JÓZEF PIŁSUDSKI — † 12.V 1935.

INSTYTUT MEJAŁUROW BIBLIOTEKA GLIWICE

Do Obywateli Rzeczypospolitej.

Marszałek Józef Piłsudski życie zakończył.

Wielkim trudem Swego życia budował życie w Narodzie, genjuszem umysłu, twardym wysiłkiem woli Państwo wskrzesił; prowadził je ku odrodzeniu mocy własnej, ku wyzwoleniu sił, na których przyszłe losy Polski się oprą. Za ogrom Jego pracy dane Mu było oglądać Państwo nasze jako twór żywy, do życia zdolny, do życia przygotowany, a Armję naszą — sławą zwycięskich sztandarów okrytą.

Ten największy na przestrzeni całej naszej historji człowiek z głębi dziejów minionych moc Swego Ducha czerpał, a nadludzkim wytężeniem myśli drogi przyszłe odgadywał.

Nie Siebie tam już widział, bo dawno odczuwał, że siły jego fizyczne ostatnie posunięcia znaczą. Szukał i do samodzielnej pracy zaprawiał ludzi, na których ciężar odpowiedzialności skolei miałby spocząć.

Przekazał Narodowi dziedzictwo myśli o honor i potęgę Państwa dbałej.

Ten Jego Testament nam żyjącym przekazany, przyjąć i udźwignąć mamy.

Niech żałoba i ból pogłębią w nas zrozumienie naszej — całego Narodu — odpowiedzialności przed Jego Duchem i przed przyszłemi pokoleniami.

Prezydent Rzeczypospolitej

I. MOŚCICKI

Warszawa — Zamek, dnia 12 maja 1935 r.

Przed wejściem do katedry na Wawelu, Pan Prezydent Rzeczypospolitej wygłosił następujące przemówienie:

„Cieniom królewskim przybył Towarzysz wiecznego snu. Skroni Jego nie okala korona, a dłoń jego nie dzierży berła, a królem był serc i władcą woli naszej. Półwiekowym trudem swego życia brał we władanie serce po sercu, dusze po duszy, aż pod purpurę królestwa swego ducha zagarnął niepodzielnie całą Polskę.

Śmiałością swej myśli, odwagą zamierzeń, potęgą czynów z niewolnych rąk kajdany zrzucił, bezrobotnym miecz wykuł, granicę nim wyrąbał, a sztandary naszych pułków sławą uwieńczył.

Skażonych niewolą nauczył honoru bronić, wiarę we własne siły wskrzeszać, dumne marzenia z orlich szlaków na ziemię sprowadzać i w twardą rzeczywistość zamieniać.

Dał Polsce wolność, granice, moc i szacunek.

Czynami swemi budził u wszystkich po wszystkie krańce Polski iskry tęsknot do wielkości.

A miljony tych iskier z miljonów serc wracały rozżarzone miłością do tego, który je wskrzeszał, aż stał się On jasnością, spływającą na całą naszą ziemię, i płomieniem wytapiającym kruszec bezcenny, który w skarbcu narodowym naszych wartości moralnych pozostanie, odtąd na wieki.

Wielkie dziedzictwo pozostawił w spadku po sobie ten potężny władca serc i dusz polskich.

Cześć, jaką otaczaliśmy Józefa Piłsudskiego za jego życia wzmaga się dziś i potężnieć będzie w Polsce z godziny na godzinę coraz stokrotniej.

Niech hołdy dziś prochom Wielkiego Polaka składane zamienią się w śluby dochowania wierności dla Jego myśli w daleką przyszłość przenikających. Niech przekują się w obowiązek strzeżenia dumy i honoru narodu, niech wolę naszą do twardej pracy i walki z trudnościami zaprawią, a serca nasze wielką Jego dla Ojczyzny miłością rozpalą.

U bram domostw naszych postawmy warty, byśmy bezcennego kruszcu cnót przez Niego pozostawionych nie uszczuplili, niczego z wielkiego po Nim dziedzictwa nie uronili i byśmy duchowi Jego, troską za życia o losy Polski umęczonemu, spokój w wieczności dali.

P. 707/35

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XIX — MAJ 1935 — 5

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING — SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

BIBLIOTEKA

Próba teoretycznego oświetlenia syntezy amonjaku metodą Fausera

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

Inż. L. KOWALCZYK

Zakład Maszynoznawstwa Ogólnego i Chemicznego Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 27 marca 1935.

Zestawienie używanych oznaczeń.

a — pojemność cieplna gazu ogrzewanego,
A — pojemność cieplna gazu grzejącego,
D, d — średnica,
F — powierzchnia ogrzewalna aparatu,
h — godzina,
I_{abs} — entalpja absolutna,
$n \sum^{sub} I$ — entalpja całej ilości substratów (z nadmiarem, który nie wejdzie w reakcję),
$n \sum^{prod} I = \sum^{prod} I + M$ — entalpja produktów wraz z nadmiarem substratów, który nie wszedł w reakcję,
M_0, M_k, M_1 — suma entalpij nadmiaru substratów dla temperatur t_0, T_k i T_1,
Q_0, Q_k, Q_1 — zawartości ciepła względne dla odpowiednich temperatur t_0, T_k i T_1,
Q_{str} — ciepło stracone przez promieniowanie i przewodnictwo,
Q_F — ciepło przeniesione przez ścianki do gazu ogrzewanego,
t — temperatura gazu ogrzewanego,
t_0 — temperatura gazu wchodzącego z wymiennika dolnego do wymiennika w aparacie kontaktowym,
t_2 — temperatura gazu świeżego ($N_2 + 3H_2$), wchodzącego z przewodów do wymiennika dolnego,
T — temperatura gazu grzejącego,
T_1 — temperatura gazu uchodzącego z komory kontaktowej do wymiennika dolnego,
T_3 — temperatura gazu, opuszczającego aparat kontaktowy po reakcji,
T_k $(= t_k)$ — temperatura gazu w głowicy aparatu kontaktowego,
U_P — ciepło reakcji „dla zbiorników" modelu van't Hoffa,
U_p — ciepło reakcji „dla naczynia reakcyjnego" modelu van't Hoffa,
U_{rz} — ciepło reakcji dla aparatu technicznego doskonałego,
U'_{rz} — ciepło reakcji dla aparatu technicznego, w którym nie została osiągnięta równowaga,
w — szybkość linjowa gazów w aparacie,
α_1 — spółczynnik oddawania ciepła przez gazy,
α_2 — spółczynnik pobierania ciepła przez gazy,
$\beta = \lambda : \delta$ — spółczynnik przenoszenia ciepła przez ściankę,
δ — grubość ścianki,
γ — ciężar właściwy gazu,
η — spółczynnik lepkości,
λ — przewodnictwo właściwe,
$\rho = \gamma : g$ — masa właściwa,
τ — czas.

Pozostałe oznaczenia te same, co w *Przemyśle Chemicznym*, **17**, 199 (1933) i **18**, 69 (1934). Znak I za numerem wzoru, rozdziału lub ryciny oznacza, że wzór, rozdział lub rycina znajdują się w pierwszej z wyżej cytowanych prac, zaś znak II, że w drugiej.

I. Metoda badania reakcyj gazowych.

Z poprzednich[1]) prac nad teorją syntezy amonjaku wynika, że każdą odwracalną reakcję chemiczną, zachodzącą w fazie gazowej możemy zbadać teoretycznie t. j. że metodami czysto termodynamicznemi możemy określić wydajność x tej reakcji zależnie od ciśnienia i temperatury, jeżeli znane nam są własności fizyczne reagentów. W ten sposób otrzymałem wartości x, które zależnie od tego, z jaką dokładnością przeprowadziłem obliczenia[2]), okazały się albo zbliżone do liczb, otrzymanych przez badaczy naukowych drogą eksperymentalną (według tablicy 13, II)[3]), albo nawet z temi danemi zupełnie zgodne (tablica 14, II).

Posługiwałem się przytem następującą metodą:

a) Przedewszystkiem określiłem ciepło reakcji w zależności od ciśnienia i temperatury na podstawie najogólniejszej formy równania Kirchhoffa[4]).:

---

[1]) Przemysł Chem. **17**, 199 (1933) i **18**, 69 (1934).

[2]) Które wymagają wielokrotnych założeń i obliczeń próbnych według równania (46) II.

[3]) Jak zobaczymy niżej w rozdziale 4, różnice nie mają znaczenia w obliczeniach technicznych, gdyż w technice nie dochodzimy do stanu równowagi.

[4]) Prof. Cz. Grabowski: *Ciśnienie osmotyczne i efekt cieplny reakcyj chemicznych w świetle termodynamiki technicznej.* Przemysł Chem. **18**, 393 — 396 (1934).

$$dU = \sum dI \quad . \quad . \quad . \quad (39, I)$$

które dla procesu izobarycznego wyrazi się jako:

$$dU_p = \sum c_p \, . \, dT \quad . \quad . \quad (39a, I)$$

a dla izotermicznego:

$$dU_T = \sum dI_T \quad . \quad . \quad (39c, I)$$

a więc dla dowolnego procesu, (który według prawa Hessa zawsze możemy rozłożyć na izobaryczny i izotermiczny):

$$U_{p,T} = U_0 + \Delta U_{T_0}|_{p_0}^{p} + \Delta U_p|_{T_0}^{T} \quad (43, I)$$

W pierwszej mej pracy, nie posiadając jeszcze żadnych danych co do ciśnień cząstkowych, pod któremi obliczać należy entalpje (w równaniu 43, I) reagentów, obliczenia takie przeprowadziłem w ten sposób, jak gdyby wszystkie reagenty znajdowały się pod jednakowem ciśnieniem, równem ciśnieniu w aparacie reakcyjnym. Liczby w ten sposób otrzymane (tablica 16, I i rycina 25, I) wyrażają nam zatem ciepło reakcji dla zbiorników modelu van't Hoffa[5]).

Obliczenia takie wykonałem dla różnych stanów (p, T), opierając się na jednej wartości, ustalonej z danych eksperymentalnych, a mianowicie według Habera (rozdział 5, I) dla 273° K i 1 *atm* $Up = 10950$ *Kal/mol*, na ciepłach właściwych i na równaniach termodynamicznych reagentów.

Aby określić zmianę entalpji na izotermie i izobarze, założyłem, że omawiane gazy podlegają równaniu van der Waalsa (21, I). Zakładając, że w równaniu tem spółczynniki a, b posiadają wartości stałe, zatrzymałem się na zredukowanej postaci tego równania, przyjmując dla N_2, H_2 i NH_3 temperatury i ciśnienia krytyczne według Pickeringa i Nitschmanna (rozdział 3, I).

Ciepła właściwe tych gazów Cp obliczyłem na zasadzie wzoru (33, I), który wyprowadzony został — popierwsze na zasadzie zredukowanego równania van der Waalsa, podrugie — na podstawie tezy, którą zaczerpnąłem z *Nauki o cieple* prof. Wolfkego[6]), że w miarę spadku ciśnienia i wzrostu objętości (t. j. gdy $p \longrightarrow 0$, $v \longrightarrow \infty$) gazy zbliżają się do stanu gazów doskonałych, skąd otrzymujemy Cp_0 jako wartość graniczną.

Wartości Cp_0 przyjmowałem dla ciśnienia $p = 1$ *atm* według oznaczeń różnych autorów, gdyż założyłem, że pod tem ciśnieniem gazy nie odbiegają jeszcze zbytnio od praw gazów doskonałych. Praktyczne przeprowadzenie tych obliczeń podałem w rozdziale 3, I.

Zmianę entalpij na izotermie obliczyłem również na podstawie zredukowanego równania van der Waalsa (w rozdziale 5, I).

[5]) Prof. Cz. Grabowski — jak wyżej w odnośniku 4, str. 390. Do sprawy tej powrócę jeszcze niżej w rozdz. 2.

[6]) Str. 68.

b) Następnie określiłem stałą równowagi i wydajność reakcji. Aby określić stałą równowagi K_p jako f (P, T) musiałem mieć dane $K_p = f$ (T) dla określonego ciśnienia, np., dla 1 *atm*, a wtedy już łatwo obliczyć poprawki dla dowolnego ciśnienia P. Określenie $K_p = f$ (T) możemy przeprowadzić w dwojaki sposób: 1) albo na podstawie danych, ustalonych w określonej temperaturze i pod określonem ciśnieniem dla ciepła reakcji i odpowiedniej stałej K_p oraz równania Helmholtza, przyjmując jak zawsze dla 1 *atm* prawa gazu doskonałego, 2) albo posługując się teoretycznym wzorem Nernsta (22a, II), (wynikającym bezpośrednio z trzeciej zasady termodynamiki) bez danych doświadczalnych na K_p, lecz na podstawie a) ciepła właściwego reagentów w fazie gazowej w pobliżu 0° K, b) t. zw. „stałych konwencjonalnych" *i* Nernsta. W rozdziale 2, II wyjaśniłem, że wzór Nernsta (22a, II) posiada ograniczony obszar stosowalności (rycina 10, II), dlatego też zatrzymałem się na metodzie pierwszej, t. j. zastosowałem bezpośrednio wzór Helmholtza w postaci scałkowanej (6a, II) i w celu określenia stałej całkowania przyjąłem wartości ciepła reakcji i pracy maksymalnej ustalone dla 800° K i pod ciśnieniem 1 *atm*. Z danych tych pierwsza zaczerpnięta została z tablicy 16, rozdział 5, I (a więc oparta jest na pomiarach Habera, na wyżej podanej teorji ciepła właściwego gazów i na równaniu Kirchhoffa w ujęciu, podanem w rozdziale 4, I), druga zaś wynika bezpośrednio z pomiarów Habera (rycina 1, rozdział 2, II).

Poważne trudności matematyczne napotkałem, przechodząc od wartości K_p dla wyższych ciśnień, obliczonej według praw gazu doskonałego, do odpowiedniej wartości dla gazów rzeczywistych, co (na podstawie zasad, wyłożonych w termodynamice Lewisa) doprowadziło mnie do równania (46a, II), które daje nam różnicę pomiędzy temi wartościami. Zastosowanie praktyczne tego równania wymaga wielokrotnych obliczeń próbnych, dlatego też w tablicy 12, II, podałem jedynie liczby, otrzymane w pierwszem przybliżeniu i odpowiednie wartości x w tablicy 13, II, a jedynie trzy liczby w tablicy 14, II otrzymane zostały metodą obliczeń wielokrotnych.

Jeżeli znamy stałą równowagi, to wydajność techniczną reakcji, pod którą rozumiem stosunek $x = p_{NH_3}/P$, obliczamy zapomocą wzoru:

$$x = 1 + \frac{1}{2k \, . \, P} - \frac{1}{2k \, . \, P} \, . \, \sqrt{4k \, . \, P + 1} \quad . \quad (28a, II)$$

gdzie dla reakcji syntezy amonjaku

$$k = \sqrt{\frac{K_p}{9{,}48}}.$$

Jeśli chodzi o wydajność reakcji, to fizykochemicy nie precyzują dostatecznie jasno jej definicji; w każdym razie uważają, że jest ona funkcją stałej równowagi K_p. Dopiero w najnowszych pracach[7]) znajdujemy na stosunek $x = p_{NH_3}/P$ określenie „stopnia tworzenia" (Bildungsgrad) — analogicznie do „stopnia rozpadu", znanego terminu fizykochemicznego. Również wydajnością reakcji nazywa się[8]) stosunek objętości mieszaniny N_2+3H_2 przereagowanej do objętości wprowadzonej do reakcji. Będzie to pojęcie różne od wyżej podanego pojęcia x.

c) Wreszcie wpływ nadmiaru jednego z substratów na wydajność reakcji w warunkach technicznych (t. j. przedewszystkiem ze względu na sprawność aparatu) daje się ująć we wzory, łatwe do dyskusji. Okazuje się, że dla syntezy NH_3 najlepsze rezultaty dają stosunki stechjometryczne.

Wpływ nadmiaru jednego z substratów można jeszcze rozumieć w sposób następujący (zasadnicze wzory i sposób prowadzenia dyskusji podałem w pracy poprzedniej, rozdz. 5).

Mianowicie oprócz stechjometrycznej mieszaniny $N_2 + 3H_2$ do naczynia reakcyjnego wprowadzamy jeszcze nadmiar jednego z reagentów, np. $(n-1)$ *moli* azotu. Ponieważ stała równowagi K_p w stałych warunkach P, T pozostaje bez zmiany, więc zapomocą wyprowadzonych równań badamy, czy nadmiar jednego z substratów wpływa na $2\beta = \frac{V_{NH_3}}{V}$ t. j. stosunek objętości otrzymanego amonjaku do całkowitej objętości mieszaniny reagującej czyli na wydajność reakcji.

Jeżeli przed reakcją mamy objętość mieszaniny V_1, to azot zajmuje $\frac{n}{n+3} \cdot V_1$, zaś wodór resztę czyli $\frac{3}{n+3} \cdot V_1$. Po reakcji objętość mieszaniny będzie mniejsza odpowiednio do ilości utworzonego amonjaku, gdyż objętość amonjaku jest dwukrotnie mniejsza od ilości zużytych $N_2 + 3H_2$. W najlepszym (wyobrażalnym) wypadku może wstąpić w reakcję: $\frac{1}{n+3} \cdot V_1$ azotu i $\frac{3}{n+3} \cdot V_1$ wodoru, zatem zostałby tylko nadmiar azotu $\frac{n-1}{n+3} \cdot V_1$. Ponieważ jednak w rzeczywistości ilość utworzonego amonjaku w określonych warunkach ograniczona jest stałą równowagi, więc reakcja nigdy nie zachodzi w 100%. Jeżeli objętość mieszaniny gazowej po reakcji wynosi V, to objętość utworzonego amonjaku wynosi $2\beta \cdot V$, który został otrzymany w myśl reakcji:

$$\beta \cdot V(N_2) + 3\beta \cdot V(H_2) = 2\beta \cdot V(NH_3).$$

Zostało zatem nieprzereagowanego azotu:

$$\left[\frac{n}{n+3} V_1 - \beta \cdot V\right],$$

zaś wodoru:

$$\left[\frac{3}{n+3} \cdot V_1 - 3\beta \cdot V\right].$$

Jak wynika z równania stechjometrycznego objętość pierwotna mieszaniny azotu z wodorem V_1 po reakcji zmniejszyła się o $2\beta \cdot V$, zatem możemy napisać między objętością gazów przed reakcją i po reakcji następującą zależność:

$$V_1 = V + 2\beta \cdot V.$$

Stąd objętość nieprzereagowanego azotu będzie:

$$\frac{n}{n+3}(V + 2\beta \cdot V) - \beta \cdot V = \left[\frac{n + \beta n - 3\beta}{n+3}\right] \cdot V,$$

a wodoru

$$V_{H_2} = 3\left(\frac{1 - \beta - \beta n}{n+3}\right) \cdot V.$$

Mając objętości cząstkowe reagentów w mieszaninie możemy znaleźć ich ciśnienia cząstkowe na zasadzie prawa Daltona.

$$p_{cz} \cdot V = V_{cz} \cdot P$$

$$p_{cz} = \frac{V_{cz} \cdot P}{V}.$$

zatem:

$$p_{NH_3} = 2\beta \cdot P,$$

$$p_{N_2} = \frac{n + \beta n - 3\beta}{n+3} \cdot P,$$

$$p_{H_2} = 3\left(\frac{1 - \beta - \beta n}{n+3}\right) \cdot P.$$

Możemy teraz napisać stałą równowagi:

$$K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} \cdot p^3_{H_2}} =$$

$$= \frac{4\beta^2 \cdot P^2}{\frac{n + \beta n - 3\beta}{n+3} \cdot 3^3 \cdot \left(\frac{1 - \beta - \beta n}{n+3}\right)^3 \cdot P^4} =$$

$$= \frac{4\beta^2 \cdot (n+3)^4}{27 P^2 \cdot (1 - \beta - \beta n)^3 \cdot (n + \beta n - 3\beta)}.$$

$$\frac{27 \cdot K_p \cdot P^2}{4} = \frac{\beta^2 \cdot (n+3)^4}{(1 - \beta - \beta n)^3 \cdot (n + \beta n - 3\beta)}.$$

Ponieważ równanie jest zbyt skomplikowane i dyskusji analitycznej nie można przeprowadzić, przeto dyskusję przeprowadziłem graficznie. Mianowicie z tablicy 11, II np. dla ciśnienia 100 *atm* i temperatury 700°K stała równowagi $K_p = 1{,}2925$, wtedy:

$$\sqrt{\frac{27 K_p \cdot P^2}{4}} = 2{,}95 = \sim 3.$$

Zakładając różne n, obliczono ilość otrzymanego amonjaku (2β) w danych warunkach. Wyniki te są przytoczone w poniższej tabliczce.

n	$2\beta = x$
1/4	0,132
1/2	0,186
1	**0,226**
2	0,196
4	0,136
10	0,068

Zwracam uwagę czytelników, że $n \gtrless 1$, zależnie od tego, czy mamy nadmiar azotu, czy wodoru. Zawiłej dyskusji wypadków granicznych $n = 0$ lub ∞ nie przeprowadzam, gdyż nie ma ona dla

[7]) Np. u Euckena *Grundriss d. phys. Chemie*, 1934, str. 185.

[8]) Według skryptów wykładów prof. J. Zawadzkiego technologji ogólnej nieorganicznej (wydanych w r. 1934 przez Koło Chemików S. P. W., str. 268).

mego zagadnienia znaczenia praktycznego, aczkolwiek i z przytoczonej tabliczki i z logicznego ujęcia zagadnienia wynika, że w tym wypadku $x = 0$.

Odpowiednią dyskusję graficzną można przeprowadzić dla dowolnego punktu P, T — będzie miała wtedy tylko inną wartość stała równowagi K_p.

Z przytoczonej tabliczki wynika, że techniczna wydajność reakcji (2 β) jest największa dla stosunków stechjometrycznych, a nadmiar jednego z substratów wpływa ujemnie na wydajność. Dochodzimy zatem do tego samego wniosku, co w rozdziale 5 drugiej części niniejszej pracy.

Właściwie w analogiczny sposób jak wyżej należałoby przeprowadzić dyskusję i w rozdziale 5, II. A więc jeśli przed reakcją objętość azotu była $\frac{1}{1+3\alpha} . V_1$, zaś wodoru: $\frac{3\alpha}{1+3\alpha} . V_1$, to z chwilą utworzenia się $x . V$ amonjaku, zależność między V_1 i V będzie następująca:

$$V_1 = V + V . x = V(1+x).$$

Zatem objętość cząstkowa azotu po reakcji będzie:

$$V_{N_2} = \frac{1}{1+3\alpha} . V_1 - \frac{x}{2} . V = \frac{2+x-3\alpha x}{2+6\alpha} . V$$

a wodoru:

$$V_{H_2} = \frac{3\alpha}{1+3\alpha} . V_1 - \frac{3}{2} x . V = \frac{3(2\alpha - \alpha x - x)}{2+6\alpha} .$$

Po obliczeniu ciśnień cząstkowych na zasadzie prawa Daltona dochodzimy do następującego wzoru na stałą równowagi:

$$\frac{27 K_p . P^2}{2} = \frac{x^2 . (1+3\alpha)^4}{(2\alpha - \alpha x - x)^3 . (2 - 3\alpha x + x)} \quad (50,II)$$

Taką postać posiadać powinien poprawiony wzór (50, II).

Ponieważ znowu równanie to jest bardzo skomplikowane, dyskusję można przeprowadzić tylko drogą obliczeń i wykresów. Analiza ta wskazuje, że x jest największe, gdy $\alpha = 1$ t. zn. dla stosunków stechjometrycznych.

Z tego krótkiego streszczenia prac poprzednich widzimy, że dążąc do określenia ciepła U i wydajności reakcji x dla reagentów syntezy amonjaku jako gazów rzeczywistych — uchylających się od równania Clapeyrona — nie mogłem poprzestać na wiadomościach, jakie daje termodynamika teoretyczna reakcyj chemicznych, oparta na tem równaniu. Musiałem więc zwrócić się do termodynamiki technicznej, a więc do II tomu podręcznika Schülego, do podręcznika prof. B. Stefanowskiego, a następnie oparłem się na tem oświetleniu termodynamiki reakcyj chemicznych (głównie równań Kirchhoffa i Helmholtza) jakie podał prof. Cz. Grabowski, który opiera się ściśle na zasadach nowoczesnej termodynamiki technicznej[9]). Rozumie się, że równocześnie korzystać musiałem i ze źródeł czysto teoretycznych, a więc z podręczników prof. W. Świętosławskiego, prof. M. Wolfkego, Lewisa i Randalla, Schottky'ego i in.

[9]) Treść szeregu odczytów prof. Cz. Grabowskiego w tej sprawie ogłoszona została drukiem (Przemysł Chem. **18**, 385 (1834) i Roczniki Chem. **14**, 806 (1934), dopiero znacznie później niż moje prace, które opierają się na pracach prof. Grabowskiego.

Na podstawie wiadomości, zaczerpniętych z tych źródeł, zastosowałem w sposób wyżej opisany równania van der Waalsa, model van't Hoffa, równania Kirchhoffa i Helmholtza oraz opierając się na stosunkowo niewielkiej liczbie danych eksperymentalnych, zebranych z różnorodnej literatury, którą częściowo wyżej wymieniłem, otrzymałem cały szereg wartości na ciepło reakcji U (tablica 16, I i rycina 25, I) oraz wydajność reakcji x (tablica 11, II i ryciny 11 i 12, II).

O wiarogodności tych liczb do pewnego stopnia świadczyć może tablica 14, II, w której liczby moje porównałem z danemi doświadczalnemi Larsona; do tegoż celu służyć może również porównanie tablicy 13 i 16, I dla 600° K.

Przypuszczam, że metoda teoretycznego badania odwracalnych reakcyj chemicznych w fazie gazowej, którą w wyżej opisany sposób opracowałem, mogłaby znaleźć zastosowanie i do innych reakcyj.

2. Ciepło reakcji dla naczynia reakcyjnego modelu van't Hoffa.

W pierwszej z wyżej cytowanych prac obliczyłem ciepło reakcji pod ciśnieniem P, przyjmując, że pod tem ciśnieniem znajdują się zarówno substraty jak i produkty reakcji. Stosując obliczenia te do modelu van't Hoffa dochodzimy do wniosku, że takie ciepło odpowiada efektowi cieplnemu reakcji *dla zbiorników* — niezależnemu od ciśnienia w naczyniu reakcyjnem (według równania Kirchhoffa), a zatem i wtedy, gdy ciśnienie w naczyniu reakcyjnem również $= P$. Powstaje jednakowoż dalsze pytanie, w jaki sposób przejść teraz do obliczania ciepła reakcji U w samem naczyniu reakcyjnem czyli w t. zw. *pudle*. Ponieważ z drugiej części pracy (rozdział 3) wynika, że ze stałej równowagi można w danych warunkach ciśnienia i temperatury obliczyć ciśnienia cząstkowe reagentów w chwili równowagi, zatem obliczanie ciepła reakcji dla *pudła* nie nastręcza żadnych trudności zapomocą sposobu, podanego w pierwszej części niniejszej pracy. Posługujemy się i w tym wypadku ogólnym wzorem (43a, I), wyprowadzonym z ogólnej postaci prawa Kirchhoffa. Jednakże całkujemy w tym wypadku w granicach od p_0 (ciśnienia początkowego, dla którego przyjmujemy jeszcze słuszność praw gazu doskonałego), — lecz nie do ciśnienia P, panującego w naczyniu reakcyjnem, a do p_{cz} — ciśnień cząstkowych, pod któremi reagenty znajdują się w tem naczyniu w temperaturze doświadczenia T i pod ciśnieniem sumarycznem P.

Jeśli zatem *dla zbiorników* modelu van't Hoffa bilans energetyczny syntezy amonjaku wyraża się równaniem:

$$I_{[N_2]\,p} + 3\,I_{[H_2]\,p} + U_0 = 2\,I_{[NH_3]\,p} + U_P \quad (1)$$

gdzie U_0 przedstawia ciepło reakcji w warunkach *zera* względnego (t. j. tej temperatury i tego ciśnienia, od których zaczynamy liczyć entalpję), to *dla naczynia reakcyjnego* napiszemy:

$$I_{(N_2)\,p_{cz}} + 3\,I_{(H_2)\,p_{cz}} + U_0 = 2\,I_{(NH_3)\,p_{cz}} + Up \quad (2)$$

gdzie I — oznacza względną zawartość cieplną (entalpję), a p — ciśnienie w naczyniu reakcyjnem.

Przystępując do obliczania ciepła reakcji *dla naczynia reakcyjnego* modelu van't Hoffa za U_0 przyjąłem, podobnie, jak podczas obliczania ciepła reakcji *dla zbiorników* — ciepło reakcji pod ciśnieniem $p_0 \to 0$ (ponieważ jednak odchylenia pomiędzy $U_{0\,atm}$ i $U_{1\,atm}$ wskutek nieznacznych różnic między Cp_0 i Cp_1 — w mierze kalorycznej, są bardzo małe, przeto za U_0 w obliczeniach przyjąłem $U_{1\,atm}$ według tablicy 12, I). Najwłaściwiej byłoby w tym wypadku za U_0 przyjąć takie ciepło reakcji, które odpowiadałoby ciepłu reakcji w naczyniu reakcyjnem pod ciśnieniem 1 *atm*, a zatem dla reagentów, znajdujących się pod ciśnieniemi cząstkowemi p_{cz} w granicach: $1 < p_{cz} < 0$. Lecz — jak wynika z przytoczonych w pierwszej części pracy tablic ciepła właściwego (1 ÷ 9) i odpowiednich wykresów (ryciny 1 ÷ 16, 19 i 20) — różnice między $Cp_{1\,atm}$ i Cp_0 są minimalne (szczególnie w wyższych temperaturach), więc stosowanie U_0, obliczonego *dla zbiorników* t. j. w założeniu, że wszystkie reagenty znajdują się pod jednakowem ciśnieniem (= 1 *atm*) zamiast U_0 *dla naczynia reakcyjnego* (a więc dla ciśnień cząstkowych > 1 *atm*) w mierze kalorycznej nie powoduje prawie żadnego błędu.

Ciśnienia cząstkowe reagentów w chwili równowagi obliczyłem na podstawie równań II, 23 ÷ 25 i tablicy 11, II, która ułożona została na podstawie spółczynników Kp i równań (27, 28) II. W rozdziale 2, II obliczyłem spółczynniki Kp, a następnie wydajność x, zakładając, że praca maksymalna syntezy wykonana została według praw gazów doskonałych, a dopiero następnie w rozdziale 4, II, wykazałem w jaki sposób możemy obliczyć Kp dla gazów, które podleagją równaniu van der Waalsa. W pracy niniejszej należałoby konsekwentnie obliczyć szczegółowo Kp, podstawiając kolejno ciśnienia cząstkowe najprzód gazów doskonałych, dających tę samą pracę maksymalną, a dopiero potem wartość p_{cz} z liczb na Kp, otrzymanych metodą w rozdziale 4, II. Obliczenia takie należałoby przeprowadzić (stosując wyżej wyjaśnioną metodę obliczeń próbnych) kilkakrotnie, dopóki wartości p_{cz} określone w ten sposób w dwóch kolejnych obliczeniach różniłyby się od siebie bardzo nieznacznie. Wtedy dopiero otrzymalibyśmy dokładne p_{cz} dla naczynia reakcyjnego (dla stosunków stechjometrycznych). Tej żmudnej metody obliczeń w pracy niniejszej nie zastosowałem, gdyż jak zobaczymy niżej w rozdziale 5, wartość U_p dla naczynia reakcyjnego posiada jedynie pewne orjentacyjne znaczenie i do celów technologicznych stosowana nie będzie. W tablicy 11, II podane są wydajności amonjaku $x = f(P, T)$, traktowane jako stosunek cząstkowego ciśnienia amonjaku w produktach do ciśnienia sumarycznego, $x = p_{NH_3}/P = v_{NH_3}/V$. Tablica ta wyprowadzona została w założeniu, że do naczynia reakcyjnego mieszankę wprowadzono w stosunku stechjometrycznym, $N_2 + 3H_2$. Jeżeli, np., pod ciśnieniem 100 *atm* i w temperaturze 600° *K* wydajność amonjaku wynosi 43,8% obj., to przyjmowałem, że ciśnienie cząstkowe amonjaku po ukończeniu reakcji wynosi 43,8 *atm*, azotu: $\frac{100 - 43{,}8}{4}$ *atm* i wodoru — reszta. Ciśnienia cząstkowe reagentów dla temperatur i ciśnień, dla których obliczono U_p, podaje tablica 1.

TABLICA 1.

Ciśnienia cząstkowe reagentów w chwili równowagi.

P_{atm}	x% obj.	p_{N_2}	p_{H_2}	p_{NH_3}
	600° K = 327 °C			
10	16,1	2,1	6,3	1,6
100	43,8	14,05	42,15	43,8
200	55,3	22,35	67,05	110,6
250	58,4	26,6	83,9	143,5
	900° K = 627°C			
10	0,4	2,5	7,46	0,04
100	3,7	24,1	72,3	3,7
200	6,8	46,6	139,8	13,6
250	8,1	57,4	172,3	20,3

Zawartości ciepła względne I na izotermach 600° i 900° K dla podanych w tablicy 1 ciśnień obliczono podobnie jak w części pierwszej niniejszej pracy na podstawie wykresu dla $\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T$ (rycina 22, I — w dużej skali), planimetrując pole pod krzywemi od p_o do p_{cz}. Wyniki w ten sposób uzyskane w *Kal/mol* zawarte są w tablicy 2 (dla odpowiednich ciśnień z tablicy 1).

$$\Sigma \Delta I_T = \frac{\Delta I_{N_2} + 3\,\Delta I_{H_2} - 2\,\Delta I_{NH_3}}{2}$$ — przedstawia różnicę pomiędzy ciepłem reakcji pod pewnem ciśnieniem w naczyniu reakcyjnem P a U_o (którego znaczenie zostało omówione wyżej) w stałej temperaturze T na 1 *mol* NH_3. Tablica 3 zawiera ciepło reakcji

U_p, odpowiadające ciepłu reakcji w *naczyniu reakcyjnem*, obliczone w *Kal/mol* utworzonego NH_3.

TABLICA 2.

Zawartości ciepła względne gazów pod ciśnieniami cząstkowemi z tablicy 1 (przyjmując za stan początkowy $p_o = 0$ *atm.* i temperaturę T), ΔI_T.

P atm.	600° K.			900° K.		
	N_2	H_2	NH_3	N_2	H_2	NH_3
100	— 0,5	2	— 3,5	0	2,5	0
100	— 6	13	— 90	— 2	26	— 4
200	— 11	20	— 230	— 17	50	— 14
250	— 14	28	— 340	— 20	64	— 21

TABLICA 3.

Ciepło reakcji dla *naczynia reakcyjnego*, U_p.

P atm.	600° K. = 327° C.		900° K. = 627° C.	
	$\Sigma \Delta I_T$	U_p	$\Sigma \Delta I_T$	U_p
1	0	12422	0	13313
10	6	12428	4	13317
100	107	12529	41	13354
200	255	12677	80	13393
250	385	12797	107	13420

Obliczanie zatem ciepła reakcji *dla naczynia reakcyjnego* modelu van't Hoffa stanowi szczególny wypadek obliczania ciepła reakcji *dla zbiorników*, w których reagenty znajdują się pod ciśnieniami cząstkowemi.

3. Porównanie działania technicznego aparatu Fausera z działaniem modelu van't Hoffa.

Jak widzimy ze streszczenia dwu prac poprzednich, podanego w rozdziale 1, prace te dają nam materjał (aczkolwiek jeszcze nie kompletny) do dyskusji, w jakich warunkach byłoby najdogodniej przeprowadzić techniczną syntezę amonjaku.

Widzimy zatem, że ze względu na wydajność amonjaku (tablica 11, II) synteza ta prowadzona być powinna pod wysokiemi ciśnieniami. Ciśnienie podnosi prawdopodobnie również szybkość reakcji, a więc wskutek tego podnosi i techniczną sprawność aparatu, lecz powoduje również trudności konstrukcyjne i podnosi znacznie koszta budowy aparatu.

Niestety sprawa szybkości tej reakcji nie została dotychczas wyjaśniona ani doświadczalnie, ani teoretycznie (przynajmniej w formie dostępnej do zastosowań technicznych). Możemy jedynie powiedzieć, że szybkość reakcji wzrasta wraz z temperaturą. Natomiast co do zależności szybkości reakcji chemicznej od temperatury, to odpowiednie doświadczenia nie są mi znane. Coprawda znany jest „pogląd, że wzrost temperatury o 10° podwaja szybkość, z jaką przebiegają reakcje chemiczne. Znane są wszakże liczne wyjątki od tej reguły, dlatego też należy ją uważać raczej za wskazówkę orjentacyjną"[10]). Na wzrost szybkości reakcji wraz z temperaturą wskazuje również stary wzór Arrheniusa i van't Hoffa[11]), aczkolwiek nie został on potwierdzony eksperymentalnie.

Przyjmujemy więc, że szybkość syntezy wzrasta wraz z temperaturą t. j. wtedy gdy spółczynnik K_p i wydajność x maleją. Wybór najracjonalniejszych warunków syntezy, to zadanie przyszłości, kiedy będzie znana zależność szybkości reakcji od ciśnienia i temperatury w tym stopniu, w jakim jest znana ta zależność dla stałej równowagi K_p.

Narazie zatrzymam się na syntezie metodą Fausera[12]), podając zasady działania aparatu kontaktowego, przedstawionego na rycinie 1[13]). Gazy zimne ($N_2 + 3H_2$) wchodzą u dołu aparatu do wymiennika ciepła typu rurkowego i płynąc rurkami ku górze, nagrzewają się częściowo w dolnym wymienniku ciepła a do reszty w rurkach, przechodzących przez komorę kontaktową. U góry aparatu, w głowicy następuje zmiana kierunku przepływu gazów, które podgrzane już do odpowiedniej temperatury wchodzą do komory kontaktowej, gdzie zachodzi reakcja. Gazy poreakcyjne, chłodząc się, przepływają ku dołowi aparatu i podgrzewają po drodze świeżą mieszankę w wymienniku dolnym, przyczem w celu lepszej wymiany ciepła ustawione są tam przegrody (prądy skrzyżowane). Gazy poreakcyjne z pewną zawartością NH_3 (8 — 10%) przechodzą do systemu chłodziarek, gdzie amonjak ulega wykropleniu, natomiast nieprzereagowane gazy i resztki nieskroplonego amonjaku wracają spowrotem do syntezy.

---

[10]) W. Świętosławski, Chemja fizyczna II, str. 176

[11]) Akad. N. N. Siemionow. *Ciepnyje reakcji*, str. 16 pisze: „Ustalona z ogólnych praw termodynamiki przez van't Hoffa zależność stałych szybkości reakcji od temperatury:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

pozwoliła Arrheniuszowi w r. 1889 (Z. physik. Chem. 4. wykazać, że do reakcji wchodzi nie każda cząsteczka, lecz tylko aktywna t. j. obdarzona pewnym nadmiarem energji E. Według prawa Maxwell-Bolzmanna ilość cząsteczek aktywnych, obdarzonych większą energją E od pozostałych, wynosić ma $e^{-\frac{E}{RT}}$ ogólnej ilości cząsteczek.

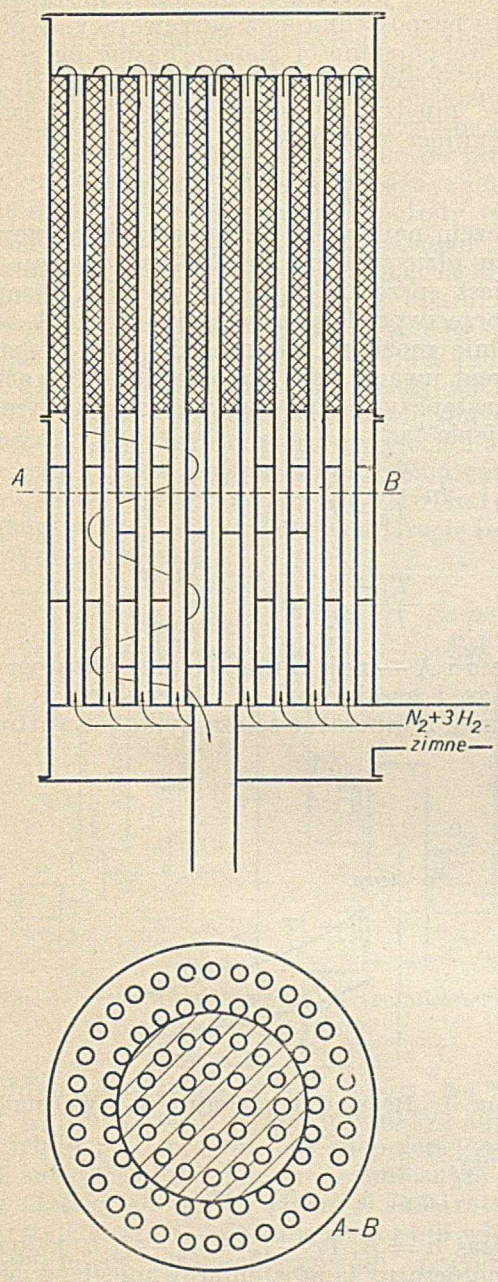
Stąd wynika, że szybkość reakcji winna rosnąć wraz z temperaturą:

$$w = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot$$

[12]) Metodę Fausera opisałem szczegółowo w Przeglądzie Technicznym z dn. 13 czerwca 1934 r. str. 411.

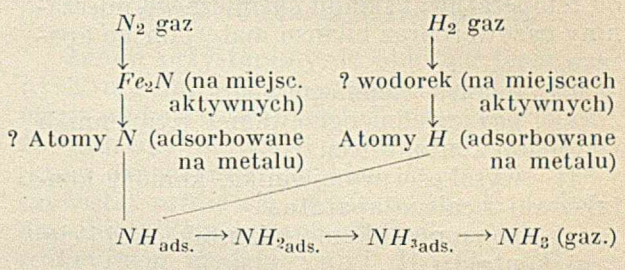
[13]) Rysunek taki podaje np., Dr.-Ing. B. Waeser, *Die Luftstickstoffindustrie*, (1932), str. 282.

Jeśli chodzi o samo zjawisko syntezy amonjaku z azotu i wodoru na powierzchni katalizatora, to jest ono bardzo skomplikowane[14]). Prace wielu uczonych, mające na

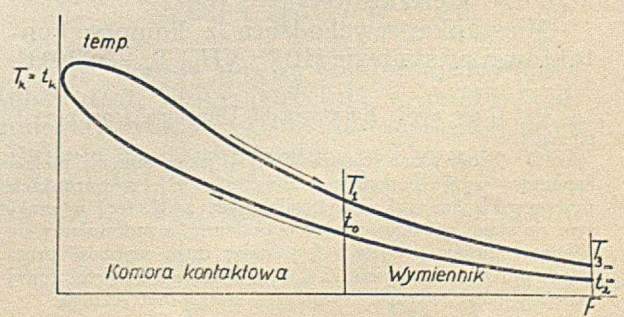


Rycina 1. Schemat aparatu kontaktowego Fausera (według B. Waesera).

celu wyjaśnienie powyższego zjawiska, doprowadziły do następujących wniosków. Sam obraz syntezy i rzeczywista szybkość reakcji jest zupełnie zasłonięta przez zjawiska czysto fizyczne jak szybkość adsorbcji i desorbcji, dyfuzji i t. p. Dla przeprowadzenia reakcji syntezy cząsteczki obu reagentów muszą być rozluźnione, przyczem aktywacja ta następuje w sferze adsorbcji na powierzchni katalizatora. Szczególnie dla aktywacji N_2 muszą być wytworzone na powierzchni katalizatora pewne miejsca aktywne, których liczba i stopień użyteczności zależy od sposobu wyrobu katalizatora i dodatków do niego (t. zw. aktywatory). Aktywacja tylko jednego reagentu jest niewystarczająca dla przeprowadzenia reakcji syntezy. Aktywacja H_2 polega na rozpadzie na atomy, zaś N_2 — na tworzeniu prawdopodobnie z katalizatorem bardzo nietrwałych połączeń (azotków) na miejscach aktywnych katalizatora; połączenia te łatwo wchodzą już w reakcję z atomami wodoru. Dla wykonania reakcji przez zaadsorbowane reagenty możliwa jest ich dwuwymiarowa ruchliwość. Sama reakcja w sferze adsorbcji zachodzi prawdopodobnie według następującego schematu:



Wracając do technicznego aparatu kontaktowego, muszę dla ułatwienia dalszych rozważań podać schemat rozkładu temperatur we właściwym aparacie kontaktowym i wymienniku (rycina 1). Z rozdziału 1 pracy niniejszej wiemy, że do aparatu substraty wprowadzać należy w stosunkach stechjometrycznych (azot pod ciśnieniem cząstkowem 1/4 P, wodór — 3/4 P) w pewnej temperaturze t_2. Po wstępnem podgrzaniu substratów w wymienniku dolnym do temperatury t_0, a następnie w komorze kontaktowej do temperatury $T_k = t_k$, reakcja rozpoczyna się w chwili zetknięcia się gazów z kontaktem w wymienionej temperaturze t_k, kończy zaś w temperaturze T_1, a wtedy produkt wraz z nieprzereagowaną resztą substratów (pod ciśnieniami p_{cz}) wchodzi jako gaz ogrzewający do wymiennika ciepła, z którego uchodzi w temperaturze T_3, przyczem praktycznie



Rycina 2. Rozkład temperatur gazów w aparacie kontaktowym.

[14]) F. Ullmann, Enzykl. d. techn. Chem. (1928) I, 400.

zawsze $t_0 < T_1 < T_k = t_k$. Ta nierówność temperatur w aparacie kontaktowym wynika z tego, że ciepło reakcji zostaje zużyte na podgrzanie świeżych gazów i częściowo stracone przez nieizolowane ściany aparatu. Gdyby tu proces reakcji chemicznej był adjabatyczny (t. j. gdyby aparat kontaktowy nie oddawał ciepła reakcji substratom i byłby idealnie izolowany), to mielibyśmy, że $T_1 > T_k$, gdyż reagujące gazy nagrzewałyby się kosztem ciepła reakcji.

Obliczenia aparatu kontaktowego polegają na określeniu:

a) grubości ścianek,

b) ilości i rozmieszczenia rurek,

c) ilości mieszanki, przepływającej przez aparat w ciągu godziny w *kg/godz* (nie liczy się w $m^3/godz$, gdyż w każdym przekroju aparatu objętość gazów będzie różna, zależnie od temperatury i składu chemicznego mieszaniny gazowej) oraz bilansu materjalnego aparatu,

d) bilansu cieplnego aparatu,

e) powierzchni ogrzewalnej wymiennika i komory kontaktowej,

f) wysokości wymiennika, komory kontaktowej i całego aparatu,

g) pojemności komory kontaktowej i ciężaru kontaktu,

h) szybkości objętościowej reakcji: l mieszanki/$1l$ katalizatora · *godz* i aktywności katalizatora: *kg* NH_3/ $1l$ katalizatora · *godz*.

Aby obliczenia te wykonać muszę założyć następujące dane, odnoszące się do budowy aparatu, a potrzebne do dalszych obliczeń:

1. Średnicę wewnętrzną aparatu kontaktowego 0,70 *m*.

2. Ciśnienie robocze[15]) 250 *atm*.

3. Produkcję NH_3 na dobę 10 *t*.

4. Średnicę wewnętrzną rurek w wymiennikach d = 0,022 *m*.

5. Wydajność NH_3 w %% objętościowych[16]) 10%.

6. Temperatury (rycina 2):

Mieszanka, wchodząca do wymiennika (zimna) $t_2 = 20^0$ C.

Mieszanka, wychodząca z wymiennika (po syntezie) $T_3 = 70^0$ C.

Mieszanka, wchodząca do wymiennika w komorze kontaktowej $t_0 = 160^0$ C.

Mieszanka, wychodząca z komory kontaktowej po syntezie (10% NH_3) $T_1 = 230^0$ C.

[15]) II-gie wyd. Encyklopedji Ullmanna (1928), t. I, str. 405.

[16]) Teoretyczna wydajność NH_3, jak to obliczyć można zapomocą wyżej podanego wzoru (28a, II), w warunkach przeprowadzania reakcji wynosiłaby ok. 25%, lecz w praktyce do stanu równowagi nie dochodzimy, a zadowalamy się znacznie mniejszą wydajnością, dając dużą szybkość przepływu gazów przez aparat. Te 10% wydajności objętościowej możemy łatwo wyrazić równaniem stechjometrycznem:

$$11\,N_2 + 33\,H_2 \rightleftarrows 4NH_3 + 9\,N_2 + 27\,H_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

skąd łatwo przejść można do stosunków wagowych.

Temperatura gazu wchodzącego do komory kontaktowej[17]) $t_k = T_k = 480^0$ C.

Dla uproszczenia zakładam, że straty ciepła przez przewodnictwo i promieniowanie w wymienniku dolnym i komorze kontaktowej ponosi bezpośrednio gaz ogrzewający. Wobec tego, że pojemności cieplne gazów ogrzewanego i ogrzewającego niewiele różnią się od siebie, między temperaturami musi istnieć następująca zależność:

$$t_0 - t_2 < T_1 - T_3,$$

przyczem nadwyżka ciepła w gazie ogrzewającym idzie właśnie na straty. Założenie to nie jest sprzeczne z teorją wymiany ciepła dla przeciwprądów, gdyż taki wypadek jest zupełnie możliwy. Mianowicie jeśli weźmiemy pod uwagę wzór na obliczanie temperatur zastępczych dla przeciwprądowej wymiany ciepła[18])

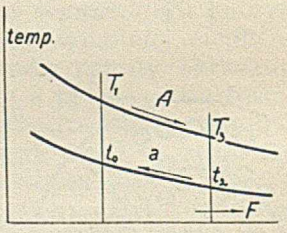
$$ln\frac{T_1 - t_0}{T_3 - t_2} = \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{a}\right) . K . F$$

czyli

$$\frac{T_1 - t_0}{T_3 - t_2} = e^{\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{a}\right) . K . F}$$

gdzie a i A — pojemności cieplne gazu ogrzewanego i grzejącego, to dla stałych K i F stosunek temperatur zależy tylko od wartości

$$\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{a}\right).$$



Rycina 3. Rozkład temperatur w wymienniku.

Gdy:

$$a < A \qquad T_1 - t_0 > T_3 - t_2$$

gdy zaś $a = A$, $T_1 - t_0 = T_3 - t_2$ t. j. krzywe temperatur są prostemi równoległemi i gdy

$$a > A \qquad T_1 - t_0 < T_3 - t_2.$$

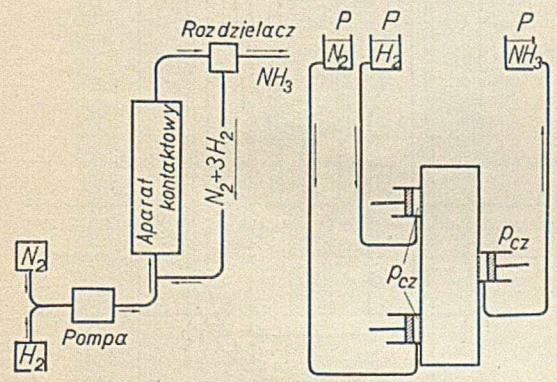
Zakładając temperatury jak wyżej, przyjmujemy wypadek pierwszy, nie ze względu na warunek $a < A$ (gdyż dalej dla uproszczenia przyjmiemy $a = A$), lecz ze względu na straty ciepła nazewnątrz przez gaz ogrzewający. W rzeczywistości zjawisko to jest bardziej skomplikowane.

[17]) Encyklopedja Ullmanna, II wyd. t. I, str. 407

[18]) Prof. Cz. Grabowski, Gazeta Cukrownicza, (1927), Nr. 46.

Przechodząc do porównania technicznego aparatu Fausera z modelem van't Hoffa z fizykochemicznego punktu widzenia należy wymienić następujące różnice.

Wprowadzanie substratów. Na modelu po rozprężeniu od ciśnienia P w zbiornikach do p_{cz} — wprowadzamy do naczynia reakcyjnego każdy substrat pod ciśnieniem cząstkowem. W aparacie technicznym substraty reakcji (t. j. mieszanka) już po procesie dyfuzji, która odbywa się w różnych aparatach zależnie od stosowanej metody (np., w aparatach Lindego z równoczesnem wymywaniem resztek CO zapomocą ciekłego azotu i t. d.), wchodzą razem do aparatu w stosunkach stechjometrycznych, a więc pod ciśnieniami cząstkowemi: $p_{N_2} = 1/4\,P$ i $p_{H_2} = 3/4\,P$ (a zatem aparat techniczny nie posiada silników, charakterystycznych dla modelu van't Hoffa) i dopiero u wylotu z aparatu reagenty osiągają swoje ciśnienia cząstkowe. Wreszcie na modelu van't Hoffa temperatura reakcji jest stała, a w aparacie technicznym — zmienna.



Rycina 4. Porównanie aparatu technicznego z modelem van't Hoffa.

Odprowadzanie produktów. Na modelu wyprowadzamy tylko produkty, każdy oddzielnie pod p_{cz} (ale bez nieprzereagowanych substatów); w aparacie technicznym odprowadzamy produkty razem z substratami pod ciśnieniami p_{cz} w stanie mniej lub więcej zbliżonym do stanu równowagi, przyczem produktów nie spręża się do ciśnienia P w zbiornikach, lecz np. w wypadku syntezy NH_3 — wykrapla się, a nieprzereagowane substraty zawraca z powrotem do syntezy (t. j. poddaje się cyrkulacji). Najważniejsza różnica między modelem a aparatem technicznym, jeśli chodzi o zjawisko pracy — tkwi w rozprężaniu w samym aparacie od ciśnień substratów, jakie panują w mieszaninie stechjometrycznej, do ciśnienia p_{cz} reagentów w chwili równowagi.

Przechodząc do zjawisk cieplnych — musimy stwierdzić, że na modelu van't Hoffa praca odbywa się izotermicznie kosztem własnego ciepła ± ciepła, doprowadzonego z otoczenia, podczas gdy w aparacie technicznym żadnej pracy użytkowej niema, a jest tylko ujemna praca zewnętrzna (objętość utworzonego NH_3 jest dwa razy mniejsza od objętości N_2 i $3H_2$). Ciepło reakcji idzie na podgrzanie świeżych gazów i straty przez promieniowanie (co w rezultacie powoduje spadek temperatury reakcji).

Gdyby można było w technice urzeczywistnić model van't Hoffa (a więc przedewszystkiem wykonać odpowiednie błony półprzepuszczalne), to wydajność reakcji technicznej wynosiłaby 100%, gdyż uniknęlibyśmy cyrkulacji i otrzymywali — tylko czysty produkt.

4. Ciepło reakcji dla aparatu technicznego w świetle równania Kirchhoffa.

Zanim przystąpimy do obliczeń technicznych, musimy jeszcze wyjaśnić sobie kwestję ciepła reakcji w aparacie technicznym z punktu widzenia prawa Kirchhoffa. Ciepło to (które oznaczymy symbolem U_{rz}, t. j. U rzeczywiste) różnić się będzie od ciepła reakcji dla zbiorników i ciepła reakcji w naczyniu reakcyjnem modelu van't Hoffa, dlatego że do aparatu technicznego substraty nie wchodzą ani pod sumarycznem ciśnieniem P, ani pod ciśnieniami p_{cz}, odpowiadającemi równowadze, lecz w postaci mieszaniny stechjometrycznej, w której ciśnienie cząstkowe N_2 stanowi $1/4P$, a ciśnienie cząstkowe H_2 — $3/4P$. A więc dla tych ciśnień należy obliczyć entalpje substartów reakcji. Następnie uwzględnić należy, że w aparacie technicznym reakcja nie dobiega do końca i ciśnienie cząstkowe otrzymanego NH_3 zależy od wydajności x, więc równa się $P \cdot x$.

Jeżeli zatem mamy obliczone ciepło reakcji U_0 w pewnej temperaturze T dla zbiorników modelu van't Hoffa pod ciśnieniem 1 *atm*, to według równania Kirchhoffa dla reakcji izotermicznej w aparacie technicznym:

$$U_0 + \left[\Delta I_{N_2}\right]_{1\,atm}^{1/4\,P} + 3\left[\Delta I_{H_2}\right]_{1\,atm}^{3/4\,P} = U_{rz} + 2\left[\Delta I_{NH_3}\right]_{1\,atm}^{x\,.\,P} \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Ściśle biorąc sprawę komplikuje nadmiar substratów, który pozostaje w produktach, zmieniających swe ciśnienie cząstkowe, gdyż ciśnienie cząstkowe nadmiaru azotu wynosić będzie $1/4\,(1-x)\,.\,P$, a wodoru: $3/4\,(1-x).P$. Na $2NH_3$ będziemy mieli w produktach:

$$\frac{2(1-x)}{4x} = \frac{1-x}{2x}\ mol\,N_2 \text{ i } \frac{3(1-x)}{2x}\ mol\,H_2.$$

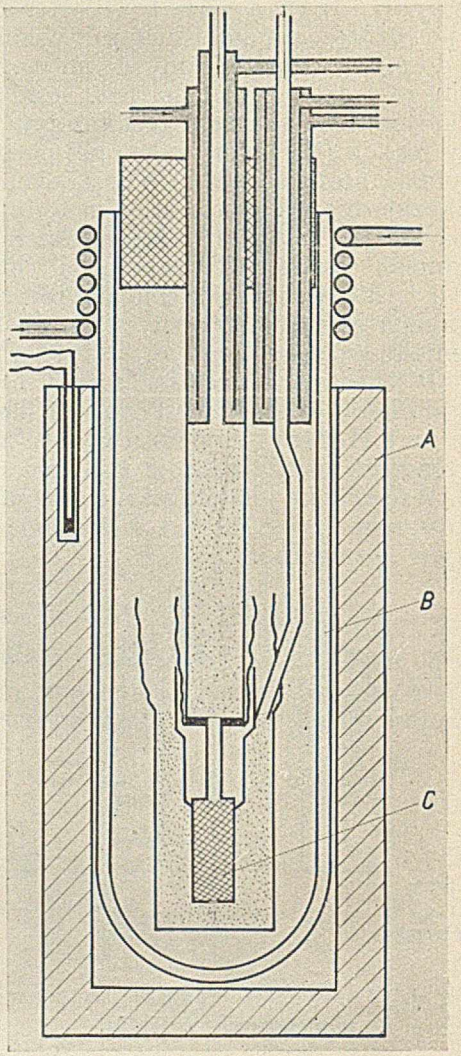
A zatem reakcja posiadać będzie następującą postać:

$$\frac{1+x}{2x} \cdot N_2 + \frac{3(1+x)}{2x} H_2 = 2NH_3 + \\ + \frac{1-x}{2x} N_2 + \frac{3(1-x)}{2x} H_2 .$$

Odpowiednie różnice w zawartościach cieplnych należałoby uwzględnić w równaniu (4) dla określenia efektu cieplnego Ux. Ponieważ jednak w dalszych naszych obliczeniach technicznych będziemy uwzględniali wartość U_{rz} według równania (4) i wynikającego z niego równania (4a) i (4b), więc wymienionych poprawek wprowadzać nie będziemy i pod U_{rz} rozumieć będziemy pewne warunkowe ciepło reakcji.

Wprawdzie jako ciśnienie *zera względnego* w rozważaniach teoretycznych przyjmowałem $p \longrightarrow 0$, lecz jak już wyżej niejednokrotnie wspominałem, wskutek bardzo małych różnic między C_{p_0} i $C_{p\,1\,atm}$ w mierze kalorycznej, do obliczeń ciepła reakcji w aparacie technicznym (równanie 4) można wziąć U_0 (obliczone *dla zbiorników* modelu van't Hoffa pod ciśnieniem 1 *atm*) z I-ej części pracy bez obawy popełnienia większego błędu. Porównywając zresztą otrzymane wyniki na U_0 (tablica 12, I), których podstawę stanowi ciepło reakcji dla 273°K i 1 *atm* $U = 10950$ *Kal/mol* (z ekstrapolacji pomiarów Habera), z eksperymentalnemi wynikami Habera (tablica 17, I), które właściwie należałoby zastosować przy obliczaniu ciepła reakcji w aparacie technicznym jako U_0, stwierdzamy, że różnice te są znikome, np., dla temperatury 327° C różnica ta wynosi 3 *Kal/mol* t. j. 0,025%.

Jeśli chodzi o doświadczenia Habera, to między niemi, a sposobem przeprowadzania reakcji w aparacie technicznym — zachodzi całkowita analogja. Mianowicie Haber do oznaczania ciepła reakcji syntezy amonjaku posługiwał się aparatem, którego przekrój podany został na rycinie 5[19]). W bloku miedzianym *A*, umieszczonym w piecu elektrycznym w celu utrzymania stałej temperatury doświadczenia, włożona była rurka porcelanowa *B*, otwarta z jednego końca. W tej rurce umieszczono właściwy element kontaktowy *C*, do którego dopływała określona ilość mieszaniny gazowej zapomocą przewodów ze srebra, aby katalityczny wpływ ścianek przewodów był jaknajmniejszy. Ilość wydzielającego się ciepła była mierzona zapomocą całego szeregu odpowiednio wycechowanych termopar. Gazy poreakcyjne zostawały szybko ochłodzone, a następnie odprowadzone do absorbcji w płóczkach z kwasem siarkowym celem oznaczenia ilości utworzonego amonjaku. Doświadczenia były żmudne i wymagały wielkiej wprawy od eksperymentatora; mimo to dane, otrzymane przez Habera, do dzisiaj nie zostały zakwestjonowane — przeciwnie stanowią zawsze punkt wyjściowy do wszelkich prac nad syntezą amonjaku.



Rycina 5. Schemat aparatu Habera.

Przechodząc zatem do określenia ciepła reakcji w technice t. j. w rzeczywistości — U_{rz} dla różnych ciśnień roboczych P, musimy przedewszystkiem znaleźć ciśnienia cząstkowe azotu i wodoru w mieszaninie stechjometrycznej oraz ich zawartości cieplne względne pod temi ciśnieniami. Obliczenie ciśnień cząstkowych nie przedstawia żadnego kłopotu, natomiast zawartości ciepła w gazach na izotermach 600° i 900°K, dla których przeprowadzamy obliczenie ciepła reakcji, odnajdujemy w podobny sposób jak podczas obliczania ciepła reakcji *dla zbiorników* i *dla naczynia reakcyjnego* modelu van't Hoffa z wykresu $I_T - p$ (rycina 22, I — w dużej skali). Dane te zawiera tablica 4 (w *Kal/mol*).

Natomiast dla amonjaku należy brać zawartości ciepła z tablicy 2 (od p_o do p_{cz}). $\Delta \Sigma I_T$ oblicza się w analogiczny sposób, jak

[19]) Z. Elektrochem. 21, 193 (1915).

przy obliczaniu U_P i U_p. Tablica 5 zawiera obliczone ciepło reakcji U_{rz} w *Kal/mol* NH_3, odpowiadające ciepłu reakcji w aparacie technicznym w założeniu, że równowaga została osiągnięta.

TABLICA 4.

Zawartości ciepła względne (ΔI_T) substratów: azotu i wodoru w mieszaninie stechjometrycznej (przyjmując za stan początkowy $p_o = 0$ *atm.* i temperaturę doświadczenia T).

P atm.	$T = 600^0$ K.			
	Ciśnienia cząst.		ΔI_T	
	N_2	H_2	N_2	H_2
10	2,5	7,5	— 1	2
100	25	75	— 10	23
200	50	150	— 30	50
250	62,5	187,5	— 35	60
	$T = 900^0$ K.			
10	2,5	7,5	0	3
100	25	25	— 2	28
200	50	150	— 18	58
250	62,5	187,5	— 23	70

TABLICA 5.

Ciepło reakcji w aparacie technicznym doskonałym, U_{rz}.

P atm.	$T = 600^0$ K.		$T = 900^0$ K.	
	$\Sigma \Delta I_T$	U_{rz}	$\Sigma \Delta I_T$	U_{rz}
1	0	12422	0	13313
10	6	12428	5	13318
100	120	12542	45	13358
200	290	12712	92	13405
250	413	12835	115	13428

Praktycznie jednak w aparacie technicznym nie osiąga się stanu równowagi (jaki powinien ustalić się w danych warunkach P, T) z tego względu, że czas przebywania gazów w aparacie i zetknięcia z kontaktem jest bardzo krótki. Mianowicie doświadczenia fabryczne wykazały, że ze względu na sprawność aparatu ekonomiczniej jest dać dużą szybkość gazów w aparacie i zadowalać się amonjakiem, utworzonym w tym czasie, niż czekać na zbliżenie się do stanu równowagi, gdyż intensywność reakcji w pierwszej chwili zetknięcia się gazów reagujących ($N_2 + 3H_2$) z katalizatorem jest wiele razy większa niż pod koniec w miarę zbliżania się do stanu równowagi.

Zatem w aparacie technicznym w rzeczywistości mamy do czynienia z innem ciepłem reakcji (mniejszem), niż zostało to podane w tablicy 5. Mianowicie należy tu uwzględnić jak wspomniano wyżej, ciepło reakcji nie dobiegającej do końca (do osiągnięcia stanu równowagi). Sposób jego obliczania będzie oczywiście analogiczny jak dla aparatu technicznego *doskonałego* (t. j. w którym równowaga została osiągnięta) z tą tylko różnicą, że końcowe ciśnienia cząstkowe amonjaku p_{NH_3} — będzie mniejsze. W rozdziale 3 założyłem, że $P = 250$ *atm* i że w mieszaninie gazowej, wychodzącej z aparatu kontaktowego mamy 10% NH_3 t. j. w pierwszem przybliżeniu jego ciśnienie cząstkowe wynosi $p_{NH_3} = 25$ *atm.*

Przechodząc do obliczenia ciepła reakcji w aparacie technicznym w rzeczywistości (przy założonych wyżej warunkach) U'_{rz} musimy przedewszystkiem określić zawartości ciepła azotu i wodoru w mieszaninie stechjometrycznej pod ciśnieniem 250 *atm* na izotermach 300° i 600° K, dla których przeprowadzimy obliczenia. Odnajdujemy je w podobny sposób, jak przy obliczaniu ciepła rekacji *dla zbiorników* i *naczynia reakcyjnego* modelu van't Hoffa oraz U_{rz} dla aparatu technicznego, w którym został osiągnięty stan równowagi — z wykresu $I_T - p$ (rycina 22, I — w dużej skali). Dane te zestawione są w poniższej tabliczce:

$P = 250$ *atm*

	N_2	H_2
ciśnienie cząstkowe	62,5	187,5
	ΔI_T	
$T = 300$ °K	— 86	45
$T = 600$ °K	— 35	60

Dla amonjaku należy brać entalpję dla ciśnienia $p_{NH_3} = 25$ *atm.* Dane te zawiera poniższa tabliczka (ΔI_T).

$P_{NH_3} = 25$ *atm*

T	ΔI_T
300° K	— 165
600° K	— 45

Tablica 6 zawiera ciepło reakcji U'_{rz}, obliczone na zasadzie powyższych danych w analogiczny sposób jak U_{rz} i odpowiadające ciepłu reakcji w aparacie technicznym pod ciśnieniem 250 *atm* w założeniu, że mieszanina gazowa, opuszczająca aparat zawiera 10% NH_3.

Tablica 6.

	1 *atm*		250 *atm*	
	$T = 300^0$ K	600° K	300° K	600° K
$\Sigma \Delta I_T$	—	—	190	123
U'_{rz}	11080	12422	11270	12545

Wysokość ciepła reakcji w aparacie technicznym (U'_{rz}) w *Kal/mol* NH_3 zależy więc w pierwszym rzędzie od metody i sposobu prowadzenia reakcji t. j. od tego ile % NH_3 chcemy mieć w gazach opuszczających aparat w danych warunkach P, T, co od góry ograniczone jest stałą równowagi. Opierając się na wykresie $I_T - p$ dla NH_3 (rycina 22, I) można powiedzieć z pierwszem przybliżeniem, że w warunkach technicznych przeprowadzania reakcji syntezy NH_3 ilość wydzielanego ciepła wzrasta wraz z zawartością NH_3 w gazach poreakcyjnych; jasnem jest tedy, dlaczego wysokociśnieniowa metoda Claude'a (koncentracja NH_3 w gazach opuszczających aparat kontaktowy bardzo wysoka, $20 \div 25\%$) ma tak dużo kłopotu z wydzielającem się ciepłem reakcji w porównaniu z innemi metodami, pracującemi z kilkuprocentową zawartością NH_3 w gazach poreakcyjnych. Ilość utworzonego NH_3 w gazach po przejściu przez aparat kontaktowy (poniżej wydajności, ograniczonej stałą równowagi) zależy głównie od czasu przebywania gazów w komorze kontaktowej. Zaznaczyć jednak należy, że obliczanie U'_{rz} dla ustalonej ilości NH_3 w mieszaninie poreakcyjnej ma istotny sens jedynie dla ściśle określonych punktów, a nie można traktować go jako $f(T)$, gdyż z chwilą, gdy założona ilość NH_3 odpowiada ilości NH_3 w chwili równowagi w mieszaninie gazowej (co dla naszych warunków: 250 *atm* i $10\% NH_3$ odpowiada temperaturze ok. $850^0\,K$ — porównaj tablicę 11, II) wartość U'_{rz} staje się równa U_{rz}, zaś powyżej tej temperatury U'_{rz} staje się nierealne, gdyż stała równowagi K_p nie pozwala na osiągnięcie tak wysokiej koncenreacji NH_3 w gazach poreakcyjnych dla danych warunków P, T.

Celem dokładniejszego uświadomienia sobie przebiegu reakcji syntezy amonjaku w aparacie technicznym pod względem cieplnym, korzystać będziemy z pojęcia entalpji absolutnej t. j. całkowitej energji, zawartej w czynniku[20]).

Na pojęciu tem została oparta najogólniejsza postać równania Kirchhoffa, według którego dla procesu izotermicznego ciepło reakcji wyrazi się wzorem:

$$U_T = \sum_{\text{prod.}}^{\text{sub.}} I_T = \sum^{\text{sub.}} I_T - \sum^{\text{prod.}} I_T \quad . \quad . \quad (7)$$

gdzie pod I_T rozumieć należy *entalpje absolutne*.

Zasadnicza reakcja syntezy amonjaku w temperaturze T_k według równania Kirchhoffa wyrazi się wzorem:

$$I_{k\,\text{abs.}\,(N_2)} + 3\,I_{k\,\text{abs.}\,(H_2)} = 2I_{k\,\text{abs.}\,(NH_3)} + U_{rz} \quad . \quad . \quad (4a)$$

gdzie pod $I_{\text{abs.}}$ będziemy rozumieli entalpję absolutną 1 mola, zaś U_{rz} będzie to ciepło reakcji.

W technice, jak już zaznaczyłem, reakcja nie dochodzi do stanu równowagi, zatem bilans jej wyrazi się równaniem:

$$n\sum^{\text{sub.}} I_{k\,\text{abs.}} = I_{k\,\text{abs.}\,(N_2)} + 3I_{k\,\text{abs.}\,(H_2)} + M_1 = 2I_{k\,\text{abs.}\,(NH_3)} + U'_{\text{rz}} + M_k \quad . \quad . \quad (8)$$

W równaniu tem $U'_{\text{rz}} \neq U_{\text{rz}}$ dla temperatury T_k, lecz należy je brać z tablicy 6, gdyż procent utworzonego amonjaku nie będzie tu x (uwarunkowany tylko stałą równowagi), lecz $x' < x$ i odpowiednie $p'_{NH_3} < p_{NH_3}$ t. j. jakgdyby spółczynnik równowagi był nie K_p, lecz $K'_p < K_p$, przyczem stan ten jest nietrwały i uwarunkowany szybkością gazów, przepływających przez aparat. M[21]) oznacza entalpję nieprzereagowanego nadmiaru substratów:

$$M_k = (n-1)\sum^{\text{sub.}} I_{k\,\text{abs.}} \text{ w temp. } T_k .$$

W podobny sposób oznaczymy M_0 dla temperatury t_0 oraz M_1 dla temperatury T_1:

$$\left.\begin{aligned} M_0 &= (n-1)\sum^{\text{sub.}} I_{0\,\text{abs.}} \\ M_1 &= (n-1)\sum^{\text{sub.}} I_{1\,\text{abs.}} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8a)$$

W rzeczywistości zaś bilans zużytkowania ciepła reakcji w aparacie wyrazi się równaniem:

$$n\sum^{\text{sub}} I_{k\,\text{abs.}} = 2\,I_{1\,\text{abs.}\,(NH_3)} + Q_{\text{str.}} + Q_F + M_1 \quad (9)$$

W równaniu tem zakładam, że w aparacie kontaktowym całkowita strata ciepła $Q_{\text{str.}}$ przez ścianki zewnętrzne zachodzi kosztem ciepła reakcji, która odbywa się w granicach temperatur t_k i T_1. W rzeczywistości zjawisko strat ciepła przez przewodnictwo i promieniowanie w aparacie kontaktowym jest sprawą bardzo skomplikowaną. Q_F będzie to ciepło, przeniesione przez ścianki rurek do gazu ogrzewanego, a zatem zostaje ono zużyte na podgrzanie substratów reakcji.

[20]) Pojęcie to wprowadzone zostało przez prof. Czesława Grabowskiego w odczycie, wygłoszonym w styczniu 1934 r. w Polskim Towarzystwie Chemicznym w Warszawie i podane zostało w specjalnej pracy tego autora w „Przemyśle Chemicznym", **18**, str. 385 (1934). Pojęcie entalpji absolutnej opiera się na założeniu, że w 0^0 K ciepło wewnętrzne ciał skondensowanych $u_0 \neq 0$, a zatem możemy przypuszczać, że ciepło reakcji w układzie skondensowanym w 0^0 K

$$U_0 = \sum_{\text{prod.}}^{\text{sub.}} u_0 = \sum^{\text{sub.}} u_0 - \sum^{\text{prod.}} u_0 \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

stąd entalpja absolutna:

$$I_{\text{abs.}} = u_0 + \left[\Delta u + A\,.\,p\,.\,v\right]_{0^0K}^{T} \quad . \quad . \quad (6)$$

[21]) Jeszcze raz podkreślam że entalpja nieprzereagowanych substratów będzie inna przed reakcją i po reakcji, gdyż ciśnienia cząstkowe N_2 i H_2 ulegną zmianie.

Czyli:

$$Q_F = [I_{k\ \text{abs.}(N_2)} + I_{k\ \text{abs.}(H_2)} + M_k] -$$
$$- [I_{0\ \text{abs.}(N_2)} + 3\,I_{0\ \text{abs.}(H_2)} + M_0] =$$
$$= (I_{k\ \text{abs.}(N_2)\,1/4\,P} + 3\,I_{k\ \text{abs.}(H_2)\,3/4\,P}) -$$
$$- (I_{0\ \text{abs.}(N_2)\,1/4\,P} + 3\,I_{0\ \text{abs.}(H_2)\,3/4\,P}) +$$
$$+ (M_k - M_0) = (I_k - I_0)_{N_2\,1/4\,P} +$$
$$+ 3\,(I_k - I_0)_{H_2,\,3/4\,P} + (M_k - M_0) =$$
$$= n\,(I^k - I_0)_{N_2,\,1/4\,P} +$$
$$+ 3n\,(I_k - I_0)_{H_2,\,3/4\,P} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

gdzie I entalpja względna.

Ponieważ mamy tu do czynienia przed reakcją z reagentami jednorodnemi, więc Q_F obliczyć możemy równie dobrze z entalpij bezwzględnych (całkowitej ilości gazu — nie uwzględniając zatem M) jak i względnych, liczonych od dowolnego zera względnego.

W analogiczny sposób obliczamy Q_{str} (według bilansu, wyrażonego równaniami 8 i 9).

$$Q_{str.} = [I_{k\ \text{abs.}(N_2)} + 3\,I_{k\ \text{abs.}(H_2)} + M_k] -$$
$$- [2\,I_{1\ \text{abs.}(NH_3)} + M_1] - Q_F =$$
$$= [2\,I_{k\ \text{abs.}(NH_3)} + U'_{k,\,rz} + M_k] -$$
$$- [2\,I_{1\ \text{abs.}(NH_3)} + M_1] - Q_F = U'_{k,\,rz} +$$
$$+ 2\,(I_{k\ \text{abs.}(NH_3)} - I_{1\ \text{abs.}(NH_3)}) +$$
$$+ (M_k - M_1) - Q_F \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

przyczem różnicę między $I_{abs.(NH_3)}$ w temperaturach T_k i T_1 oraz $(M_k - M_1)$ można również liczyć od dowolnego zera względnego. $U'_{rz,\,k}$ przedstawia rzeczywistą wartość ciepła reakcji w temperaturze T_k w warunkach reakcji technicznej.

Na $Q_{str.}$ można wyprowadzić jeszcze inny wzór, w którym zamiast $U'_{rz,\,k}$ dla temperatury T_k będzie występować $U'_{rz,\,0}$ dla temperatury t_0. Według równania (9):

$$Q_{str.} = n\sum^{sub.} I_{k\ \text{abs.}} - n\sum^{prod.} I_{1\ \text{abs.}} - Q_F =$$
$$= [I_{k\ \text{abs.}(N_2)} + 3\,I_{k\ \text{abs.}(H_2)} + M_k] -$$
$$- [2\,I_{1\ \text{abs.}(NH_3)} + M_1] - Q_F \quad . \quad . \quad (11a)$$

zaś

$$Q_F = n\sum^{sub.} I_{k\ \text{abs.}} - n\sum^{sub.} I_{0\ \text{abs.}} \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

zatem:

$$Q_{str.} = n\sum^{sub.} I_{0\ \text{abs.}} - n\sum^{prod.} I_{1\ \text{abs.}} = [I_{0\ \text{abs.}(N_2)} +$$
$$+ 3\,I_{0\ \text{abs.}(H_2)} + M_0] - [2\,I_{1\ \text{abs.}(NH_3)} +$$
$$+ M_1] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11b)$$

Ponieważ jednak według nowej postaci równania (8) Kirchhoffa:

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

więc ostatecznie:

$$Q_{str.} = [2\,I_{0\ \text{abs.}(NH_3)} + M_0 + U'_{rz,0}] -$$
$$- [2\,I_{1\ \text{abs.}(NH_3)} + M_1] = U'_{rz,0} -$$
$$- 2\,[I_{1\,(NH_3)} - I_{0\,(NH_3)}] - [M_1 - M_0] \quad (12)$$

gdyż $I_{1\ abs.} - I_{0\ abs.}$ = różnicy entalpij względnych.

Równanie to ilustruje równocześnie bilans cieplny pieca kontaktowego dla przekroju między komorą kontaktową, a wymiennikiem w założeniu, że reakcja zaszła odrazu w temperaturze t_0. Nie uwzględnia ono ciepła przeniesionego do gazów Q_F, gdyż proces ten jest procesem wewnętrznym aparatu kontaktowego. Równanie to określa nam zależność między ciepłem reakcji w temperaturze t_0, a ciepłem które powinno być stracone przez aparat $Q_{str.}$, aby uchodzące gazy posiadały temperaturę T_1.

W równaniu (11) zamiast $I_{k\ abs.(NH_3)} - I_{1\ abs.(NH_3)}$ możemy podstawić $I_{k\,(NH_3)} - I_{1\,(NH_3)}$ t. j. różnicę entalpij względnych amonjaku, jakie otrzymalibyśmy, gdyby reakcja została ukończona odrazu w temperaturze T_k, lecz z wydajnością techniczną x' t. j. mniejszą od wynikającej ze stanu równowagi. Za zero względne możemy przyjąć $t_0 < T_1$.

Analogiczne wzory (10, 11 i 12) można wyprowadzić nie posługując się pojęciem entalpji absolutnej, lecz tylko równaniem Kirchhoffa w ujęciu, jakie podałem w części I-ej niniejszej pracy (rozdział 4, I).

5. Ciepło reakcji syntezy amonjaku w różnych warunkach.

Rozróżniamy więc obecnie 4 typy warunków reakcyj chemicznych, dla których ciepło reakcji U może posiadać różną wartość zależnie od ciśnień, pod któremi obliczamy entalpje reagentów, a mianowicie a) pierwsze dwa dla wyobrażalnego modelu van't Hoffa: I) dla zbiorników (przyjmując ciśnienia w zbiornikach P_{zb} równe ciśnieniu w naczyniu reakcyjnem P_{nr}) i II) dla naczynia reakcyjnego, w którem reagenty posiadają różne ciśnienia cząstkowe oraz b) drugie dwa dla aparatu technicznego, a mianowicie III) najprzód dla aparatu doskonałego, w którym reakcja dobiega do stanu równowagi i potem IV) dla rzeczywistego, w którym praktycznie równowaga nie została zupełnie osiągnięta.

Chcąc porównać jak wielkie różnice występują pomiędzy ciepłem reakcji, obliczonem dla różnych warunków oraz czy dla obliczeń technicznych wystarczy np., obliczenie ciepła reakcji dla jednych tylko warunków (np., najłatwiej jest obliczać U_P dla zbiorników modelu van't Hoffa) bez potrzeby dalszych obliczeń względnie poprawek, zestawiłem w poniższej tablicy ciepło reakcji syntezy NH_3 dla różnych warunków w *Kal/mol* NH_3 wraz z ciśnieniami reagentów. Niewielkie znaczenie pod względem porównalności posiada U'_{rz}, obliczone dla aparatu technicznego rzeczywistego, w którym nie dochodzi się do stanu równowagi ze względów czysto ekonomicznych. Ponieważ uprzednio obli-

TABLICA 7.

P atm.	Ciepło reakcji „dla zbiorników" / „dla naczyn. reakcyjnego" modelu van't Hoffa							Ciepło reakcji dla aparatu technicznego							
								doskonałego				rzeczywistego			
	Ciśnien. cząstk. substrat.			U_P	Ciśnienia cząstk. substratów			U_P	Ciśnienia cząstk. substratów			U_{rz}	Ciśnienia cząstk. substratów			U'_{rz}
	N_2	H_2	NH_2		N_2	H_2	NH_3		N_2	H_2	NH_3		N_2	H_2	NH_3	
	Jak sumaryczne w naczyniu reakcyjnem = P															
	Temperatura 600° K = 327° C.															
1				12422	—	—	—	12422	—	—	—	12422	—	—	—	12422
10				12443	2,1	6,3	1,6	12428	2,5	7,5	1,6	12428	—	—	—	—
100				12729	14,1	42,1	43,8	12529	25	75	43,8	12542	—	—	—	—
200				13074	22,4	67,0	110,6	12677	50	150	110,6	12712	—	—	—	—
250				13264	26,6	83,9	143,5	12797	62,5	187,5	143,5	12835	62,5	187,5	25	12545
	Temperatura 900° K = 627° C.															
1				13313	--	—	—	13313	—	—	—	13313	—	—	—	13313
10				13326	2,5	7,46	0,04	13317	2,5	7,5	0,04	13318		-	—	—
100				13443	24,1	72,3	3,7	13354	25	75	3,7	13358	—	—	—	—
200				13583	46,6	139,8	13,6	13393	50	150	13,6	13405	—	-	—	—
250				13760	57,4	171,3	20,3	13420	62,5	187,5	20,3	13428	—	—	—	—

czyłem U'_{rz} dla 10% NH_3 w mieszaninie t. j. dla $p'_{NH_3} = 0{,}1$ P ze względu na to, że mieszaninę gazów o takim składzie przyjąłem do projektowania aparatu, przeto wartości U'_{rz} zostały również umieszczone w powyższem zestawieniu (tablica 7).

Zestawienie to zawiera ciepła reakcji syntezy amonjaku U dla różnych warunków oraz ciśnienia cząstkowe reagentów, dla których ciepła te zostały obliczone.

Z przytoczonego zestawienia wynika, że ciepło reakcji *dla naczynia reakcyjnego* i dla aparatu technicznego *doskonałego* U_{rz} różnią się niewiele między sobą, natomiast widoczna różnica występuje, gdy porównywamy ciepło to z ciepłem reakcji *dla zbiorników* modelu van't Hoffa w założeniu, że ciśnienia reagentów w oddzielnych zbiornikach = P. Również ciepło reakcji aparatu technicznego w rzeczywistości U'_{rz} nie może być zastąpione przez ciepło reakcji aparatu technicznego doskonałego U_{rz}; różnica między nimi jest tem większa, im dalej oddalamy się od stanu równowagi.

Zaznaczyłem już wyżej w rozdziale pierwszym, że kiedy rozpoczynałem obliczenia ciepła reakcji syntezy amonjaku w części I pracy niniejszej — musiałem przyjąć że reagenty znajdują się pod ciśnieniami P, równemi ciśnieniu w naczyniu reakcyjnem, gdyż ciśnienia cząstkowe reagentów w stanie równowagi reakcji nie były mi jeszcze wiadome. Były to więc ciepła $U_{zb} = U_P$. Następnie z prac prof. Cz. Grabowskiego okazało się, że ciepło to (U_P) występuje w równaniu, wyrażającem pierwszą zasadę termodynamiki w zastosowaniu do reakcyj chemicznych[22]) i w równaniu Helmholtza[23]), które stanowi podstawę do obliczania stałej równowagi K_p.

Z rozdziału 5 pracy niniejszej wynika, że ciepło reakcji dla aparatu technicznego jest prawie o 6% mniejsze, niż ciepło reakcji *dla zbiorników* modelu van't Hoffa.

6. Grubość ścianek aparatu kontaktowego.

Jeśli rozpatrzymy aparat kontaktowy Fausera, przedstawiony na rycinie 1, to grubość ścianek takiego aparatu, pracującego na ciśnienie, możemy obliczyć zapomocą wzoru Lamégo[24]) na wytrzymałość rur grubościennych:

$$r_z = r_w \cdot \sqrt{\frac{K_r + P}{K_r - P}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

gdzie: r_z — promień zewnętrzny,
r_w — promień wewnętrzny,
K_r — naprężenie dopuszczalne,
P — ciśnienie robocze.

Według B. Waesera wzór ten uległ pewnej modyfikacji:

$$r_z = r_w \cdot \sqrt{\frac{3K_r + P}{3K_r - 4P}}\ ^{25}) \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

[22]) Przemysł Chem. **18**, 396 (1934), równanie 60.
[23]) Roczniki Chem. **14**, 814 — 815 (1934), równanie 23.
[24]) Kurs wytrzymałości materjałów, prof. S. P. Timoszenko, tłómaczenie prof. M. T. Hubera, (1921), str. 249.
[25]) B. Waeser, Die chemische Fabrik, Nr. 25 (1392). Wzór ten podaje Ernst: (*Fixation of atmospheric Nitrogen*. New-York, London (1928) str. 28). Pierwszy wyprowadził go Lamé (1833), a zmodyfikował Chavarino (1880).

Ze stali, wyrabianych w Polsce, najlepiej nadaje się na budowę takiego pieca kontaktowego stal KAW_m (wyrabiana w Hucie Bailldona na Śląsku) o składzie $\sim 0{,}20\%$ C i $\sim 15\%$ Cr. Wytrzymuje ona zupełnie dobrze temperaturę 500^0 C wobec mieszaniny wodoru z amonjakiem. Wytrzymałość jej na rozerwanie wynosi 70 — 80 kg/mm^2, zatem grubość ścianki aparatu kontaktowego, przyjmując spółczynnik bezpieczeństwa $n = 8$ i średnicę wewnętrzną $D = 70$ cm, według wzoru zasadniczego (13) będzie:

$$r_z - r_w = 10 \text{ } cm.$$

zaś według wzoru zmodyfikowanego (14):

$$r_z - r_w = 9{,}6 \text{ } cm.$$

Ciśnienie robocze $P = 250$ kg/cm^2.

W dalszych obliczeniach piec kontaktowy podzielimy na dwie części: na właściwy aparat reakcyjny (komora z kontaktem)i wymiennik ciepła (podgrzewacz zimnego gazu), przyczem każdą część będziemy obliczać oddzielnie.

Jeśli chodzi o wytrzymałość i grubość ścianek rurek w wymiennikach, które dla oszczędności zrobione są ze zwykłego żelaza (t. j. są to rury gazowe), to rozwiązanie tego zagadnienia przedstawia typowe zadanie Lamego (S. P. Timoszenko, *Kurs wytrzymałości małerajłów*, (1921), str. 249). Jeżeli założymy grubość ścianek tych rurek $\delta = 0{,}15$ cm oraz, że w najgorszym wypadku różnica ciśnień nazewnątrz i wewnątrz rurek może wynosić 20 atm (np. w wypadku zbyt dużych oporów hydraulicznych w masie kontaktowej, częściowego zatkania przewodów i t. p.), to zapomocą wzorów Lamégo obliczyć można naprężenia w ściankach rurek wzdłuż i prostopadle do promienia. Mianowicie naprężenia wzdłuż promienia określa wzór:

$$p_x = \frac{a^2 p_w - b^2 . p_z}{b^2 - a^2} + \frac{(p_w - p_z) a^2 b^2}{\rho^2 (b^2 - a^2)}$$

zaś naprężenia pionowe do promienia:

$$p_y = \frac{a^2 p_w - b^2 . p_z}{b^2 - a^2} - \frac{(p_w - p_z) a^2 b^2}{\rho^2 (b^2 - a^2)}$$

gdzie: a — promień wewnętrzny rurki, $a = 1{,}1$ cm,
b — promień zewnętrzny rurki, $b = 1{,}25$ cm,
p_w — ciśnienie wewnątrz rurek, $p_w = 250$ atm,
p_z — ciśnienie nazewnątrz rurek, $p_z = 230$ atm,
ρ — odległość punktu w ściance rurki, dla którego oblicza się p_x i p_y, od środka rurki.

Obliczone naprężenia zapomocą tych wzorów dla punktów granicznych ($\rho = a$ i $\rho = b$) zestawione są w poniższej tabliczce.

	p_x atm.	p_y atm.
$\rho = a$	72	250
$\rho = b$	92	230

Z powyższego zestawienia wynika, że rurki żelazne o grubości $\delta = 0{,}15$ cm mogą być bezpiecznie stosowane w tym wypadku, gdyż powstające naprężenia są znacznie niższe od naprężeń dopuszczalnych dla żelaza, stosowanych przy projektowaniu maszyn i aparatów.

7. Ilość i rozmieszczenie rurek.

Aby nadać odpowiednią szybkość gazom w rurkach przyjmuję, że 1/5 pola przekroju aparatu kontaktowego zajmują rurki (rycina 1), przez które płynie mieszanka $N_2 + 3H_2$, podgrzewając się do temperatury reakcji.

Powierzchnia przekroju aparatu:

$$\pi \frac{D^2}{4} = 0{,}38465 \text{ } m^2$$

$$0{,}2 . \pi \frac{D^2}{4} = 0{,}07693 \text{ } m^2$$

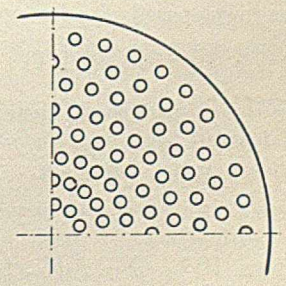
Powierzchnia przekroju rurki:

$$\pi \frac{d^2}{4} = 0{,}00037994 \text{ } m^2$$

Stąd liczba rurek n:

$$n = \frac{0{,}2 D^2}{d^2} = 202.$$

Rurki te umieszczone są w 8-miu szeregach (licząc od środka przekroju) w szachownicę, przyczem pierwszy szereg rozmieszczony jest na obwodzie koła o średnicy 20 cm (ryciny 6 i 7). Jak wspomniałem wyżej, stosowane bywają rurki ze zwykłego żelaza.



Rycina 6. Układ rurek w aparacie.

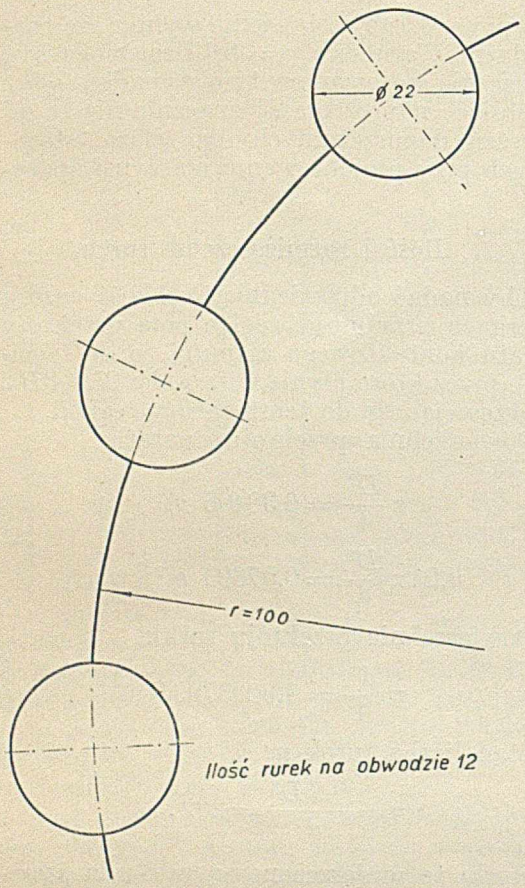
Liczba rurek w pierwszym szeregu 12.

Wolny prześwit na obwodzie pierwszego szeregu rurek:

$$\pi D_{20} - 12 . (d + 2\delta) = 32{,}8 \text{ } cm.$$

W wymienniku ciepła u dołu aparatu (rycina 1) mamy ustawione przegrody (analo-

gicznie jak w deflegmatorze inż. Pietrasiewicza[26]) celem lepszej wymiany ciepła, gdyż gazy, omywające rurki wymiennika, płyną w kierunku prostopadłym do długości rurek (t. j. w aparacie mamy prądy skrzyżowane).



Rycina 7. Pierwszy szereg rurek (wielkość naturalna).

Odległość między dwiema sąsiedniemi przegrodami zakładam: 0,80 *m*.

Zatem przekrój wolnego prześwitu w pierwszym szeregu rurek będzie:

$$0{,}328 \cdot 0{,}8 = 0{,}2624\ m^2.$$

8. Obliczenie ilości mieszanki przepływającej przez aparat kontaktowy w *kg/godz*. Bilans materjalny aparatu.

Jeżeli mieszanina gazowa, wychodząca z przestrzeni kontaktowej pod ciśnieniem 250 *atm* zawiera 10% obj. NH_3, to ciśnienie cząstkowe amonjaku w tej mieszaninie będzie wynosiło w pierwszem przybliżeniu — 25 *atm*. W chwili opuszczania komory kontaktowej (230°C = 503°*K*) objętość 1 mola kilogramowego amonjaku, obliczona z równania van der Waalsa, wynosi 1,473 $m^3/Kmol$; zatem ciężar właściwy NH_3 dla tych warunków wyniesie 11,56 kg/m^3. Ponieważ produkcja aparatu wynosi 10 000 *kg* NH_3 na dobę, to ilość ta w rozpatrywanych warunkach (t. j. w 230°C i pod ciśnieniem 25 *atm*) wynosić będzie:

$$865{,}05\,\frac{m^3\,NH_3}{24\ godz} = 36{,}044\,\frac{m^3\,NH_3}{godz} =$$

$$= 0{,}0100122\,\frac{m^3\,NH_3}{sek}.$$

Jeśli przyjmiemy w pierwszem przybliżeniu, że spółczynniki ściśliwości dv/dp wszystkich gazów są jednakowe, a więc jeśli pod ciśnieniem 250 *atm* mamy 10% obj. NH_3, to i pod ciśnieniem 1 *atm* będzie też w mieszaninie 10% obj. NH_3. Zobaczmy, jak przedstawią się tedy stosunki wagowe przed reakcją i po reakcji w założeniu, że azot i wodór bierzemy w stosunkach stechjometrycznych (1 : 3), a co, jak wynika z poprzedniej pracy, jest najkorzystniejsze dla wydajności reakcji.

Dla ułatwienia obliczeń weźmy średni mol mieszaniny gazowej (22,4 m^3 pod ciśnieniem 1 *atm* fiz. w 0°C), co odpowiada 28,02 *kg* N_2 lub 2,016 *kg* H_2 albo 17,03 *kg* NH_3.

Skład takiego średniego mola jest następujący:

10% obj.	NH_3	— 2,24	m^3 = 1,703	*kg*
22,5% „	N_2	— 5,04	m^3 = 6,3045	*kg*
67,5% „	H_2	— 15,12	m^3 = 1,3608	*kg*
		22,4	m^3 9,3683	*kg*

Z zestawienia tego wynika, że w mieszaninie, wychodzącej z komory kontaktowej o składzie w %% obj.: 10% NH_3; 22,5% N_2 i 67,5% H_2 mamy następujące stosunki wagowe:

$$NH_3 : N_2 : H_2 = 1{,}703 : 6{,}3045 : 1{,}3608$$

t. zn., że jeżeli aparat przez dobę wyprodukuje 10 *tonn* NH_3, to jednocześnie z amonjakiem przepłynie przez aparat 37,02 *t* N_2 i 7,991 *t* H_2.

10 *t* amonjaku powstaje z 8,225 *t* N_2 i 1,775 *t* H_2, gdyż jak wynika z zestawienia dla stosunków stechjometrycznych wagowy stosunek azotu do worodu jest następujący:

$$6{,}3045 : 1{,}3608 = 4{,}633 : 1.$$

Możemy teraz zrobić bilans materjalny aparatu na dobę:

Przychód (świeża mieszanka)			Rozchód (gazy po syntezie)	
N_2	45245 *kg*	37020 *kg*	NH_3	10000 *kg*
		8225 „	N_2	37020 „
H_2	9766 *kg*	7991 „	H_2	7991 „
		1775 „		
Razem 55011 *kg na dobę*			55011 *kg na dobę*	

Zatem na godzinę przepływa przez aparat 2292,125 *kg* gazów.

[26]) Prof. Cz. Grabowski, *Teorja racjonalnej deflegmacji*. Przemysł Chem. **17**, 55 (1933).

Mechanizm hydratacji langbeinitu

Le mécanisme de l'hydratation de la langbeinite

TADEUSZ PIECHOWICZ

Zakład Nieorganicznej Technologji Chemicznej Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 23 kwietnia 1935

Siarczan potasowy można otrzymać z langbeinitu na drodze mokrej według dwu zasadniczych metod: przez zupełne rozpuszczenie i krystalizację produktu, albo też przez rozkład surowca wodą (ługami) na bogatą pozostałość[1]). Drugi sposób przedstawia obok znacznych korzyści także pewne niedogodności.

Rozpuszczanie langbeinitu w ługach, stanowiące pierwszy etap przeróbki na bogatą pozostałość, jest procesem powolnym. Proces ten można rozdzielić na dwie części: hydratację surowca i następne rozpuszczanie produktów hydratacji[1]).

Wadą przeróbki na bogatą pozostałość jest wzbogacenie zanieczyszczeń nierozpuszczalnych razem ze składnikiem wartościowym. Usuwanie iłu, stanowiącego większą część zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w surowcu langbeinitowym, jest możliwe przez odszlamowanie go od szenitu po rozkładzie[1]). Resztę zanieczyszczeń można usunąć przez częściowe połączenie z metodą zupełnego rozpuszczania i to w dwojaki sposób[2]). Połowę siarczanu potasowego można rozpuścić w takiej ilości wody, jaka jest potrzebna do rozkładu szenitu i rozkład prowadzić otrzymanym ługiem po przefiltrowaniu. W ten sposób usuwa się systematycznie część zanieczyszczeń, co pozwoliło (w łączności z odszlamowaniem iłu) otrzymać w praktyce produkt 90%-wy. Druga metoda polega na rozpuszczaniu całego produktu na gorąco, filtrowaniu, krystalizacji i rozkładzie szenitu ługiem pokrystalicznym. Ten sposób może dać produkt o wyższej czystości, wymaga jednak grzania i chłodzenia roztworów.

Przedmiotem tej pracy było zbadanie w związku z przedstawionym wyżej sposobem przeróbki langbeinitu:

1. Prędkości i stopnia hydratacji, jako samodzielnego procesu.
2. Mechanizmu reakcji langbeinitu z ługami nasyconemi.
3. Prędkości rozpuszczania w warunkach uniemożliwiających tworzenie się powłoki ochronnej na langbeinicie.

1. Hydratacja langbeinitu[3]).

Langbeinit reaguje z wodą w temperaturze zwyczajnej według wzoru sumarycznego:

$$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 + 13H_2O = K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O \quad (1)$$

Jeżeli woda jest w nadmiarze, otrzymujemy związki z prawej strony równania częściowo lub całkowicie w roztworze. Możemy ilość wody tak dobrać, że wynik reakcji przedstawi równanie:

$$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 + \frac{6(b-2a)+1000}{b-a} H_2O = \frac{b-2a}{b-a} K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O + \frac{1}{b-a}(1000\,H_2O,\ aK_2SO_4,\ bMgSO_4) \quad (2)$$

przyczem a i b są współrzędnemi punktu przedstawiającego roztwór w równowadze z szenitem i heptahydratem (ług martwy) na danej izotermie układu K_2SO_4—$MgSO_4$—H_2O.

Rozkład langbeinitu według pierwszego lub drugiego równania, to jest na produkty wyłącznie stałe lub na ług końcowy, można przeprowadzić także przy pomocy ługów. Odpowiednie równania są nieco bardziej skomplikowane.

Reakcja według wzoru (1) czyli hydratacja langbeinitu, prowadzi do produktów, które w przeciwieństwie do langbeinitu samego, rozpuszczają się szybko. Można ją traktować jako przygotowanie langbeinitu do właściwej przeróbki, podobnie jak hydratację kizerytu na heptahydrat.

Dla zbadania prędkości hydratacji wykonano szereg pomiarów przy pomocy dwu metod. Metoda „wodna" polega na tem, że zhydratyzowany materjał przemywa się wodą i nierozpuszczoną pozostałość suszy i waży. Metoda ta opiera się na założeniu, że langbeinit rozpuszcza się bardzo wolno w porównaniu z produktami hydratacji. Pewna ilość langbeinitu musi się jednak rozpuścić w czasie przemywania, dlatego operację tę wykonywano w sposób ściśle znormalizowany. Mianowicie próbkę zhydratyzowaną (lub sam langbeinit przy ślepej próbie) wstrząsano z 200 cm^3 wody przez czas 1 minuty. Ażeby zdać sobie sprawę z wielkości błędu, jaki powoduje rozpuszczanie się langbeinitu w tych warunkach, wykonano ślepą próbę z langbeinitem świeżym, nie poddawanym hydratacji. Otrzymano przytem następujące wyniki:

[1]) T. Kuczyński, Przemysł Chem. 18, 1, 1934.
[2]) T. Kuczyński, Przemysł Chem. 18, 458, 1934.
[3]) Ta część pracy była referowana na III Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie w r. 1933.

Wielkość ziarn	*Waga próbki*	*Pozost.*	*Rozp.*
0,5 — 1,0 *mm*	2,000 *g*	1,931 *g*	3,5%
0,2 — 0,5 ,,	2,000 ,,	1,859 ,,	7,0%
0,12 — 0,2 ,,	2,000 ,,	1,726 ,,	14,0%
0,09 — 0,12 ,,	2,000 ,,	1,290 ,,	35,5%

Strata na wadze jest duża, zwłaszcza przy drobniejszych frakcjach. Nie można jednak wziąć poprawki w wysokości tych liczb, ponieważ w materjale zhydratyzowanym warunki rozpuszczania są inne ze względu na pokrycie powierzchni i mniejszą masę langbeinitu.

Druga metoda, „alkoholowa", polega na usunięciu po hydratacji tej tylko części wody, która z langbeinitem nie przereagowała, i zważeniu pozostałości. Przyrost wagi w stosunku do wziętej próbki odpowiada wodzie związanej przez langbeinit, a stąd można obliczyć stopień hydratacji. Próbkę langbeinitu po hydratacji rozgniatano dokładnie z alkoholem, poczem odciągano na filtrze i suszono. Ze względu na pewną rozpuszczalność siarczanów potasu i magnezu w alkoholu, stosowano alkohol nasycony temi solami. Błąd, jaki może powstać przez rozcieńczenie alkoholu i powiększenie rozpuszczalności, zależy od stosunku ilościowego dodanego alkoholu i wody, która ma być usunięta. Łatwo dobrać ten stosunek tak, aby błąd utrzymać w żądanych granicach.

Oznaczenia metodą alkoholową przy grubszem ziarnie zgadzały się z oznaczeniami wykonanemi przy pomocy pierwszej metody. Do frakcyj drobnych metody wodnej nie można było stosować ze względu na wielkość błędu, metoda alkoholowa była tu jedynym sposobem badania.

Jako materjału do doświadczeń używano langbeinitu otrzymanego ze surowca przez ręczne wybranie ziarn niezawierających iłu i następne wypłókanie wodą dla uwolnienia od soli. Materjał ten zawierał przeciętnie:

39,1% K_2SO_4,
57,9% $MgSO_4$,
3,0% $NaCl$, H_2O i NR.

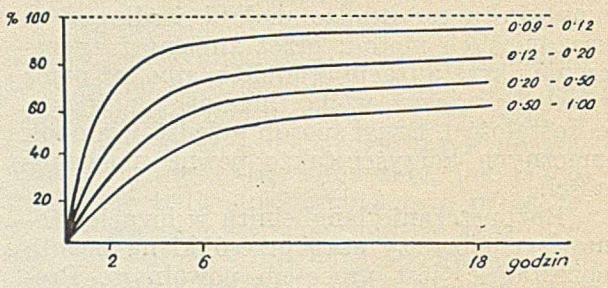
Hydratację prowadzono w temperaturze 25° bez mieszania, umieszczając dwugramowe próbki langbeinitu wraz z odpowiednią ilością wody lub ługu w termostacie na przeciąg 2, 6 lub 18 godzin.

Po upływie oznaczonego czasu próbkę rozgniatano dokładnie pręcikiem, wypłókiwano do kolby i wstrząsano z 200 cm^3 wody przez 1 *min* (metoda wodna). Potem filtrowano i suszono pozostałość. Przy metodzie alkoholowej materjał zhydratyzowany rozgniatano z 10 cm^3 alkoholu, filtrowano i suszono.

Tablica 1 podaje wyniki hydratacji ługiem bogatym, jako najważniejsze w praktyce.

TABLICA 1.

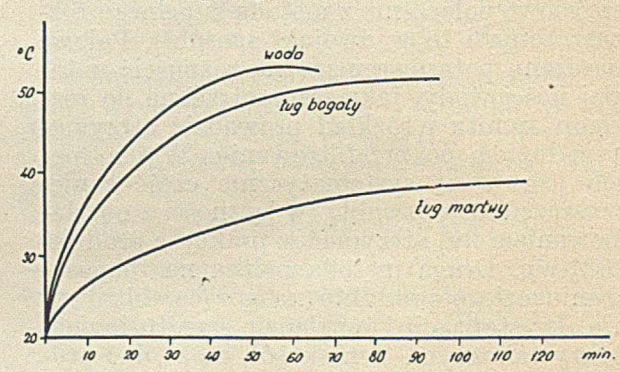
	Czas hydratacji		
Wielkość ziarna	2 *godz*	6 *godz*	18 *godz*
0,09 — 0,12	73%	88%	92%
0,12 — 0,2	49	72	83
0,1 — 0,5	31	61	70
0,5 — 1,0	23	48	70



Rycina 1

Z wykresu (rycina 1) można wnioskować, że hydratacja w praktyce nie daje się przeprowadzić do końca, a wynik jest tem lepszy, im drobniejsze ziarno langbeinitu.

Hydratacja langbeinitu w zwykłej temperaturze jest połączona ze znacznem wydzieleniem ciepła. Wykonano przybliżone pomiary dla zorjentowania się w rzędzie wielkości tego przejawu.



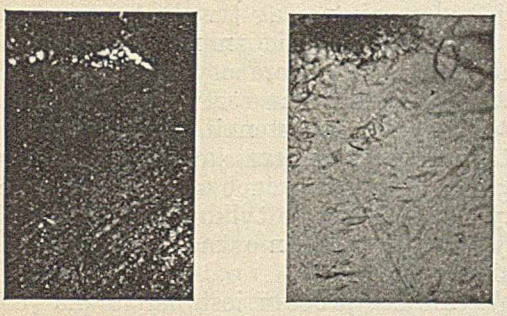
Rycina 2

50 *g* langbeinitu o ziarnie mniejszem niż 0,2 *mm* umieszczano wraz z obliczoną ilością wody lub ługu o temperaturze 20° w naczyniu próżniowem. Temperaturę odczytywano co minutę, później co 5 *min*, przy ciągłem mieszaniu cieczy. Rycina 2 podaje kształt otrzymanych krzywych. Obliczenie ciepła hydratacji z tych danych jest bardzo niepewne ze względu na powolny przebieg reakcji i znaczną wielkość poprawki na ostyganie. Można tylko w grubem przybliżeniu ocenić ciepło reakcji z wodą na 18 dużych kalorji na *mol* langbeinitu, a ciepło reakcji z ługami na 23 *Kal/mol*.

II. Mechanizm hydratacji langbeinitu.

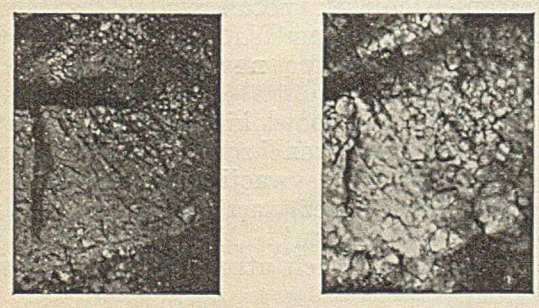
Powód, dla którego hydratacja nie dochodzi do końca, jest jasny. Jednym z pro-

duktów hydratacji jest szenit, który stoi w równowadze z ługami rozkładowemi, a pokrywając powierzchnię langbeinitu utrudnia dalszy bieg reakcji. Ażeby uzyskać zupełny rozkład langbeinitu należy zapewnić zgóry dostatecznie wielką powierzchnię langbeinitu, lub też odnawiać ją w miarę postępu reakcji, np. przez mielenie. Nasuwa się pytanie czy można nie dopuścić wogóle do pokrycia powierzchni przez produkty hydratacji. Odpowiedź zależy od rozstrzygnięcia zagadnienia, jaki jest mechanizm hydratacji langbeinitu.



Rycina 3

W tym celu przeprowadzono badania mikroskopowe reakcji. Oszlifowane płasko kryształy czystego langbeinitu umieszczano w komorze szklanej wypełnionej ługiem i obserwowano w świetle spolaryzowanem między skrzyżowanemi nikolami. Na tle równoosiowego langbeinitu łatwo można było zauważyć produkty hydratacji, rozjaśniające pole widzenia.

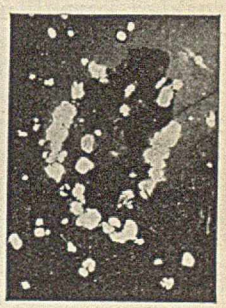


Rycina 4

Jeżeli langbeinit był pozostawiony w spokoju, to po pewnym czasie (paru godzinach) następowało wyraźne rozjaśnienie pola widzenia, przy równoczesnem zacieraniu się rysunku powierzchni (rycina 3). Dowodzi to, że w tych warunkach tworzy się skorupa produktów hydratacji ściśle pokrywająca powierzchnię langbeinitu. W niektórych miejscach można było zauważyć pojedyńcze duże kryształy, powstające prawdopodobnie na pęknięciach. Jeżeli na powierzchni langbeinitu znajdują się już od początku drobne kryształki szenitu, to kryształki te rosną następnie, pokrywając wkońcu całą powierzchnię (rycina 4).

Inaczej zupełnie przedstawia się sprawa jeżeli langbeinit reaguje z ługami przy równoczesnem mieszaniu. Po dowolnie długiem mieszaniu otrzymujemy zawsze ten sam obraz (rycina 5). Ziarna langbeinitu pozostają czyste, bez śladów pokrycia, a produkty hydratacji tworzą się niezależnie od nich w postaci oddzielnych, dobrze wykształconych kryształów. Rozpuszczanie w ługu bogatym daje kryształy szenitu (rycina 5), rozpuszczanie w ługu martwym oddzielne kryształy szenitu i siarczanu magnezowego, narastające po pewnym czasie do znacznych rozmiarów.

Z obserwacyj mikroskopowych wynika, że reakcja nie odbywa się w całości na powierzchni zetknięcia langbeinitu z ługiem, wtedy bowiem otrzymalibyśmy zawsze taki obraz, jak na rycinie 3. Mechanizm hydratacji langbeinitu musi przeto być taki, jak całego szeregu reakcyj, przebiegających między ciałem stałem a cieczą z wytworzeniem nowej fazy stałej. Do grupy tej można zaliczyć, obok rozpuszczania langbeinitu w ługach rozkład szenitu nasyconym roztworem siarczanu potasowego z wydzieleniem K_2SO_4 i rozkład karnalitu nasyconym roztworem chlorku potasowego. Ten sam w gruncie rzeczy jest mechanizm wiązania wody przez gips palony i hydratacji kizerytu. Zaliczyć tu można także rozpuszczanie chlorku potasowego w roztworach soli z wydzieleniem $NaCl$, a wreszcie reakcje bardziej skomplikowane, polegające na rozpuszczeniu dwu faz, jak np. rozpuszczanie langbeinitu i siarczanu potasowego w ługu bogatym z wydzieleniem szenitu, lub reakcje w układach odwracalnych par soli, polegające na rozpuszczaniu pary soli nietrwałej w roztworze stojącym w równowadze z trwałą parą soli.



Rycina 5

Hydratacja gipsu palonego była badana przez Hansena[4]), który na podstawie obserwacyj mikroskopowych i analizy krzywych wzrostu temperatury podczas reakcji twierdzi, że proces ten można podzielić na trzy główne stadja: 1) semihydrat rozpuszcza się we wodzie, dając roztwór przesycony względem gipsu, 2) cząsteczki semihydratu przyłączają wodę, 3) gips wydziela się z roztworu. Wynikiem procesu jest przejście jednej fazy stałej w drugą. Przemiana ta nie zacho-

[4]) W. C. Hansen, Ind. Eng. Chem. 22, 611, 1930.

dzi jednak bezpośrednio, lecz w roztworze wodnym[5]).

Rozkład karnalitu przez niezupełne rozpuszczanie daje jako produkt chlorek potasowy, który się oddziela od surowca przez odszlamowanie[6]). Oddzielenie takie byłoby niemożliwe, gdyby KCl powstawał bezpośrednio z karnalitu, z którym musiałby być mechanicznie związany.

Rozkład karnalitu w ługach ma o tyle inny przebieg niż rozkład langbeinitu, że w ostatnim przypadku produkt, t. j. szenit, ma skłonność do tworzenia skorupy na langbeinicie. Podobnie jednak przebiega reakcja, której mechanizm nie może nasuwać wątpliwości, mianowicie rozpuszczanie chlorku potasowego w roztworze nasyconym względem $NaCl$, $NaNO_3$ i KNO_3. Stwierdzono, że kryształy chlorku potasowego po wrzuceniu do tego roztworu pokrywają się skorupą tak szybko, że nie można prawie zauważyć pod mikroskopem czystych kryształów KCl już po upływie kilku sekund. Jest przytem jasne, że azotan potasowy może powstać tylko przez krystalizację z roztworu.

Rozkład szenitu w nasyconym roztworze siarczanu potasowego przebiega podobnie jak rozkład karnalitu, bez powstawania skorupy na szenicie. Reakcja zachodzi szybko i wyraźnie, i może być wygodnie obserwowana w mikroskopie. Widać, że rozpuszczanie szenitu i krystalizacja siarczanu potasowego są to procesy oddzielne. Kryształy siarczanu potasowego tworzą się w dużej odległości od rozpuszczających się kryształów szenitu i to z wyraźnem opóźnieniem, to jest zaczynają się tworzyć wtedy, gdy rozpuszczanie szenitu postąpiło już dosyć daleko. Jeżeli reakcję prowadzi się w większem naczyniu, to łatwo wziąć próbkę nie zawierającą wcale szenitu, z której pod mikroskopem zacznie krystalizować siarczan potasu.

Doświadczenia przeprowadzone z langbeinitem wskazują na zupełną analogję z opisanemi reakcjami. Pomimo, że kryształy szenitu tworzą się naogół w pobliżu powierzchni langbeinitu, skorupa jednolita powstaje tylko wtedy, gdy jest zupełny spokój i brak zarodków krystalicznych. We wszystkich innych przypadkach zachodzi transport substancji od powierzchni langbeinitu do ośrodków krystalizacji szenitu. Cały proces musi zatem składać się, podobnie jak poprzednie, z dwu części: w pierwszej langbeinit rozpuszcza się w ługu, przyczem powstaje roztwór przesycony względem szenitu, w drugiej szenit krystalizuje z tego roztworu.

Ogólnie można mechanizm tej reakcji tak przedstawić. Faza A rozpuszcza się w roztworze nasyconym względem fazy B, posiadającym koncentrację c_1. Proces ten musi się odbywać tak długo, aż powstanie roztwór o koncentracji (wyższej) c_2, któryby stał w równowadze (metastabilnej) z fazą A. Roztwór taki, jako przesycony względem fazy B, jest nietrwały, przeto równolegle z rozpuszczaniem musi zachodzić krystalizacja fazy B.

Nie ma znaczenia istotnego czy roztwór o koncentracji c_2 rzeczywiście istnieje, to jest czy został kiedykolwiek otrzymany. Możliwość istnienia roztworów nasyconych względem jakiejś fazy poza jej polem egzystencji (t. j. polem równowag trwałych z roztworami) jest powszechnie znana, jeśli chodzi o koncentracje i temperatury bliskie tego pola. Można ją uogólnić na roztwory dowolnie oddalone od pola egzystencji, jeżeli granica metastabilna nie oznacza jakiejś istotnej nieciągłości w własnościach roztworów przesyconych[7]), należałoby tylko takim roztworom przypisać odpowiednio mały stopień trwałości.

Wynikiem procesu jest przemiana jednej fazy stałej w drugą, spowodowana jednak nie jakąś nietrwałością fazy A, lecz nietrwałością roztworu przesyconego.

Od stosunku prędkości rozpuszczania się fazy A do prędkości krystalizacji fazy B zależy skłonność do tworzenia się skorupy na powierzchni ciała rozpuszczanego. Wśród zbadanych reakcyj mamy wszystkie możliwości w tym zakresie: szenit rozpuszczany w roztworze siarczanu potasowego nie tworzy nigdy skorupy, langbeinit w ługach pokrywa się skorupą, ale można temu łatwo zapobiec przez mieszanie, chlorek potasowy w roztworze nasyconym względem $NaCl$, $NaNO_3$ i KNO_3 pokrywa się skorupą nawet przy energicznem mieszaniu.

Tworzenie się powłoki ochronnej na powierzchni rozpuszczanej soli przedstawia pewną analogję do pasywacji anodowej metali, spowodowanej przez warstwę soli, wydzielającej się z roztworu[8]). Mieszanie cieczy w obydwu przypadkach utrudnia tworzenie się powłoki.

Jeżeli mechanizm omawianej grupy reakcyj jest taki, jak to wyżej przedstawiono, to nasuwa się możliwość prowadzenia tych reakcyj w następujący sposób. Roztwór c_1 wprowadza się w zetknięcie z fazą A na czas tak długi, aby uzyskać możliwie duże przesycenie, nie dopuszczając jednak do wykrystalizowania fazy B. Następnie oddziela się roztwór od fazy stałej i przeprowadza do innej przestrzeni, w której następuje krystalizacja fazy B.

[5]) P. Rohland, Z. Elektrochem. 14, 421, 1908. C. S. Hudson, Z. Elektrochem. 14, 821, 1908.

[6]) E. Fulda, Das Kali, t. II, Stuttgart 1928, str. 207.

[7]) G. Tammann, Aggregatzustände, Lipsk 1923, str. 238. H. H. Ting, W. L. Mc Cabe, Ind. Eng. Chem. 26, 1201, 1934.

[8]) W. J. Müller, Z. Elektrochem. 33, 401, 1927, 34, 571, 1928.

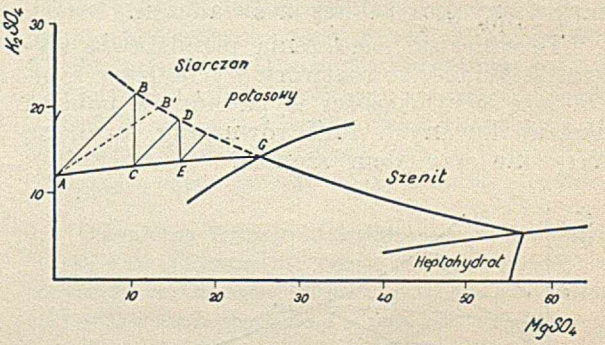
Taki transport materjału za pośrednictwem roztworu przesyconego zachodzi we wszystkich tych reakcjach, w których faza *B* krystalizuje niezależnie od powierzchni fazy *A*, nie tworząc skorupy. Możliwość transportu na dłuższej przestrzeni zależy od trwałości roztworu przesyconego. Roztwory nieograniczenie trwałe obejmują tylko mały zakres koncentracji powyżej nasycenia względem dużych płaskich powierzchni fazy stałej. Ze względu na wyższą rozpuszczalność bardzo małych kryształów, w koncentracjach tych nie mogą się tworzyć zarodki samorzutnie[9]).

W praktyce jednak spotyka się często roztwory bardzo trwałe nawet przy dużych przesyceniach. Jolibois i Chassevent[10]) wykazali, że do takich należą roztwory otrzymane przez rozpuszczenie gipsu palonego, które dają się łatwo przez filtrację oddzielać od fazy stałej. Znane jest, że przez rozpuszczanie *KCl* w nasyconym roztworze *NaCl* otrzymuje się roztwór przesycony, z którego *NaCl* krystalizuje często w znacznej dopiero odległości od rozpuszczanego *KCl*. Wiadomo też, że w roztworach siarczanów potasu i magnezu zdarzają się przesycenia bardzo trwałe. To pozwalało przypuszczać, że uda się przeprowadzić rozkład langbeinitu i szenitu z oddzielną krystalizacją produktów.

Rozkład szenitu można było zbadać dokładniej, z powodu szybkiego przebiegu reakcji i większej trwałości roztworów przesyconych.

Rycina 6 przedstawia izotermę 25° układu $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$[11]). Linja kreskowana na polu siarczanu potasowego oznacza prawdopodobną (ekstrapolowaną) izotermę równowag z szenitem. Przy pomocy tego wykresu można przestudjować teoretyczne możliwości rozkładu szenitu przy oddzielonej krystalizacji siarczanu potasowego. Działając na szenit nasyconym roztworem siarczanu potasu (A) możemy otrzymać roztwór o składzie odpowiadającym punktowi *B*, stojący w równowadze z szenitem. Z tego roztworu może wykrystalizować siarczan potasu w ilości odpowiadającej odcinkowi *BC*. W roztworze *C* można znowu rozpuszczać szenit dochodząc przytem do roztworu *D* i t. d. Przez kolejne rozpuszczanie i krystalizację dochodzimy wkońcu do roztworu stojącego w równowadze z szenitem i siarczanem potasu równocześnie.

W praktyce takie zupełne oddzielenie rozpuszczania od krystalizacji nie jest możliwe, ponieważ pewna ilość K_2SO_4 wytrąca się już w czasie rozpuszczania. Przebieg zjawiska przedstawia wtedy nie linja *AB*, lecz np. linja *AB'*, nachylona do osi $MgSO_4$ pod kątem mniejszym niż 45°.



Rycina 6

Doświadczenia przeprowadzono w ten sposób, że ług przepuszczano przez warstwę szenitu spoczywającą na filtrze. W niektórych doświadczeniach szenit na filtrze był mieszany dla uniknięcia zarastania filtra. Całe urządzenie było zanurzone w termostacie, tak że wahania temperatury nie przekraczały 0,5°. W każdem doświadczeniu wykonywano analizę ługu początkowego i ługu wychodzącego z filtra, oznaczając w nich *Mg* i SO_4, a z różnicy obliczając K_2.

W tablicy 2 są zebrane wyniki doświadczeń w ten sposób, że obok składu ługów, podana jest ilość rozpuszczonego szenitu obli-

[9]) G. Tammann, Aggregatzustände, str. 207. H. Freundlich, Kapillarchemie, Lipsk 1930, t. I, str. 463.

[10]) Jolibois, Chassevent, Compt. rend. **178**, 1543, 1924.

[11]) J. D'Ans, Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Berlin 1933.

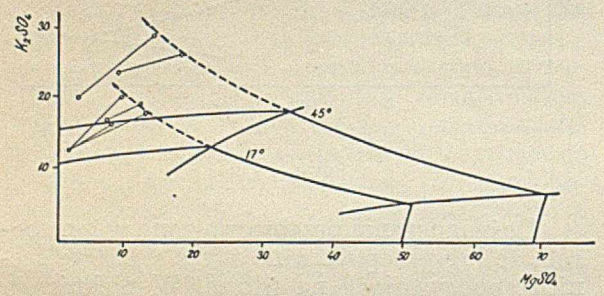
TABLICA 2.

	Ług wchodzący K_2SO_4	Ług wchodzący $MgSO_4$	Ług końcowy K_2SO_4	Ług końcowy $MgSO_4$	Szenit rozp.	Ług nasycony K_2SO_4	Ług nasycony $MgSO_4$	Przesyc. K_2SO_4	Straty K_2SO_4
1	12,9	1,7	17,0	8,7	7,0	11,7	8,7	5,3	2,9
2	12,9	1,7	16,7	8,1	6,4	11,5	8,1	5,2	2,6
3	12,9	1,7	18,1	13,6	11,9	12,3	13,6	5,8	6,7
4	12,9	1,7	20,5	9,9	8,2	11,9	9,9	8,6	0,6
5	17,6	7,2	19,5	12,2	5,0	12,0	12,2	7,5	3,1
6	20,2	3,1	28,9	14,2	11,1	17,8	14,2	11,1	2,4
7	23,7	8,8	26,8	18,5	9,7	18,0	18,5	8,8	6,6

czona z różnicy ich składu, następnie w kolumnie IV skład ługu nasyconego względem siarczanu potasu, dalej obliczona z kolumny II i IV ilość K_2SO_4 zawartego w roztworze w postaci przesycenia, wreszcie w ostatniej kolumnie straty K_2SO_4 spowodowane krystalizacją na filtrze.

Doświadczenia 1 — 5 były robione w temperaturze 17°, 6 i 7 przy 45°. Jako ługu rozkładającego używano roztworu technicznego (90%) siarczanu potasu, z wyjątkiem doświadczeń 5 i 7, w których ług zawierał więcej magnezu. Grubość warstwy szenitu wynosiła 3 *cm* w doświadczeniu 1, w następnych 1 *cm*. Prędkość przepływu ługu zmieniała się w różnych doświadczeniach od 0,04 cm^3/cm^2min do 0,6 cm^3/cm^2min, licząc na powierzchnię filtra. Wpływ tych czynników na skład otrzymanego ługu nie dał się określić na podstawie zestawionych w tablicy doświadczeń.

Te same doświadczenia przedstawia wykres 7. Widać, że roztwory wychodzące z filtra leżą w większości wypadków w pobliżu ekstrapolowanych linji równowag, czyli są nasycone względem szenitu.



Rycina 7

W przypadku langbeinitu schemat procesu nie jest tak przejrzysty. W temperaturach, w których rozkład ma być prowadzony, niema pola egzystencji langbeinitu, brak więc podstawy do ekstrapolowania linji równowag (jak na rycinie 7). Możliwości teoretyczne nie dadzą się tu przestudjować tak dokładnie, przedstawiają się jednak korzystniej pod pewnym względem. Dojście do pola szenitowego jest dojściem do stanu równowagi zatem odbywa się z prędkością malejącą do zera. Przy rozkładzie langbeinitu prędkość procesu nie maleje do zera pomimo zmiany składu ługu, ponieważ cały proces odbywa się w znacznej odległości od pola langbeinitowego.

Przeprowadzone próby wykazały, że prowadząc rozkład langbeinitu na filtrze opisanym wyżej sposobem, otrzymuje się jako filtrat roztwór przesycony, z którego krystalizuje szenit. Ponieważ przytem zarodki tworzą się naogół prędzej niż przy rozkładzie szenitu i straty na filtrze byłyby znacznie większe, zmieniono znacznie urządzenie doświadczalne. Langbeinit znajdował się w lejku do szlamowania, przez który przepływał ług, utrzymując w zawieszeniu ziarna langbeinitu, a wynosząc natychmiast tworzące się zarodki nowych kryształów. W tych warunkach rozpuszczanie langbeinitu idzie gładko, bez tworzenia się skorup, podobnie jak przy mieszaniu. Ług wychodzący ze szlamownika posiada jeszcze duże przesycenie, które usuwa się w następnem naczyniu, mieszając energicznie. Doświadczenia wykonane z ługiem martwym wykazały ponadto, że przesycenia względem siarczanu magnezowego są znacznie trwalsze niż przesycenia względem szenitu.

Znaczenie praktyczne opisanych doświadczeń leży w tem, że pozwalają one z langbeinitu, zawierającego zanieczyszczenia nierozpuszczalne, otrzymać czysty szenit, a z zanieczyszczonego szenitu wysokoprocentowy siarczan potasu. Można też, rozpuszczając langbeinit w ługu martwym, otrzymać z filtratu szenit i siarczan magnezowy oddzielnie, korzystając przytem z różnic trwałości przesyceń albo stosując metodę krystalizacji opanowanej[12]).

W przeprowadzeniu praktycznem rozkładu szenitu miałyby duże znaczenie straty, pochodzące z krystalizacji roztworu przed przejściem przez filter. Bieg reakcji jest jednak taki, że rozkład zaczyna się nasyconym roztworem produktu, a ten możemy otrzymać przez rozpuszczenie we wodzie produktu, który wykrystalizował na filtrze. Dopiero nadwyżka ponad ilość potrzebną do nasycenia wody wprowadzanej do reakcji stanowi stratę.

c. d. n.

Wiadomości bieżące

Nouvelle du jour

IV Zjazd Związku Inżynierów Chemików R. P.

W 12 mja r. b. odbyły się w Radomiu obrady IV Zjazdu Delegatów Związku Inżynierów-Chemików R.P. przy udziale kilkudziesięciu osób że wszystkich większych miast Polski.

Zamierzone wycieczki do okolicznych fabryk, które miały odbyć się w dn. 12 i 14 maja zostały odwołane spowodu tragicznej wieści o zgonie ś. p. Marszałka Piłsudskiego.

Obszerniejsze sprawozdanie ze Zjazdu podamy z braku miejsca w numerze następnym.

[12]) Z. Stanisz, Przemysł Chem. 18. 25. 1934.

Doroczne Zwyczajne Walne Zebranie Warszawskiego Okręgu Związku Inżynierów Chemików R. P. odbyło się w dniu 30 stycznia b. r.

Ze Sprawozdania Zarządu wynika, że praca w Związku, mimo ciężkich warunków rozwija się pomyślnie. Ilość członków stale wzrasta, co jest najlepszym dowodem żywotności organizacji, jak również zrozumienia wśród szerokich rzesz Kolegów potrzeby zjednoczenia się.

Sprawozdanie kasowe Okręgu przedstawia się następująco:

Bilans zamknięcia za rok 1934

Winien

Kasa	zł.	358,45
P. K. O.		921,26
Dłużnicy		482,—
Stypendjum		2 100,—
	zł.	3 861,71

Ma

Zarząd Główny	zł.	278,99
Fundusz Okręgu		1 329,22
Fundusz stypendjalny		2 089,90
Nadwyżka z wpływów za rok 1934		163,60
	zł.	3 861,71

Rachunek Wydatków i Wpływów za rok 1934.

Winien

Koszty administracyjne	zł.	1 485,51
Koszty różne		167,52
Nadwyżka wpływów za r. 1934		163,60
	zł.	1 816,63

Ma

Wpisowe i składki	zł.	1 718,14
Sekcje		98,49
	zł.	1 816,63

W dalszym przebiegu Zebrania dokonano wyboru władz Okręgu do Zarządu, weszli: kol. kol. Pfanhauser Jerzy — jako prezes, Otwinowski Zdzisław — Vice-Prezes, (sekcja pośrednictwa pracy), Cybulski Kazimierz — skarbnik, Lipczyński Stefan — sekretarz. Członkowie: kol. kol. Dworakówna Wanda (sekcja L. O. P. P.), Szymankiewicz Stanisław (sekcja naukowo-odczytowa), Wierusz-Kowalski Jan (sekcja wycieczkowa i dochodów niestałych), Scharfenberg Eryk (sekcja pośrednictwa pracy), Ciepły Józef (zastępca sekretarza). Do Komisji Rewizyjnej kol. kol. Bobińska Jadwiga, Kaczorowski Antoni, Polaczek Marjan. Do Sądu Koleżeńskiego: kol. kol. prof. Zawadzki Józef, Missala Bonifacy. Jezierski Tadeusz.

Wśród ożywionej dyskusji na Zebraniu Walnem, jak również późniejszych Zebraniach Zarządów omówiono i ustalono pewne wskazania, co do dalszej pracy poszczególnych sekcyj Związku.

Szczególną uwagę poświęcono sekcji pośrednictwa pracy, jako najważniejszej w krytycznej dobie bezrobocia.

Celem usprawnienia działalności sekcji, powiększono jej skład osobowy oraz ułożono plan pracy na rok bieżący. Z uwagi na to, że pomimo pozostawania bez pracy szeregu inżynierów chemików, przemysł chemiczny odczuwa brak specjalistów, nawiązano ściślejszy kontakt ze Związkiem Przemysłu Chemicznego R. P. oraz z szeregiem ważniejszych placówek przemysłowych, zapewniając sobie w ten sposób możność bezpośredniego i szybkiego zdobywania pracy dla zrzeszonych bezrobotnych inżynierów chemików. Ponieważ posiadanie odpowiednio szczegółowej kartoteki wszystkich inżynierów chemików na terenie Okręgu ułatwiałoby w dużym stopniu pracę sekcji pośrednictwa pracy, postanowiono kontynuować zapoczątkowaną przez Zarząd Główny akcję ankietową. W tem miejscu Zarząd Główny zwraca się do wszystkich inżynierów chemików, skupionych na terenie okręgu z prośbą o skrupulatne wypełnienie otrzymanej ankiety.

Sekcja wycieczkowa i dochodów niestałych zamierza urządzić cały szereg wycieczek do nieznanych szerszemu ogółowi Kolegów Zakładów Przemysłowych, tak miejscowych jak i dalszych. Wycieczki takie przyczyniają się równocześnie do wzajemnego poznania się i zbliżenia Członków Organizacji. W odpowiednim czasie zostaną członkowie Związku powiadomieni o czasie i miejscu wycieczki przez komunikaty perjodyczne.

Sekcja Naukowo-Odczytowa nawiązała między innemi kontakt z Instytutem Oświaty Pracowniczej, gdzie członkowie Związku proszeni są o wygłoszenie szeregu odczytów popularnych z dziedziny chemji życia codziennego. Poczyniono również kroki celem udostępnienia członkom Związku korzystania z bibljoteki i czasopism Stowarzyszenia Techników i Instytutu Naukowej Organizacji i Kierownictwa.

Sekcja L. O. P. P. współpracuje w urządzaniu kursów L. O. P. P., oraz uzyskała szereg stypendjów, o których przyznanie mogą się ubiegać członkowie Związku. Pierwszeństwo w uzyskaniu stypendjum mają koledzy pozostający bez pracy.

Chemiczna Wytwórnia Spółdzielcza w Warszawie

W dniu 15 kwietnia b. r. odbyło się o godz. 18.30 Walne Zgroamdzenie Członków Chemicznej Spółdzielni Wytwórczej w Warszawie. Spółdzielni z odp. ogr.

Zgromadzeniu przewodniczył Prezes Spółdzielni inż. J. Pfanhauser. Po odczytaniu i zatwierdzeniu protokółu z poprzedniego Walnego Zgromadzenia. Vice-Prezes Spółdzielni inż. Z. Otwinowski zdał sprawozdanie z działalności Zarządu za okres ubiegły. Artykuły produkowane przez Spółdzielnie, jak kolodium surowe i jodowane, masa izolacyjna do eksportowanych wędlin, proszki formierskie dla metalurgji, preparaty mające zastosowanie w odlewniach oraz nowa metoda elektrolitycznego trawienia metali, wszystkie te artykuły spotkały się na rynku z bardzo życzliwem przyjęciem, a opinja odbiorców o niektórych z nich, jak np. o kolodium i masie ochronnej jest więcej niż pochlebna. Tak więc możliwości wytwórcze Spółdzielni są bardzo duże, przy zupełnie nowych metodach fabrykacji. Linją wytyczną działalności Spółdzielni jest wypieranie importu produktów zagranicznych przez produkcję podobnych artykułów w kraju.

Następnie inż. J. Pfanhauser zdał sprawozdanie z dotychczasowej działalności Rady Nadzorczej i zakomunikował Zgromadzonym, że dzięki zrozumieniu idei Spółdzielni przez Państwowy Instytut Oświaty Pracowniczej. Spółdzielnia uzyskała pożyczkę w sumie: zł. 10 000 z dalszemi możliwościami powiększenia sumy.

Przedstawiony bilans oraz rachunek strat i zysków Spółdzielni, sporządzony na dzień 31.XII 34 r., został przez Zgromadzenie zatwierdzony a Zarząd uzyskał jednogłośnie absolutorjum wraz z oznaczeniem najwyższej sumy zobowiązań jakie Spółdzielnia może zaciągnąć do wysokości: zł. 100 000.

Na dwóch nowych członków Rady Nadzorczej zgromadzeni wybrali inż. J. Milewskiego i inż. T. Pyzla.

Po wysłuchaniu sprawozdania Władz Spółdzielni, inż.

T. Jezierski w imieniu zgromadzonych wyraził podziękowanie i złożył wyrazy uznania dla Zarządu i Rady Nadzorczej za ich owocną i pozytywną pracę dla dobra Spółdzielni.

ZE ŚWIATA GAZOWNICZEGO

1-sze plenarne posiedzenie Komisji Gazyfikacyjnej Pol. Komitetu Energet., odbyło się w dn. 30.IV r. b. W Dyrekcji Gazowni Warszawskiej.

Ustalono następujący skład osobowy Komisji: przewodniczący inż. Cz. Swierczweski, sekretarz inż. J. Malecki; sekcja gazów sztucznych: inż. E. Piwoński (przewodniczący), członkowie: inż.: J. Czaplicka, J. Doliński, Dziurzyński, Bt. Klimczak, B. Rogaf, M. Seifert; sekcja gazów ziemnych: przewodniczący — inż. S. Dażwański, — członkowie — inż.: Biluchowski, J. Gigiel, Kozicki, St. Psarski, S. Sulimirski, M. Wieleżyński; sekcja gazu koksowniczego: — przewodniczący inż. Blitek, członkowie inż.: Bojanowski, M. Chorąży, Dalbor, K. Krasnodębski, B. Roga. W pracach wszystkich sekcyj biorą udział przedstawiciele: Dep. Przemysłowego Min. P. i H. — inż. J. Krzyżkiewicz, Biura Wojskowego Min. P. i H. — inż. J. Litwiński, Min. Spraw Wojsk. — inż. Rerutkiewicz, zastępca inż. Szymański. Zebrani akceptowali preliminarz budżetowy Komisji na r. b. i rozpatrzyli wytyczne przyszłych prac gazyfikacyjnych, które będą się przedewszystkiem koncentrowały w poszczególnych sekcjach.

Podkomisja Gazów Technicznych Palnych Pol. Komitetu Normalizacyjnego, odbyła posiedzenie w dn. 30 IV r. b. w Dyrekcji Gazowni Warszawskiej pod przewodnictwem prof. J. Zawadzkiego przy współudziale inżynierów: J. Czaplickiego, Cz. Kłobukowskiego, J. Konopki, E. Piwońskiego i M. Wieleżyńskiego. Podkomisja rozpatrzyła sprzeciwy, zgłoszone do zaprojektowanych zmian, ogłoszonych w Wiadomościach Polskiego Komitetu Normalizacyjnego — 1.VIII.91 (Pierwotny projekt PN/P—301 został ogłoszony w 1930 r. w czasopismach: Gaz i Woda, Przegląd Górn.-Hutn., Przemysł Naftowy i Przemysł Chemiczny). Poprawki uzgodniono z tekstem dwóch tablic, które w ostatecznej formie zostaną ogłoszone w Wiadomościach P. K. En. Podniesiono konieczność opracowania szczegółowych wytycznych dla ważniejszych gazów przemysłowych (dystylacyjnego węglowego, mieszanego węglowo-wodnego, wodnego etc.), określających skład chemiczny, gęstość i ciepło spalania. *Jan Krzyżkiewicz.*

Posiedzenia Zarządów Zrzeszenia Gazowników i Wodociągowców Polskich, i Związku Gospodarczego Gazowni i Zakładów Wodociągowych oraz Komisji Szkolnej Zrzeszenia odbyły się w dn. 29 i 30.IV b. r. w Dyrekcji Wodociągów i Kanalizacji m. st. Warszawy.

Przyjęto do wiadomości ustąpienie ze Związku emerytowanego dyr. Gazowni Warszawskiej inż. Cz. Swierczewskiego, którego miejsce zajął dr. B. Roga. Postanowiono opracować przepisy, dotyczące sieci gazociągów podziemnych, a obecnie wyłoniono Komisję Rzeczoznawców do tymczasowego orzecznictwa w bieżących sprawach spornych. Poruszono zagadnienie racjonalnych taryf dla gazu i wody, reprezentacji gazownictwa w Izbach Przemysłowo-Handlowych, koncesyj dla kierowników zakładów instalacyjnych, kursów dla pracowników instalacyjnych, otrzymania kredytów z Banku Gospodarstwa Krajowego na zaprowadzanie domowych instalacyj etc.

Jako miejsce Zjazdu gazowników i wodociągowców zaproponowano na rok 1936 — Gniezno, a na 1937 — Warszawę, ze względu na mający się odbyć Międzynarodowy Zjazd Techniki Sanitarnej. Postanowiono zaproponować Sekcji Przemysłowej Polskiego Towarzystwa Chemicznego urządzenie w jesieni dwóch zebrań informacyjnych, poświęconych gospodarczemu i przemysłowemu znaczeniu dystylacji paliw stałych (węgla kamiennego) i produkcji gazów ziemnych. *Jan Krzyżkiewicz.*

Zastosowanie chromianów w przemyśle z punktu widzenia bezpieczeństwa pracy. *Securité* 255 (1934).

Chromiany i dwuchromiany znalazły szerokie rozpowszechnienie w przemyśle chemicznym. Używa się ich przy fabrykacji zieleni i czerwieni anilinowej, farb, papierów kolorowych, kredek, barwieniu szkła, porcelany i fajansu, w garbarniach, fabrykach zapałek i materjałów wybuchowych, w przemyśle papierniczym, włókienniczym, przy przerobie tłuszczów, w przemyśle chemigraficznym i innych.

Przyczyną zatruć chromem we wszystkich wyżej wymienionych fabrykach są według Carrozzi'ego drobne kropelki roztworu lub rozproszone w postaci pyłu kryształki chromianów. Zatrucie może nastąpić wskutek wdychania zanieczyszczonego powietrza do płuc lub naskutek działania soli na błony śluzowe i skórę.

Chromiany, działając na skórę, powodują jej podrażnienie i tworzenie się ranek. Ręce robotników, którzy pracują z chromianami, pokryte są często wyrzutami i pęcherzami. Rany, spowodowane przez żrące działanie chromianów, są naogół niebolesne, okrągłe lub owalne, o średnicy od 2 do 10 mm. Chorobą, bardzo często spotykaną, są rany na błonach śluzowych i przedziurawienie przepony nosowej. Chromiany powodują również schorzenie dróg oddechowych, narządów trawienia i nerek.

Aby uniknąć zatrucia chromianami, należy wszystkie czynności, zagrażające zdrowiu, wykonywać w specjalnych oddzielnych pomieszczeniach. Lokal fabryczny i aparaty utrzymywać w czystości tak, aby nigdzie nie było rozproszonych resztek soli.

Aparaty, w których się topi chromiany i z których mogą się wydzielać trujące pary soli, powinny być zaopatrzone w specjalne, silnie działające wyciągi. Mielenie, tłuczenie i mieszanie soli powinno być wykonywane, o ile możności, mechanicznie, w aparatach hermetycznie zamkniętych, przy dokładnej wentylacji i również pod okapami.

Robotników, pracujących z chromianami, należy uświadomić o grożącem im niebezpieczeństwie i środkach ostrożności, jakich winni przestrzegać.

Robotnicy powinni mieć ubranie, dające się łatwo prać, skarpetki gęste i nieprzenikliwe dla pyłu, rękawice gumowe, a dla ochrony oczu powinni nosić okulary. Aby uniknąć rozranienia przepony nosowej, robotnicy winni nosić w nosie zwitki waty, nasyconej wyciągiem z myrry, kwasem salicylowym lub olejem parafinowym. Do smarowania skóry zaleca się maść, sporządzoną z 3 części miękkiej parafiny i 1 części lanoliny z niewielką ilością 90%-go kwasu karbolowego. Po umyciu rąk ciepłą wodą z mydłem należy w wilgotną jeszcze skórę wcierać maść w ciągu 2 do 3 minut. Przed i po pracy należy u robotników obejrzeć ręce, aby, w razie pojawienia się podrażnienia skóry, przedsięwziąć odpowiednie środki.

Fabryki, w których pracuje się z chromianami, winny posiadać łazienki, aby pracownicy mogli się często myć. Po pracy ręce dobrze jest obmyć roztworem soli bizmutu, cynku, wapnia lub roztworem kwaśnego siarczanu sodowego.

Pracować z chromianami mogą jedynie ludzie, odporni na choroby skórne. *issp.*

Drukarnia Techniczna; Sp. Akc.; Warszawa; Czackiego 3/5; tel.: 614-67 i 277-98.

ROK X

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

№ 9

WARSZAWA, DNIA 1 MAJA 1935 ROKU

POŻYCZKA INWESTYCYJNA

Centralny Związek Przemysłu Polskiego wydał do zakładów przemysłowych następującą odezwę w sprawie Pożyczki Inwestycyjnnej:

„Wyłożona została do subskrypcji premjowa Pożyczka Inwestycyjna.

Pożyczka Inwestycyjna ma charakter czynny. Gdy Pożyczka Narodowa pokryła deficyt budżetowy, obecna pożyczka stworzy nowe ośrodki pracy, spowoduje przyrost zdolności nabywczej u nowo zatrudnionych robotników. Pożyczkę Narodową podpisywaliśmy, aby przetrzymać trudną chwilę, Pożyczkę Inwestycyjną podpisujemy, ażeby ruszyć z miejsca. Dlatego Pożyczka Inwestycyjna jest wyrazem naszej aktywności gospodarczej.

Według zgodnych opinij, jakie dotychczas na temat tej pożyczki się ukazały, jest to papier niezmiernie atrakcyjny. Rynek nasz szczególnie życzliwie odnosi się do pożyczek o typie premjówek, o czem świadczą kursy dotychczas emitowanych pożyczek premjowych, utrzymujące się powyżej parytetu.

Niezależnie jednak od premij o charakterze losowym, nowa pożyczka posiada t. zw. premje wykupowe, sięgające od 20 do 30%, co również przyczynić się musi do mocnego kursu nowej pożyczki. Wreszcie nowa pożyczka opiewa na złote w złocie, korzysta ze wszystkich przywilejów podatkowych, może być składana bez żadnych ograniczeń na kaucje i wadja, sfinansowanie zaś jej ułatwione jest przez rozłożenie subskrypcji na raty.

Pożyczka Inwestycyjna nietylko sama ma charakter papieru płynnego, ale jednocześnie, co jest bardzo ważne, umożliwia upłynnienie portfelu Pożyczki Narodowej, która dopuszczona jest do konwersji na Pożyczkę Inwestycyjną w wysokości połowy sumy subskrybowanej.

I gdyby chodziło tylko o operację finansową, to już same warunki nowej pożyczki stanowiłyby dostateczną atrakcję dla subskrybentów. Ale wchodzi tu w grę również doniosły cel społeczny i gospodarczy. Nowa pożyczka jest sposobnością do podkreślenia ze strony życia gospodarczego jego stałej gotowości do współdziałania z akcją państwową, mającą na celu przeciwstawienie się kryzysowi gospodarczemu. A tylko wówczas akcja taka może dawać wyniki, jeżeli zespoli się w niej państwo i społeczeństwo.

Pożyczka Inwestycyjna jest jedną z form udziału społeczeństwa w budowie siły Państwa. Forma ta nie wymaga ofiar, nie pomniejsza dobrobytu obywateli subskrybujących pożyczkę. Przeciwnie, Państwo, przystępując do realizacji pewnego programu inwestycyjnego, proponuje obywatelom podwójnie korzystną tranzakcję: premjową Pożyczkę Inwestycyjną, przeznaczoną na podniesienie kultury materjalnej kraju.

Takie stanowisko Państwa musi znaleźć w życiu gospodarczem nietylko zrozumienie i uznanie, ale też i odpowiedni oddźwięk, odpowiednią czynną rakcję. Oddźwięk ten wyrazić się winien w szerokiem subskrybowaniu przez przedsiębiorstwa przemysłowe nowej Pożyczki Inwestycyjnej, z oddaniem jej bezwzględnego pierwszeństwa przed innemi formami lokaty wolnych środków.

Przemysł odczuwa sam na sobie skutki panującego bezrobocia i dlatego każda akcja, mająca na celu zmniejszenie tego bezrobocia, winna pośrednio wpłynąć na stan zatrudnienia w przedsiębiorstwach przemysłowych. Wypożyczenie dzisiaj Państwu sum, nie znajdujących zatrudnienia w produkcji, może pośrednio przyczynić się do zwiększenia zatrudnienia i w prywatnem życiu gospodarczem, dać w tym kierunku impuls.

Tu więc interes społeczny jest zbieżny z interesem gospodarczym. Dlatego też przedsiębiorstwa winny nietylko same subskrybować Pożyczkę Inwestycyjną, lecz zachęcić również do subskrypcji swoich pracowników i ułatwić im jej dokonanie. Przykład kierownictwa przedsiębiorstw odegra tu niewątpliwie właściwą rolę.

Udokumentowaniem solidarności przemysłu z akcją państwową będzie nietylko subskrybowanie Pożyczki Inwestycyjnej, lecz subskrybowanie jej szybkie, bez zwłoki. Wtedy bowiem subskrypcja ta będzie miała nietylko znaczenie materjalne, ale i ważne znaczenie propagandowe".

Prezydjum Związku Przemysłu Chemicznego, solidaryzując się w całej rozciągłości z powyższą odezwą, wzywa zrzeszone fabryki chemiczne do jaknajrychlejszego i szerokiego subskrybowania Pożyczki Inwestycyjnej.

REWIZJA TARYFY TOWAROWEJ

Prace związane z ostateczną redakcją nomenklatury towarowej, ustaleniem baremów klas zasadniczych, oraz brzmieniem postanowień taryfowych zostały na terenie Ministerstwa zakończone. Na porządek dzienny weszła sprawa taryf wyjątkowych i aneksowych w nowym układzie, przewidującym włączenie obecnych taryf wyjątkowych i aneksowych, posiadających uzasadnienie gospodarcze, do taryf stałych taryfy towarowej pod nazwą „taryf specjalnych", przyczem dla taryf czasowych zachowana byłaby nazwa „taryf wyjątkowych". Postulaty życia gospodarczego rozpatrywane są obecnie na powołanych specjalnie do życia Podkomisjach Rady Komunikacyjnej — następnie rozważane będą na Komitecie Taryfowym Państwowej Rady Komunikacyjnej.

Wnioski przemysłu chemicznego, opracowane przez Sekcję Komunikacyjną Związku na podstawie otrzymanych od przedsiębiorstw materjałów, zgłoszone zostały przez Przewodniczącego Sekcji, p. inż. K. Ginsberga, na Podkomisji Rady Komunikacyjnej i po ostatecznem zredagowaniu przesłane zostaną do Ministerstwa Komunikacji. Wnioski przemysłu chemicznego w liczbie dosięgającej setki — obejmują postulaty klasyfikacyjne oraz postulaty w zakresie przekształcenia obecnych taryf wyjątkowych i aneksowych na taryfy specjalne, lub też wprowadzenia nowych taryf specjalnych i wyjątkowych.

ZE SPRAW NORMALIZACYJNYCH

Dn. 26 kwietnia 1935 odbyło się posiedzenie Podkomisji Normalizacyjnej Metod Analiz Superfosfatów.

Zebrani przeprowadzili generalną dyskusję nad rozesłanym równocześnie z zaproszeniami na zebranie projektem norm superfosfatów i doszli do następujących wniosków:

1) Ponieważ obowiązująca Ustawa o nawozach sztucznych, przepisy wykonawcze do niej, wreszcie Instrukcja Ministerstwa Rolnictwa dotyczącą stosowania tych przepisów: ustalają właściwości, pobieranie prób oraz sposób opakowania superfosfatów — przeto niema potrzeby ponownego formułowania norm superfosfatów.

2) Wszystkie wskazane wyżej przepisy nie obejmują natomiast metod analizy superfosfatów, aczkolwiek sprawa ta jest bardzo ważna, gdyż rozmaite sposoby analizowania superfosfatów doprowadzają do odmiennych wyników, co jest sprzeczne zarówno z interesem producentów jak odbiorców superfosfatów.

3) W tym stanie rzeczy postanowiono zająć się opracowaniem znormalizowanych metod analizy superfosfatów — w oparciu o tę część przygotowanego projektu norm, która dotyczy rzeczonego zagadnienia. Referat w tej sprawie powierzono p. inż. T. Kiślańskiemu, który w prekluzyjnym terminie do dnia 15 września 1935 zobowiązał się przedstawić konkretny projekt, uzgodniony z p. prof. M. Struszyńskim.

NOWE DZIAŁY PRODUKCJI CHEMICZNEJ

Zjednoczone Fabryki Związków Azotowych W Mościcach i Chorzowie rozpoczęły produkcję i wypuściły na rynek pochloryn sodowy (ług bielący).

Ług bielący jest roztworem wodnym podchlorynu sodowego, zawierającym 150 — 155 g czynnego chloru w litrze. Oprócz tego zasadniczego składnika, nadającego mu własność bielenia, ług zawiera ok. 150 — 160 g w litrze chlorku sodowego, nie mającego wpływu na własności ługu, oraz 4 — 6 g w litrze wodorotlenku sodowego i 6 — 8 g w litrze węglanu sodowego, które to składniki nadają ściśle określoną alkaliczność.

Ług bielący, rozcieńczony wodą, służy do bielenia tkanin, przędzy, masy papierowej i t. d. Własności takiego ługu rozcieńczonego przypominają własności roztworu wodnego wapna chlorowego, który stosuje się do tego samego celu.

Wszelkich informacyj co do cen i warunków dostawy udziela Wydział Sprzedaży Zjednoczonych Fabryk w Chorzowie.

Fakt przystąpienia do produkcji podchlorynu sodowego sygnalizujemy jako dowód nieustających postępów technicznych polskiego przemysłu chemicznego, oraz jeden z czynników, zmierzających do utrzymania aktywności naszego bilansu handlowego.

WŚRÓD KSIĄŻEK

Ukazała się monografja, pióra inż. Antoniego Olszewskiego, o polskim przemyśle węglowym w r. 1934.

Monografja obejmuje szczegółowo opracowane wiadomości, dotyczące wydobycia węgla, spożycia wewnętrznego, wywozu, taryf kolejowych, cen, stanu zatrudnienia, przemysłów bezpośrednio opartych na węglu, sytuacji finansowej, układów międzynarodowych, wreszcie organizacji przemysłu handlowego.

Interesująca praca charakteryzuje się gruntownem pogłębieniem każdego z omawianych tematów, zamknięta zaś jest zestawieniami wskaźnikowemi, które przytaczamy w całości, z uwagi na ich szczególną doniosłość:

I. Wskaźniki, dotyczące obciążenia przemysłu:

	1928 r. = 100
1. Robocizna (zarobek dniówkowy)	93
2. Płace urzędnicze (urzędnicy t. zw. kontraktowi na G. Śląsku)	100,5
3. Obciążenia socjalne (składki pracodawców w stosunku do robocizny)	142
4. Przewozy kolejowe w ruchu wewnętrznym (wysokość taryf wyjątkowych dla węgla)	89

II. Wskaźniki, charakteryzujące wpływy przemysłu:

1. Ogólna suma wpływów przemysłu węglowego (wpływy z rynku wewnętrznego i z wywozu, przy częściowem uwzględnieniu wpływów z cynku)	33—44

2. Ceny w wywozie (ceny liczone loco kopalnia przy uwzględnieniu wywozu do wszystkich krajów) 44
3. Ceny wewnętrzne (przeciętne wpływy za wszystkie sortymenty) 65
4. Ceny przy dostawach kolejowych 60
5. Wydobycie 63—72

INFORMACJE EKSPORTOWE

Materjały do rokowań o zawarcie układu kontyngentowego z Danją na okres 1.V — 1.VIII.1935 dostarczone zostały Ministerstwu Przemysłu i Handlu i Radzie Traktatowej.

Rada Traktatowa zwróciła się do Związku z prośbą o sformułowanie ewentualnych postulatów eksportowych do rokowań handlowych z Australją. Ze względu na dotychczasowe nikłe kontakty z rynkiem australijskim Związek, prócz zapytań pisemnych skierowanych do niektórych przedsiębiorstw, *zwraca się także tą drogą z prośbą o nadsyłanie ewentualnych postulatów i uwag w przedmiocie wywozu do Australji.*

Zanotowane zostały następujące zmiany przepisów celnych i reglamentacyjnych (Nr. 11 „Informatora Eksportowego").

Belgja. Wprowadzenie kontyngentów na przędzę ze sztucznego jedwabiu.

Czechosłowacja. Wprowadznie kontyngentów na chlorek magnezu.

Holandja. Wprowadzenie kontyngentów na linoleum.

Rumunja. Wprowadzenie obowiązku wizowania pozwoleń przywozowych przez Rumuński Bank Narodowy.

Włochy. Podwyższenie kontyngentów importowych na żywce.

Zwracamy uwagę na następujące raporty konsularne opublikowane w N-rze 11 „Informatora Eksportowego": Przydział dewiz na towary polskie w *Hiszpanji* (str. 4), nowy system dewizowy w *Rumunji,* kasa kredytów zagranicznych na *Węgrzech.*

Związek jest w posiadaniu Ustawy o nawozach, nasionach i środkach dezynfekcyjnych używanych w rolnictwie, obowiązującej na obszarze Unji Południowo-Afrykańskiej, oraz spisu nawozów zarejestrowanych na podstawie tej ustawy. Publikacje powyższe stanowią materjał do zapoznania się z rynkiem południowo-afrykańskim w zakresie tych produktów, stanowią także materjał porównawczy przy badaniu ustawodawstw nawozowych.

Na podstawie uchwały Podkomisji do spraw eksportu pośredniego Sekcji Eksportowej, Związek zwrócił się do szeregu przedsiębiorstw chemicznych, zainteresowanych w eksporcie, z okólnikiem zawierającym szereg pytań dotyczących cen płaconych przez przedsiębiorstwa chemiczne za surowce półfabrykaty i opakowania nabywane u innych przemysłowców i w monopolach państwowych, a używane do produkcji eksportowej.

Należy przypuszczać że odpowiedzi na okólnik napłyną do dnia 10 maja poczem na podstawie zgromadzonego materjału przygotowane zostaną ewentualnie wystąpienia.

Związek wystosował do Państwowego Instytutu Eksportowego i Związku Izb przemysłowo-handlowych pismo w sprawie techniki zwalniania transakcyj eksportowych od podatku przemysłowego. W piśmie tem Związek między innemi podkreśla następujące braki obecnej procedury:

§ 16 Rozporządzenia wykonawczego do Ustawy o państwowym podatku przemysłowym (Dz. U. R. P. Nr. 85 1934) w ustępie siódmym wyraźnie przewiduje możność udawadniania eksportu zapomocą dowodów innych niż deklaracje celne wywozowe.

Jednakże praktyka Urzędów Skarbowych, jak to w wielu wypadkach stwierdzono jest zupełnie odmienna i za jedyny dowód uważane są deklaracje wywozowe.

Konieczność udawadniania tranzakcji eksportowych deklaracjami celnemi dla uzyskania zwolnienia od podatku przemysłowego stwarza pewne niedogodności. Niedogodności te nie polegają jednakże na trudności uzyskania tych deklaracji, jak raczej na okoliczności, że — posiadając tylko jedną deklarację celną — należy ją przedkładać kilku rozmaitym czynnikom. Poza władzą skarbową, deklaraje te muszą być przedkładane władzom kolejowym (dla uzyskania niższej taryfy eksportowej), Towarzystwu dla Handlu Komepensacyjnego, oraz niejednokrotnie dostawcom półproduktów i opakowań, którzy za swe produkty wysyłane zagranicę liczą niższą cenę. Sporządzanie notarjalnych odpisów jest niezmiernie kosztowne, tak, iż w rezultacie ten sam egzmplarz deklaracji wędruje często od jednej osoby do drugiej, co zmusza do prowadzenia bardzo kosztownej ewidencji wysyłanych deklaracji.

Z tego względu należałoby dążyć do przekonania władz skarbowych aby zadowalały się one innym dowodem wysłania towaru zagranicę. Taki dowód mogą stanowić — prawidłowe księgi handlowe przedsiębiorstw przemysłowych i handlowych, z których wynika, jakiemu odbiorcy towar został sprzedany.

NOWE ROZPORZĄDZENIA

W Dzienniku Taryf i Zarządzeń Kolejowych Nr. 18 z dnia 15 kwietnia 1935 r. ogłoszone zostało Rozporządzenie Ministra Komunikacji, wprowadzające nową taryfę wyjątkową na przewóz siarczanu magnezu od krajowego ośrodka produkcyjnego do wszystkich stacyj P. K. P., przy zachowaniu dotychczasowej stawki przewozowej kl. 10. W tym samym numerze Dziennika Taryf i Zarządzeń przeklasyfikowany został siarczan magnezu w cz. I b z klasy II drobnicowej i 10 wagonowej do kl. I drobnicowej i 6 wagonowej.

ECHA

* P. Inż. Marjan Piasecki, dyrektor Sp. Akc. „Boruta" w Zgierzu, obchodził w ubiegłym miesiącu jubileusz 30-lecia pracy przemysłowej i technicznej. Wybitnie zasłużonemu działaczowi na polu polskiego przemysłu chemicznego składamy życzenia dalszej owocnej pracy.

ORJENTACYJNE CENY NIEKTÓRYCH WYTWORÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

	Cena zł.
Aceton	370.—
Spirytus drzew. techniczny 90/98	160.—
Alkohol metylowy czysty 99/100	240.—
* Amonjak skroplony za 1 kg NH_3	1.53
* Azotniak mielony za 1 kg % N_2	1.25
Azotan amonu	100.—
Azotyn sodowy	120.—
Bisulfat (kw. siarczan sodu)	13.50
* Boraks	90—100.—
Chloran potasu	180.—
Chlor ciekły	115.—
Chlorek cynku 50° Bé	30.—
* Chlorek wapna bielący	30.60
Chlorek wapnia ($CaCl_2$)	20—22.—
Chlorobenzol	165.—
Chloroform czysty	800.—
„ „pro narcosi“	1.800.—
Dwuwęglan sodowy	38.—
Eter siarkowy	450.—
Formalina 40%	180.—
* Gliceryna farmaceutyczna 30° Bé	220.—
* „ techniczna 85/88%	160.—
Klej kostny	230.—
Klej skórny	250.—
Kwas azotowy tech. 36°Bé za 100% HNO_3	95.—
Kwas cytrynowy zwykły	460.—
Kwas mrówkowy 80%	235.—
Kwas winowy zwykły	520.—
Kwas siarkowy 60° Bé	5.00
„ solny 19°/21° Bé	9.50
Kwas octowy techn. 30%	85.—
Mączka kostna odklejona 30% P_2O_5	15.—
„ rogowa 13/14% N_2	35.—
Octan amylu	470.—
Octan metylu	330.—
Octan sodu	120.—
„ ołowiu	180.—
Oleina	185.—
Oleum 20%	15.—
Olej lniany	145.—
* Potaż kalcynowany 90/95%	120.—
* Potaż żrący topiony 88/92%	140.—
Saletra amonowa	100.—
Saletra potasowa	130.—
* Saletra sodowa 15,5% N_2	28.10
* Salmjak raf.	120.—
Siarczan amonu	23.70
* Siarczan miedzi	65—75.—
* Siarczek sodu 60/62%	64.—
Soda amonjakalna 98%	22.50
* „ kaustyczna 97,5%	54.—
Sól glauberska krystaliczna	7.00
Sól Seignette'a (aptek)	420.—
Stearyna	170.—
Superfosfat 16% par. Warszawa luzem	10.75
Woda amonjakalna chem. czysta zaw. ±25% NH_3	60.—
Żelatyna techn.	400.—

Ceny powyższe są cenami hurtowemi i rozumieją się za 100 kg loco fabryka bez opakowania; ceny za produkty oznaczone gwiazdką rozumieją się wraz z opakowaniem.

KOMUNIKACJA LOTNICZA
ZAPEWNIA
MAKSIMUM WYGODY
OSZCZĘDNOŚCI CZASU
I BEZPIECZEŃSTWA

MUZEUM PRZEMYSŁU I TECHNIKI

ZWIEDZAJ
MUZEUM PRZEMYSŁU
I TECHNIKI
— W WARSZAWIE, UL. TAMKA 1 —
TEL. 298-84

PRODUKTY WYTWÓRCZOŚCI KRAJOWEJ

Barwniki i półprodukty organiczne:
„PRZEMYSŁ CHEMICZNY, BORUTA Sp. Akc.“, Zgierz, tel. Łódź 121-01; Warszawa, Piusa XI. 3. m. 8, tel. 8-38-78.
„WOLA KRZYSZTOPORSKA“ Fabr. Chem. Piotrków Tryb., tel. Piotrków Tryb. 165.
ZAKŁADY CHEMICZNE W WINNICY, S. A. Winnica, poczta Henryków k/Warszawy, tel. I-a podm. 17. Biuro sprzedaży: Inż. Oskar Gross. Łódź, Gdańska 81, tel. 186-12.

Celuloidu odpadki:
Fabr. „ALFA“, Bydgoszcz, Garbary 3.

Chlorek wapna bielący.
Akc. Tow. „ELEKTRYCZNOŚĆ“, Warszawa, Zgoda 10, tel. 634-94.

Chlorek wapnia ($CaCl_2$):
„ZAKŁADY SOLVAY W POLSCE“. Warszawa, Czackiego 14, tel. 5-91-24.

Dwuchromian potasu i dwuchromian sodu:
Tow. Fabryk Portl. Cem. „WYSOKA“ Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka Nr. 7, fabryka w Wrzosowej, p-ta Raków. Wyłączna sprzedaż: D/H. Maurycy Luxemburg. Warszawa, Senatorska 28/30, tel. 6 00 19.

Farmaceutyczne przetwory:
Sp. Akc. „LUDWIK SPIESS i SYN“, Warszawa, Daniłowiczowska 16, tel. Centrala-Spiess.
„Fr. KARPIŃSKI Spółka Akcyjna“, Warszawa. Wolność 9, tel. 11-06-00.

Fotograficzne materjały:
Płyty, błony i papiery do celów techn.: Fabr. „ALFA“, Bydgoszcz, Garbary 3.

Gliceryna farmaceutyczna i techniczna:
Sp. Akc. „STREM“, Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.
Przem. Tłuszcz. „SCHICHT-LEVER“ Sp. Akc., Warszawa, Nowy Zjazd 1, telefony 605-77, 605-99.

Gumowe artykuły techniczne:
Sp. Akc. „WOLBROM“, Warszawa, Leszno 15, tel. 11-06-81.
Zakł. Kauczukowe „PIASTÓW“ Sp. Akc., Warszawa, Złota 35, tel. 533-49.

Jedwab sztuczny:
Sp. Akc. „TOMASZOWSKA FABRYKA SZTUCZNEGO JEDWABIU“, Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.
FABRYKA PRZĘDZY I TKANIN SZTUCZNYCH „CHODAKÓW“, Sp. Akc., poczta Sochaczew. Tel. Sochaczew 81.

Karbid:
Akc. Tow. „ELEKTRYCZNOŚĆ“, Warszawa, Zgoda 10, tel. 634-94.
Zakłady „ELEKTRO“, Łaziska Górne, G. Śląsk.

Klej kostny i skórny:
Sp. Akc. „STREM“, Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Kwaśny węglan sodowy (bicarbonat):
„ZAKŁADY SOLVAY W POLSCE“, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Oleina zwierzęca:
Sp. Akc. „STREM“, Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 5.84-30.

Słomka i włosie wiskozowe:
Sp. Akc. TOMASZOWSKA FABRYKA SZTUCZNEGO JEDWABIU“, Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Smoła pierwszorzędowa:
Zakłady „ELEKTRO“, Łaziska Górne, G. Śląsk.

Soda amonjakalna, krystaliczna i kaustyczna:
„ZAKŁADY SOLVAY W POLSCE“, Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Soda kaustyczna.
Akc. Tow. „ELEKTRYCZNOŚĆ“, Warszawa, Zgoda 10, tel. 634-94.

Sól glauberska krystaliczna:
„TOMASZOWSKA FABRYKA SZTUCZNEGO JEDWABIU“, Warszawa, Wilcza 9a, tel. 8-75-39.

Stearyna:
Sp. Akc. „STREM“, Warszawa Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Żelazokrzem 45% i 75%:
Zakłady „ELEKTRO“, Łaziska Górne, G. Śląsk.

Członkowie Związku Przemysłu Chemicznego otrzymują „Wiadomości Przemysłu Chemicznego“ bezpłatnie.

Redakcja i Administracja: Warszawa, Czackiego 1, telefon 510-14.

Wydawca: w imieniu Związku Przem. Chemicznego Rzplitej Polskiej — Dyrektor Związku Inż. EDMUND TREPKA

Redaktor: Inż. TADEUSZ ZAMOYSKI Druk L. Bogusławskiego i S-ki, Świętokrzyska 11.

ROK X

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

№ 10

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

WARSZAWA, DNIA 15 MAJA 1935 ROKU

Dnia 12 maja 1935 przestało bić serce Wodza Narodu.

JÓZEF PIŁSUDSKI nie żyje. Oto wiadomość, która gromem spadła na Polskę całą. Kir żałobny okrył nasze serca i nasze dusze.

Testament polityczny Marszałka, w Orędziu Pana Prezydenta Rzeczypospolitej sformułowany, przekazuje nam — żyjącym — dziedzictwo myśli o honor i potęgę Państwa.

Ból bezmierny, żałość głęboka, smutek ciężki: niech w nas wzmogą poczucie odpowiedzialności za troskliwą straż puścizny

WSKRZESICIELA NIEPODLEGŁOŚCI,

TWÓRCY POTĘGI PAŃSTWA,

ZWYCIĘSKIEGO WODZA NARODU

NOWE DZIAŁY PRODUKCJI

Możemy zasygnalizować podjęcie w kraju produkcji nowych połączeń chemicznych, dotychczas jeszcze niefabrykowanych, lecz sprowadzanych wyłącznie z zagranicy.

Mianowicie, Sp. Akc. „Strem" przystąpiła do wytwarzania i wypuściła na rynek sole kwasu stearowego, w szczególności stearyniany: cynku, magnezu i glinu. Obok wyrabianego już oddawna w Sp. Akc. „Strem" czystego kwasu stearowego, sole tego kwasu używane są w przemyśle gumowym, farmaceutycznym i kosmetycznym. Stearyniany wytwarzane są zarówno w gatunku technicznym, jak farmaceutycznym — według wymagań farmakopei. W tym stanie rzeczy import z zagranicy, już nietylko kwasu stearowego, lecz również jego soli, staje się najzupełniej zbędny.

Zakłady „Elektro" w Łaziskach Górnych przystąpiły do fabrykacji i wypuściły na rynek dwa nowe cenne produkty, dotychczas w Polsce niewytwarzane. Kwasoodporne spoiwo, sprowadzane dotychczas z zagranicy, zaczęto wytwarzać w Łaziskach pod nazwą „Elektro — acid — cement"; produkt ten używany jest w warunkach, gdy ma się do czynienia ze środowiskiem kwaśnem: jako samodzielny materjał budowlany, tynk lub wykładzinę, izolację i spoiwo.

Drugim nowym produktem Zakładów „Elektro" są „Elektro-kostki", stosowane do uszlachetnienia żeliwa. Kostki te wyrabia się obecnie w czterech gatunkach, z zawartością: krzemu, krzemo-manganu, fosforu i chromu.

Wszystkie te nowe artykuły chemiczne powinny zastąpić całkowicie dotychczasowy import zagraniczny, przyczyniając się w ten sposób do utrzymania aktywności naszego bilansu handlowego.

NOWE PRZEPISY O ZNIŻKACH CELNYCH

W Dz. Ust. Nr. 32 z dnia 1 maja 1935 ogłoszone zostało pod poz. 233 nowe Rozporządzenie o zniżkach celnych, zastępujące dotychczasowe przepisy, które wygasły dnia 30 kwietnia r. b.

Zgodnie z przepisami nowego Rozporządzenia, zniżki celne zostały podzielone na 3 kategorje. Kategorja pierwsza obejmuje towary, które korzystać mogą ze zniżek celnych wyłącznie na podstawie zezwoleń Min. Skarbu; towary te wyszczególnione są w wykazie Nr. 1 do Rozporządzenia. Kategorja druga obejmuje towary, które korzystać mogą ze zniżek na podstawie zaświadczeń Izb Przemysłowo-Handlowych, stwierdzających że towar przeznaczony jest do celów przemysłowych i że podana przez firmę ilość towaru odpowiada zapotrzebowaniu przedsiębiorstwa; towary te wyszczególnione są w wykazie Nr. 2. Wreszcie, wykaz Nr. 3 obejmuje towary, do których automatycznie stosowane są zniżki celne, bez osobnych na to pozwoleń lub zaświadczeń; przedsiębiorstwa, sprowadzające towary z wykazu Nr. 3, nie potrzebują wobec tego czynić żadnych starań o stosowanie zniżki celnej, gdyż urzędy celne automatycznie obliczają cło zniżone.

Zezwolenia na ulgowe clenie towarów, wydane na podstawie dawniej obowiązujących przepisów, automatycznie moc swoją zachowują. Niema więc potrzeby prolongować zezwoleń, wydanych z ważnością do dnia 30 kwietnia r. b., gdyż zezwolenia te są z mocy samego prawa przedłużone do dnia obowiązywania nowego Rozporządzenia, t. j. do dnia 31 października 1935 r., jeżeli dotyczą towarów, wyszczególnionych we wspomnianych wyżej wykazach Nr. 1 lub Nr. 2.

Równocześnie z ogłoszeniem rzeczonego Rozporządzenia o zniżkach celnych, ogłoszone zostały przepisy, przedłużające terminowe zakazy przywozu — po dzień 31 października 1935 r. Zmienione też zostały częściowo warunki importu towarów zakazanych do przywozu. Mianowicie, zgodnie z dotychczas obowiązującemi przepisami, Rozporządzenie o zakazach przywozu nie dotyczyło towarów, objętych Rozporządzeniem o ulgach celnych. Innemi słowy, jeżeli jakiś towar zamieszczony był na liście autonomicznych zniżek celnych — wówczas uzyskiwanie zezwolenia na jego przywóz było zbędne, pod warunkiem uzyskania zezwolenia na stosowanie zniżki celnej, lub — jeśli zniżka była automatyczna — nawet bez posiadania takiego zezwolenia. Nowe przepisy stanowią, że zezwolenie przywozu jest zbędne tylko wówczas, jeżeli importer uzyska zezwolenie na stosowanie zniżki celnej, w ramach wspomnianych wykazów Nr. 1 i Nr. 2 Rozporządz. o zniżkach celnych. Natomiast na przywóz towarów, korzystających z automatycznej zniżki celnej, a więc objętych wykazem Nr. 3, konieczne jest uzyskiwanie zezwoleń przywozu. Na ten stan faktyczny zwracamy szczególną uwagę, gdyż w wykazie Nr. 3 mieści się długi szereg półproduktów organicznych, importowanych z zagranicy.

Spośród nowych zniżek celnych zwracamy szczególną uwagę na następujące zniżki, dotyczące przemysłu chemicznego: olej talowy z poz. 101 — do wyrobu insektycydów; płynne estry pochodnych kwasu malonowego z poz. 356 — do produkcji związków barbiturowych; izatyna z poz. 397 p. 12 — do wyrobu kwasu fenylocynchoninowego; alkohole: oleinowy, cetylowy i stearowy z poz. 490 p. 2 — do celów przemysłowych; wreszcie — rozszerzenie listy automatycznie korzystających ze zniżek celnych roślin i ich części z poz. 89 p. 1, używanych w lecznictwie.

INFORMACJE EKSPORTOWE

Zawarty został układ kontyngentowy z Węgrami. Zainteresowane przedsiębiorstwa poinformowane zostały o kontyngentach przyznanych Polsce przez Węgry, dotyczących eksportu produktów chemicznych. W Nr. 13 „Informatora Eksportowego" ogłoszone zostały następujące zmiany przepisów celnych i reglamentacyjnych:

Czechosłowacja. Zniesienie opłat manipulacyjnych przy wydawaniu pozwoleń przywozowych na terpentynę, olej terpentynowy, jedwab sztuczny i żelazokrzem.

Szwajcarja. Zakaz przywozu nadboranu sodowego.

Zwracamy uwagę na ogłoszony w Nr. 14 „Informatora Ekszportowego" raport o regulowaniu należności za towary zagraniczne w Argentynie.

KRONIKA

Dn. 10 maja r. b. odbyło się posiedzenie Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego, pierwsze po Zwyczajnem walnem Zebraniu Związku. Wobec zrzeczenia się przezesury Związku przez p. Dr. J. Landaua, Zarząd ukonstytuował się w sposób następujący:

Prezes: p. Inż. Feliks Wiślicki,

Vice-prezesi: p. Dr. Józef Landau, p. Inż. Jerzy Wojnar, p. Prof. Józef Zawadzki.

Członkowie Prezydjum: p. Inż. Włodzimierz Płużański, p. Inż. Jan Podraszko, p. Inż. Wiktor Sommer, p. Inż. Henryk Kułakowski.

Zarząd postanowił wyrazić podziękowanie i uznanie ustępującemu Prezesowi, p. Dr. Józefowi Landauowi, który — stojąc przez lat 13 na czele Związku Przemysłu Chemicznego — położył wielkie zasługi dla naszej organizacji.

W poczet członków Związku Przemysłu Chemicznego Zarząd postanowił przyjąć: Wielkopolską Spółkę Dzierżawną Fabr. Chem. „Dr. Roman May" w Poznaniu, oraz Fabr. Chem. „Adal" w Warszawie.

Zarząd wysłuchał sprawozdania z bieżących prac Związku, w szczególności w sprawie propagandy Pożyczki Inwestycyjnej, tudzież zapoznał się ze stanem spraw w zakresie przemysłu tłuszczowego.

Dnia 10 kwietnia r. b. odbyło się posiedzenie Sekcji Farmaceutycznej Związku Przemysłu Chemicznego, na którem dokonano wyborów przewodniczącego Sekcji na rok następny, powołując na to stanowisko dotychczasowego przewodniczącego Sekcji, p. Dr. Stefana Otolskiego.

Dnia 2 maja 1935 r. odbyło się likwidacyjne zebranie Towarzystwa Wojskowo-Technicznego przy Stowarzyszeniu Inżynierów Mechaników Polskich, natychmiast zaś po likwidacji tego stowarzyszenia — zebranie konstytucyjne nowej samodzielnej organizacji, pod nazwą „Towarzystwo Wojskowo-Techniczne". Towarzystwo to ma te same zadania, co poprzednio istniejące, lecz organizacyjnie wydzieliło się obecnie od Stowarzyszenia Inżynierów Mechaników, stanowiąc odrębną komórkę.

Na prezesa Towarzystwa wybrano p. Inż. Czesława Klarnera; do Zarządu powołani zostali ze sfer chemicznych pp.: Inż. E. Berger, Inż. S. Śliwiński, Prof. W. Świętosławski, Inż. T. Urbański.

W biurze Związku Przemysłu Chemicznego jest do przejrzenia instrukcja dotycząca rejestracji umów o naukę w przemyśle i handlu w Izbach Przemysłowo-Handlowych. Zgodnie bowiem z przepisami prawa przemysłowego, przedsiębiorstwa przemysłowe i handlowe mogą zatrudniać uczniów przemysłowych wyłącznie tylko na podstawie piśmiennej umowy, stwierdzającej warunki nauki w danem przedsiębiorstwie.

NOWE ROZPORZĄDZENIA

W Dz. Ust. Nr. 31 z dnia 26 kwietnia r. b. ukazało się pod poz. 230 Rozporządzenie Ministra Skarbu z dn. 13 kwietnia 1935 r. w sprawie poboru scalonego podatku przemysłowego od szeregu artykułów przemysłowych, spożywczych.

Zgodnie z przepisami tego Rozporządzenia, scalony podatek przemysłowy pobierany jest od octu i kwasu octowego, przyczem wysokość tego podatku została ustalona w wysokości: 4,4%, liczone od przychodu brutto, w odniesieniu do kwasu octowego do celów spożywczych wyrabianego w kraju, lub zł. 13.— od 100 kg towaru importowanego; w odniesieniu do octu winnego stawki te wynoszą 3% i zł. 3.—; w odniesieniu do octu spirytusowego — 7% od kosztu spirytusu lub zł. 3.— od 100 kg. towaru importowanego.

W Dz. Ust. Nr. 32 z dnia 1 maja r. b. ukazało się pod poz. 234 Rozporządzenie Min. Skarbu z dn. 30 kwietnia 1935 r., zawierające przepisy wykonawcze do Ustawy o opodatkowaniu tłuszczów.

W Dz. Ust. Nr. 33 z dnia 4 maja r. b. ukazało się pod poz. 235 Rozporządzenie Ministra Skarbu z dnia 16 kwietnia 1935 r., nowelizujące przepisy wykonawcze do Ustawy o monopolu spirytusowym.

Nowelizacja dotyczy w szczególności wyrobu alkoholu butylowego, oraz urządzenia zakładów przerabiających spirytus, tudzież przepisywów o skażaniu spirytusu.

W „Monitorze Polskim" Nr. 104 z dn. 6 maja r. b. ukazał się pod poz. 137 okólnik Ministerstwa Skarbu z dn. 27 kwietnia 1935 r. w sprawie taryfikacji produktów pośrednich, służących do wyrobu barwników syntetycznych (dotyczy poz. 393 — 400 tar. cel.).

Okólnik ten wskazuje, jakie mianowicie półprodukty organiczne należy taryfikować w/g punktów „oddzielnie niewymienione" tych pozycyj tar. celnej, które obejmują półprodukty organiczne. Wszelkie inne półprodukty, jeżeli nie są wymienione w nomenklaturze taryfy, clone będą wskutek tego w/g poz. 490 p. 2 tar. celnej.

W „Monitorze Polskim" Nr. 105 z dn. 7 maja r. b. ukazało się pod poz. 138 obwieszczenie Ministra Opieki Społecznej z dn. 18 kwietnia 1935 r., zawierające wykaz preparatów organoterapeutycznych, dopuszczonych do obrotu w Polsce.

W Dzienniku Urzędowym Ministerstwa Skarbu Nr. 11 z dnia 20 kwietnia r. b. ukazał się pod pozycją 275 okólnik Ministerstwa Skarbu, dotyczący wydawania przez władze przemysłowe zaświadczeń co do wydawania zezwoleń na zakup skażonej soli przemysłowej.

Zgodnie z przepisami tego okólnika, władze administracji ogólnej pierwszej instancji wydają takie zaświadczenia, jeśli chodzi o przydziały soli skażonej ogólnym środkiem skażenia, władze administracji ogólnej drugiej instancji — jeśli chodzi o przydziały soli nieskażonej, białej lub skażonej środkami szczególnego skażenia.

CENY NIEKTÓRYCH ARTYKUŁÓW CHEMICZNYCH W/G NOTOWAŃ FIRMY EDWARD GRONIOWSKI W WARSZAWIE, Srebrna 16.

	Cena w zł. za 1 kg.
Ałun chromowy	0.80
Ałun krystaliczny	0.43
Antychlor krystaliczny	0.44
Biel cynkowa	0.85
Biel ołowiana	1.50
Boraks krystal.	1.05
Cerezyna biała II gat.	1.70
Cerezyna żółta	1.50
Chlorek magnezu	0.30
Chlorek baru	0.70
Chlorek wapna	0.40
Chlorek wapnia	0.28
Dwuchromian potasu	2.20
Dwuchromian sodu	1.70
Degras orygin. Stadlera	1.45
Dekstryna biała	0.50
* Esencja octowa 80%	2.70
Emetyk	7.50
* Formalina 40%	2.10
Fosforan sodowy 3¹ zasadowy	1.60
Fenol krystal.	3.30
Fluorek sodu	2.—
Glukoza	0.42
Kaolina	0.15
Kreda zwykła szlamowana	0.10
Kalafonja amerykańska „Hercules" N. jasna	0.78
* Kwas octowy 30% techn.	1.—
Kwas mrówkowy	2.40
Kwas mlekowy 50%	1.50
Kwas mlekowy 80%	2.90
* Kwas fosforowy chem. czysty	4.50
* Kwas fosforowy techniczny	3.50
Kremotartar	2.40
Kwas cytrynowy	4.85
* Kwas solny techn.	0.17
Kwas winowy kryst.	5.25
Litopon 30%	0.72
Minja ołowiana prawie chem. czysta	1.15
Minja żelazna	0.40
Nadboran sodowy	4.10
Nadmanganian potasu	3.50
Naftalin	0.60
Nigrozyna wodna	7.—
Nigrozyna tłuszczowa	12.—
Olej rycynowy	1.60
Olej kostny	4.50
Olej turecki 50%	0.90
Olej turecki 80%	1.55
Oropon (bejca dla skór)	2.20
Octan sodu	1.20
Ozokeryt czarny	2.50
Ozokeryt bielony	4.75
Parafina w taflach	1.15
Perhydrol 30%	3.20
Siarka	0.34
Siarczan glinu	0.24
Siarczan żelaza	0.20
Sól szczawikowa	1.80
Sól glauberska kryst.	0.10
Sól gorzka	0.20
Sadze angielskie	1.75
Tłuszcz z wełny	0.80

Ceny powyższe są cenami hurtowemi i rozumieją się za 1 kg loco skład Warszawa wraz z opakowaniem; ceny za produkty oznaczone gwiazdką, rozumieją się bez opakowania.

PRODUKTY WYTWÓRCZOŚCI KRAJOWEJ

Barwniki i półprodukty organiczne:
„PRZEMYSŁ CHEMICZNY, BORUTA Sp. Akc.", Zgierz, tel. Łódź 121-01; Warszawa, Piusa XI. 3. m. 8, tel. 8-38-78.
„WOLA KRZYSZTOPORSKA" Fabr. Chem. Piotrków Tryb., tel. Piotrków Tryb. 165.
ZAKŁADY CHEMICZNE W WINNICY, S. A. Winnica, poczta Henryków k/Warszawy, tel. 1-a podm. 17. Biuro sprzedaży: Inż. Oskar Gross. Łódź, Gdańska 81, tel. 186-12.

Celuloidu odpadki:
Fabr. „ALFA", Bydgoszcz, Garbary 3.

Chlorek wapna bielący.
Akc. Tow. „ELEKTRYCZNOŚĆ", Warszawa, Zgoda 10, tel. 634-94.

Chlorek wapnia ($CaCl_2$):
„ZAKŁADY SOLVAY W POLSCE". Warszawa, Czackiego 14, tel. 5-91-24.

Dwuchromian potasu i dwuchromian sodu
Tow. Fabryk Portl. Cem. „WYSOKA" Sp. Akc. Warszawa, Mazowiecka Nr. 7, fabryka w Wrzosowej, p-ta Raków. Wyłączna sprzedaż: D/H. Maurycy Luxemburg. Warszawa, Senatorska 28/30, tel. 6 00 19.

Farmaceutyczne przetwory:
Sp. Akc. „LUDWIK SPIESS i SYN", Warszawa, Daniłowiczowska 16, tel. Centrala-Spiess.
„Fr. KARPIŃSKI Spółka Akcyjna", Warszawa. Wolność 9, tel. 11-06-00.

Fotograficzne materjały:
Płyty, błony i papiery do celów techn.: Fabr. „ALFA", Bydgoszcz, Garbary 3.

Gliceryna farmaceutyczna i techniczna:
Sp. Akc. „STREM", Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.
Przem. Tłuszcz. „SCHICHT-LEVER" Sp. Akc., Warszawa, Nowy Zjazd 1, telefony 605-77, 605-99.

Gumowe artykuły techniczne:
Sp. Akc. „WOLBROM", Warszawa, Leszno 15, tel. 11-06-81,
Zakł. Kauczukowe „PIASTÓW" Sp. Akc., Warszawa, Złota 35, tel. 533-49.

Jedwab sztuczny:
Sp. Akc. „TOMASZOWSKA FABRYKA SZTUCZNEGO JEDWABIU", Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.
FABRYKA PRZĘDZY I TKANIN SZTUCZNYCH „CHODAKÓW", Sp. Akc., poczta Sochaczew. Tel. Sochaczew 81.

Karbid:
Akc. Tow. „ELEKTRYCZNOŚĆ", Warszawa, Zgoda 10, tel. 634-94.
Zakłady „ELEKTRO", Łaziska Górne, G. Śląsk.

Klej kostny i skórny:
Sp. Akc. „STREM", Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Kwaśny węglan sodowy (bicarbonat):
„ZAKŁADY SOLVAY W POLSCE", Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Oleina zwierzęca:
Sp. Akc. „STREM", Warszawa, Mazowiecka 7, tel. 5.84-30.

Słomka i włosie wiskozowe:
Sp. Akc. TOMASZOWSKA FABRYKA SZTUCZNEGO JEDWABIU", Warszawa, Wilcza 9a, tel. 875-39.

Smoła pierwszorzędowa:
Zakłady „ELEKTRO", Łaziska Górne, G. Śląsk.

Soda amonjakalna, krystaliczna i kaustyczna:
„ZAKŁADY SOLVAY W POLSCE", Warszawa, Czackiego 14, tel. 591-24.

Soda kaustyczna.
Akc. Tow. „ELEKTRYCZNOŚĆ", Warszawa, Zgoda 10, tel. 634-94.

Sól glauberska krystaliczna:
„TOMASZOWSKA FABRYKA SZTUCZNEGO JEDWABIU", Warszawa, Wilcza 9a, tel. 8-75-39.

Stearyna:
Sp. Akc. „STREM", Warszawa Mazowiecka 7, tel. 584-30.

Żelazokrzem 45% i 75%:
Zakłady „ELEKTRO", Łaziska Górne, G. Śląsk.

Członkowie Związku Przemysłu Chemicznego otrzymują „Wiadomości Przemysłu Chemicznego" bezpłatnie.

Redakcja i Administracja: Warszawa, Czackiego 1, telefon 510-14.

Wydawca: w imieniu Związku Przem. Chemicznego Rzplitej Polskiej — Dyrektor Związku Inż. EDMUND TREPKA

Redaktor: Inż. TADEUSZ ZAMOYSKI Druk L. Bogusławskiego i S-ki, Świętokrzyska 11.