Sinken der Ausbeute an Aceton zur Folge, wobei in den Reaktionsprodukten der Acetaldehydgehalt wächst. Wird der Wassergehalt so gering, dass das Gemisch etwa dem stöchiometrischen Verhältnis $2 C_2H_5OH + 1 H_2O$ entspricht, so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf unter Bildung von CH_4 und CO .

4. Fällt die Stärke des Spiritus unterhalb 20° oder steigt die Temperatur des Kontaktes oberhalb 500°, so ist das gleichfalls von schädlichem Einfluss auf die Ausbeute an Aceton. Zwar wird dann ein von Aldehyden freies Produkt erhalten, aber ein grosser Teil des Alkohols erliegt der Zersetzung in gasförmige Produkte und geht verloren.

5. Die Höchstgeschwindigkeit, in einem Apparat mit einer Reaktionskammer von 1000 cm^3 Inhalt, beträgt etwa 1000 cm^3 Spiritus von 20°, was einer praktischen Ausbeute an Aceton von über 80 g pro Stunde entspricht.

6. Bei länger dauerndem Durchleiten der Rohmischung durch den Kontakt fällt allmählich die Ausbeute. Aus diesem Grunde muss der Kontakt öfters (z. B. nach Durchgang von 1000 cm^3 Spiritus) mit Hilfe von Luft regeneriert werden.

Inż. Tadeusz Śliwiński

O SUROWIEC DLA PRZEMYSŁU PRZETWÓRCZO-CUKROWEGO

La question de sucre comme matière première pour l'industrie.

Rozporządzenie z dnia 4. 12. 1935 za Nr. 551 Min. Skarbu znosi różnice w cenie pomiędzy różnymi gatunkami cukru kryształu. Na skutek tego produkcja wyższych gatunków cukru, kryształu czyli tak zwane kryształy rafinowane tracą rację bytu i nie będą mogły być produkowane, bowiem nadwyżka za rafinację została przy tym gatunku zniesiona. Cukrowniom nie będzie się opłacać rafinować kryształu, skoro za kryształ rafinowany mają pobierać cenę taką samą, jak za kryształ zwykły, czyli afinowany. Jeśli chodzi o bezpośrednią konsumpcję do kawy, herbaty czy pieczywa, to z brakiem kryształu rafinowanego można się pogodzić, bowiem wybredniejsi konsumenci mogą nabywać rafinadę w głowach, kostkach lub rąbaną. Natomiast, jeśli chodzi o przemysł przetwórczo-cukrowy, który stał się u nas, szczególnie w zachodn. województwach, idąc drogą wyrobioną na Zachodzie, głównym odbiorcą kryształu rafinowanego, to brak tego gatunku cukru stwarza charakterystyczną lukę. Przemysł ten został pozbawiony surowca, do którego przystosował swe warsztaty pracy i wyrobił sobie metody postępowania i aparaturę.

Nie będę tutaj wchodził w motywy rozporządzenia, które dotkliwie godzi w poważną gałąź przemysłu przetwórczo-cukrowego, pragnąłbym natomiast podkreślić, jakie są różnice w składzie chemicznym obu gatunków cukru, oraz jakie techniczne własności kryształu rafinowanego czynią go odpowiednim surowcem dla dalszego przerobu na różnorodne artykuły spożywcze.

Czy byloby rzeczą racjonalną używać do celów przetwórczych rafinady w głowach czy w kostkach? Kształtowanie cukru w głowy, bloki lub laski w celu nadania odpowiedniej twardości wyrąbywanym w następstwie kostkom jest procesem zupełnie zbędnym, jeśli chodzi o zakłady, potrzebujące cukru rafinowanego dla wyrobu różnorodnych artykułów spożywczych. Kształtowanie to jest manipulacją techniczną

dosyć złożoną, wymagającą skomplikowanej aparatury i specjalnych zachodów. Bielenie głów na stołach czy bloków na wirówkach wymaga kolosalnej ilości zabiału, otrzymywanego z kryształu rafinowanego. Następne operacje, jak suszenie np. w aparatach Passburga, pilowanie, rąbanie, sortowanie i odmienne pakowanie rafinady wymaga skomplikowanej aparatury i robocizny. Wszystkie te procesy powodują, że rafinada kształtowana jest znacznie droższa, aniżeli kryształ rafinowany, dla przetwórcy zatem cukru będzie zupełnie nieekonomicznym naddatkiem opłacać te wszystkie procesy, jakie trzeba wykonać dla uformowania głów lub kostek. Rozpuszczanie takiej rafinady, aby otrzymać znów syrop, będzie z punktu widzenia organizacji pracy marnotrawstwem. Daleko bardziej ekonomiczne będzie postępowanie, jeśli cukrownie zwykły afinowany kryształ rozpuszczają i z syropu oczyszczonego przez środki rafinowane otrzymają przez zgotowanie i odwirowanie kryształ rafinowany. Również i rafinerje, wytwarzające rafinadę kształtowaną w formie głów, bloków czy lasek, ekonomiczniej będą pracować, jeśli z odcieków od tych głów i t. d. przepuszczonych przez środki rafinujące, zgotują kryształ rafinerski.

Nadwyżka za kryształ rafinowany ze względu na mniej skomplikowane manipulacje aniżeli z kształtowaną rafinadą jest znacznie niższa niż przy rafinadzie kostkowej i wynosi na 100 kg 3 do 8 zł. Jeśli porównamy tę nadwyżkę z nadwyżką, jaką bierze Państwowy Monopol Spirytusowy za hektolitr wódki wyborowej lub luksusowej, a która to nadwyżka wynosi 100 i 150 zł. w stosunku do czystej za rektyfikację, to należy przyznać, że nadwyżka za kryształ rafinowany jest bardzo nieznaczna i usprawiedliwiona kosztami na rafinowanie.

Analizy kryształów zwykłych czyli afinowanych oraz kryształów rafinowanych wykazują następujące różnice: kryształ afinowany wykazuje polaryzację 99,5÷99,7%, kryształ rafinowany 99,9÷100%. Zabarwienie kryształów

zwykłych leży w granicach $1\frac{1}{2}$ – $2,5^\circ$ Stamera, rafinowanych waha się od $0,35^\circ$; zawartość popiołu w zwykłych $0,02$ – $0,1\%$, w rafinowanych $0,005$ – $0,009$; p_H w zwykłych dochodzi do $7,5$ – $8,0$, w rafinowanych $6,7$ – $7,0$, co należy przypisać temu, że w kryształach zwykłych zgotowanych z syropów alkalicznych o zawartości CaO od $0,1\%$ i p_H około $8,0$ pewna część wapna zostaje zaabsorbowana w czasie krystalizacji cukru.

Prof. K. Smoleński¹⁾ znajduje następujące dane charakterystyczne dla kryształów handlowych: stopień mętności dla typu wzorcowego afinowanego $3,5\%$, dla typu minimalnego (t. j. dopuszczalnego ze względu na kolor w handlu) 12% . Tenże autor podaje ciężary właściwe²⁾ dla kryształów zwykłych $1,586$ – $1,593$ dla rafinowanych $1,590$; punkt topliwości dla zwykłych 187° – 189° , dla rafinowanych 183° – 185° , a chemicznie czystej sacharozy C. L. C. 181° – 183° , wreszcie napięcie powierzchniowe dla zwykłych cukrów $73,5$ do $85,7$, dla kryształów rafinowanych $92,2$ – $95,4$. Al. Szymański³⁾ znajduje napięcie powierzchniowe roztworów wodnych produktów rafinerskich dla kryształów zwykłych $86,5$ – $89,8$, dla kryształów rafinowanych $100,7$ – $100,9$, a zawartość substancji redukujących wyrażonych w Cu dla kryształów zwykłych — 38 mg , a dla rafinowanych 32 mg Al. Szymański uzależnia napięcia powierzchniowe od zabarwienia i podaje, że kryształy zwykłe przy zabarwieniu $0,55^\circ$ Stamera mają napięcie $90,5$, a przy zabarwieniu $2,38^\circ$ Stamera napięcie $80,5$, natomiast kryształy rafinowane przy zabarwieniu $0,15^\circ$ Stamera mają napięcie $101,3$ a przy $0,39^\circ$ Stamera — napięcie 98 .

Można jeszcze przytoczyć dalszy szereg różnorodnych badań dotyczących cech kryształów zwykłych i rafinowanych, które skonstatowali tak nasi jak i zagraniczni badacze. Te analizy dowodzą poniekąd, że właściwości cukru krystalicznego budzą naogół zainteresowanie i że definicja kryształu zwykłego czyli afinowanego oraz kryształu rafinowanego została naukowo ustalona zapomocą precyzyjnych pomiarów, przeprowadzonych z dokładnością nieraz do $0,001$ części procentu.

W praktyce zarówno rafinerzy jak i przetwórcy cukru oddawna zdawali sobie sprawę z technicznych właściwości kryształów zwykłych i rafinowanych i z jakości poszczególnych gatunków kryształów afinowanych. Polska technika cukrownicza poszła pod tym względem bardzo daleko, istnieje np. sposób śp. Doranta, który potrafił zróżnicować jakość powierzchniowej i wewnętrznej części kryształu zwykłego i na tej podstawie oparł swój niezwykle ciekawy sposób rafinowania i wytwarzania zabiału.

Szczególnie obserwowanymi własnościami przez przetwarzających cukier zwykły były: barwa, mętność, alkaliczność lub p_H , zawartość popiołu, zawartość cukru ziwertowanego, wreszcie zawartość wilgoci. Nawet i niektórzy bezpośredni konsumenci cukru wolą do herbaty cukier rafinowany, który nie daje smakowych odchyleń, jak to ma miejsce z kryształem zwykłym, zawierającym parę dziesiątych procentów melasu. Również i kawa szlachetniejszych gatunków wymaga, aby nie straciła swego aromatu, jak niezbyt trwałej wody, — tak samo i cukru, któryby nie zawierał wapna, co nie można powiedzieć o kryształach zwykłych, które zawierają soli mine-

ralnych, jak to widzimy z wywodów poprzednich, dziesięć razy więcej aniżeli kryształy rafinowane. Drobne ilości, nawet ślady siarczynów albo wapna znajdujące się w cukrze nierafinowanym, neutralizują delikatne smaki przetworów owocowych, lemoniad i win, a nawet potrafią odbarwić kolor lemoniad. Dla wyrobu szampana we Francji stosuje się bardzo gruby kryształ rafinowany ściśle obojetny.

W celu oczyszczenia zwykłego nierafinowanego kryształu od dawien dawna stosuje się specjalne środki rafinujące, jak węgiel kostny. Bezpośrednio przed wojną i w czasach powojennych wprowadzono nowy środek rafinujący w cukrownictwie, mianowicie węgle aktywowane, których skuteczność zainteresowała szerokie sfery przemysłu przetwórczego organicznego. Węgły aktywowane wynalezione przez polskiego chemika Ostrejkę i wprowadzone pierwotnie przez przemysł cukrowniczo-rafinerski, rozpowszechniają się w bardzo szybkim tempie w innej postaci w czasie wojny w formie węgla maskowych. Dążność do uszlachetnienia gatunków cukru spowodowała doniosły wynalazek chemiczny, wynalazek o pierwszorzędnej znaczeniu dla obrony przeciwgazowej.

I przemysł przetwórczo-cukrowy dokładnie zdaje sobie tak samo jak i rafinerzy cukru sprawę z jakości jednego czy drugiego gatunku cukru. Praktyka idzie tutaj w parze z badaniami analitycznymi i wykazuje, że te napozór drobne ułamki ciała o charakterze swoistym, wywierają jak i przy wodach mineralnych wybitny wpływ na jakość wyprodukowanych fabrykatów. Pozwolimy sobie dla uzasadnienia podać kilka charakterystycznych listów, które otrzymaliśmy od fabryk przetwórczych:

1) Fabryka Czekolady *Goplana* w Poznaniu oraz Fabryka Cukrów i Czekolady *Lukullus* w Bydgoszczy, również B-cia Tysler w Bydgoszczy konstatują: że w dziale karmelkarskim cukier afinowany wydziela dużo szumowin, wskutek tego powstają straty cukru, karmel nie jest czysty i klarowny, a oprócz tego posiada przykry przysmak, w przeciwieństwie kryształ rafinowany wydaje karmel czysty, klarowny, bezwonny i przy gotowaniu nie wydziela piany. Cukier rafinowany uważa jedna z fabryk tych za konieczny dla wyrobu ozdób cukrowych i cukru lodowatego. Przemysł tego rodzaju zatrudnia w Polsce 213 zakładów przemysłowych o 5665 robotnikach⁴⁾.

2) Fabryki wódek gatunkowych B. Kasprowicz w Gnieźnie i Hartwig Kantorowicz w Poznaniu komunikują, iż kryształ rafinowanego używają do fabrykacji bezbarwnych likierów, do czego kryształ zwykły nie nadaje się, jak również z tego powodu, że kryształ rafinowany nie daje piany przy zagotowaniu z sokiem. Brak kryształu rafinowanego zdyskredytuje przemysł likierniczy i owocowy przemysł krajowy i narazi go na straty. Ten przemysł zatrudnia 98 zakładów przy 1689 robotnikach.

3) Związek Wytwórców Win i Soków Owocowych w Poznaniu oraz fabryka Leopold Goldenring w Poznaniu uważają, że kryształ rafinowany jest niezbędny, gdyż kryształ zwykły daje pianę, zmienia smak i utrudnia wytwarzanie syropów na drodze zimnej (106 zakładów przy 151 robotnikach).

4) Reprezentacja Browaru Okocimskiego w Gdyni twierdzi, że kryształ rafinowany gruboziarnisty jest niezbędnie potrzebny dla wszystkich fabrykantów lemoniad, którzy uży-

¹⁾ K. Smoleński. Prace Centr. Labor. Cukr. 1928–31, str. 257.

²⁾ K. Smoleński, tamże, str. 262.

³⁾ Al. Szymański, tamże, str. 510 i 540

⁴⁾ Mały rocznik statystyczny 1935, 73, rubr. 1-2.

wają nowoczesnych aparatów do wyrobu syropu, jakie są dziś dla tego celu powszechnie zaprowadzane.

5) Fabryka Konserw i Wyrobów Mięsnych Braćja Dawidowscy w Poznaniu proszą o utrzymanie fabrykacji kryształu rafinowanego, który jedynie nadaje się jako przyprawa w procesie marynowania mięsa względnie szynki. Jedynie cukier rafinowany znacznie łagodzi smak, konserwuje kolor mięsa, a tem samem przyczynia się do uzyskania szlachetniejszego produktu co ze względu na eksport do krajów zamorskich ma dla firmy wielkie znaczenie.

Przytoczone dla uzupełnienia charakterystyki głośy przetwórców. Przypuszczać należy, że głośów tych będzie znacznie więcej, ze względu na poważną ilość fabryk zaopatrujących się w kryształ rafinowany.

Czyż jest więc rzeczą czemkolwiek umotywowaną, jeśli dla szeregu wytwórni znosi się zapomocą rozporządzenia surowiec, którego zużycie coraz szersze zatacza kręgi i staje się podstawą licznych rodzimych uszlachetniających przemysłów, wypierających zagraniczne fabrykaty?

Pracownia i Szkoła

Laboratoire et enseignement

kpt. inż. Jerzy Kallenberg

ŚREDNIE SZKOLNICTWO ZAWODOWE W ŚWIETLE POTRZEB POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Les écoles industrielles et l'industrie chimique

Poniższy odczyt wygłoszony został na posiedzeniu Sekcji Przemysłowej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 18 czerwca 1936, które zaszczylił swoją obecnością Pan Minister W. R. i O. P. Profesor Dr. Wojciech Świętosławski. Odczyt wywołał ożywioną dyskusję w której zabierało głos jedenastu mówców ze sfer przemysłowych, naukowych i oświatowych; wszyscy mówcy solidaryzowali się niemal całkowicie ze stanowiskiem sprezywanem przez prelegenta.

Ustawa o ustroju szkolnictwa zawodowego z 11 marca 1932 wywołała zrozumiałe zainteresowanie zarówno wśród sfer przemysłowych jak i czynników, dla których sprawa kształcenia zastępów młodzieży w tym czy innym zawodzie nie może pozostać obojętną. Rozporządzenie wykonawcze Pana Ministra W. R. i O. P. z 21. XI. 1933 do powyższej ustawy spowodowało reakcję zainteresowanych czynników, wyrażającą się w dyskusjach na łamach prasy, w łonie odpowiednich organizacji w odczytach i t. p. toczących się dokoła istotnych zagadnień ze szkolnictwem zawodowym związanych.

W niniejszym odczycie poruszyć pragnę sprawę kształcenia zawodowców chemików w świetle potrzeb przemysłu chemicznego, szczególnie zaś sprawę przygotowania dla tego przemysłu technika-chemika o poziomie średnim.

Zanim przejdę do omówienia tej sprawy pozwolę sobie przypomnieć pokrótce treść ustawy i rozporządzenia wykonawczego do niej.

Ustawa dzieli szkoły zawodowe na trzy rodzaje: a) szkoły doksztalające, b) typu zasadniczego, c) przysposobienia zawodowego. Pominę tu sprawę szkół doksztalających, gdyż dla przemysłu chemicznego nie powstaje potrzeba tworzenia tego rodzaju szkół chemicznych.

Szkoły typu zasadniczego ustawa dzieli na szkoły stopnia: 1) niższego, 2) gimnazjalnego, 3) licealnego, pozatem mają być organizowane, 4) szkoły mistrzów i szkoły dozorców.

1. Szkoły stopnia niższego, o czasie nauczania od 2 do 3 lat mają charakter wybitnie praktyczny. Program oparty jest na pierwszym szczeblu programowym szkoły powszechnej. Wiek przyjęcia do szkoły 13 — 14 lat.

2. Szkoły typu gimnazjalnego mają dać obok przygotowania praktycznego, przygotowanie zawodowe teoretyczne oraz, w potrzebnym zakresie, wykształcenie ogólne. Czas trwania nauki od 2 — 4 lat. Program oparty jest na 2 lub 3 szczeblu programowym szkoły powszechnej. Wiek przyjęcia co najmniej 13 lat.

3. Szkoły stopnia licealnego mają dać obok przygotowania praktycznego głębsze przygotowanie teoretyczne zawodowe i w odpowiednim zakresie wykształcenie ogólne. Program oparty jest na programie gimnazjum ogólno-kształcącego. Wiek przyjęcia co najmniej 16 lat. O szkołach przysposobienia zawodowego ustawa mówi tylko, że są one przeznaczone dla absolwentów wszystkich szkół wszystkich stopni i że mają dawać elementy wiedzy zawodowej dla wprowadzenia w zawód. Szkoły te są roczne.

Pozatem ustawa zapowiada tworzenie kursów dla zdolnych absolwentów szkół różnych stopni, dla uzupełnienia ich wykształcenia. Pozatem znajdujemy w ustawie artykuł mówiący o zakładaniu dla celów doświadczalnych poszczególnych szkół, opartych na odmiennych zasadach organizacyjnych, niż zasady określone w ustawie.

Widzimy zatem, że ustawa stwarza bardzo szerokie i elastyczne ramy, dające duże możliwości dla kształcenia zawodowców wszelkich stopni i poziomów.

Jak wygląda realizacja powyżej omówionych postulatów w odniesieniu do kształcenia chemików.

Rozporządzenie z 21. XI. 1933 zapowiada zorganizowanie dla potrzeb przemysłu chemicznego następujących szkół: A. Szkoły typu gimnazjalnego: a) farbiarsko-wykończalnicza.

B. Szkoły typu licealnego: a) garbarsko-białoskórnicza i wyprawy futer. b) farbiarsko-wykończalnicza, c) ceramiczno-szklana, d) przemysłu fermentacyjnego i wreszcie e) technologiczno-techniczna.

Dla przemysłów gumowego, cementowniczego, betoniarzkiego i wapienniczego zamiast szkół wyszczególnionych typów mają być zorganizowane odpowiednie kursy, co do których rozporządzenie ogólnikowo określa, że zadania, czas trwania

Szkolnictwo zawodowe chemiczne.

L. p	Rodzaj przemysłu	Szkoły typu zasadniczego		K u r s y
		Stopnia gimnazjalnego	Stopnia licealnego	
1	Organiczny i nieorganiczny	—	Liceum technolog.-chem.	Kursy majstrów Kursy specjalne
2	Fermentacyjny	—	Liceum przemysł.-ferment.	Kursy specjalne
3	Cukrowniczy	—	—	Kursy cukrownicze
4	Gumowy	—	—	Kursy ogólne Kursy specjalne
5	Garbarski	—	Liceum garbarskie	Kursy majstrów Kursy specjalne Kursy farb. i wykoń.
6	Ceramiczno-szkłany	—	Liceum ceramiczno-szkłane	Kursy Ceramicz.-szklane
7	Cementowy i betoniarski	—	—	Kursy cementowe Kursy betoniarskie
8	Wapienny	—	—	Kursy dla piecowych-wapień.
9	Włókienniczy	Gimnazjum farbiarsko-wykoń.	Liceum farbiarsko-wykoń	Kursy specjalne

i zasady organizacji będą dostosowywane do potrzeb odpowiednich gałęzi przemysłu.

Szkoły licealne natomiast, zostały potraktowane w rozporządzeniu bardziej szczegółowo.

Mianowicie: a) zadaniem tych szkół jest kształcenie pracowników do pracy przy organizowaniu przebiegu produkcji. Absolwenci mają posiadać obok praktycznego przygotowania zawodowego szerszy i głębszy zasób wiadomości teoretycznych — b) licea są 3 letnie — c) podbudowę programową jest gimnazjum ogólno-kształcące — d) wiek przyjęcia co najmniej 16 lat — e) uczniowie mają odbyć w czasie studiów praktyki zorganizowane w odpowiednich gałęziach przemysłu — f) licea nie przeprowadzają specjalizacji.

Ponieważ w warunkach dotychczasowych można się było poważnie liczyć głównie z zapotrzebowaniem przemysłu chemicznego na średniego technika-chemika o ogólnym przygotowaniu technologiczno-chemicznym (do tej sprawy powróć jeszcze w odpowiednim miejscu odczytu), — uwagę naszą przy omawianiu zagadnienia skierujemy ku szkołom i kursom grupy technologiczno-chemicznej.

Oprócz liceów tej grupy, mają być organizowane kursy majstrów przemysłu chemicznego. Zadaniem tych kursów ma być kształcenie pracowników, którzyby, obok praktycznej znajomości zawodu, posiadali odpowiedni zasób wiadomości teoretyczno-zawodowych i byli przygotowani do samodzielnego wykonywania czynności nadzorczych w fabrykach przemysłu chemicznego. Czas trwania i zasady organizacji tych kursów będą dostosowywane do potrzeb przemysłu chemicznego.

Wreszcie rozporządzenie zapowiada organizowanie kursów specjalnych z zakresu przemysłu chemicznego dla osób specjalizujących się w pewnych jego działach. Zadania, czas trwania i zasady organizacyjne mają być dostosowane do potrzeb przemysłu chemicznego.

Uzasadnienie powyżej skreślonej organizacji szkół chemicznych znajdujemy w obszernym komentarzu do rozpo-

ządzenia pod nazwą *materiały do organizacji szkolnictwa zawodowego*.

W materiałach powyższych, jeśli chodzi o wzmiankowane kursy specjalne, nie znajdujemy żadnych danych dla jakich mianowicie działów przemysłu chemicznego będą one przeznaczone.

Zagadnienie, które nasuwa się po zaznajomieniu się z przytoczonym zarysem organizacji szkół chemicznych sprowadza się do kwestji: czy szkoły te dadzą przemysłowi chemicznemu materiał o odpowiednich kwalifikacjach i poziomie, czy absolwenci tych szkół zostaną przez przemysł wchłonięci i czy znajdą w przemyśle właściwe miejsca pracy.

Żeby dokładniej zorientować się w tych kwestjach, trzeba zdać sobie najprzód sprawę, jakich pracowników z wykształceniem chemicznym przemysł chemiczny potrzebuje i następnie jakiego rodzaju to wykształcenie chemiczne powinno być.

Materiały do organizacji szkolnictwa zawodowego wyodrębniają następujące typy pracowników przemysłu chemicznego: 1) robotnik wykwalifikowany — 2) mistrz — 3) ruchowiec-chemik — 4) laborant-chemik.

Z naszego punktu widzenia w fabryce chemicznej większej zarysowują się wyraźnie typy pracowników o dwu kierunkach: ruchowym i laboratoryjnym.

W ruchu: 1) robotnik przyuczony (wykwalifikowany) — 2) przodownik (dozorca) — 3) mistrz — 4) zastępca kierownika oddziału (ew. kierownik pododdziału) — 5) kierownik oddziału fabrycznego.

W laboratorium: 1) laborant-chemik — 2) asystent (eksperymentator) — 3) kierownik laboratorium.

W przedsiębiorstwach mniejszych zanikają stanowiska zastępcy kierownika oddziału i przodownika w ruchu, oraz eksperymentatora (asystenta) w laboratorium.

Z wyszczególnionych powyżej typów pracowników, naszym zdaniem kierownik oddziału fabrycznego, jego zastępca, kierownik laboratorium i asystent (eksperymentator) z uwagi

na charakter spełnianych czynności powinni posiadać ukończone wykształcenie akademickie. Mistrz i laborant-chemik wykształcenie średnie chemiczne. Pozostali, przodownik i robotnik wykwalifikowany powinni być przystosowani do pełnienia swych czynności przez doksztalcenie w odpowiednim zakresie i to na miejscu w fabryce. Zatem dla chemika ze średnim wykształceniem w fabryce chemicznej zgodnie z naszą klasyfikacją istnieją dwa zasadnicze stanowiska: mistrza i laboranta-chemika.

Jeśli chodzi o kształcenie mistrza, rozporządzenie projektuje organizację specjalnych kursów mistrzowskich, które mają czerpać materiał uczniowski z pomiędzy zdolniejszych wykwalifikowanych robotników. Majstrzy ci zgodnie z brzmieniem komentarza do rozporządzenia mają pełnić następujące czynności: nadzór nad prawidłowym przebiegiem produkcji i pracą robotników, obsługa bardziej skomplikowanej aparatury i prowadzenie odpowiedzialnych procesów chemicznych lub fizycznych, wykonywanie prostych analiz chemicznych kontrolnych.

Jak przedstawia się sprawa przygotowania majstra w życiu fabrycznym?

Przemysł chemiczny z braku odpowiednio przygotowanego materiału czerpał przeważnie swych przyszłych majstrów z elementu zupełnie przypadkowego, będącego pod ręką: zdolniejszy ślusarz, niedouczony technik, absolwent kilku klas gimnazjum lub szkoły powszechnej etc. Droga wcale poważnych kosztów wykładanych na doksztalcenie i dłuższą praktykę, materiał ten przystosowywano do potrzeb fabryki, otrzymując w końcu majstra częstokroć nie odpowiadającego wymaganiom, stawianym temu tak odpowiedzialnemu i ważnemu, moim zdaniem, stanowisku na fabryce.

Wychodzę z założenia, że pracownik wykonywujący czynności majstra, nawet tylko w zakresie podanym przez rozporządzenie powinien zdawać sobie dostatecznie jasno sprawę z istoty procesów produkcyjnych zachodzących w dozorowanej i obsługiwanej przezeń aparaturze, że powinien mieć wspólny język z kierownikiem oddziału i zrozumieć dokładnie istotę jego poleceń, pozostając np. w fabryce na nocnej zmianie. Taki majster oczywiście powinien posiadać poza praktyką zasadnicze przygotowanie teoretyczne zawodowe. Sądzę, że materiał kończący średnią szkołę chemiczną będzie szczególnie dobrze się nadawał do wyrobienia zeń samodzielnego pracownika o wyżej wzmiankowanych cechach.

To też niektóre gałęzie przemysłu idą już w tym kierunku, czerpiąc materiał z pośród absolwentów obecnie istniejących średnich szkół chemicznych i otrzymując typ majstra według nowoczesnych wymagań.

Z drugiej strony dzięki dość wysokim stawkom płacowym w przemyśle majstrom, stanowisko majstra pociągnie absolwentów szkoły średniej, co niewątpliwie przyczyni się do podniesienia poziomu „stanu majsterskiego” zarówno w kierunku fachowym jak i obywatelsko-społecznym.

W związku z powyższym rozumowaniem wyłania się zapytanie, czy szkoła chemiczna typu licealnego da odpowiedni materiał, który może być użyty na stanowisku majstra i laboranta chemika.

W komentarzu do rozporządzenia czytamy, że szkoła licealna przygotowuje ruchowca chemika, czynności którego obejmują: *nadzór nad całością fabrykacji i właściwym przebiegiem procesów produkcyjnych a mianowicie: planowanie, normowanie, kontrola całości produkcji fabryki, bądź jednego z jej działów, nadzór nad sprawnością funkcjonowania maszyn,*

aparatów i urządzeń, oraz właściwym ich użytkowaniem i obsługą, kontrola pracy robotników i majstrów, wykonywanie niebiedy an. liz chemicznych, czynności administracyjne w działach produkcyjnych (sprawozdania, raporty, karty produkcyjne i t. p.) usuwanie przerw i przeszkód pracy, wadliwości aparatury, nadzór nad remontem, montażem i demontażem aparatury i t. p.”.

W tym miejscu wypada nam zapytać jaką rolę ustawodawca przygotowuje dla inżyniera chemika w produkcji, o ile wogóle typ pracownika z wyższym technicznym wykształceniem ma znaleźć się w fabryce chemicznej?

W jaki sposób przygotowujemy przyszłych kierowników technicznych naszych fabryk chemicznych, jeśli młodzi inżynierowie nie przejdą koniecznego przygotowania praktycznego na stanowiskach, zarezerwowanych przez rozporządzenie dla chemika ruchowca z trzyletnim wykształceniem zawodowym? Żadna politechnika bowiem nie przygotowuje wykwalifikowanych kierowników działów, lecz daje elementy wiedzy ktorými posługując się inżynier, ucząc się w zetknięciu się z fabryką, nabiera z czasem potrzebnych doświadczeń i kwalifikacji czyniących zeń kierownika.

W omówionej klasyfikacji funkcji poszczególnych typów pracowników w ujęciu komentarza do rozporządzenia moim zdaniem pokutuje tradycja tworzenia elementu majsterskiego z materiału przypadkowego z jednej strony, z drugiej zaś zbytne zaufanie do kwalifikacji teoretyczno-zawodowych przeciętnego technika-chemika z ukończonym w przyszłości trzyletnim liceum technologiczno-chemicznym.

Rzecz jasna, iż nie mówię o jednostkach wyjątkowo zdolnych, dla których reguł niema.

Przechodząc do sprawy szkolenia laboranta-chemika zgodzimy się z rozporządzeniem, iż powinien on być kształcony w tej samej szkole co i ruchowiec-chemik nie tylko dlatego, że *stanowisko laboranta-chemika jest bardzo często przejściowym stopniem do osiągnięcia stanowiska w ruchu,* a również wobec niemożliwości przewidzenia, na jaki typ pracownika w danym okresie czasu będzie istniało zapotrzebowanie w przemyśle, decydujące o uzyskaniu pracy wogóle przez absolwentów szkół. Poza to trudno sobie wyobrazić, aby kilkunastoletni uczeń, wstępując do średniej szkoły chemicznej, mógł świadomie sobie obrać kierunek pracy ruchowy lub laboratoryjny nie znając tej pracy wogóle.

Nie zgodzimy się natomiast z rozporządzeniem co do typu pracownika, jaki liceum technologiczno-chemiczne ma produkować pod mianem laboranta-chemika, gdyż i w tym wypadku zauważamy przerost kompetencji w stosunku do zasobu wiadomości, jaki można zdobyć w trzyletniej szkole zawodowej.

Mianowicie rozporządzenie przewiduje następujące czynności dla laboranta-chemika: „kontrola chemiczne produkcji; wszelkiego rodzaju prostsze analizy surowców, półproduktów i produktów gotowych, udzielanie wskazówek i instruowanie w zakresie przebiegu produkcji”.

Jeśli chodzi o chemiczną kontrolę produkcji w znaczeniu wykonywania szeregu zazwyczaj szablonowych oznaczeń, nie zgłaszamy żadnych zastrzeżeń. Natomiast pamiętając o tem, że w trakcie produkcji wyłaniają się często zjawiska, wymagające głębszego i krytycznego ich traktowania sądzymy, iż tego rodzaju kontrola chemiczna będzie wymagała poważniejszego zasobu wiadomości, przekraczających zakres przygotowania, jakie może dać trzyletnia szkoła typu licealnego.

rządzenie roli czynnika kontrolno-nadzorczego o funkcjach charakteru inżynierskiego.

Biorąc pod uwagę skurczenie się rynku pracy i coraz to większe bezrobocie dotykające rzesze młodych inżynierów chemików, opuszczających mury politechnik i chętnie przyjmujących wszelką pracę ofiarowaną przez przemysł, — wątpić należy, czy aspiracje absolwentów liceów będą mogły być zaspokojone. Przeciwnie szanse na zajęcie przeznaczonych dla nich przez rozporządzenie stanowisk w przemyśle będą znikomo małe.

W ten sposób licea wypuszczają zastęp pracowników o skromnym przygotowaniu zawodowym i nieosiągalnych dążeniach do wyższych stanowisk, czyli dadzą ludzi z gruntu skazanych na załamanie życiowe.

Uważam, iż średnia szkoła chemiczna powinna dać element zbliżony do materiału wypuszczanego przez szkoły obecnie istniejące bowiem:

a) szkoły te dają zupełnie dostateczne podstawy teoretyczno-zawodowe do przystosowania się absolwentów tych szkół do pracy w fabryce chemicznej i laboratoriach na stanowiskach mistrzów i laborantów-chemików;

b) opinie przemysłu chemicznego o absolwentach tych szkół są bardzo dodatnie;

c) szkoły te dają przemysłowi pracownika dostatecznie taniego, o normalnych życiowych aspiracjach połączonych z dobrmi dla swej roli kwalifikacjami zawodowymi.

Coprzawda istnieją ogólne zdania że poziom absolwenta szkoły powszechnej jest niedostateczny, szczególnie w ostatnich paru latach i że w pierwszym roku nauczania w szkole chemicznej główny wysiłek idzie w kierunku doksztalcenia ogólnego.

Pragnę przy sposobności podkreślić, że przyczyny tego stanu rzeczy należy szukać nie w niedoskonałościach programów, które ostatecznie dają niezbędne podstawy do dalszego nauczania w szkołach zawodowych przedmiotów o charakterze technicznym. Przyczyny należy szukać w układzie ogólnych warunków w jakich odbywa się nauczanie w szkołach powszechnych, sprowadzających się do przeciążenia personelu nauczycielskiego (60 — 80 uczniów w klasie), pozbawionego praktycznie możliwości należytego sprawdzania stanu wiedzy swych uczniów.

Dla tegoż zależnie od warunków lokalnych indywidualnych zdolności i pracowitości uczniów, szkoły powszechne dają materiał różnorodny o poziomie mającym nógół tendencje do obniżania się. W związku z tem wydaje mi się rzeczą wielkiej wagi wykonanie zdecydowanego wysiłku celem unormowania sprawy nauczania w szkołach powszechnych.

W obecnych warunkach, wierzymy przejściowych, do czasu otrzymywania ze szkół powszechnych materiału odpowiednio przygotowanego, — w średniej szkole chemicznej typu obecnie istniejącego należałoby utworzyć klasę wstępną dla uzupełnienia wielkich braków absolwentów szkół powszechnych i przystosowania ich do nauki przedmiotów o charakterze techniczno-zawodowym.

Na zakończenie chciałbym dodać parę uwag co do organizowania szkół chemicznych specjalnych. Poza szkołą ceramiczną i farbiarsko-wykończalniczą pozostałe szkoły dają absolwentów przeważnie wielkiemu przemysłowi organicznemu i nieorganicznemu. Naprzykład szkoła garbarska w Radomiu nie dała jeszcze właściwemu przemysłowi ani jednego swego absolwenta, lokując wypuszczany materiał przeważnie w przemyśle materiałów wybuchowych i innych.

Najzupełniej zgadzam się z zasadą, iż specjalne szkoły zawodowe stanowią cenne źródło sił pracowniczych, jednak z tym kardynalnym zastrzeżeniem, że istnienie tych szkół jest wywołane przez życie t. j. w warunkach silnie rozwiniętego przemysłu.

To też przechodząc od założeń teoretycznych do realnej rzeczywistości polskiej należy stwierdzić, że wobec wielkiego zróżniczkowania naszego przemysłu chemicznego, słabego rozwoju jego licznych gałęzi, obecnej konjunktury gospodarczej i handlowej nie widzimy sprzyjających okoliczności do powstania poważniejszego zapotrzebowania na technika-chemika o wyraźnie zarysowanej specjalności. W omawianych warunkach można jedynie mówić o pewnym zapotrzebowaniu na technika-chemika o przygotowaniu chemicznym ogólnym.

Niestety brak jest miarodajnych danych statystycznych do zobrazowania tego zapotrzebowania. W każdym razie z zetknięcia się ze szkołami chemicznymi zdołałem odnieść wrażenie, że zatrudnienie znajduje ca 70% absolwentów tych szkół (około 60 osób rocznie) i to nie wyłącznie w zawodzie właściwym.

Pamiętając o powyższych warunkach, nie mających inklinacji do gwałtowniejszych zmian na najbliższy okres kilku a może i kilkunastu lat sędzę, iż zasadniczo celowym jest tworzyć szkoły technologiczno-chemiczne, dające materiał o przygotowaniu ogólnym, z tem, iż w ostatnim roku, lub dwu ostatnich latach nauczania można pogłębić wiadomości szczegółowe w działach produkcji chemicznej, dla których istnieje określone zapotrzebowanie na rynku pracy.

Np. w szkole w Katowicach położyć nacisk na koksownictwo i gazownictwo, w Krakowie — nafiarcstwo, w Bydgoszczy — przemysł rolny, w Warszawie — ceramika, w Łodzi — farbiarstwo.

Streszczając materiał omówiony w niniejszym odczycie stanowiący przedmiot dalszej dyskusji oraz biorąc pod uwagę nieomal zupełnie pokrywające się opinie szeregu większych przedsiębiorstw chemicznych, szkół i organizacji zawodowych chemicznych, z którymi osobiście się zetknąłem, przechodzę do postawienia wniosków następujących:

1) Średnia szkoła technologiczno-chemiczna powinna mieć za zadanie przygotowanie dla przemysłu chemicznego materiału na mistrza i laboranta-chemika.

2. Szkoła o powyższych zadaniach jest zbliżona do typu średnich szkół chemicznych obecnie istniejących, a w ujęciu ustawy raczej do typu szkoły gimnazjalnej.

3. Podbudowę szkoły jest 7 kl. szkoła powszechna.

4. Wiek przyjęcia co najmniej 14 lat.

5. Szkoła jest czteroletnia, a w okresie przejściowym 5-letnia.

6. Uczniowie powinni odbyć w czasie studjów zorganizowaną praktykę fabryczną w odpowiednich działach produkcji.

7. Szkoła powinna pogłębiać w ostatnim roku lub dwu ostatnich latach nauczania wiadomości szczegółowe w działach produkcji chemicznej, dla których istnieją zapotrzebowania na rynku pracy.

8. Program szkoły zbliżony jest do programu obecnie istniejących szkół chemicznych z odpowiednim rozszerzeniem wiadomości z maszynoznawstwa chemicznego, rysunku technicznego części maszyn, oraz pracy w warsztatach mechanicznych.

9. W programie należy uwzględnić i język obcy (niemiecki), elementy bezpieczeństwa pracy oraz sprawę korozji.

10. Z uwagi na potrzeby przemysłu materiałów obrony przeciwgazowej program należy uzupełnić wiadomościami z technologii kauczuku, materiałów chłonnych i t. p.

W prawdzie typ szkoły, o której mowa, nie znajdzie dokładnego odpowiednika w schemacie organizacyjnym rozporządzenia z 21.XI.33, jednak wymagania realnej rzeczywistości wydają się nam być dostatecznie ważkimi, aby uwzględnić je w drodze pewnego odchylenia od schematu.

Kończąc swój odczyt poczuwam się do przyjemnego obowiązku złożyć podziękowanie za udzielone informacje Związkowi Przemysłu Chemicznego Rzeczypospolitej Polskiej, Związkowi Inżynierów Chemików R. P., Dyrekcjom Szkół Chemicznych w Warszawie, Krakowie, Katowicach i Radomiu, Dyrekcjom Zakładów Przemysłu Chemicznego z którymi miałem przyjemność przeprowadzać rozmowy dyskusyjne, oraz p. inż. Wiktorowi Sommerowi za pomoc i współpracę w zebraniu odpowiednich materiałów do odczytu.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

II Zjazd Delegatów Związku Chemików Polskich.

W dniach 19 i 20 kwietnia b. r. odbył się w Warszawie II Zjazd Delegatów Związku Chemików Polskich pod przewodnictwem Prezesa honorowego prof. dr. W. Lampego.

Właściwe obrady poprzedziło uroczyste otwarcie z udziałem zaproszonych gości oraz członków Związku. W gronie gości znaleźli się zarówno przedstawiciele władz, jak i organizacji społecznych i przemysłowych oraz pokrewnych związków zawodowych.

Po krótkim przemówieniu zagajającego Zebranie prof. W. Lampego i zaproszeniu do Prezydium p. p. A. Piasieckiego, Dyr. Biura Senatu R. P., J. Chodorowskiego, Nacz. Wydz. Min. W. R. i O. P., inż. J. Zagrodzkiego, Nacz. Wydz. w Min. Op. Społ., A. Morawieckiego, Prezesa Zarządu Głównego oraz prezesów wszystkich Oddziałów Związku, zostało odczytane przez kol. M. Fałęckiego sprawozdanie z działalności Zarządu Głównego za okres jego kadencji.

Działalność Zarządu skupiała się głównie na sprawach: a) organizacyjnych, b) finansowych, c) wydawniczych, d) zawodowych.

Sprawy organizacyjne Zw. Chem. Polskich były prowadzone w komisjach: pracy, regulaminowej, laboratoryjnej, bibliotecznej i ref. L. O. P. P. Poza tem były czynione dalsze kroki około nawiązania ściślejszego kontaktu z innymi organizacjami zawodowymi chemicznymi.

W sferze finansów Związek opierał się jedynie na składkach członkowskich i operacjach kredytowych, nie korzystając z żadnych dotacji i subwencji. Niedostateczne środki finansowe krępowały niejednokrotnie jego działalność.

W zakresie prac wydawniczych Związek był krępowany do pewnego stopnia środkami finansowymi. Wydał komunikaty i Biuletyn Organizacyjny oraz *Towaroznaństwo* — podręcznik dla szkół handlowych i gimnazjów kupieckich, opracowany przez członków Związku dr. Iwińskiego i dr. Kryńskiego.

Sprawy zawodowe były przez Zarząd szeroko traktowane; opracowano lub zapoczątkowano szereg ważkich spraw dla ogółu chemików polskich.

Po odczytaniu sprawozdania ogólnego został wygłoszony przez Prezesa Zarz. Gł. dr. A. Morawieckiego referat p. t. *Zatrudnienie chemików w przemyśle chemicznym*. Referat, oparty na źródłowych danych, rzucił ciekawe światło na stosunki, panujące w przemyśle chemicznym i pokrewnych, jeśli chodzi o zatrudnienie fachowców. Z dotychczasowych danych

wynika, że około 50% zakładów przemysłowych chemicznych nie zatrudnia wogóle sił fachowych. Należy przewidywać, że po uzyskaniu całkowitego materiału statystycznego, procent ten jeszcze wzrośnie.

Właściwe obrady Zjazdu zgromadziły delegatów wszystkich Oddziałów Związku.

Obradujące cztery komisje opracowały szereg uchwał, przyjętych przez plenum Zjazdu, z których najważniejsze dotyczyły:

potrzeby ustawowego określenia kompetencji chemików, zatrudnionych w przemyśle,

określenia, jakie stanowiska winni i muszą zajmować chemicy, potrzeby zatrudnienia chemików we wszystkich zakładach chemicznych,

potrzeby ustalenia minimum płac i progresji płac w zależności od lat pracy.

Poza tem Zjazd wypowiedział się przeciwko bezpłatnym praktykom dla chemików, oraz za koniecznością zrzeszenia wszystkich chemików w jednej organizacji zawodowej.

Stojąc na stanowisku obrony bytu materialnego oraz zapewnienia warsztatu pracy bezrobotnym swym członkom, Zjazd polecił Zarządowi Głównemu powołanie do życia spółdzielni przemysłowo-handlowej.

Zjazd uchwalił nadanie godności członków honorowych Związku p. p. Vicepremierowi inż. Eug. Kwiatkowskiemu oraz Ministrowi W. R. i O. P. prof. dr. inż. W. Świętosławskiemu, oraz wysłał telegramy do p. Prezydenta Rzplitej prof. Ignacego Mościckiego, Gen. Śmigłego-Rydza, Ministrów: Kwiatkowskiego, Góreckiego i Świętosławskiego.

Prezesem Związku został obrany ponownie dr. A. Morawiecki, pozostałe stanowiska w Zarządzie zajęli z wyboru kol. kol.: dr. Z. Ledóchowski — v-prezes; dr. A. Bromirski — sekretarz; mgr. Al. Asztemborski — skarbnik; S. Błażewski — z-ca sekretarza; M. Fałęcki — z-ca skarbnika; B. Sawoniak — kier. kom. Pracy; dr. A. Kassur — kier. kom. Regulaminowej; mgr. W. Dmowska, inż. Z. Metzke i dr. J. Wojciechowska — członkowie.

Do Komisji Rewizyjnej weszli: dr. Lisiecki, jako przewodniczący, inż. Paszkowski, dr. Becker, mgr. Marcinkowska-Łopieńska, jako członkowie.

Sąd Koleżeński ustalono w składzie nast.: prof. dr. Przyłęcki — przewodniczący, prof. dr. A. Dorabalska, inż. adj. Kowalski, mgr. Z. Jaworski, dr. adj. Leśkiewicz — członkowie.

Po Zjeździe odbył się bankiet.

Związek Chemików Polskich. Biuro Zarządu Głównego i Zarządu Oddziału Warszawskiego Związku Chemików Polskich zostało przeniesione z ul. Czackiego 14, m. 6 na ul. Marszałkowską 83, m. 4, w Warszawie.

W związku z końcowymi pracami nad *spisem Chemików*, Związek Chemików Polskich prosi wszystkich Kolegów, którzy nie nadesłali dotychczas swoich danych personalnych, o ich nadesłanie pod adresem Związku — Warszawa, ul. Marszałkowska 83, m. 4.

Zgłoszenie winno zawierać: 1) Imię i nazwisko, 2) Tytuł naukowy, 3) Zajmowane stanowisko i nazwę instytucji zatrudniającej, 4) Adres szczegółowy, 5) Rok urodzenia, 6) Wyższy Zakład Naukowy (Wydział) i rok ukończenia, 7) Przynależność do organizacji zawodowych i społecznych, 8) Specjalność naukowa, lub dziedzina chemii, odpow. zainteresowaniu.

Rejestracja chemików pozostających bez pracy.

W związku z tem, że Biuro Pośrednictwa Pracy Związku Chemików Polskich często nie może obsadzić zgłaszanych wolnych posad z powodu braku odpowiednich kandydatów, wszyscy chemicy, pozostający bez pracy, proszeni są o nadesłanie swych personalji, które winny zawierać: imię i nazwisko, datę i miejsce urodzenia, rok ukończenia studiów i uczelnię, specjalność, krótki przebieg dotychczasowej pracy oraz adres.

O nadesłanie powyższych danych proszeni są również wszyscy ci chemicy, którzy pracują nie w swoim zawodzie.

Siedziba Związku mieści się w Warszawie przy ul. Marszałkowskiej 83, m. 4.

Dziesięciolecie Polskiego Komitetu Energetycznego i Światowej Konferencji Energetycznej. („World Power Conference”) dotyczy okresu 1926 — 1936 r. Współpraca międzynarodowa w dziedzinie energetycznej objęła szereg zagadnień: 1) ustalenie w poszczególnych krajach zasobów energii wodnej i ciepłej w postaci różnych paliw, 2) porównywanie postępu w dziedzinie techniki i melioracji rolnictwa oraz w dziedzinie transportów łączowych, wodnych i powietrznych, 3) zwoływanie konferencji specjalistów w dziedzinach badań technicznych, 4) badanie warunków rozwoju przemysłu w poszczególnych państwach, 5) udzielenie porad żywocm i wytwórcm energii, 6) utworzenie międzynarodowego biura, którego zadaniem byłoby sporządzenie inwentarza światowych źródeł energii.

Realizację powyższych zagadnień na terenie Polski rozpoczął w 1934 tymczasowy Komitet Energetyczny, utworzony przy Ministerstwie Robót Publicznych z inicjatywy Państwowej Rady Elektrycznej. Tymczasowy Komitet przekształcił się na Polski Komitet Energetyczny, na podstawie rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 2 czerwca 1936 r. Przewodnictwem Komitetu objęli: inż. L. Tołłoczko, jako przewodniczący, inż. K. Siwicki, jako v-przewodniczący i prof. Dr. B. Stefanowski, jako sekretarz generalny. Poza tem w prezydjum brali udział członkowie: inż. R. Biedrzycki, inż. St. Czarnocki, inż. St. Kruszewski, prof. M. Nestorowicz, inż. Cz. Mikulski, prof. M. Rybczyński, prof. G. Sokolnicki, prof. St. Turczynowicz i prof. R. Witkiewicz. Budżet Komitetu był pokrywany przez Min. Przem. i Handlu, Min. Rolnictwa i M. S. Wojsk. oraz przez organizacje społeczne, reprezentowane w Komitecie. Pracami Komitetu kieruje zebranie plenarne, wykonaniem uchwał — prezydjum, właściwe jednak prace badawcze

koncentrują się na terenie komisji i podkomisji, przewodniczący których mają inicjatywę w doborze członków i w opracowaniu zagadnień. Obecne prace Komitetu odbywają się w 9 komisjach: Komisja paliwa stałego (przewodniczący inż. Z. Rajdecki), Podkomisja torfowa na prawach komisji (p. inż. L. Tołłoczko), Komisja wodna (p. prof. M. Rybczyński), Komisja energii wiatru (p. prof. St. Turczynowicz), Komisja gospodarki elektrycznej (p. prof. T. Czapllicki), Komisja gazyfikacyjna (p. inż. Cz. Świerczewski), Komisja naftowo-gazowa (p. inż. J. Wójcicki), Komisja ciepła odpadkowego (p. inż. St. Śliwiński), Komisja wojskowo-energetyczna (p. inż. K. Siwicki), W pracach Komisji przyjmuje udział szereg wybitnych przedstawicieli nauki, przemysłu i urzędów państwowych. Poszczególne Komisje zawiązują się i likwidują — w miarę potrzeby.

Działalność Komitetu na zewnątrz przejawiała się na terenie Światowej Konferencji Energetycznej — na zjazdach ogólnych i sekcyjnych w Londynie, Bazylei, Barcelonie, Tokjo i Skandynawji, gdzie Polska wystąpiła z szeregiem nieprzeciętnych prac o charakterze ogólnym i informacyjnym. Jako ważniejsze wymienić należy: referat zbiorczy *Źródła Energji w Polsce i ich wyzyskanie*, — r. zb. *Skład Chemiczny gazów Podkarpacia oraz badanie ich wartości opalowej*, — prof. St. Pilat, *Techniczne postępy w przemyśle rafinerijno-naftowym w Polsce oraz Fractionation of oil products by means of gaz solutions*, — prof. Dr. W. Świętosławski, *L'agglutination de la houille et l'activation de la surface pendant le proces de la formation du coke, considérées comme deux phenomenes inverses* oraz *Methods of semi-coke improving*, — prof. Dr. R. Witkiewicz, *Utilisation of Natural Gas in Poland* — inż. St. Kaniewski, *Sugar factories as a source of waste electric energy*, — inż. Z. Warczewski *Energiewirtschaft polnischer Eisenhüttenwerke*, — inż. M. Wieleżyński *Gazol — Liquid Natural Gas*, — etc. Dorobek Światowej Konferencji Energetycznej ujęty w kilkudziesięciu tomach „Sprawozdań ze zjazdów (*Transactions*)”. Poza tem na terenie międzynarodowym P. K. En. bierze udział w pracach Komisji Międzynarodowej do spraw Wysokich Zapór (*Commission Internationale de Grandes Barrages*), oraz utrzymuje kontakt z szeregiem instytucji i organizacji pokrewnych, jak Międzynarodowa Komisja Elektrotechniczna, M. Konferencja Wielkich Sieci Elektrycznych, M. Związek Wytwórców i Sprzedawców Energji Elektrycznej, M. Komitet Normalizacyjny etc. W dziedzinie międzynarodowych wydawnictw perjodycznych P. K. En. współpracuje w publikacji perjodycznejrocznej *Statistical Year Book, W. P. C.*, która ujmuje w sposób jednolity dane o energetycznych zasobach całego świata.

Najwięcej uwagi i pracy Komitet poświęcił na sprawy energetyczne krajowe. Publikacja *Zasoby energii w Polsce* (wraz z mapami), wydana w językach polskim, francuskim i angielskim, objęła pierwszy całkowity bilans zasobów energetycznych kraju, grupując dane o wszelkich paliwach naturalnych i sztucznych, siłach wodnych i produkcji energii elektrycznej. W opracowaniu prof. A. Makowskiego i Państw. Instytutu Geologicznego znajduje się *Monografia węgla brunatnego w Polsce*. Ukazała się już pierwsza serja map, w druku jest druga serja. W dziedzinie badania torfu Podkomisja torfowa opracowała instrukcję do badań torfowisk, oraz wydaje kartotekę i mapy torfowisk krajowych W dziedzinie węgla kamiennego inż. St. Kruszewski zestawił wyniki analiz polskiego węgla kamiennego (na pra-

wach rękopisu). Gospodarka zagłębi naftowo-gazowych została ujęta w bilansie Zagłębia Krośnieńskiego przez inż. Wł. Kołodzieja oraz w racjonalnym ujęciu gospodarki energetycznej rafinerji i kopalń Okręgu Borysławskiego — przez inż. W. Rosentala. Wydano również szereg publikacji dotyczących gospodarki krajowymi siłami wodnymi i energią wiatru. Zagadnienia należytego wyzyskania źródeł energii były opracowywane na terenie Komisji Gospodarki Elektrycznej i Komisji Gazyfikacyjnej: opracowano ogólne zasady i szereg konkretnych projektów gazyfikacji różnych rejonów przemysłowych przy zastosowaniu gazu ziemnego i gazu koksowniczego. Od 1932 roku Komitet zapoczątkował dla zagranicy wydawnictwo bibliografji energetycznej z krótkim streszczeniem prac w języku angielskim p. t. *Fuel Bulletin* — początkowo półrocznie, a obecnie jako rocznik. Prace organizacyjne i wydawnicze Komitetu są ujmowane w wydawnictwie periodycznym p. t. *Sprawozdania i prace Polskiego Komitetu Energetycznego*. (Obszerniejsze sprawozdanie z *Dziesięciolecia Św. Konf. Energet.* i P. K. En. podane jest w specjalnem wydawnictwie Komitetu z 1936 roku)

Plenarne zebranie P. K. En. za rok 1935/36 odbyło się w dniu 6 czerwca b. r. w Min. P. i H. Prezydium Komitetu złożyło sprawozdanie z działalności rocznej oraz z kształtu dotychczasowej dziesięcioletniej pracy. Sprawozdanie finansowe za rok ubiegły zamknięto sumą wydatków 32 000 zł. — wobec preliminowanej 37 000 zł, co stanowi skromną pozycję w stosunku do prac, wykonanych przez Komitet. W programie prac na rok następny generalny sekretarz prof. Stefanowski podkreślił zagadnienia: uprawnień elektrycznych, elektryfikacji Okręgu Warszawskiego i Wileńszczyzny, gospodarki elektrycznej, gospodarki ropą naftową, węglem, torfem i gazami w rejonach przemysłowych, — zagadnienia terenów naftowych i gazonośnych oraz prace wydawnicze i bibliograficzne w tych dziedzinach — między innymi wydawnictwo mapy sieci elektrycznych wysokiego napięcia. Obszernie omówiono program III Zjazdu plenarnego Światowej Konferencji Energetycznej w Waszyngtonie, na który Polska zgłosiła szereg referatów i projektuje wyjazd kilkunastu osób. Plenum zjazdu odbędzie się między 7 — 12 września b. r., jednakże przed i po zebraniu uczestnicy wezmą udział w szeregu wycieczkach, podczas których będą mogli zapoznać się z gospodarką Stanów Zjednoczonych w dziedzinie węgla, ropy, gazu, elektryczności i sił wodnych.

Zebrani wyrazili uznanie dla działalności prezydium, przedłużając kadencję członków na dalsze dwa lata. Również wybory przewodniczących w komisjach nie wniosły zmian. Jedynie tylko w Komisji ciepła odpadkowego na miejsce inż. St. Śliwińskiego wybrano inż. St. Felsza. W dyskusji podniesiono potrzebę uzgodnienia na terenie kraju gospodarki poszczególnymi rodzajami energii.

Na zakończenie prof. dr. Pilat wygłosił referat *Zagadnienie paliw syntetycznych w Polsce*. Referent zaznaczył, że w roku 35 kraj zużył tylko 54% produkcji benzyny i gazoiliny (6 616 tonn), reszta poszła na eksport. Benzyna — eksportowana obecnie, w przyszłości może pokryć część zwiększonego zapotrzebowania krajowego. Przez rozkład termiczny węglowodorów ciężkich można otrzymać jeszcze ok 3 000 wagonów benzyn krajowych — obecnie nieużywanych. W razie dalszej potrzeby sięgnąć można do syntezy węglowodorów po 1) metodą uwadarniania i ekstrakcji węgla kamiennego i brunatnego oraz po 2) metodą syntezy Fiszera z gazów

zawierających CO i H₂. Polska posiada nieograniczone prawie zapasy potrzebnych do tego surowców (węgla, koksu i gazu ziemnego) i możliwości otrzymywania sztucznych paliw w dowolnych ilościach. Referent omówił warunki produkcji zastępczych paliw syntetycznych w Niemczech, Stanach Zjednoczonych i w Anglii¹⁾.

Dotychczasowe wyniki działalności P. K. En. są najlepszym sprawdzianem sprężystej organizacji i fachowej pracy tej instytucji, pracującej wydajnie z małym nakładem środków finansowych. Życzyć należy Komitetowi dalszej owocnej działalności.

inż. Jan Krzyżkiewicz

XVIII Zjazd Gazowników i Wodociągowców Polskich, — zorganizowany przez Zrzeszenie Gazowników i Wodociągowców Polskich oraz Związek Gospodarczy Gazowni i Zakładów Wodociągowych w Państwie Polskiem przy współudziale Polskiego Komitetu Techniki Sanitarnej i Higieny Miast odbył się we Lwowie w dniu 25 — 28 czerwca r. b. Udział w Zjeździe wzięli liczni gazownicy i wodociągowcy z całego kraju oraz przedstawiciele Ministerstw Spraw Wewn., Przem. i Handlu, Spraw Wojsk., Pracy i Opieki Społecznej, ponadto przedstawiciele Związku Rewizyjnego Samorządu Terytorjalnego i Związku Miast. Zjawili się również przedstawiciele zrzeszeń gazowniczych i wodociągowych z Austrii, Czechosłowacji, Jugosławji i Niemiec. Międzynarodowe związki zawodowe nadesłały depesze powitalne. Prace naukowe zjazdu odbywały się w czterech sekcjach: gazu sztucznego i ziemnego (pracowały razem), wodociągowo-kanalizacyjnej i techniczno-sanitarnej. W sekcjach gazowych wygłoszono 11 referatów: inż. E. Piwoński wygłosił odczyt *O gazowni lwowskiej*, w którym przedstawił rozwój gazowni początkowo jako zakładu węglowego, potem jako zakładu, opartego o gaz ziemny i wodny. Zagadnienie odtruwania gazów, zawierających tlenek węgla, przy uwzględnieniu stron technologicznej i gospodarczej, zostało poruszone przez trzech referentów — Dr. inż. W. Dominika *Zagadnienie odtruwania gazu świetlnego na tle stosunków polskich* i inż. J. Wysockiego i dr. A. Eskreisa *Katalityczne utlenienie CO*. Inż. E. Mianowski w referacie *Żywoł pieca komorowego o ruchu ciągłym* opisał dzieje uruchomienia i prowadzenia pieców Koppersa w gazowni krakowskiej, a inż. A. Dziurzyński przedstawił gospodarkę ciepłą w gazowni poznańskiej. Gospodarka finansowa w gazowni warszawskiej została ujęta przez dr. inż. B. Rogę w pracy *Ważniejsze etapy rozwoju gazowni warszawskiej*. Zagadnienia zastosowania gazu ziemnego i jego pochodnych w przemyśle poruszyli: inż. J. Kaczorowski *Gazol w małych gazowniach* i inż. Stef. Sulimirski *Gaz ziemny a uprzemysłowienie kraju*. Zagadnienie należytej oceny mas czyszczących do gazu i możliwości zastąpienia przywożonej masy Lu xa przez masy krajowe przedstawił inż. K. Muszkat *Nowe metody oceny mas czyszczących*. Autor zwrócił uwagę, że przy ocenie masy uwzględnić należy nie tylko skład chemiczny i maksymalną zdolność pochłaniania siarki z gazu, ale również i szybkość pochłaniania oraz zdolność do szybkiej regeneracji pod działaniem powietrza. Referenci inż. J. Ciepły *Uwagi krytyczne nad wykrywaczami i bezpiecznikami gazowymi* oraz prof. dr. W. Staronka *Przyrząd alarmujący samoczynnie obecność tlenu węgla w powietrzu* — przedstawili zagadnienie kontroli obec-

¹⁾ Całość referatu zostanie podana w najbliższych zeszytach „Sprawozdań i prac P. K. En.”.

ności gazu w powietrzu ze względu na niebezpieczeństwo tworzenia mieszanin wybuchowych oraz na silne własności trujące tlenku węgla.

W dziedzinie przemysłu gazowego powzięto następujące uchwały:

I. XVIII Zjazd G. i W. P., stwierdzając trwałą rozwój prac przemysłu gazu ziemnego, wyraża przekonanie, że na tem nowem wielkiem źródle energii oprócz się winien rozwój uprzemysłowienia południowych dzielnic Polski”.

II. Zjazd uznaje odtruwanie gazu za sprawę, której należy poświęcić całą energję. W związku z tem przekazuje się Sekcji Gazowniczej Zrzeszenia G. i W. zajęcie się sprawą odtruwania gazu w oparciu o ostatnie zdobycze techniki na tem polu i ze szczególnem uwzględnieniem prac polskich”.

Sekcja Wodociągowo-Kanalizacyjna wystąpiła z bogatym materiałem: inż. B. Benedyktowicz *35-lecie istnienia Zakładów Wodociągowych we Lwowie* (istnienie wodociągów w mieście sięga dawnych czasów Rzeczplitej), — inż. Wł. Rabczewski *50-lecie działania wodociągów i kanalizacji m. Warszawy*, — inż. J. Piotrowski *Rzut oka na stan obecny zaopatrywania miast polskich w wodę*, — dr. inż. H. Unucka *Fizyczne właściwości ważniejszych tworzyw i materiałów izolacyjnych, stosowanych w produkcji rur wodociągowych*, — inż. A. Janczak *Garść wytycznych dla projektowania stacji pomp i ich elektryfikacji*, — inż. St. Kowalczewski *Pompy odśrodkowe w technice wodociągowej i kanalizacyjnej*.

Sekcja Techniczno-Sanitarna dała również szereg cennych referatów: inż. R. Rogowski *Potrzeby techniczno-sanitarne miasta Lwowa*, — inż. A. Konopka *Zaopatrzenie w wodę i odwodnienie osiedli podmiejskich*, — dr. W. Kulmatycki *Wyniki dotychczasowych badań zanieczyszczeń rzek w dorzeczu Warty, na terenie województwa Poznańskiego*, — inż. H. Przyłęcki *Badania rzeki Wisły od Sandomierza do Gdańska*, — inż. L. Janczak *Materiały sieci kanalizacyjnej w zależności od agresywności gruntu, ścieków i gazów kanałowych oraz wyniki ich stosowania*, — inż. mgr. Z. Rudolf *Prawodawstwo, jako podstawa działalności inżyniera sanitarnego w Anglii*. Ponadto na wspólnym posiedzeniu obydwóch sekcji wygłoszono: inż. A. Konopka (referat) i inż. W. Skoraszewski (korefera.) *O koncesjach wodociągowych*, — inż. A. Janczak (ref.) i inż. J. Kozłowski (koref.) *Uprawnienia do projektowania i budowy wodociągów i kanalizacji*, — inż. St. Mankiewicz *Udział adjacjentów w kosztach budowy wodociągów i kanalizacji*, — prof. dr. T. Spiczakow *Badanie zanieczyszczeń rzeki Białej Przemszy, wywołanych przez Kluczewską fabrykę papieru i celulozy*, — inż. W. Skoraszewski *Zasady różniczkowania taryf*.

W związku z wygłoszonymi referatami powzięto uchwały:

I. „Zjazd, uznając wielkie znaczenie uprawomocnionych przepisów miejscowych dla rentownej eksploatacji wodociągów, poleca Związkowi Gosp. Gazowni i Z.W. poczynienie starań w M. S. Wewn., aby zatwierdzenie wspomnianych przepisów dla poszczególnych miast odbywało się w możliwie przyspieszonym tempie”.

II. „Zjazd uważa, że najwłaściwszym sposobem przekładania kosztów budowy pierwszego urządzenia wodociągów i kanalizacji na adjacjentów byłby podział kosztów w stosunku proporcjonalnym do długości frontu przy ustaleniu w poszczególnych wypadkach czynnika, zależnego od warunków miejscowych, które określają przepisy miejscowe (głębokość działki, powierzchnia, t. p.)”. Ostateczne opracowa-

nie i zrealizowanie uchwały Zjazd poleca Sekcjom W. K. i T. S.

III. „Sprawę uprawnień do projektowania i budowy wodociągów i kanalizacji Zj. przekazuje do opracowania połączonym Sekcjom W. K. i T. S.”.

W dziedzinie urządzeń techniczno-sanitarnych Zjazd powziął trzy uchwały, akcentujące konieczność oczyszczania ścieków w miastach skanalizowanych, wprowadzenia przymusu korzystania z miejskich urządzeń do oczyszczania ścieków w miastach skanalizowanych i usuwania ścieków domowych w miejscowościach nieskanalizowanych. Ze względu na zapewnienie warunków sanitarnych nowym dzielnicom miejskim uchwalono wystąpić do M. Spraw Wewn. z wnioskiem, dotyczącym uwzględniania poziomu wód gruntowych na terenach parcelowanych, należytego skanalizowania dzielnic i zapewnienia zdrowej wody mieszkańcom.

Poza pracami technicznymi Zjazd załatwił szereg ważnych spraw organizacyjnych. Na Walnem Zebraniu Zrzeszenia Gazowników i Wodociągowców Polskich złożono sprawozdanie z działalności czterech sekcji zrzeszenia, omówiono sprawy budżetowe i czasopisma „Gaz i Woda” oraz dokonano wyłoru władz Zrzeszenia. Prezesem został ponownie inż. Br. Klimczak, dyrektor gazowni bydgoskiej, którego wyteżona całoroczna działalność spotkała się z pełnym uznaniem członków. Uchwalono nowelizację statutu zrzeszenia, którego działalność obejmuje sekcję gazową, wodociągowo-kanalizacyjną i techniki sanitarnej. Jako miejsce przyszłego Zjazdu zaproponowano Chorzów i Wielkie Hajduki. Podczas Zjazdu odbyło się również Walne Zebranie Związku Gospodarczego Gazowni i Zakładów Wodociągowo-Kanalizacyjnych, na którym omówiono sprawy organizacyjne, potrzeby techniczne i gospodarcze zakładów oraz przyjęto projekt nowego statutu. Obrady Zjazdu odbywały się na terenie Politechniki Lwowskiej, gdzie uruchomiono również dorocznym zwyczajem pokaz „Gaz i Woda”. W wystawie wzięły udział firmy krajowe, produkujące rury żeliwne, stalowe i kamionkowe, wyroby ceramiczne, szklane oraz gazomierze i przyrządy do zużytkowania gazu w przemyśle i w gospodarstwie domowym. Firma Kunz ze Lwowa wystawiła nowe modele lamp gazowych, automatyczny fałowy zapalacz do lamp gazowych oraz różnej wielkości automaty do kontroli ciśnień na stacjach gazowych — zaprojektowane i wykonane w kraju. Uczestnicy Zjazdu zwiedzili gazownię, elektrownię i betoniarnię miejskie oraz urządzenia wodociągowe, kryte pływalnie i kąpieliska miejskie. Zarząd miejski gościnnie podejmował uczestników wieczera. Po Zjeździe odbyły się wycieczki do urządzeń wodociągowych w Szale, Woli Dobrostańskiej i Karaczynowie oraz do Zagłębia naftowego i gazowego w Daszawie, Drohobyczu i Bojarsławiu, zorganizowane przez firmy „Polmin” i „Gazolinę”.

Inż. Jan Krzyżkiewicz

Czego lotnictwo żąda od chemików? Dr. Knipfer, radca ministerski w Luftfahrtministerium zwrócił się na niedawnym Zjeździe Monachijskim z wezwaniem o pomoc do wszystkich chemików, stawiając wyraźne postulaty, które warte są zastanowienia:

1. W dziedzinie wykrywania i rozpoznawania gazów szkodliwych nie osiągnięto jeszcze dostatecznie precyzyjnych i niezawodnych metod. Ministerstwo lotnictwa stawia tu

następujące wymagania: a) aparaturę do wykrywania, należy jeszcze bardzo znacznie uprościć, b) czułość wskaźników jest niedostateczna i należy znaleźć takie, którymi możnaby było wykrywać gazy bojowe, także zanieczyszczone w stężeniach nieosiągających jeszcze granicy szkodliwości; c) metoda wykrywania nie powinna wymagać obsługi chemika, ale powinna być wykonalna również i dla laika po krótkim zapoznaniu się z nią; d) wreszcie wyniki badania powietrza nie powinny w żadnym razie pozostawiać wątpliwości co do natury wykrywanej domieszki jadu bojowego.

2. W dziedzinie środków odkażających szczególnie dotkliwa jest ta niedogodność, że środki masowego odkażania (w izbach i polu) które muszą być w pierwszym rzędzie tanie, ograniczają się właściwie do wapna chlorowanego, to zaś nie da się magazynować. Na wypadek potrzeby wojennej nie można polegać na bieżących dostawach świeżego chlorku wapnia i powinny istnieć również poważne zapasy mobilizacyjne, których poczynić się nie da, ze względu na małą, jak powiedziano, trwałość tego materiału.

3. W dziedzinie odkażania również niedostateczna jest ochrona drużyn odkażających. Braki leżą szczególnie w dzie-

dzinie ubrań dla drużyn. Potrzeba tutaj udoskonalenia szczególnie materiałów nieprzemakalnych, a mianowicie: a) usunąć ich sztywność, by nie utrudniały ruchów ciała ubranemu, b) nadać im taką trwałość aby dały się na dłuższy okres magazynować bez niebezpieczeństwa zżelenia się, c) uczynić je tak odpornymi aby nie tylko nie podlegały wpływowi jądów ale także, co nie mniej jest ważne, środków odkażających.

4. W dziedzinie zadymiania najważniejszym jest dla ministerstwa lotnictwa znalezienie takich środków tworzących dymy lub nowych metod zadymiania, których surowce znajdują się w dostatecznej ilości w kraju. Dla przykładu Dr. Knipfer podał tu, że ideałem byłby dobry sposób wytwarzania mgły wodnej.

Pośrednictwo pracy. Z dniem 1 lipca r. b. w lokalu Stowarzyszenia Techników Polskich w Warszawie przy ul. Czackiego 3/5 został uruchomiony *Dział Pośrednictwa Pracy Inżynierów i Techników* przy Oddziale Pośrednictwa Pracy dla Pracowników Umysłowych Wojewódzkiego Biura Funduszu Pracy na miasto stołeczne Warszawę. Dział ten czynny jest codziennie od godz. 12-ej do 14-ej, w soboty zaś od godz. 11-ej do 12-ej min. 30.

Książki i czasopisma nadesłane do Redakcji

Livres et journaux envoyés à la rédaction

Dr. F. A. Henglein. *Grundriss der Chemischen Technik. Ein Lehrbuch für Studierende der Chemie und des Ingenieur-faches; ein Übersichtsbuch für Chemiker und Ingenieure im Beruf.* Str. VIII + 470 (4⁰)! Nakładem Verlag Chemie. Berlin. 1936. Cena RM. 22,40 w Polsce zł. 39,20.

Bardzo niezwykła książka. Po dłuższej pracy w wielkim przemyśle chemicznym, autor, jako profesor i kierownik Zakładu Techniki Chemicznej Politechniki w Karlsruhe podał w tej postaci swoje wykłady miewane w politechnice i na uniwersytecie we Fryburgu.

Autor rozpoczyna od rozważań na temat związku pomiędzy prawami fizykochemicznymi rządzącymi reakcją chemiczną a ekonomiczną stroną ich wykonywania, oraz od podziału fabrykacji chemicznej na stopie produkcji.

W Części pierwszej 130 stron poświęca temu, co się zwykło obecnie nazywać inżynierią chemiczną, a więc znajomości ogólnych operacji chemicznych, metod kontroli i regulacji, oraz znajomości tworzyw i przyrządów. †*

Następne działy obejmują na 55 stronach urządzenia i fabryki chemiczne, zasady ich budowy, gospodarkę energetyczną, zaopatrzenie w wodę, transport mas przerabianych, rozplanowanie, wybór miejsca, oraz obsługę dodatkową: warszaty mechaniczne, laboratorja, ogrzewanie, przewietrzanie, oświetlenie, zabezpieczenie pożarowe, higienę, bezpieczeństwo. Kilka stron obejmują tu rozważania na temat roli człowieka w fabryce od chemika i inżyniera do laboranta, rzemieślnika i robotnika. Kończą ten dział takie tematy jak: sprawy patentowe, podział na różne dziedziny fabrykacji, obliczenie zysku. Statystyce niemieckiej i światowej poświęcono 10 stron następných. Światowym concernom chemicznym 6 stron, historii techniki chemicznej 7 stron.

Część druga poświęcona jest opisowi technologii szczegółowej. Wstępem do niego jest 14 stron zwięzłego opisu surowców. Sama technologia podzielona jest na 1) chemiczną produkcję materiałów, organiczną i nieorganiczną

i 2) chemiczną obróbkę materiałów wraz z zastosowaniem ich do wyrobu gotowych towarów.

Wielki leksykonowy format umożliwia autorowi obfite korzystanie z obszernych rysunków. Temniemniej wielka ilość szkiców, schematów i tablic znalazła się pod postacią osobnych wkładek. Wszędzie widać bogate doświadczenie autora. Rysunki są aktualne i oparte na rzeczywistości, robią wrażenie uproszczeń z rysunków konstrukcyjnych. Podano obficie materiał statystyczny w postaci tablic lub nawet „wykresów”. Tak samo schematy produkcji spotyka się na każdym kroku czy to wykresowe, czy zwykłym drukarskim składem podane. Rysunkowe przedstawienia bilansów energetycznych i materiałowych, tabelaryczne konspekty podziału treści lub opisywanych materiałów, tablice współzależności produkcji, jakie zwykliśmy tylko widywać na wystawach lub w muzeach, bardzo ożywiają skondensowany tok wykładu. Wszędzie praktyczne nastawienie — autor podaje typy urządzeń i materiałów ustalone w technice i handlu lub normatywnie; jest, przytoczę dla przykładu, kolorowa tablica znakowania przewodów według płynów przenoszonych, oczywiście znormalizowana, jest przy farbach ziemnych słowniczek pojęć z definicjami, podług norm Deut. Maltechn. Ver., można się dowiedzieć, gdzie jest centrala sprzedaży litoponu i jego mieszanin i jakie typy towarów, jak znakowane w handlu i o jakiej zawartości centrala ta daje na rynek.

Słowem książka jest przedewszystkiem żywa. Gdy jeszcze podkreślić rzetelną ścisłość danych, wysoki poziom naukowy i bystry, że tak powiem, sposób formułowania, to można tę niezwykłą książkę każdemu chemikowi polecić. Dla studenta będzie ona rewelacyjną kopalnią wiedzy a i wytrawny praktyk sięgnie do niej z pożytkiem, aby znaleźć w niej rzeczy, których w innych podręcznikach szukałby daremnie.

Lech Suchowiak.