

5.56

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ
JANA ZAWIDZKIEGO



KOMITET REDAKCYJNY:
REDAKTORZY POPRZEDNI
T. MIŁOBĘDZKI, W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

CZŁONKOWIE:

A. BASIŃSKI, W. BOBROWICKI, S. GLIXELLI, W. LAMPE,
W. STARONKA, E. SYM, W. TRZEBIATOWSKI

Redaktor: A. DORABIALSKA

WARSZAWA 1948

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
Z Zasiłku Ministerstwa Oświaty i Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego

T R E Ś Ć:

SPRAWOZDANIA:	Str.
5. Sprawozdanie z V-go Zjazdu Chemików Polskich	XXXVII
WSPOMNIENIA POŚMIERTNE:	
4. T. Lityński: Prof. Dr Władysław Vorbrodt (1883—1940) . . .	197
PRACE REFERATOWE:	
1. W. Trzebiatowski: O związkach chemicznych zmiennego składu	206
DZIAŁ NOTATEK LABORATORYJNYCH:	
2. J. Zawadzki: O utlenianiu amoniaku	220
3. J. Zawadzki i Z. Bańkowski: Próby otrzymywania pięciotlenku azotu metodą elektrochemiczną	233
4. S. Weychert: Z badań nad otrzymywaniem wysokoprocentowego technicznego podchlorynu wapniowego	248
Książki nadesłane do Redakcji	262



I. MIĘDZYNARODOWY KONGRES BIOCHEMII.

odbędzie się w Anglii w Cambridge w dniach 19—25 sierpnia 1949 r.

Jest to pierwszy Kongres tego rodzaju, gdyż dotąd jedynie Francuskie Towarzystwo Biochemiczne organizowało luźne Konferencje Międzynarodowe, cieszące się zresztą dużym powodzeniem. Termin i miejsce Kongresu ustalone zostały na terenie Międzynarodowej Unii Chemicznej patronującej w zasadzie Kongresowi.

I. Międzynarodowy Kongres Biochemii będzie pracował w 11 Sekcjach następujących: 1. Odżywianie zwierząt i metabolizm ogólny, 2. Mikrobiocemia, 3. Enzymy i metabolizm tkanek, 4. Białka, 5. Biochemia kliniczna, 6. Budowa i syntezy biologicznie najważniejszych substancyj, 7. Cytochemia, 8. Pigmenty biologiczne: nośniki tlenu i katalizatory procesów utleniania, 9. Hormony i steroidy, 10. Chemoterapia i immunochemia, 11. Biochemia roślin.

Zgłoszenia na Kongres przyjmowane są pod adresem: London, S. W. 1, 56 Victoria Street, Hon. Organizer Francis J. Griffin, A. L. A., F. R. E. S.

II. MIĘDZYNARODOWY KONGRES OCHRONY NASION.

odbędzie się w Anglii w Londynie w dniach 21—28 lipca 1949 r.

Praca Kongresu obejmie 6 Sekcyj: 1. Środki owadobójcze, 2. Środki grzybobójcze, 3. Regulatory wzrostu roślin, 4. Toksykologia substancyj ochrony nasion, 5. Metody stosowane, 6. Metody analityczne i standaryzacja.

Zgłoszenia przyjmowane są pod tym samym adresem, co na Kongres Biochemiczny.

SPRAWOZDANIE

Z V-ego Zjazdu Chemików Polskich

Compte Rendu du V-ème Congrès des Chimistes Polonais tenu à Wrocław
le 5—8 septembre 1948.

W dniach 5—8 września r. 1948 odbył się we Wrocławiu V-ty Zjazd Chemików Polskich. Otwarcia Zjazdu dokonał w Auli Politechniki Wrocławskiej Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego Prof. Dr W ł o d z i m i e r z T r z e b i a t o w s k i (Wrocław), wygłaszając następujące przemówienie:

Przypadł mi w udziale zaszczyt, ażeby w imieniu Komitetu Organizacyjnego otworzyć V. Zjazd Chemików Polskich i powitać jak naj-serdeczniej zgromadzonych tu Przedstawicieli Władz, Towarzystw Naukowych, Koleżanki i Kolegów. Witam Przedstawiciela Wojewódzkiej Rady Narodowej Ob. D r o b o t a, witam Reprezentanta Wojewody Dolnośląskiego Naczelnika Wydziału Ob. S z c z e r b i ń s k i e g o i Prezesa Miejskiej Rady Narodowej Ob. P a s z k e. Witam Gospodarza naszej Wszechnicy, która udzieliła swoich gościnnych podwoi naszemu Zjazdowi JMagnificencję Rektora Uniwersytetu i Politechniki Wrocławskiej Prof. K u l c z y ń s k i e g o oraz Pana Prorektora Politechniki Wrocławskiej Prof. Z i p s e r a. Witam Przedstawiciela Polskiej Akademii Umiejętności oraz Przedstawiciela Akademii Nauk Technicznych, Przedstawiciela Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego i Towarzystwa Przyrodników im. Kopernika. Witam Przedstawicieli Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego oraz Dyrekcji Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego. Witam Profesorów Wyższych Uczelni i tak licznie przybyłych tu z całej Polski Koleżanki i Kolegów Chemików.

Od ostatniego naszego spotkania dzieli nas niemal równo okres lat 10. Na okres ten przypadają bodaj najcięższe chwile, jakie Naród Polski, a wraz z nim nauka polska przeżyć musiały. Niemal 2/3 to okres wojny prowadzonej na naszej ziemi w sposób tak bezlitosny i bezwzględny, na jaki zdobyć się mogła ideologia i ślepa machina państwa hitlerowskiego z jednym wyraźnie wytyczonym celem zniszczenia Narodu i kultury polskiej.

Z tych zmagañ o prawo istnienia, o prawo do nauki i takiego postępu, jaki przynosi nauka, wyszliśmy zwycięsko, lecz rany odniesione były ciężkie. Setki naszych kolegów, pracowników nauki i przemysłu odeszło od nas. Jedni na polach bitew, inni pod salwami egzekucyjnymi lub w obozach koncentracyjnych.

Nie widzimy w dniu dzisiejszym wśród nas wielu czołowych przedstawicieli chemików polskich, których pamiętamy z ostatniego Zjazdu, a więc Profesorów: Pilata, Smoleńskiego, Przyłęckiego, Małachowskiego, Jabłczyńskiego, Centnerszvera, Lachsa, Hłaski, Dziewońskiego, Klinga, Tadeusza Kuczyńskiego, Szperla, Marchlewskiego i Sianożęckiego. Rok też zaledwie minął, kiedy odszedł z naszego grona dalszy wybitny przedstawiciel chemii polskiej, jeden z pierwszych organizatorów Uczelni Wrocławskiej, nieodżałowanej pamięci prof. Sucharda. Odszedł od nas trzon tych ludzi, którzy wychowali całe pokolenia chemików polskich. Wielu z nich to bezpośrednie ofiary barbarzyństwa hitlerowskiego, na których wyrok śmierci wydano jeszcze przed wojną. Cześć Ich pamięci, cześć Ich dziełu, które stworzyli, a które pozostanie niezniszczalne. Proponuję, ażeby zebrani zechcieli uczcić pamięć wszystkich kolegów chemików zmarłych od czasu ostatniego Zjazdu przez powstanie i chwilę skupienia.

(minuta ciszy).

Lecz niezniszczalny jest duch polski, który żyje i żyć będzie wiecznie. Ledwo ucichły ostatnie wystrzały, a maszyna wojenna potoczyła się kilka kilometrów dalej za ustępującym nieprzyjacielem, a oto z podziemi, w których uczono na tajnych Uniwersytetach, przechowywano resztki bibliotek, czy aparatów wyszli ci, którym los pozwolił dożyć końca i klęski wroga. Do wspólnej pracy, na niejednokrotnie dymiących jeszcze zgliszczach Uczelni i fabryk stanęli ramie przy ramieniu naukowiec, inżynier, student i robotnik, aby odbudować warsztaty pracy, które wróg zniszczył, by jak najprędzej fabryki zaczęły tętnić rytmem pracy, by jak najprędzej zacząć głosić prawdę nauki i kształcić rzesze spragnionej wiedzy młodzieży.

Zadanie to olbrzymie, przecież prawie niemal wszystkie Uczelnie legły w gruzach, a z naszych tak piękne nadzieje rokujących pracowni i laboratoriów pozostały zgliszczami, lub martwe szkielety pozbawione narzędzi pracy, książek, aparatów i materiałów.

Stanęliśmy wobec trudności i zadań, przekraczających, jak się wydaje, nasze możliwości. Lecz zadania te nie odstraszyły nikogo. Powstały i powstają dalej nowe pracownie naukowe na Uczelniach i w Instytutach Badawczych, zwiększa się liczba laboratoriów studenckich i chociaż nie były one w stanie przyjąć tych wszystkich, których zamilowanie skierowało na chemię, to jednak liczba studiujących ten przedmiot jest już obecnie znacznie większa od liczby tych, którzy kształcili się w tym kierunku przed wojną.

Mamy przeszło 3 lata pracy za sobą, 3 lata odbudowy zniszczonej przez wojnę nauki chemicznej. Są to lata zmagania o to, ażeby zapewnić

pracownikom nauki i kształcącej się młodzieży warunki takie, jakie są konieczne, aby dotrzymać kroku postępującemu wciąż na całym świecie rozwojowi chemii. I chociaż dużo jest jeszcze do zrobienia, chociaż cel ten nie jest jeszcze osiągnięty, a trudności, na które napotykamy są nieraz bardzo poważne, to jednak są już pierwsze wyniki i nadeszła chwila przeglądu naszych sił i możliwości.

Decyzja odbycia i zorganizowania V Zjazdu Chemików Polskich we Wrocławiu jest symboliczna dla nas wszystkich. Tu na Ziemiach Odzyskanych możemy jaskrawo zobrazować wysiłki i zdolności Narodu Polskiego. Tu we Wrocławiu, w tym do niedawna wypadowym bastionie niemieczyzny na wschód jesteśmy świadkami, co stworzyć może wysiłek i wola jednostek i zbiorowości. Tu dokonał się proces zaliażowania ludności polskiej przybyłej ze wszystkich stron świata przy ognisku tej kuźni, której na imię Przyszłość Polski.

Na tak krótkiej przestrzeni czasu, jakim jest okres lat trzech Wrocław stał się nie tylko ośrodkiem kultury i nauki Ziemi Odzyskanych, ale stanął w pierwszym rzędzie z pozostałymi o bogatej tradycji ośrodkami polskimi. Główna to zasługa Uczelni Wrocławskiej z Uniwersytetem i Politechniką na czele, które nawiązują do najlepszych polskich tradycji. Wrocław, będący jeszcze przed 3 laty częściowo w ruinach należy obecnie do największych środowisk nauki polskiej. Mam nadzieję, że i nauki chemiczne reprezentowane na naszej Wszechnicy spełnią przypadającą im tu poważną rolę.

Każdy Zjazd Chemików daje przekrój naszej twórczości naukowej i ponadto ma na celu zapoznanie szerokich rzesz chemików polskich z ostatnimi postępami wiedzy chemicznej w Polsce i zagranicą. Tą myślą się kierując, Komitet Organizacyjny zdecydował umieścić w programie poza referatami z oryginalnych prac badawczych, które napłynęły w liczbie przeszło 90, również pokaźną liczbę odczytów o treści ogólnej, w których poruszone zostaną aktualne zagadnienia interesujące każdego z nas. Ale na tem rola Zjazdu nie jest jeszcze wyczerpana. Polskie Towarzystwo Chemiczne, kierując się troską o rozwój tej, tak istotnej i żywotnej dla organizmu społecznego i państwowego nauki, powołało już uprzednio do życia Komisję do spraw nauki i nauczania chemii, która w oddzielnych naradach, wykorzystując zebrane tu przedstawicielstwo wszystkich środowisk akademickich w Polsce, rozpatrzy aktualne zagadnienia, związane z organizacją nauki i nauczania chemii, jak o tem mówić będzie oddzielnie Prezes Zarządu Głównego Prof. J. Z a w a d z k i.

Również w dziedzinie organizacji nauki obserwujemy istotne przemiany. Zagadnienia, czy to natury czysto naukowej, czy też technicznej wymagają obecnie z reguły współpracy wielu specjalistów, jeżeli mają być one rozwiązane możliwie wszechstronnie. Postęp metod badawczych

jest tak znaczny, że nie sposób, aby pojedynczy pracownik był w stanie opanować wszystkie drogi prowadzące do upragnionego celu. Każdy z nas zdaje sobie sprawę, ile wysiłku potrzeba, aby rozwikłać nawet proste zadanie, o ile ma ono być rozwiązane nie powierzchownie, ale istotnie. Miejsce indywidualnego badacza zajmują więc coraz częściej zespoły i całe sztaby pracowników, które współdziałając niosą sobie wzajemną pomoc.

Szczególnego znaczenia nabiera ten problem u nas, gdzie musimy się liczyć ze środkami materialnymi na ten cel przeznaczonymi i względnie skromnymi kadrami wyszkolonych pracowników naukowych. Racjonalne wykorzystanie możliwości ich sił jest tu zatem bardzo istotnym zagadnieniem.

Niech mi będzie wolno wyrazić nadzieję, że opierając się na tego rodzaju założeniach stanie się nasz Zjazd nie tylko przeglądem naszych obecnych sił i twórczości, ale przyczyni się również do wystawienia zasadniczego rusztowania, na którym kształtować się będzie w ciągu najbliższych lat dalszy rozwój chemi polskiej.

Ogłaszam V. Zjazd Chemików Polskich za otwarty.

Następnie Prof. Trzebiatowski zaproponował na Przewodniczącego Zjazdu Prof. Dr Jerzego Suszkę z Poznania, którego wybór zebrani dokonali przez aklamację. Prof. Suszko zaprosił do Prezydium Zjazdu: Prof. Dr Bohdana Kamieńskiego (Kraków) i Prof. Dr Tadeusza Urbńskiego (Warszawa) jako wiceprzewodniczących, Prof. Dr Franciszka Nowotnego (Wrocław) i Doc. Dr Zdzisława Macierewicza (Warszawa), jako sekretarzy, Prof. Dr Józefa Zawadzkiego, Prof. Dr Tadeusza Miłobędzkiego, Prof. Dr Wojciecha Świętosławskiego, Prof. Dr Wiktora Lampego i Dyrektora Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego Prof. Dr Aleksandra Zmaczyńskiego — jako Członków Prezydium.

Po wyborze Prezydium powitali Zjazd przemówieniami, życząc uczestnikom pomyślnych obrad: Przewodniczący Miejskiej Rady Narodowej Ob. Paszke, Rektor Uniwersytetu i Politechniki we Wrocławiu Prof. Dr Kulczyński, Przedstawiciel Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego Prof. Dr Sembrat i Prezes Polskiego Towarzystwa Przyrodników im. Kopernika Prof. Dr Poluszyński.

Z kolei Przewodniczący Zjazdu Prof. Suszko odczytał telegramy od Wiceministra Przemysłu i Handlu Ob. Szysza, Dyrektora Departamentu IV Ministerstwa Oświaty Ob. Dr Michajłowa, Prezesa Polskiego Towarzystwa Fizycznego Prof. Dr Pieńkowskiego i listy od Narodowych Komitetów Chemicznych Belgii, Czechosłowacji, Kanady, Stanów Zjednoczonych A. P., od członków honorowych Polskiego Towa-

rzystwa Chemicznego Prof. Delepina z Paryża, Prof. Hedvalla z Göteborgu i Inż. Eug. Kwiatkowskiego.

Po kilkuminutowej przerwie zgodnie z programem Zjazdu wygłosił Prof. Dr J. Zawadzki Prezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego odczyt pt. „Problemy rozwoju badań naukowych oraz nauczania na poziomie akademickim w Polsce“, poczym posiedzenie inauguracyjne zostało zamknięte.

Tego samego dnia tj. 5 września o godz. 16-tej wygłosił odczyt plenarny Prof. Dr L. Złotowski pt. „Izotopy trwałe i promieniotwórcze w nauce i technice“.

Dnia 6 września o godz. 9-tej wygłosił odczyt plenarny Prof. Dr W. Świętosławski pt. „Rzut oka na stan rozwoju chemii fizycznej“.

Dnia 7 września o godz. 9-tej wygłosił odczyt plenarny Prof. Dr A. Krause pt. „Zagadnienia nowoczesnej chemii nieorganicznej“, a o godz. 16-tej wygłosił odczyt plenarny Prof. Dr W. Leśniński pt. „Postępy przemysłowe syntezy organicznej“.

W dniach 6 i 7 września odbyło się ogółem 10 posiedzeń naukowych w 5 sekcjach, a mianowicie w dwu sekcjach chemii nieorganicznej i fizycznej, w dwu sekcjach chemii organicznej i biochemii oraz w jednej sekcji technologii chemicznej przy bardzo licznym udziale członków Zjazdu.

Końcowe posiedzenie plenarne rozpoczęło się dnia 8 września o godz. 9-tej odczytem Prof. Dr St. Bretsznajdera pt. „Nowe metody pracy przemysłu chemicznego“, a następnie Gen. Dyrektor Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego Prof. Dr A. Zmaczyński wygłosił odczyt pt. „Perspektywy rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce“.

W czasie odczytu przybyła na Zebranie delegacja chemików czechosłowackich z Komitetu Współpracy Polsko-Czechosłowackiej, którą powitał Przewodniczący Zjazdu Prof. Susko, poczem przemówił jeden z przedstawicieli delegacji czechosłowackiej, przekazując Chemikom Polskim gorące pozdrowienie od Chemików Czechosłowackich.

Z kolei Prof. Susko odczytał tekst rezolucji Zjazdu oraz tekst telegramów do Prezydenta Rzeczypospolitej Ob. Bolesława Bieruta, Ministra Oświaty Ob. Dr Stanisława Skrzyszewskiego i Ministra Przemysłu i Handlu Ob. Hilarego Minca, przyjęte przez aklamację.

Rezolucja V-go Zjazdu Chemików Polskich we Wrocławiu w dniach 5—8 września 1948 r.

Chemicy Polscy zebrani na V. Zjeździe we Wrocławiu w liczbie 800, ze wszystkich Ośrodków uniwersyteckich i przemysłowych w Polsce, podkreślając olbrzymie znaczenie badań chemicznych dla kultury narodowej

oraz dla rozwoju przemysłowego i rolniczego kraju wzywają wszystkich swych kolegów i towarzyszy pracy, by podwoili swe wysiłki: dla rozwoju nauki; dla przygotowania nowych pracowników i doksztalcenia fachowców; dla budowy i odbudowy Polski Ludowej, a w szczególności dalszego zagospodarowania Ziem Odzyskanych po Odrę i Nysę.

T e l e g r a m y

Prezydent Rzeczypospolitej Ob. Bolesław Bierut — Warszawa

V. Zjazd Chemików zwołany przez Polskie Towarzystwo Chemiczne do Wrocławia w czasie Wystawy Ziem Odzyskanych obrazującej wielkie wysiłki i osiągnięcia robotnika, chłopa i inteligenta polskiego, pierwszy raz po strasznej wojnie, która wskutek barbarzyństwa niemieckiego zniszczyła warsztaty pracy chemicznej i wyrwała z naszych szeregów setki przewodników i towarzyszy pracy, składa na ręce Obywatela Prezydenta uroczyste przyrzeczenie nieszczędzenia sił w wytężonej pracy dla nauki i przemysłu chemicznego, które winny się stać potężną dźwignią w dążeniu do jak najszybszej odbudowy i rozbudowy Państwa Polskiego, a w szczególności Ziem Odzyskanych.

Minister Oświaty Ob. Dr Stanisław Skrzyszewski — Warszawa

V. Zjazd Chemików Polskich zwołany do Wrocławia przez Polskie Towarzystwo Chemiczne, zawiadamiając o przyjętym w rezolucji Zjazdowej postanowieniu zdwojenia pracy dla rozwoju badań naukowych i szkolenia młodego pokolenia pracowników, prosi Obywatela Ministra o stałą życzliwą opiekę i pomoc w tej pracy. Prezydium Zjazdu łącznie z Komisją Nauki i Nauczania prześle Obywatelowi Ministrowi sprawozdania ze swych uchwał w sprawie rozwoju badań naukowych i nauczania akademickiego na polu chemii.

Minister Przemysłu i Handlu Ob. Hilary Minc — Warszawa

V. Zjazd Chemików Polskich, zwołany przez Polskie Towarzystwo Chemiczne do Wrocławia, zawiadamiając o przyjętym w rezolucji postanowieniu zdwojenia wysiłków i pracy dla przygotowania pracowników i dla rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce, a w szczególności na Ziemach Odzyskanych prosi Obywatela Ministra o dalszą stałą i życzliwą opiekę i pomoc w tej pracy.

W dalszym ciągu swego przemówienia Przewodniczący Zjazdu Prof. Dr S u s z k o scharakteryzował i omówił przebieg Zjazdu. Mimo zniszczeń Zakładów naukowych ogłoszono 92 referaty, w tym z chemii nieorganicznej i fizycznej — 39, organicznej i biochemii — 34, z technologii chemicznej 19.

Prof. S u s z k o podkreślił, że ogłoszone referaty stały przeważnie na wysokim poziomie, a frekwencja na sekcjach i odczytach plenarnych była ogromna, przy czym dowodem dużego zainteresowania była ożywiona dyskusja po każdym niemal z ogłoszonych referatów.

Udział w Zjeździe wzięło 802 uczestników ze wszystkich placówek chemicznych w Polsce oraz 134 osoby towarzyszące. W liczbie 802 uczestników było: 79 profesorów i docentów, 361 pracowników naukowych Uczelni i Instytutów Nauk.-Badawczych, 264 inżynierów, pracowników przemysłu, 80 studentów, 18 różnych.

W czasie Zjazdu pod przewodnictwem Prof. L a m p e g o obradowała Komisja Programowa, która ustalała program wykładów i ćwiczeń na Wydziałach Chemicznych Uniwersytetów i Politechnik. Odbyło się również posiedzenie Narodowego Komitetu Chemicznego.

Prof. S u s z k o złożył następnie serdeczne podziękowanie przewodniczącemu Komitetu Organizacyjnego Zjazdu Prof. T r z e b i a t o w s k i e m u za inicjatywę zwołania Zjazdu do Wrocławia i doskonałą jego organizację. Zebrani na sali przyłączyli się do słów Prof. S u s z k i, obdarzając Prof. T r z e b i a t o w s k i e g o licznymi oklaskami.

Prof. S u s z k o złożył wreszcie podziękowania Prezesowi Zarządu Głównego PTCh Prof. Dr J. Z a w a d z k i e m u, który mimo ciężkiego stanu zdrowia przybył na Zjazd i wygłosił odczyt inauguracyjny, poruszający zasadnicze i aktualne zagadnienia, a także bolączki, Studium chemicznego na Wyższych Uczelniach w Polsce. Dalej złożył podziękowanie całtemu Komitetowi Organizacyjnemu, który nie szczędził sił i pracy celem należytego przygotowania Zjazdu. W końcu skierował podziękowanie do Miejskiej Rady Narodowej jako gospodarza Miasta, do Pana Rektora Prof. Dr St. K u l c z y ń s k i e g o i Prof. Inż. K. Z i p s e r a jako gospodarzy Politechniki, w której Zjazd się odbył, i do wszystkich zebranych za tak liczne przybycie i żywy udział w obradach Zjazdu.

Po odczytaniu telegramu nadeszłego od członka honorowego PTCh Prof. Politechniki Praskiej Dr E. V o t o ě k a, Przewodniczący Prof. S u s z k o ogłosił V. Zjazd Chemików Polskich za zamknięty.

SPRAWOZDANIE

z prac Komisji do spraw badań naukowych i nauczania chemicznego w uczelniach wyższych (Komisji Programowej), wyłonionej przez Zarząd Polskiego Towarzystwa Chemicznego w związku z V Zjazdem Chemików Polskich we Wrocławiu.

Zarząd Polskiego Towarzystwa Chemicznego powołał w maju 1948 r. za zgodą Ob. Ministra Oświaty i z zawiadomieniem Ob. Ministra Przemysłu i Handlu Komisję, której zadaniem było opracowanie zasad organizacji i programów nauczania chemii w uczelniach wyższych, jak również referatu w sprawie „Warunków niezbędnych dla rozwoju badań naukowych i nauczania akademickiego w dziedzinie chemii“.

Do Komisji powołano wszystkich profesorów chemii nieorganicznej, organicznej i fizycznej oraz technologii ogólnej z uniwersytetów i politechnik, jak również doproszono kilku profesorów technologii specjalnej, zastępców profesorów i docentów. Prace wstępne przekazano Komisji organizacyjnej w składzie następującym: prof. prof. A. Basiński, S. Bretsznajder, A. Dorabialska, W. Jakób, W. Kemula, W. Lampe, T. Miłobędzki, J. Moszew, W. Polaczkowa, J. Suszko, W. Świątosławski, J. Świderski, W. Trzebiatowski, T. Urbański, J. Zawadzki, doc. Z. Macierewicz. — Przewodniczącym Komisji został prof. Lampe, sekretarzem prof. Świderski, referentem części ogólnej i programu politechnik — prof. Zawadzki, referentem programu uniwersytetów — prof. Suszko.

Pierwsze posiedzenie Komisji organizacyjnej odbyło się dn. 19 czerwca 1948 r., przy czym część zagadnień omówiono wspólnie, część w 2 grupach (uniwersyteckiej i politechnicznej). Uchwały zostały rozesłane członkom Komisji z prośbą o uwagi i przedstawione w formie projektów na posiedzeniu pełnej Komisji podczas Zjazdu Wrocławskiego.

Po rozpatrzeniu na 4 posiedzeniach projektu i wniosków członków uzgodniono i przyjęto jednomyślne projekt niżej podany w sprawie organizacji i programów nauczania. Omówiono przedłożony zarys referatu w sprawie „Warunków niezbędnych dla rozwoju badań naukowych i nauczania akademickiego w dziedzinie chemii“ i polecono Komisji w składzie: prof. Zawadzkiego — jako referenta, prof. Lampego, Kemuli, Trzebiatowskiego i Urbańskiego opracowanie ostatecznego tekstu referatu.

W dn. 29. 10. 48 r. delegacja Zarządu Polskiego Towarzystwa Chemicznego w osobach: prezesa prof. Zawadzkiego, przewodniczą-

cego Komisji Programowej prof. Lampiego, delegata Ministerstwa Oświaty do Komisji prof. Kemuli oraz prof. Świętosławskiego i prof. Urbanińskiego złożyła sprawozdanie z prac Komisji, przeprowadzonych począwszy od czerwca r. b., a skończonych 5 września r. b., podczas V Zjazdu Chemików Polskich we Wrocławiu, w Ministerstwie Oświaty i Ministerstwie Przemysłu i Handlu na ręce członka Rady Głównej i Przewodniczącego Komisji Technicznej Wiceministra Henryka Golańskiego oraz Dyrektora Departamentu Nauki i Szkół Wyższych Włodzimierza Michajłowa, wręczając uchwały w sprawie organizacji i programów nauczania w uniwersytetach i politechnikach, oraz referat w sprawie „Warunków niezbędnych dla rozwoju badań naukowych i nauczania akademickiego w dziedzinie chemii”. — Przeprowadzona rozmowa wyjaśniła, że wszystkie zagadnienia omówione w sprawozdaniach Komisji są obecnie przedmiotem uwagi czynników rządowych; w niektórych sprawach zapadły już, a nawet zostały częściowo wykonane decyzje, w innych opracowywane są projekty, które w ogólnych zarysach zgodne są z opinią przedstawioną przez delegację Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

W referacie w sprawie „Warunków niezbędnych dla rozwoju badań naukowych i nauczania akademickiego w dziedzinie chemii”, złożonym Wiceministrowi Golańskiemu i Dyrektorowi Departamentu Michajłowowi, podano prócz tekstu zasadniczego, wydrukowanego poniżej szczegółowe umotywowanie poszczególnych punktów, oparte na zaopatrzonem w materiały liczbowe zobrazowaniu stanu faktycznego.

UCHWAŁY KOMISJI DO SPRAW NAUKI I NAUCZANIA CHEMII W SZKOŁACH AKADEMICKICH PRZYJĘTE NA ZJEŹDZIE CHEMIKÓW POLSKICH WE WROCŁAWIU.

1) Zagadnienie czasu trwania studiów.

Komisja uznała za niecelowe wprowadzenie studiów skróconych trzyletnich na uniwersytetach obok studiów normalnych na stopień magistra.

Program Politechnik obejmuje natomiast studia trzyletnie, skombinowane ze studiami na stopień magistra, na zasadzie dwustopniowości.

Uchwalono, że czas trwania studiów powinien obejmować na Uniwersytetach i Politechnikach w zasadzie 4 lata, to znaczy, że studenci powinni mieć możliwość przesłuchania w przeciągu 4-ch lat wszystkich niezbędnych wykładów i przerobienia wszystkich obowiązkowych ćwiczeń.

Studenci zdolni i szybko pracujący powinni mieć umożliwione wykonanie w tym czasie także i pracy magisterskiej (dyplomowej). 5 lat studiów winno wystarczyć do uzyskania stopnia magistra wszystkim studentom.

2) Sprawa rygorów.

Ustalono konieczność wprowadzenia zarówno w Uniwersytetach, jak i Politechnikach ścisłych rygorów na 2-ach pierwszych latach studiów. Studenci, którzy nie wypełnią rygorów dla roku 1-go, będą usunięci z uczelni. Studenci, którzy nie dopełnią rygorów roku 2-go, będą zmuszeni do powtórzenia zajęć tego roku po raz drugi.

Ustalono, że studenci obowiązani są uczęszczać na wykłady i ćwiczenia; uczęszczanie to winno być kontrolowane i w stosunku do nie przestrzegających tego, winny być stosowane sankcje; w wypadkach krańcowych nawet do usunięcia studenta z uczelni włącznie.

3) Sprawa obciążenia studentów.

Uznano za właściwe ograniczenie programowych godzin wykładów i ćwiczeń w zasadzie do 35 godzin tygodniowo.

Ze względu na to, że na Wydziałach Chemicznych pracownie zastępują częściowo pracę domową studenta, przewidziano możliwość pewnych wyjątków od tej zasady przez zwiększenie liczby godzin ćwiczeń w laboratoriach.

4) Sprawa czasu trwania pracy magisterskiej (dyplomowej).

Uchwalono, że praca dyplomowa dla wszystkich powinna obejmować okres przynajmniej 2 trymestrów na Uniwersytetach i 2/3 roku w Politechnikach.

5) Sprawy programowe oraz studiów uzupełniających (doktoraty itp.)

Przyjęte programy studiów podano niżej dla Politechnik i dla Uniwersytetów.

Ustalono że należy unikać zbytniego upodobniania studiów uniwersyteckich do politechnicznych i odwrotnie.

Uznano za niezbędne prowadzenie wykładów uzupełniających, przeznaczonych dla doktorantów i pracowników naukowych, dostępnych również dla zaawansowanych studentów.

- 6) Referat w sprawie potrzeb uczelni akademickich i warunków prowadzenia racjonalnego nauczania oraz pracy badawczej w dziedzinie chemii w Polsce, podano na str. 15.

Program studiów Chemii na Politechnikach.

ROK I.

	Semestr zimowy		Semestr letni	
	wykl.	ćwicz.	wykl.	ćwicz.
1) Matematyka	5	4	4	4
2) Wstęp do maszynoznawstwa, mechanika techniczna	—	—	2	2
3) Fizyka	5	4	5	4
4) Chemia nieorganiczna	5	1 ¹⁾	3	1 ¹⁾
5) Laboratorium chemii nieorganicznej	—	6	—	12
6) Rysunki techniczne	1	6	—	—
	16	21	14	23
	37		37	

¹⁾ repetitorium.

ROK II.

	Semestr zimowy		Semestr letni	
	wykl.	ćwicz.	wykl.	ćwicz.
1) Chemia analityczna	1	—	—	—
2) Chemia organiczna	4	1 ¹⁾	4	1 ¹⁾
3) Chemia fizyczna	3	4	3	4
4) Maszynoznawstwo ogólne	2	2	2	2
5) Elektrotechnika	2	2	—	—
6) Krystalografia z mineralogią	—	—	3	2
7) Laboratorium chem. (chemii nieorganicznej) analiza jakościowa i ilościowa	—	15	—	15 ²⁾
	12	24	12	24
	36		36	

¹⁾ repetitorium.

²⁾ Po zakończeniu analizy ilościowej studenci mogą rozpocząć preparatykę organiczną, lub analizę techniczną.

R O K III.

	Semestr zimowy		Semestr letni	
	wykl.	ćwicz.	wykl.	ćwicz.
1) Wstęp do inżynierii chemicznej . . .	—	—	2	1
2) Aparatura przemysłu chemicznego . .	3	4	—	—
3) Technologia chem. nieorgan. i technol. paliwa	4	—	2	—
4) Wstęp do technologii organicznej . . .	—	—	4	—
5) Laboratorium chemiczne (preparatyka organicz. i analiza techniczna)	—	21	—	10
6) Towaroznawstwo	2	—	—	—
7) Specjalne działy technologii chemicz.	—	—	5	10
	9	25	13	21
	34		34	

Po zakończeniu studiów III roku i odbyciu półrocznego stażu przemysłowego kandydat otrzymuje tytuł inżyniera.

Kandydaci na studia magisterskie mogą być zwolnieni na roku III z egzaminów z towaroznawstwa i specjalnych działów technologii chemicznej. Wzamian za to winni wysłuchać (na podstawie wskazówek dziekana) odpowiedniej liczby wykładów roku IV.

STUDIA MAGISTERSKIE.

R O K IV.

	Semestr zimowy		Semestr letni	
	wykl.	ćwicz.	wykl.	ćwicz.
a) Kierunek nieorganiczny				
1) Chemia fizyczna II	2	4	2	4
2) Krystalografia i mineralogia II	2	2	2	2
3) Chemia nieorganiczna II	2	—	2	—
4) Technologia specjalna	3	—	3	—
5) Laboratorium chemiczne (ćwiczenia z technologii specjalnej i praca dy- plomowa)	—	20	—	20
	9	26	9	26
	35		35	
b) Kierunek organiczny				
1) Chemia fizyczna II	2	1	—	—
2) Mikrobiologia techniczna	2	2	2	2
3) Chemia organiczna II	2	—	2	—
4) Technologia specjalna	3	—	3	—
5) Laboratorium chemiczne (preparatyka organ. II, ćwiczenia z technologii specjal. praca dyplomowa)	—	23	—	26
	9	26	7	28
	35		35	
c) Kierunek Inżynierii Chemicznej				

Kierunek Inżynierii Chemicznej będzie na razie tylko na Politechnice Warszawskiej. Opracowanie programu zlecono komisji (w skład komisji wchodzi: Prof. Zawadzki i Prof. Bretsznajder).

ROK V.

Program przewiduje pracę dyplomową, wykłady i ćwiczenia specjalne, przeznaczone dla studentów zaawansowanych, doktorantów oraz pracowników naukowych.

Program obejmuje dziedziny następujące: matematykę, fizykę, chemię nieorganiczną, chemię organiczną, chemię fizyczną, krystalografię i mineralogię, botanikę, technologie specjalne, inżynierię chemiczną.

Doktorantów obowiązują studia powyższe w zakresie co najmniej 3 godz. tygodniowo w przeciągu co najmniej 2 semestrów.

Poza tym program przewiduje wykłady dodatkowe z organizacji pracy, higieny i bezpieczeństwa pracy, języka obcego.

Praktyka fabryczna (6-tygodniowa).

obowiązuje wszystkich studentów obu poziomów.

Regulamin studiów opracują poszczególne Rady Wydziałowe z uwzględnieniem potrzeb miejscowych.

PROGRAM STUDIÓW NA UNIWERSYTETACH.

ROK I.

	Trymestr I		Trymestr II		Trymestr III	
	wykl.	ćwicz.	wykl.	ćwicz.	wykl.	ćwicz.
1) Matematyka	5	2	5	2	5	2
2) Fizyka	5	3	5	3	5	3
3) Chemia nieorgan. . .	5	—	5	—	5	—
4) Chemia analityczna jakościowa	1	15	1	15	—	15
	16	20	16	20	15	20

Obowiązkowe egzaminy roczne: Matematyka i fizyka.

ROK II.

	Trymestr I		Trymestr II		Trymestr III	
	wykl.	ćwicz.	wykl.	ćwicz.	wykl.	ćwicz.
1) Mineralogia i kry- stalografia	5	2	5	2	5	2
2) Chemia analityczna ilościowa	1	15	1	15	—	15
3) Chemia organiczna	5	—	5	—	5	—
4) Teoria i metodolo- gia nauk.	3	1	3	1	4	1
	14	18	14	18	14	18

Obowiązkowe egzaminy roczne: Mineralogia i krystalografia, teoria i metodologia nauk, chemia nieorganiczna.

R O K I I I .

	Trymestr I		Trymestr II		Trymestr III	
	wykl.	ćwic.	wykl.	ćwic.	wykl.	ćwic.
1) Chemia fizyczna.	5	—	5	—	5	—
2) Technolog. chemicz.	4	—	4	—	4	—
3) Pracownia organicz.	—	20	—	20	—	20
4) Biochemia	2	4	2	4	2	4
	11	24	11	24	11	24

Egzaminy zalecone: Chemia organiczna, biochemia.

R O K I V .

	Trymestr I		Trymestr II		Trymestr III	
	wykl.	ćwic.	wykl.	ćwic.	wykl.	ćwic.
1) Pracownia chemii fizycznej	—	10	—	10	—	10
2) Pracownia technologii chemicznej.	—	15	—	—	—	—
3) Wykład z przedmiotów specjalnych.	4	6	4	3	4	3
4) Praca Magisterska	—	—	—	18	—	30
	4	31	4	31	4	43

Egzaminy: Chemia fizyczna, technologia chemiczna.

Egzamin ostateczny.

Uwagi: Egzaminy III i IV roku student zdaje w dowolnym czasie, co najwyżej z zachowaniem pewnej kolejności.

Po roku IV wykłady specjalne dla doktorantów, pracowników naukowych, zaawansowanych studentów z wybranych przedmiotów: Chemia nieorganiczna, organiczna, fizyczna, matematyka, fizyka, biochemia, botanika, biologia, dydaktyka chemii.

WARUNKI NIEZBĘDNE DLA ROZWOJU BADAŃ NAUKOWYCH I NAUCZANIA AKADEMICKIEGO W DZIEDZINIE CHEMII.

Warunkiem podstawowym jest dbałość o atmosferę naukową w uczelniach akademickich. Różne aspekty tego zagadnienia zostały omówione w referacie prof. Z a w a d z k i e g o pt.: „Problemy rozwoju badań naukowych oraz nauczania chemii na poziomie szkół akademickich w Polsce“, wygłoszonym na pierwszym posiedzeniu plenarnym V Zjazdu Chemików Polskich we Wrocławiu. Poniżej podajemy w streszczeniu postulaty, których stopniowe i planowe zrealizowanie pozwoliłoby na osiągnięcie zamierzonego celu.

A. W SPRAWIE BADAŃ NAUKOWYCH.

1) Utworzenie przy prowadzących istotnie pracę naukową zakładach akademickich specjalnych oddziałów badawczych, których pracownicy byłiby w zasadzie wolni od pracy dydaktycznej i administracyjnej i poświęcali się całkowicie pracy naukowej, przeznaczając jedynie według wskazówek kierownika zakładu kilka godzin tygodniowo na udział w seminariach dla zaawansowanych celem zetknięcia się z młodzieżą i zaznajomienia jej z celami i wynikami swych badań.

2) Nawiązanie ścisłej współpracy dydaktyczno-naukowej między zakładami chemicznymi szkół akademickich, znajdujących się w tej samej miejscowości, a także między uczelniami i instytutami badawczymi.

3) Zorganizowanie pracy zespołowej uczonych polskich w zakresie chemii i technologii chemicznej. W sprawie tej Komitet Narodowy Chemiczny przy Polskiej Akademii Umiejętności, obradujący podczas V Zjazdu Chemików Polskich przyjął wniosek prof. Świętosławskiego.

Dalsze projekty realizacji pracy zespołowej były dyskutowane i wyrażono gotowość opracowania ich na życzenie Ministerstwa.

B. W SPRAWIE PERSONELU UCZELNI AKADEMICKICH.

a) Zagadnienie profesorów.

1) Wychodząc z założenia, że mamy kilkakrotnie za wiele studentów na jednego profesora i że katedry przedmiotów podstawowych winny być dublowane, szczególnie w uczelniach opartych na dwustopniowości, należy dążyć do stopniowego i planowego zwiększania liczby katedr.

2) należy unikać jednak ostatecznej obsady katedry, gdy brak odpowiedniego kandydata, natomiast

3) zająć się z całą energią przygotowaniem nowych profesorów drogą studiów krajowych i zagranicznych.

4) Należałoby poprzeć przyjęty na Komisji Nauki i Nauczania Chemii V Zjazdu Chemików Polskich wniosek prof. Świętosławskiego w sprawie wymiany profesorów i zapewnić na ten cel potrzebne fundusze. Projekt prof. Świętosławskiego podany niżej wymaga jeszcze ostatecznego opracowania.

b) Zagadnienie asystentów.

Istnieje konieczność:

1) zwiększenia liczby etatów i stała troska o byt pomocniczego personelu naukowego,

2) ustalenia terminu nominacji asystentów celem zapewnienia ciągłości pracy uczelni,

3) odciążenia od pracy administracyjnej, (p. punkt D) i przydzielenia większym zakładom sił biurowych. Szczegółowe rozważania na ten temat podano w kilku miejscach w referacie prof. Z a w a d z k i e g o.

c) Zagadnienie stypendystów.

Wydatne zwiększenie liczby stypendystów naukowych krajowych i zagranicznych i zapewnienie stypendystom środków do pracy (miejsce w laboratoriach, aparatura, odczynniki).

UWAGA: Upośledzenie pracowników naukowych chemicznych (profesorów, asystentów adiunktów i stypendystów) w stosunku do wynagrodzeń w przemyśle i innych resortach pociąga za sobą konieczność szukania nadmiernych zajęć ubocznych, a nawet ucieczkę ze szkół najlepszych pracowników naukowych i dydaktycznych.

d) Zagadnienie pracowników technicznych niższych i administracyjnych.

Niezbędne jest:

1) utworzenie na wszystkich uczelniach posiadających wydziały lub oddziały chemiczne etatów mechaników precyzyjnych i szklarzy i przyznanie tym pracownikom odpowiedniego wynagrodzenia.

2) Przyznanie każdemu wydziałowi chemicznemu w politechnikach i studium chemicznemu w uniwersytetach niezależnie od obsługi dziekańskiej maszynistki wyżej płatnej, władającej obcymi językami i umiejętnością posługiwania się znakami chemicznymi.

3) Znaczne zwiększenie etatów laborantów i ich pomocników (niżsi pracownicy laboratoryjni) oraz stała troska o ich byt.

C. W SPRAWIE POMIESZCZEŃ.

Celem zapewnienia normalnej pracy przewidzianej programem wydziałów i oddziałów uczelni akademickich oraz szkół inżynierskich niezbędne jest:

1) zapewnienie w najkrótszym czasie wszystkim uczelniom pomieszczeń niezbędnych dla prowadzenia przewidzianych w programie nauczania ćwiczeń laboratoryjnych prac dyplomowych, doktorskich i badawczych personelu naukowego.

W tym celu:

2) znaczne zwiększenie funduszy na odbudowę zniszczonych pomieszczeń i dostosowanie starych budynków do potrzeb pracowni chemicznych, jak również szybsze uruchomienie tych funduszy.

Dla przykładu podajemy, że dla doprowadzenia do stanu użytkowego pomieszczeń najbardziej upośledzonego Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej niezbędne jest przyznanie poza sumami, jakie zostały przyznane w r. 1948, przeszło zł. 200.000.000 w przeciągu roku 1949 i 1950.

3) skoordynowanie akcji w sprawie zapewnienia pomieszczeń z zarządzeniami dotyczącymi terminów wprowadzenia w życie zmian programowych (np. w związku z wprowadzeniem dwustopniowości),

4) przyjmowanie do szkół studentów w liczbie nie większej niż na to pozwalają istniejące pracownie.

UWAGA: Nie można uczyć chemii i technologii chemicznej za pomocą wykładów i książek, tym bardziej, że książek polskich brak, zagraniczne dostać trudno i młodzież przeważnie nie zna języków obcych. Częścią zasadniczą zagadnienia jest laboratorium chemiczne; w pracowniach do analizy jakościowej; ilościowej, preparatyki chemicznej i pracy dyplomowej każdy student musi mieć swoje stałe miejsce do pracy, w pracowniach pozostałych musi być tyle miejsca, ile potrzeba do ustawienia całkowitej objętej programem aparatury.

Do dziś dnia politechniki zmuszone są do zastępowania ćwiczeń z technologii praktyką fabryczną (której zadanie jest inne i które stanowi odrębny punkt w programie) i prowadzeniem prac dyplomowych w fabrykach, gdzie rzadko znaleźć można odpowiednie warunki i kierownictwo. Dalsze trwanie takiego stanu rzeczy może odbijać się coraz bardziej ujemnie na poziomie nauczania, ponieważ liczba studentów na wyższych semestrach wzrasta i nie ma gdzie ich umieścić.

D. W SPRAWIE ZAOPATRZENIA ZAKŁADÓW I PRACOWNI.

Wobec niedostatecznego zaopatrzenia pracowni chemicznych w potrzebną im aparaturę i materiały, co w praktyce uniemożliwia prowadzenie programowych ćwiczeń studenckich, prac dyplomowych, doktorskich i badawczych, uważamy za niezbędne:

1) Przeprowadzenie reformy zasad administracji Zakładów drogą uznania każdego Zakładu za jednostkę administracyjną, która posiada roczny plan finansowy, zatwierdzony przez Ministerstwo Oświaty i w której wydatkowanie według planu należy wyłącznie do kierownika Zakładu, działającego zgodnie z regulaminem, przewidującym prawo wirement, to jest przenoszenia w uzasadnionych wypadkach z jednej pozycji do drugiej,

2) wprowadzenie daleko idących uproszczeń w rachunkowości i kontroli celem odciążenia personelu naukowego,

3) radykalną reformę zasad zakupów zagranicznych, umożliwiającą prowadzenie planowych zakupów, skrócenia czasu wykonania zamówień

wień i usunięcia niesłychanego obciążenia personelu naukowego zakładów sprawami administracyjnymi,

4) zasięgnięcie opinii doświadczonych kierowników zakładów chemicznych przy opracowywaniu reform wymienionych w punkcie 1, 2, 3,

5) przyznanie pracownikom chemicznym dotacji wystarczającej na wydatki bieżące, związane z prowadzeniem zajęć programowych,

6) dalsze subsydiowanie Zakładów przez Komisję Odbudowy Nauki Polskiej przy Prezydium Rady Ministrów i skoordynowanie wymagań dotyczących sposobu wydatkowania subsydiów z praktyką funkcjonowania Centrali Importowo-Eksportowej Chemikalii i Aparatur Chemicznej (CIECH) i analogicznych instytucji,

7) obniżenie cen wyrobów krajowych, dostarczanych przez sektor państwowy pracownikom uczelni akademickich, szkół inżynierskich i instytutów badawczych.

8) Jako propozycję do rozważania składamy wniosek w sprawie utworzenia specjalnej centrali importowej dla zakupów zagranicznych aparatury, odczynników itp, mającej za wyłączne zadanie zaopatrywania szkół akademickich oraz instytucji naukowych.

Przedstawiając w niniejszym referacie najważniejsze potrzeby i bolączki, pragniemy na zakończenie wskazać na wielkie znaczenie dobrze postawionych studiów chemicznych dla całokształtu życia państwowego.

1) Znaczenie przemysłu chemicznego wzrosło znacznie wskutek przyłączenia Ziemi Odzyskanych, posiadających odpowiednie warunki dla rozwoju tego przemysłu, oraz w związku ze wzrostem znaczenia przemysłu chemicznego na całym świecie.

Niedoceniając w dziedzinie przygotowania chemików i prowadzenia prac badawczych może udaremnić wszelkie wysiłki należytego postawienia tego przemysłu i wykonanie planu 6-letniego.

2) Przemysł chemiczny objęty przez Centralny Zarząd Przemysłu Chemicznego w Ministerstwie Przemysłu i Handlu obejmuje tylko część tych gałęzi przemysłu, w których praca chemików jest niezbędna i decydująca. Chemików zatrudnia w wielkiej liczbie także przemysł hutniczy, metalowy, węglowy, spożywczy itp. Rozwój tych gałęzi wytwórczości jest w wielkim stopniu uzależniony od postępów chemii. Chemia ma wielkie znaczenie dla obrony kraju, zdrowia publicznego i rozwoju rolnictwa.

3) Chemia jest nauką podstawową dla innych nauk przyrodniczych, co wymaga odpowiednich katedr na wydziałach matematyczno-przyrodniczych, lekarskich, farmaceutycznych w uniwersytetach i szkołach rolniczych.

4) Przemysł chemiczny w Niemczech, który już przed dziesięciu laty stał na pierwszym miejscu wśród przemysłów chemicznych świata, rozwi-

nał się w wielkim stopniu dzięki zaprawionym do pracy twórczej doktorom filozofii, wychowankom uniwersytetów i do ostatnich czasów zatrudniał szczególnie w swych wielkich laboratoriach badawczych wychowanków uniwersytetów prawie na równi z wychowankami politechnik.

Opieka państwowa w dobrze zrozumianym interesie podniesienia poziomu studiów i zaspokojenia potrzeb całokształtu życia państwowego powinny w należytych stopniu brać pod uwagę potrzeby Wydziałów Chemicznych Politechnik, jak i studiów chemicznych na Uniwersytetach z uwzględnieniem specjalnych zadań obu kierunków studiów.

5) W chwili obecnej przemysł i życie stawiają uczelni duże wymagania w kierunku kształcenia jak największej liczby pracowników; w obecnym stanie obsady personalnej, braku sił pomocniczych i złego zaopatrzenia pracowni uczelnie nie mogą sprostać tym wymaganiom. — Brak odpowiednich kandydatów do pracy i możliwości należytego zaopatrzenia się w niezbędne aparaty i materiały sprawia, że instytuty badawcze często w ogóle lub w żądanym terminie nie mogą wykonać zleconych im zadań, co prowadzi często do nieporozumień, których uniknąć w przyszłości można jedynie drogą usunięcia braków, omówionych w powyższym referacie.

WNIOSEK PROF. W. ŚWIĘTOSŁAWSKIEGO W SPRAWIE POWOŁANIA STAŁYCH KOMISJI WYKŁADAJĄCYCH TE SAME LUB POKREWNE DZIAŁY CHEMII I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ.

Celem zorganizowania pracy zespołowej uczonych polskich w zakresie chemii i technologii chemicznej należy utworzyć stałe komisje złożone z profesorów i docentów wykładających dany przedmiot, a więc chemię **nieorganiczną, organiczną, fizyczną** oraz **technologię nieorganiczną i organiczną**. Komisje te działałyby jako powołane przez Polskie Towarzystwo Chemiczne i nie miałyby żadnych innych celów poza następującymi:

1) Przeprowadzanie dyskusji ogólnej nad stanem i ewentualnym rozwojem danej dziedziny nauki.

2) Rozpatrywanie projektów i planów prac badawczych prowadzonych lub zamierzonych przez poszczególnych profesorów lub docentów lub przez Zakłady kierowane przez danego profesora.

3) Porozumiewanie się w sprawie podziału pracy, wymiany czasowej asystentów, doktorantów lub innych pracowników naukowych celem zapoznania się ze stosowaną metodyką lub z aparaturą posiadaną przez inny zakład.

4) Przeprowadzanie dyskusji nad środkami zmierzającymi do usuwania braków w uprawianiu pewnych specjalności powodujących niedostateczny rozwój danej gałęzi wiedzy w Polsce.

5) Przeprowadzanie dyskusji nad doszkalaniem personelu naukowego prowadzonym tak, aby nie brakło w przyszłości specjalistów i naukowców na tych lub innych odcinkach wiedzy.

6) Opiniowanie w sprawie wydawnictw naukowych książkowych, zwłaszcza monografii wydawanych za życia lub po śmierci wybitniejszych uczonych, którzy monografii takich (za swego życia) napisać lub ogłosić nie zdołali.

Komisje miałyby obowiązek odbywać coroczne zjazdy oraz organizować posiedzenia w terminach i czasie podyktowanym koniecznością załatwienia tej lub innej sprawy wysuniętej przez życie.

WNIOSEK PROF. W. ŚWIĘTOSŁAWSKIEGO W SPRAWIE WYMIANY PROFESORÓW CHEMII NA UCZELNIACH AKADEMICKICH POLSKICH.

Celem zapoznania słuchaczy Uniwersytetów i Politechnik z produkcją naukową uczonych polskich byłoby rzeczą pożyteczną, aby uzyskać zgodę i wyjednać odpowiednie kredyty w Ministerstwie Oświaty na opłacanie diet i kosztów wyjazdów profesorów chemii do innych uczelni niż te, w których profesorowie ci wykładają.

Projekt sam opierałby się na uchwale, aby każdy profesor chemii miał dwa lub cztery wykłady na uczelni akademickiej, w której sam nie wykłada. Wykłady wygłaszane powinny być zrozumiałe dla słuchaczy ale mogą obejmować zagadnienia niekoniecznie objęte programem studiów. Rady Wydziałowe powinny uchwalić, że wykłady te są obowiązkowe dla zaliczenia studiów z każdej wybranej przez studenta-chemika specjalności. Znaczyłoby to, że chemik Uniwersytetu lub Politechniki w ciągu swoich studiów musiałby wysłuchać:

- 1) 2—4 godz. wykładu z chemii nieorganicznej lub analitycznej
- 2) 2—4 „ „ „ organicznej
- 3) 2—4 „ „ „ fizycznej
- 4) 2—4 „ „ technologii chemicznej.

Z propozycji tej wynika, że w ciągu jednego roku student musiałby wysłuchać 2—4 godzin wykładu z jednego z wymienionych przedmiotów i w ciągu czterech lat miałby wysłuchane 4 takie gościnne wykłady. Byłoby też wskazane umożliwienie studentowi wysłuchania owych wykładów

w ciągu jego studiów w dowolnym terminie, tak więc np. student zaawansowany mógłby wysłuchać w jednym roku akademickim wszystkich wykładów profesorów zamiejscowych.

Przechodząc do obliczenia liczby wykładów i wykładowców potrzebnych do wykonania całego planu, należy przyjąć następujące tezy:

1) Zamiast profesora wykłady mogą być wygłoszone przez docentów; dotyczy to zwłaszcza technologii chemicznej, gdyż liczba profesorów tego przedmiotu jest za mała, aby obsłużyć zarówno Politechniki, jak też Uniwersytety.

2) Należy dążyć do skumulowania wykładów w tych ośrodkach, których są czynne wydziały: chemiczne Politechniki i matematyczno-przyrodnicze Uniwersytetu. Dotyczy to więc Warszawy, Wrocławia i Łodzi.

O ile przyjąć takie łączenie wydziałów Uniwersytetów i Politechnik, potrzebaby było rozporządzać wykładowcami:

1) z chemii nieorganicznej i analitycznej	8
2) „ „ organicznej	8
3) „ „ fizycznej	8
4) z technologii chemicznej	8

ogółem rocznie 32

Koszt całego cyklu wykładów obejmowałby prawdopodobnie około zł. 320.000.—, gdyby się ustaliło ryczałt zł. 10.000.— za każdy wyjazd celem wygłoszenia dwóch wykładów jedno — lub dwugodzinnych.

Gdyby Rady Wydziałowe uchwaliły, że student powinien złożyć zaświadczenie z wysłuchania 4 cykli wykładów wraz z podaniem o dopuszczenie do egzaminu magisterskiego, należałoby mieć wydrukowane takie zaświadczenia, któreby podpisywał wykładowca po każdym ukończonym wykładzie.

Ponieważ mogłaby powstać trudność obsadzenia wykładów technologii chemicznej na Uniwersytecie Poznańskim, Krakowskim i Lubelskim, możnaby prowizorycznie zwalniać słuchaczy z obowiązków wysłuchiwania wykładów z technologii chemicznej na tych Uniwersytetach.

Organizacja wykładów powinna być oparta na regularnie przeprowadzanej rotacji, to znaczy, że do danej uczelni powinni zjeżdżać kolejno profesorowie lub docenci ze wszystkich uczelni akademickich bez wyjątku. Być może, że byłoby celowe powierzyć sprawę czterem profesorom: nieorganikowi, organikowi, fizyko-chemikowi i technologowi, aby ułożyli tabelkę kolejności wykładów zamiejscowych na kilka lat naprzód tak, aby później całość wykonana była niemal automatycznie.

TADEUSZ LITYŃSKI
PROF. DR. WŁADYSŁAW VORBRODT

(1883—1940)



Nie przebrzmiały jeszcze echa śmierci umęczonych w Sachsenhausen profesorów Uniwersytetu Jagiellońskiego, gdy nowy cios spada na wiosnę roku 1940 na Alma Mater. Szóstego kwietnia umiera w Krakowie wielki przyrodnik i chemik, profesor Władysław Vorbrodzt, długoletni kierownik Zakładu Chemii Rolniczej.

Urodzony 30 marca 1883 roku w Warszawie, zapisuje się po ukończeniu IV gimnazjum klasycznego na Wydział Chemiczny Politechniki

Warszawskiej. Lecz wielkie zamiłowanie do nauk przyrodniczych wogóle, zapal raczej do pracy na polu naukowym niż technicznym i promieniująca na całą Polskę działalność naukowa wielkiego fizjologa, profesora *Emila Godlewskiego* (Ojca) sprawiają, że po roku studiów i praktyce w cukrowni w Lubelszczyźnie przenosi się z Warszawy do Krakowa zapisując się w r. 1906 na ówczesne Studium Rolnicze. Wielki naukowiec i pedagog, jakim był profesor *Godlewski*, poznaje od razu w młodym studencie przyszłego badacza, ofiarowując mu wkrótce pierwszą asystenturę. Otwiera mu ona drogę do pracy naukowej, której się też poświęca.

Jednym z tematów stanowiących ówczesną specjalność prof. *Godlewskiego* była kwestia przemiany fosforu w roślinach. Zagadnienie to nasuwało potrzebę opracowania odpowiedniej metody oznaczania różnych kategorii związków fosforowych zawartych w roślinach. Opracowanie takiej metody powierza właśnie prof. *Godlewski* młodemu swemu asystentowi. Była to jego pierwsza poważna praca naukowa. Zajmuje się on w niej szczegółowo metodą oznaczania w materii roślinnej zawartości mineralnych fosforanów. Znajdujemy w niej dalej badania nad rozkładem enzymatycznym organicznych połączeń fosforowych roślinnych oraz rozmieszczeniem związków fosforowych w różnych częściach ziarna. Badania te wykazały, że np. w ziarnie kukurydzy przeważna część fosforu, gdyż niemal 90% całej jego ilości, przypada na zarodek wraz z tarczką, mimo niewielkich ich rozmiarów w porównaniu do całego ziarna. Poza tym w pracy tej zajął się *W. Vorbrodt* chemią fityny, a mianowicie badał skład elementarny czystych soli fitynowych oraz ich hydrolizę. Praca ta ogłoszona w biuletynie P. A. U. oraz w Rocznikach Nauk Rolniczych, pt. „Studia nad związkami fosforu w nasionach ze szczególnym uwzględnieniem fityny“¹⁾, przyjęta jako dysertacyjna, umożliwia młodemu asystentowi uzyskanie stopnia doktora filozofii U. J.

Wojna światowa zastaje prof. *Vorbrodta* w Warszawie, skąd jako poddany austriacki zmuszony jest wyjechać do Moskwy, gdzie uczy na Wyższych Kursach w Gimnazjum Polskim. Po wojnie wraca do pracowni prof. *Godlewskiego*, który upatrzwszy go sobie jako swego następcę, dopuszcza go do habilitacji na podstawie rozprawy „O przeróbce azotu i fosforu w grzybni kropidlaka“. W pracy tej podejmuje prof. *Vorbrodt* badania nad przemianą azotu i fosforu w roślinie niższej. Wykazał on, że z mineralnych związków azotowych grzyb syntezuje najpierw prostsze związki organiczne azotowe, a mianowicie aminokwasy, potem polipeptydy, a z nich dopiero buduje złożone cząsteczki ciał białkowych. Stwierdził on nadto, że w kropidlaku stale obecne są fosforany mineralne, nawet wówczas, gdy grzyb odczuwa głód pokarmu fosforowego, co przemawia za jakąś ich rolę w komórce. Praca ta ogłoszona w Roz-

prawach Wydz. Mat.-Przyrodn. oraz w biuletynie P. A. U.³⁾) otwiera młodemu pracownikowi drogę do veniam legendi z chemii rolniczej i fizjologii roślin na Uniwersytecie Jagiellońskim.

W r. 1920 na skutek przekroczenia przez prof. G o d l e w s k i e g o roku siedemdziesiątego i objęcia przez niego kierownictwa Wydziału Rolniczego Instytutu Naukowego w Puławach, młody docent otrzymuje katedrę chemii rolniczej, którą prowadzić będzie następnie przez lat dwadzieścia. Już jako następca prof. G o d l e w s k i e g o i kierownik Zakładu podejmuje prof. V o r b r o d t dalsze badania nad związkami azotowymi i fosforowymi u roślin niższych. W r. 1921 publikuje on w biuletynach P. A. U.³⁾) pracę dotyczącą zasad azotowych w grzybni kropidlaka. W r. 1926 wychodzą tamże^{4,5)} dwie dalsze prace, z których jedna traktuje o przeróbce azotu, druga zaś zajmuje się związkami fosforowymi grzybni kropidlaka. Pierwsze z nich zajmują się sprawami azotowymi, potwierdzając na innej drodze poprzednio wyprowadzone wnioski o przebiegu syntezy ciał białkowych, ostatnia zaś dotyczy zawartości różnych postaci fosforu w grzybie. Prace te ukazały się również w języku polskim na łamach Kosmosu oraz w Acta Biologiae Experimentalis. Do dalszych prac zajmujących się przemianą materii u roślin niższych należy praca wydana w r. 1934 w Biuletynach P. A. U.⁶⁾), w której prof. V o r b r o d t wykrywa obecność tyrozyny w substancjach białkowych kropidlaka. W związku z pracami prowadzonymi w Zakładzie nad związkami fosforowymi roślin opracowuje wreszcie prof. V o r b r o d t nową metodę oznaczania składników mineralnych w substancjach roślinnych i zwierzęcych, ze szczególnym uwzględnieniem fosforu, zastępując dotychczasowe spalanie materii organicznej kwasami stężoną wodą utlenioną⁷⁾). Była to ostatnia opublikowana ściśle naukowa praca prof. V o r b r o d t a z zakresu związków fosforowych roślin. Zachęcony pomyślnymi wynikami, jakie otrzymał dla fosforu, próbował zastosować opracowaną przez siebie metodę i do oznaczenia siarki. Wybuch wojny, zniszczenie umiłowanego warsztatu pracy, a w końcu śmierć, nie pozwoliły dokończyć mu rozpoczętych badań.

Obok tych prac natury biochemicznej, specjalnością profesora od roku 1923 były badania nad wartością nawozową fosforytów krajowych. Miały one na celu stwierdzenie użycia zmielonych fosforytów bezpośrednio jako nawozu fosforowego, bez jakiegokolwiek ich przeróbki chemicznej. Nawiązywały one do podobnych prac przeprowadzanych poza granicami Polski. Możliwość wykorzystania naszych zasobów fosforowych w kierunku stosowania ich w postaci mączki jako nawozu mającego zastąpić importowaną z zagranicy tomasówkę, stanowiła zagadnienie o doniosłym gospodarczym ogólnopolskim znaczeniu. Badania te wykazały, że fosforyty krajowe w postaci dobrze zmielonej mączki w warunkach doświadczeń

wazonowych mogą być wykorzystywane przez owies^{8,9}). Równoległe z nimi prowadzone były prace laboratoryjne nad rozpuszczalnością związków fosforowych, zawartych w fosfortach krajowych^{10,11,12}). Również i pierwsze doświadczenia polowe z mączką z fosforytów rachowskich i niezwickich dały wyniki pomyślne¹³).

Te pierwsze prace badawcze nad wartością nawozową fosforytów krajowych dały z kolei asumpt do zaprojektowania kilkoletniej, na szeroką skalę zakrojonej akcji doświadczeń polowych, finansowanej przez Ministerstwo Rolnictwa i Bank Rolny. Akcja ta prowadzona była przez ad hoc powołaną Komisję Fosforytową Związku Zakładów Doświadczalnych R. P. Zasługi prof. V o r b r o d t a w tej dziedzinie i jego nazwisko jako doświadczonego i niestrudzonego szermierza propagowania idei wykorzystania mączki z fosforytów krajowych jako nawozu, były w tym okresie już tak wielkie, że został on zaproszony na przewodniczącego tej Komisji. Toteż prowadzenie akcji opierało się o Zakład Chemii Rolniczej, a więc np. wszelkie prace laboratoryjne z nią związane w nim były wykonywane. Owocem tej akcji były opracowane przez profesora cztery sprawozdania, z których trzy pierwsze^{14,15,16}) objęły wyniki trzech lat pierwszych, a ostatnie¹⁷) zawierało w sobie zestawienie ogólne wszystkich wyników za lata 1927—31 oraz wyprowadzone wnioski o użyteczności krajowej mączki fosforytowej.

Doświadczenia te wykazały, że mączka z fosforytów krajowych z powodzeniem użyta być może jako nawóz fosforowy, dając w działaniu swoim efekt $2/3$ tak silny jak tomasówka, czyli innymi słowy średnio biorąc należy spodziewać się takiego samego skutku przy użyciu półtorakrotnej dawki mączki fosforytowej (rachowskiej), co przy użyciu pojedynczej dawki tomasówki. Co się tyczy jakości gleby, to doświadczenia te wykazały, że mączka fosforytowa działa dobrze nie tylko na glebach o odczynie wyraźnie kwaśnym, ale także słabo kwaśnym, bardzo słabo kwaśnym, prawie obojętnym. Naogół dowiodły one, że wszędzie tam, gdzie gleba wyraźnie reagowała na nawożenie tomasówką, mączka fosforytowa okazała się nawozem bardzo cennym.

Podobnie i w szeregu doświadczeń łąkowych też otrzymano dodatnie działanie mączki fosforytowej (rachowskiej), ujawniające się nie tylko w zwiększeniu plonów, ale i w poprawie jakości otrzymanego siana. Doświadczenia te wykonane były głównie z mączką otrzymaną z fosforytów rachowskich. Wobec niewielkiej ilości doświadczeń, w których użyta została mączka fosforytowa z Niezwick, prof. Vorbrodt nie wypowiada ostatecznego sądu o jej wartości nawozowej. W każdym razie posiadany materiał doświadczalny pozwolił na wyrażenie przypuszczenia, że mączka otrzymana z samych konkrekcji fosforowych niezwickich, po starannym

oddzieleniu ich od spoiwa marglowego, w którym tkwią one w pokładach, posiadać może wartość nawozową taką, jaką ma mączka rachowska.

Wprowadzenie w życie nowego, taniego, krajowego nawozu fosforowego zamiast importowanej z zagranicy tomasówki wymagało obok przeprowadzenia z nawozem tym licznych badań naukowych również i odpowiedniej propagandy dla skłonienia rolników do zastosowania go w praktyce. Toteż na łamach popularnych czasopism rolniczych, a także i przyrodniczych często spotykamy się z artykułami profesora, w których zaznajamia on szersze grono czytelników z postępami swych prac nad fosforytami, później zaś zachęca do stosowania ich jako nawozu fosforowego¹⁹⁻³⁷). Widzimy go nie tylko chwytającego za pióro, ale i przemawiającego na licznych zjazdach, wszędzie jako niestrudzonego propagatora kwestii fosforytowej. A praca to nie była wcale łatwa. Rolnik, przyzwyczajony do dobrze mu znanej tomasówki, z pewną rezerwą odnosił się z początku do wolniej od niej działającej mączki fosforytowej. Wykorzystywały to pewne czynniki, próbując zniechęcić rolników do robienia prób z tym nowym nawozem krajowym na roli. Obawiając się utraty osobistych korzyści i zysków czyniły one wszystko, aby tylko nie dopuścić do szerszego rozpowszechnienia się wśród rolników myśli częściowego zastąpienia innych nawozów fosforowych mączką fosforytową. Toteż widzimy profesora w roli prawdziwego szermierza broniącego słusznej swej sprawy, dla której niemal dwa dziesiątki lat swej działalności naukowej poświęcił. W walce tej zyskiwał tylko jego autorytet, jako jednego z najpoważniejszych znawców kwestii fosforytowej w Polsce.

Jednym z celów i obowiązków, które sobie postawił prof. V o r b r o d t, było wydanie zbiorowe wszystkich pism naukowych swego ukochanego mistrza profesora E m i l a G o d l e w s k i e g o (Ojca). Toteż obejmuje on z ramienia Polskiej Akademii Umiejętności redakcję tego wydawnictwa, które wychodzi w 3 tomach w latach 1930—1937¹⁸). Była to praca nie mała, jeśli weźmie się pod uwagę ogromny dorobek naukowy wielkiego tego fizjologa. Poza tym pisze wspomnienie pośmiertne, zapatrzone w spis prac, zaraz po śmierci swego poprzednika^{18a}). Spłaca on w ten sposób, przynajmniej w części, dług zaciągnięty wobec swego nauczyciela.

Z działalności naukowo-popularyzacyjnej prof. V o r b r o d t a wspomnieć wreszcie trzeba o licznych artykułach umieszczanych w prasie fachowej i przyrodniczej z dziedziny badania gleby i nawożenia³⁸⁻⁴⁹). Pisane prostym i pięknym językiem przyczyniały się one niemało do popularyzacji wiedzy o roślinie i glebie i ich wzajemnym do siebie stosunku.

Profesor V o r b r o d t był pedagogiem wysokiej klasy. Wykłady jego bogato ilustrowane licznymi zdjęciami, tablicami i wykresami i demonstrowane doświadczeniami i pomocami naukowymi z roku na rok po-

mnażanymi, stanowiły wzór wykładów stojących na prawdziwie akademickim poziomie, nie wiadomo czy cenniejszych pod względem treści czy formy. Nie stanowiły one jedynie tylko zbioru wiadomości, jakie student rolnictwa z zakresu chemii rolniczej, fizjologii i nauki o nawozach posiadać powinien. Opierał on te wiadomości o materiał liczbowy pochodzący z doświadczeń, ucząc młodzież należytego ich interpretowania. Tym sposobem, wzorując się na wykładach prowadzonych przez swego nauczyciela prof. G o d l e w s k i e g o, uczył prof. V o r b r o d t już na swych wykładach młodzież właściwego naukowego myślenia i rozumowania. Z Zakładu jego wychodzi cały zastęp młodych inżynierów i doktorów rolnictwa, magistrów i doktorów filozofii. Surowy dla siebie i wymagający dużo od swych współpracowników i uczniów, jest mimo to przez nich kochany i ceniony.

Jako profesor bierze żywy udział w posiedzeniach Rady Wydziału Rolniczego. W r. 1934 zostaje dziekanem Wydziału i w tym charakterze prowadzi obronę Wydziału przed zamierzoną przez Ministerstwo jego likwidacją, przyczyniając się ogromnie do jego utrzymania. Na jego dziekanat przypada wielka uroczystość 40-lecia założenia Studium Rolniczego, przekształconego później na Wydział Rolniczy.

Udział jego w życiu naukowym Krakowa i kraju jest bardzo czynny. Jest członkiem i wiceprezesem Zarządu Głównego Polskiego Tow. Chemicznego, członkiem Komisji Fizjograficznej P. A. U., członkiem i prezesem Oddz. Krak. Towarzystwa Przyrodników im. Kopernika, członkiem Polskiego Tow. Botanicznego, członkiem Towarzystwa Przyjaciół Popierania Nauk Rolniczych i Leśnych i wielu innych. Był uczonym o umyśle wybitnie krytycznym, cichym pracownikiem naukowym, nie szukającym rozgłosu ani reklamy, a mimo to znanym i powszechnie szanowanym w kraju i za granicą, jako wielki znawca chemii rolnej i fizjolog.

Aresztowanie swoich kolegów profesorów Uniwersytetu Jagiellońskiego, w listopadzie 1939 r., odczuwa bardzo silnie, mając głęboki i nieuzasadniony zresztą żal do siebie, że nie może dzielić ich losu. Opuszcza ukochaną przez siebie Alma Mater na zawsze w chwili dla niej najbardziej ciężkiej, pozostawiając po sobie wdzięczność swych uczniów i współpracowników i pamięć człowieka o wysokiej kulturze i najbardziej kryształowym charakterze.

Zakład Chemii Rolniczej U. J.

SUMMARY

Obituary note and list of publications of the late Professor W. V o r b r o d t, Head of the Department of Agricultural Chemistry of the Jagiellonian University, former Vicepresident of the Polish Chemical Society, deceased 1940 in Cracow.

Department of Agricultural Chemistry
of the Jagiellonian University, Cracow

SPIS PRAC NAUKOWYCH PROF. Dr W. VORBRODTA

A. Prace biochemiczne.

1. Untersuchungen über die Phosphorverbindungen in den Pflanzensamen, mit besonderer Berücksichtigung des Phytins. Bull. Acad. Pol. 1910. Kraków.
Studia nad związkami fosforu w nasionach ze szczególnym uwzględnieniem fityny. Roczniki Nauk Rolniczych, t. VI, Kraków, 1911.
2. O przeróbce azotu i fosforu w grzybni kropidlaka (*Aspergillus niger*). Rozprawy Wydziału matem.-przyrodniczego, P. A. U., Kraków, 1919.
Elaboration de l'azote et du phosphore dans le mycélium d'*Aspergillus niger*. Bull. Acad. Pol. Kraków, 1919.
3. Les bases azotées dans le mycélium d'*Aspergillus niger*. Bull. Acad. Pol. Kraków, 1921.
O zasadach azotowych w grzybni kropidlaka (*Aspergillus niger*), Kosmos, Lwów, 1922.
4. Sur l'élaboration de l'azote dans le mycélium de l'*Aspergille* (*Aspergillus niger*). Bull. Acad. Pol., Kraków, 1926.
O przeróbce azotu w grzybni kropidlaka (*Aspergillus niger*) Kosmos, Lwów, 1927.
5. Sur les composés phosphorés des plantes IV. Sur les composés phosphorés du mycélium de l'*Aspergille* (*Aspergillus niger*) Bull. Ac. Pol. Kraków, 1926.
O związkach fosforowych grzybni kropidlaka (*Aspergillus niger*). Acta Biologiae Experimentalis. Vol. I. Nr 5, 1928.
6. Sur la présence de tyrosine dans les substances protéiques de l'*Aspergille* (*Aspergillus niger*). Bull. Acad. Pol. Sér. B. 1934.
7. Essai d'employer de l'eau oxygénée concentrée pour les composants minéraux des substances végétales et animales. Bull. Acad. Pol., 1939.
Zastosowanie stężonej wody utlenionej do utleniania substancji roślinnych i zwierzęcych celem oznaczenia fosforu. Roczniki Chem. 19, 471. (1939).

B. Prace nad fosforytami krajowymi:

8. Fosforyty podolskie jako nawóz. Przemysł Chem. Nr 10 (1925).
9. Wartość nawozowa mączki z fosforytów niezwiskich i mączki z fosforytów lubelskich, Przemysł Chem. Nr 1 (1927).
10. O rozpuszczalności fosforytów podolskich w kwasie cytrynowym. Przemysł Chem. Nr 1 (1927).
11. La valeur des phosphates polonais comme engrais phosphatés. Festschrift anlässlich des siebzigsten Geburtstages von Julius Stoklasa (1928).
12. Uwagi o pracy F. Terlikowskiego i M. Kwinichidze zatytułowanej „O ocenianiu wartości nawozowej fosforytów na podstawie rozpuszczalności ich w kwasie cytrynowym“. Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych, 20 (1928).
13. Orientacyjne doświadczenia polowe z fosforytami polskimi. Gazeta Rolnicza. Zesz. 49. (1927).
14. Doświadczenia polowe z fosforytami krajowymi. Doświadczenia wiosenne z r. 1927.
15. Doświadczenia polowe z fosforytami krajowymi. Sprawozdanie za rok 1927—1928.

16. Doświadczenia polowe z fosforytami krajowymi. Sprawozdanie trzecie. Za rok 1928/29.
17. Mączka z fosforytów krajowych jako nawóz. Wyniki doświadczeń polowych wykonanych w latach 1927—1931.

C. W y d a w n i c t w a:

18. Pisma Emila Godlewskiego (Starszego) pod redakcją Władysława Vorbrodta. Tomów 3. P. A. U., 1930—1937.
- 18a. Śp. Prof. Emil Godlewski (Starszy). Wspomnienie pośmiertne i spis prac. Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych. 24, (1930).

ARTYKUŁY POPULARNO-NAUKOWE

a) dotyczące użyteczności fosforytów krajowych.

19. Wartość nawozowa mączki z fosforytów podolskich. Rolnik 57, 770 (1925).
20. Mączka z fosforytów jako nawóz. Przewodnik Kółek Rolniczych, Nr 46, 47, 49—50 (1925).
21. Czyżby można zastąpić brak dobrej tomasówki, Gazeta Rolnicza, Nr 22 i 23 (1926).
22. Kilka słów o doświadczeniach wazonowych. Przewodnik Kółek Rolniczych, Kraków, 1926.
23. Wartość nawozowa fosforytów polskich. Rolnik Nr 42, 43 (1927).
24. O fosforytach polskich słów kilka. Rolnik Śląski, Nr 48 (1927).
25. O fosforytach polskich. Wszechświat, Nr 12 (1928).
26. Stan sprawy fosforytowej w Rosji. Gazeta Rolnicza, Nr 20 (1928).
27. Stan sprawy fosforytowej w Anglii. Gazeta Rolnicza, Warszawa, (1928).
28. Kilka przykładów wpływu mączki fosforytowej na rozwój żyta. Rolnik, Nr 31 (1928).
29. Czy i jaką wartość posiadają nasze fosforyty. Przyroda i technika, Nr 8, 250 (1929).
30. Wartość nawozowa fosforytów krajowych. Poradnik Gospodarski, 40, 173 (1929).
31. O możliwościach wykorzystania fosforytów krajowych. Wykład W. S. H., Kraków 1932.
32. Saletrzak a nitrofos. Gazeta Rolnicza 73. Nr 6 (1933).
33. Uwaga na marginesie rozporządzenia o sprzedaży nawozów sztucznych, Gazeta Rolnicza 73, 749 (1933).
34. Z nowszych doświadczeń nad wartością nawozową fosforytów krajowych, Gazeta Rolnicza 73, 794, (1933).
35. Nawożenie krajową mączką fosforytową, Kraków (1937).
36. Mączka fosforytowa jako nawóz. Gazeta Rolnicza. Nr 11, 252 (1937).
37. W sprawie wykorzystania krajowych fosforytów, Przegląd Chemiczny (1938).

b) Z zakresu nauki o glebie i roślinie.

38. O chwastach. Tygodnik Rolniczy, Kraków 1908.
39. Nowa metoda uprawy zbóż w suchym klimacie. Tygodnik Rolniczy, Kraków 1911.
40. O żywieniu się roślin motylkowych azotem. Ogrodnictwo, Kraków 1912.

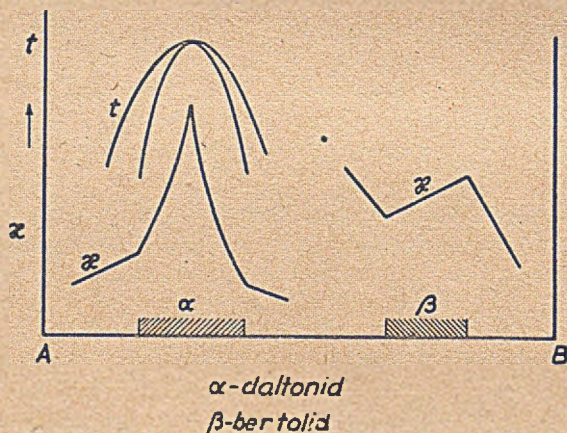
41. O glebie, Hrubieszów, 1913.
42. Rola próchnicy w glebie w świetle nowszych badań. Akademickie Wykłady Rolnicze, t. 3, Warszawa 1914.
43. Nawozy azotowe z powietrza. Kosmos. Lwów 1918/19.
44. Z literatury rolniczej, Gazeta Rolnicza, Warszawa 1921.
45. Wpływ rolnika na świat drobnoustrojów w glebie. Akademickie Wykłady Rolnicze, t. 4, Warszawa 1922.
46. Odczyn gleby a roślina. Biblioteka Ogrodnicza, Kraków 1925.
47. O nawożeniu siarką. Nowiny Rolnicze, Poznań 1925.
48. O odczynie gleby. Gazeta Rolnicza, Warszawa 1925.
49. O nawożeniu słów kilka. Azot, 1, Nr 6 (1932).

O ZWIĄZKACH CHEMICZNYCH ZMIENNEGO SKŁADU*).

Sur les composés chimiques à composition variable.

Stołość składu ilościowego substancji jednorodnej stanowiła od dawna podstawowe kryterium zdefiniowania związku chemicznego. Zasada ta wywodząca się od elementarnego prawa Prousta stosunków stałych przez długi czas uchodziła za niewzruszalny dogmat chemii.

Na przykładzie związków międzymetalicznych poznano po raz pierwszy fazy, które nie stanowiąc granicznych roztworów stałych elementarnych składników, wykazują w szerokich granicach zmienność swego składu ilościowego. Tego rodzaju związki w terminologii Kurnakowa uzyskały miano daltonidów lub bertolidów. W pierwszym przypadku t.j. u daltonidów ujawnia się w obrębie jego składów ilościowych t.zw. punkt singularny (np. maksimum przewodnictwa elektrycznego, lub punktu topnienia), natomiast w drugim przypadku t.j. u bertolidów nie istnieje żaden skład ilościowy, wyróżniający się swymi właściwościami od pozostałych. Właściwości fizyczne tych ostatnich zmieniają się w sposób ciągły w całym zakresie egzystencji (rys. 1).



Rys. 1. Schemat właściwości związku międzymetalicznego.

Związki międzymetaliczne pozostawały jednak przez długi czas oderwanym przykładem, którym chemicy mało się interesowali, choćby z uwagi na to, że nie są one zdolne do tworzenia roztworów, co uniemożliwia

*) Odczyt wygłoszony na Walnym Zebraniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Warszawie w dniu 5. II. 1948.

badanie ich własności na zwykłej drodze. Pozostawały one pewnego rodzaju specjalnością faz stałych w układach metalicznych, przy czym nawet swymi wzorami chemicznymi pozostawały w rażącej sprzeczności z normalnymi pojęciami wartościowości. Świadczyć o tym mogą przykłady w rodzaju: Al_2Cu , Ni_{53} , Zn_{21} , Na Zn_{13} i inne. Odkąd jednak za pomocą promieni rentgenowskich rozwikłano strukturę sieciową związków chemicznych, przekonano się niebawem, że zmienność składu u związku chemicznego nie jest bynajmniej cechą specyficzną tylko związków międzymetalicznych, ale spotykana jest w wielu wypadkach także u pospolitych związków budowy jonowej.

Z pośród związków międzymetalicznych znaczna liczba dysponuje skończonymi, a często nawet szerokimi zakresami egzystencji. Przyczyna leży w specjalnych właściwościach wiązania metalicznego, bardziej od innych podatnego do zmian stosunków ilościowych składników. Jak wiadomo w przypadku wiązania metalicznego elektrony walencyjne stanowią wspólną własność wszystkich atomów, a związki tego typu zwolnione są z takich warunków ograniczających ich egzystencję, jak spełnienia zasady elektroneutralności w wypadku wiązania jonowego, lub konieczności dysponowania przez składniki pojedynczymi, nieparzystymi elektronami w wypadku wiązania atomowego. Szereg przykładów tego rodzaju związków międzymetalicznych podaje tab. 1.

T a b l i c a 1.

Przykłady związków międzymetalicznych zmiennego składu.

Nazwa	Skład stechiometryczny wg wzoru	Zakres egzystencji	Typ sieci
Au Zn	50 $\%$ -at. Zn	36,5 — 57,0 $\%$ -at. Zn	Cs Cl
Ag Mg	50 „ Mg	39,9 — 65,5 „ Mg	Cs Cl
Ni Sb	50 „ Sb	46,5 — 54,5 „ Sb	Ni As
$\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$	80,7 „ Zn	69,8 — 85,3 „ Zn	regularny - typ własny
Ag_3Sn	25 „ Sn	12,4 — 22,9 „ Sn	heksagonalny A_2
Bi Tl	50 „ Tl	55 — 64 „ Tl	heksagonalny
Al_2Cu	33,3 „ Cu	32,7 — 33,1 „ Cu	tetragonalny
Na Pb_3	25 „ Na	28 — 32 „ Na	A_1

Podobne szerokie zakresy egzystencji wykazują związki metali przejściowych jak np. Ti, Nb, Mn, Ta, Mo, W z wodorem, węglem i azotem. Szczególnie węgliki tych metali zyskały z uwagi na bardzo wysoką twardość praktyczne zastosowanie, stanowiąc zasadniczy składnik tzw. stopów twardych. Kilka przykładów podaje tablica 2.

T a b l i c a 2.

Przykłady węglików i azotków metali przejściowych (wdg. J. S. U m a ń s k i e g o ¹⁾).

Nazwa	Skład stechiometryczny wg wzoru chemicznego	Zakres egzystencji
NbC	50 % — at. C	41 — 48% — at. C
TiC	50 % — at. C	45 — 50% — at. C
Mo ₂ C	33,3% — at. C	30 — 39% — at. C
Mn ₂ N	33,3% — at. N	25 — 34% — at. N

Zmiana składu ilościowego w podanych przedziałach jednorodności możliwa jest zasadniczo w dwojaki sposób: 1) drogą substytucji między atomami współmiernych rozmiarów, 2) drogą addycji, w wypadku kiedy jeden składnik odznacza się szczególnie małą objętością atomową (C,N,H,B).

Substytucja (podstawienie) stanowi najczęściej spotykany sposób zmiany składu ilościowego, czy to roztworu stałego, czy związku chemicznego. Związana ona jest z reguły z dilatacją, lub kontrakcją sieci macierzystej w zależności od różnicy promieni atomowych, czy jonowych obu składników. Substytucja atomów ma np. miejsce w AuZn, AgMg, BiTl, Al₂Cu i NaPb₃.

Addycja (dodanie) występuje rzadziej w pierwszym rzędzie u związków metali przejściowych z H, C, N, i B. W tym przypadku atomy małej objętości znajdują pomieszczenie w przestrzeniach śródwęzłowych typowych sieci metalicznych w typie A₁, A₂ lub A₃. Tego rodzaju związkom, względnie roztworom stałym w wypadku kiedy rozpuszczalnikiem jest pierwiastek metaliczny (np. roztwór stały węgla w γ -żelazie t.j. austenit) można nadać nazwę związków, względnie roztworów śródwęzłowych.

Zmiana składu ilościowego związku chemicznego może jednak nastąpić jeszcze innym sposobem, a mianowicie przez abstrakcję, czyli ubytek atomów względnie jonów, z sieci przestrzennej, równoznaczną z pozostawieniem w komórce wolnych nie obsadzonych węzłów sieciowych. Tego rodzaju zmiany składu ilościowego stwierdzone zostały po raz pierwszy na przykładzie tlenku, siarczku, selenku żelaza (H ä g g, J e t t é - F o o t e).

Cechą charakterystyczną dla powyższego przypadku jest zmniejszanie objętości komórki sieciowej przy wzroście zawartości składnika niemetalicznego odznaczającego się pewną objętością atomową. Fakt ten, jako też porównanie gęstości wyznaczonej piknometrycznie i rentgenograficznie, da się wytłumaczyć tylko w ten sposób, że wzrost zawartości procentowej tlenu, siarki, czy selenu, nie następuje przez włączenie do sieci nowych atomów powyższych pierwiastków, lecz tylko przez ubytek atomów żelaza. W sieci powstają luki, t.j. nieobsadzone, wakujące węzły, których

liczba wzrasta proporcjonalnie do zawartości atomowej składnika niemetalicznego. Struktura tego rodzaju związku jest niedoskonała (defect lattice).

Interesujący jest tu przypadek siarczku żelaza, a to z uwagi na to, że związek ten stanowi klasyczny przykład szkolny, obierany dla potwierdzenia prawa stosunków stałych. Zasadniczo występuje on w sieci arsenku niklu Ni As, a zakres jego egzystencji rozciąga się od 50—53,5% at. siarki.

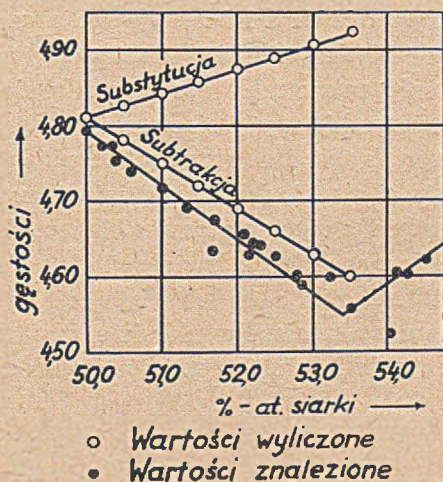
O słuszności zaliczenia FeS do typu struktur deficytowych świadczy przykład następujących, prostych wyliczeń (H a r l d s e n²). Związkowi o składzie 46,5% at. żelaza i 53,5% at. siarki przypisać należy wzór w wypadku substytucji $\text{Fe}_{0,9930}\text{S}_{1,0707}$, a w wypadku subtrakcji $\text{Fe}_{0,9870}\text{S}_{1,000}$.

Komórka typu N i As mieści dwie jednostki drobinowe (przy pełnym obsadzeniu węzłów sieciowych), przeto gęstość wylicza się z objętości sieciowej wynoszącej $57,82 \text{ \AA}^3$, wdg. wzorów:

$$d = \frac{m_{\text{H}}(1,86 \cdot \text{c. at. Fe} + 2,14 \cdot \text{c. at. S})}{57,82} = 4,92 \quad (\text{substytucja})$$

$$d = \frac{m_{\text{H}}(1,74 \cdot \text{c. at. Fe} + 2,00 \cdot \text{c. at. S})}{57,82} = 4,60 \quad (\text{subtrakcja})$$

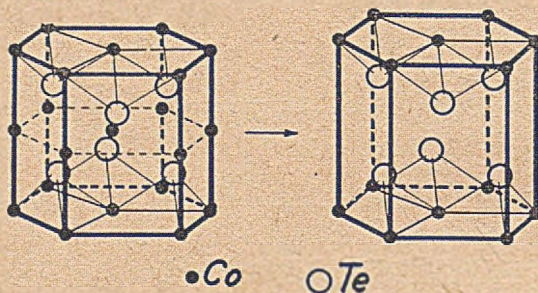
Doświadczalnie znaleziono $d = 4,556$, a więc wartość o wiele bardziej zbliżoną do przypadku subtrakcji, niż substytucji. Ten sam rezultat widoczny jest z przebiegu gęstości także przy pozostałych składach ilościowych (rys. 2).



Rys. 2. Przebieg gęstości zmierzonej i wyliczonej dla różnych składów ilościowych FeS.

Podobnie jak FeS również selenek żelaza FeSe egzystuje w poszerzonych granicach od 50 do 57,5% at. selenu i zwiększa w tym zakresie swą zawartość selenu przez ubytek w komórce sieciowej atomów żelaza. To samo odnosi się do tlenku żelazowego FeO.

Subtrakcja atomów metalicznych z sieci Ni As może przyjąć tego rodzaju rozmiary, że dany związek przechodzi w sposób ciągły w nowy typ sieci przestrzennej. Ma to miejsce u tellurków kobaltu, które w sposób ciągły przechodzą od Co Te w Co Te₂. Przez stopniowe odjęcie atomów metalicznych znajdujących się w połowie wysokości heksagonalnej komórki, przechodzi Co Te w sieć Co Te₂, przynależną do typu jodku kadmowego (T e g n e r³) (por. rys. 3). W ten sposób powstaje łączność między dwiema fazami, nierozdzielonymi między sobą polem mieszanin niejednorodnych.



Rys. 3. Struktura sieci Co Te i Co Te₂.

Niemal identyczne przejście stwierdzono również w układzie w a n a d - s e l e n (K l e m m⁴)).

W pewnym stopniu bardziej skomplikowany układ stanowi związek chromu z siarką (H a r a l d s e n⁵)). Siarczek chromu CrS egzystuje w granicach 50—54% -at. siarki, okazując w powyższym interwale praktycznie stałą gęstość, mimo malejącej komórki sieciowej. Nawet przy 50% -at. siarki nie są wszystkie węzły sieciowe obsadzone, lecz ok. 8% z pośród nich, przeznaczonych tak dla atomów chromu, jak i siarki, wakuje. Przy wzroście zawartości siarki, dopełniają jej atomy właściwe im węzły, lecz równocześnie następuje ubytek atomów chromu i liczba wolnych węzłów, przeznaczonych w sieci dla Cr, zwiększa się. Jest to przykład równoczesnej addycji i subtrakcji.

Podobne zjawisko ma miejsce w układzie t y t a n - t l e n (E h r l i c h⁶)). Istnieje tu kilka faz o poszerzonych zakresach egzystencji (tab. 3).

T a b l i c a 3.

Zakresy egzystencji tlenków tytanu (wdg. Ehrlicha).

Skład chemiczny	Faza	Typ sieci
Ti — Ti O _{0,14}	metal	A ₃
Ti O _{0,96} — Ti O _{1,25}	δ	Na Cl
Ti O _{1,140} — Ti O _{1,150}	γ	Al ₂ O ₃
Ti O _{1,170} — Ti O _{1,180}	β	niska symetria
Ti O _{1,196} — Ti O _{2,00}	α	Ti O ₂ (rutyl)

δ — faza przy składzie Ti i $O_{1,90}$ posiada 15% węzłów nieobsadzonych. W identyczny, jak to miało u siarczków chromu miejsce, sposób przy wzroście zawartości tlenu w tej fazie, następuje częściowy ubytek atomów metalicznych (tab. 4).

T a b l i c a 4.

Zmiany składu ilościowego δ — fazy w układzie Ti — O (wdg. Ehrlicha).

Skład chemiczny		Zawartość komórki sieciowej	
Ti $O_{1,95}$		4 (0,75 Ti + 0,94 O)	O
Ti $O_{1,90}$		4 (0,85 Ti + 0,85 O)	
Ti $O_{0,960}$	Ti	4 (0,96 Ti + 0,66 O)	↑

Ubytek atomów metalicznych występuje również w procesie utleniania tlenku żelazowo-żelazowego $Fe_3 O_4$ na γ — $Fe_2 O_3$, odmianę regularną tlenku żelazowego. Związek o składzie $Fe_3 O_4$, będący strukturalnie żelazinem żelazowym $Fe^{III}_2 (Fe^{II} O_4) = Fe O_{1,33}$, posiada charakterystyczną sieć spinelu, mieszczącą 8 powyższych jednostek drobinowych w komórce sieciowej. Ostrożne utlenienie prowadzi w sposób ciągły do γ — $Fe_3 O_4$ f następuje ze zmniejszeniem komórki sieciowej (H ä g g'). Najprostsze założenie, że utlenienie następuje przez wbudowanie dodatkowych 4 atomów tlenu w sieć spinelu nie da się, jak to wykazuje tab. 5., pogodzić z wynikami rentgenowskiej analizy strukturalnej. Faktycznie bowiem liczba atomów tlenu, wynosząca w komórce jednostkowej 32, pozostaje niezmienną i następuje ubytek atomów żelaza z początkowej zawartości $Fe_3 O_4$ (= $Fe O_{1,33}$) do $Fe_{2,66} O_4$ (= $Fe_2 O_3 = Fe O_{1,5}$). Sam mechanizm przebudowy sieci musi być zatem znacznie bardziej skomplikowany, niż by był w wypadku zwykłego dołączania atomów tlenu.

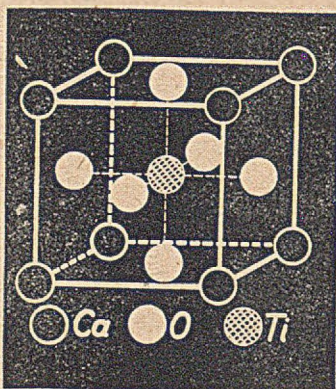
T a b l i c a 5.

Zawartość i objętość komórek sieciowych fazy spinelowej układu Fe — O w granicach od $Fe_3 O_4$ do $Fe_2 O_3$ (wdg. H ä g g'a).

Skład chemicz.	Objętość komórki	Gęstość znalez.	Addycja tlenu			Subtrakcja żelaza		
			Fe	O	Gęst. oblicz.	Fe	O	Gęst. oblicz.
$Fe O_{1,333}$	588,5 A^3	4,78	24	32	5,193	24	32	5,193
$Fe O_{1,391}$	585,1 „	4,73	24	33,38	5,285	23,00	32	5,066
$Fe O_{1,431}$	581,6 „	4,69	24	34,42	5,364	22,32	32	4,988
$Fe O_{1,461}$	579,7 „	4,63	24	35,14	5,415	21,86	32	4,932
$Fe O_{1,500}$	576,3 „	4,59	24	36	5,486	21,33	32	4,876

Nie mniej interesujący przypadek zmiany składu ilościowego następuje u tzw. b r a z ó w w o l f r a m o w y c h. Są to związki powstające przy stapianiu zmiennych ilości dwutlenku wolframu $W O_2$ z wolframia-

nem sodowym $\text{Na}_x \text{W O}_4$. Brązy wolframowe odznaczają się pięknymi barwami, ale sformułowanie ich składu ilościowego określonymi wzorami chemicznymi jest praktycznie niemożliwe. Przypisywano im nader skomplikowane wzory, przeważnie kwaśnych wolframinów. Analiza rentgenowska stwierdziła jednak (H ä g g^h), że wszystkie powyższe związki posiadają jednakowy prosty typ sieci przestrzennej z układu regularnego, zwany typem perowskitu (Ca Ti O_3).



Rys. 4. Typ sieci perowskitu.

Faktycznie analizy chemiczne potwierdzały, że na 3 atomy tlenu przypada w związkach tych zawsze 1 atom wolframu i maksymalnie 1 atom sodu, brązom należy zatem przypisać wzór $\text{Na}_x \text{W O}_3$. Zmiana składu ilościowego dokonywuje się w tym przypadku przez ubytek jonów sodowych. Ubytek ładunków dodatnich kompensuje się przez przejście części atomów wolframowych z V-go na VI-y stopień wartościowości. Jak zwykle w takim wypadku występują charakterystyczne zabarwienia, które od słabo żółtego pogłębiają się do ciemno-niebieskiego koloru (tab. 6.).

T a b l i c a 6.

Skład i objętość komórek sieciowych brązów wolframowych (wdg. H ä g g e'a).

Skład chemiczny	Barwa	Objętość komórkowa sieciowej	Gęstość
$\text{Na}_{0,93} \text{W O}_3$	złoto-żółta	57,07	7,29
$\text{Na}_{0,78} \text{W O}_3$	żółta	56,45	7,26
$\text{Na}_{0,62} \text{W O}_3$	czerwona	56,27	7,30
$\text{Na}_{0,46} \text{W O}_3$	czerwono-fioletowa	55,96	7,10
$\text{Na}_{0,35} \text{W O}_3$	niebiesko-fioletowa	55,57	7,27
$\text{Na}_{0,32} \text{W O}_3$	ciemno-niebieska	55,44	7,08

Dalszą cechą charakterystyczną brązów wolframowych stanowi ich wysokie, wzrastające z podwyższeniem temperatury przewodnictwo elektryczne. Zaliczają się one tym samym do kategorii tzw. półprzewodników, które przenoszą prąd elektryczny elektronowo.

W cytowanych wyżej przykładach tlenków żelaza i brązów wolframowych, podobnie jak u krzemianów, objętościowe aniony tlenkowe tworzą właściwy, trwały szkielet sieciowy, w którym składniki kationowe wbudowane są w zmiennej ilości. Przeciwnieństwem do nich są fazy zmiennego składu pojawiające się w niektórych układach tlenkowych, jak np. Pb O wzgl. Cd O — $\text{Bi}_2 \text{O}_3$ i Sr O — $\text{Bi}_2 \text{O}_3$ (Sillén i Aurivillius¹¹⁾). W tym przypadku sieć metaliczna jest stabilna a sieć tlenowa wykazuje w swej obsadzie większy lub mniejszy deficyt.

I tak tetragonalna faza tlenkowa układu Pb O — $\text{Bi}_2 \text{O}_3$ rozciąga się w granicach od 29% Pb + 71% Bi do 53% Pb + 47% Bi licząc tylko udziały procentowe składników metalicznych). Dla zachowania zasady elektro-neutralności, przy podstawianiu trójwartościowego atomu bizmutu przez dwuwartościowy atom ołowiu, występuje ubytek atomów tlenowych. Pośrednie fazy tlenkowe pojawiające się w powyższych układach również, jak w poprzednich przykładach, nie odpowiadają żadnym racjonalnym stosunkom atomowym swych składników.

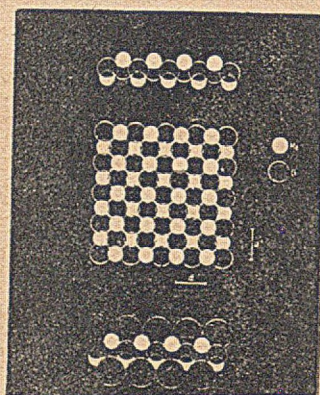
Na szczególną uwagę zasługuje nowy specjalny rodzaj związków zmiennego składu, jaki rozeznany został w rodzinie pospolitych tlenochlorowców bizmutu, a najczęściej zawiera jeszcze wapniowce lub kadm. (Sillén i współpracownicy¹⁰⁾). Związki te syntezuje się przez stapianie tlenku bizmutu $\text{Bi}_2 \text{O}_3$ z haloidkami odnośnych metali. Przynależą one wszystkie do układu tetragonalnego.

Ich budowa sieciowa jest typowo warstwowa. Elementem zasadniczym warstw metaliczno-tlenowych są jony tlenkowe, j.w. względnie objętościowe.

We wgłębieniach po obu stronach warstwy między jonami tlenowymi znajdują pomieszczenie małe jony metaliczne (rys. 5). Jony tlenkowe stykając się swymi powierzchniami tworzą kwadraty o krawędzi $2 r_0 \sqrt{2}$, gdzie r_0 oznacza promień jonu tlenowego, wynoszący $1,35 - 1,40 \cdot 10^{-8}$ cm. W ten sposób powstają kwadraty o krawędzi $a = 3,82 - 3,96 \cdot 10^{-8}$ cm, a wymiar krawędzi podstawy słupa tetragonalnego waha się w związkach tego typu niezależnie od składu chem. w niewielkich tylko granicach (6%) naokoło pow. wartości. Jak łatwo na podstawie rysunku przekonać się można, jednostkowy kwadrat zawiera: $2 \text{Me} + 20 = \text{Me}_2 \text{O}_4$.

Między powyższymi warstwami tlenowo-metalicznymi leżą warstwy chlorowców, przy czym układ ich jest tego rodzaju, że w lukach między 4 jonami metalicznymi, przypada jon chlorowcowy (rys. 5.).

Skład i wzór chemiczny podobnego związku zależy od wzajemnego układu warstw tlenkowo metalicznych i chlorowców.



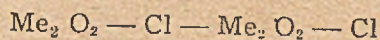
Rys. 5. Struktura warstw w oksychlorkach bizmutu.

Rys. górny — widok warstwy tlenkowo-metalicznej z boku.

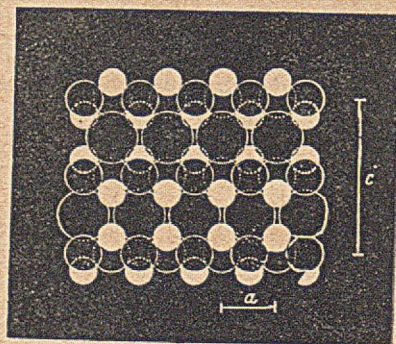
Rys. środkowy — widok warstwy z góry.

Rys. dolny — wzajemne ułożenie warstw chlorowców (duże puste koła) i tlenkowo-metalicznych.

Najprostszy przykład stanowić będzie struktura w której powyższe warstwy następują kolejno na przemian po sobie, a więc układ:

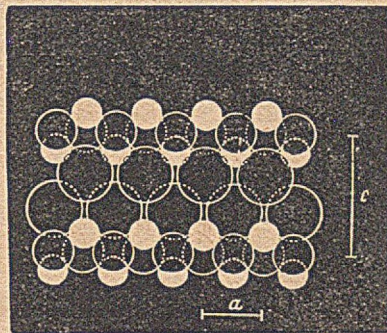


(typ X_1).



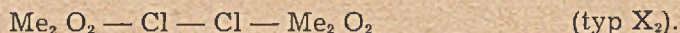
Rys. 6. Układ atomów w strukturze oksychlorowców bizmutu typu X_1 .
Oznaczenie atomów jak na rys. 5.

Ponieważ, jak to wynika z rys. 6 warstwy te są względem siebie poziomo przesunięte, przeto w ułożeniu swym powtarzają się dopiero co dwie warstwy i zawartość komórki sieciowej wynosi 2 ($\text{Me}_2 \text{O}_2 \text{X}$), przykłady stanowią m. i. $\text{Cd B i O}_2 \text{J}$ lub $\text{Li Bi}_3 \text{O}_4 \text{Cl}_2$.



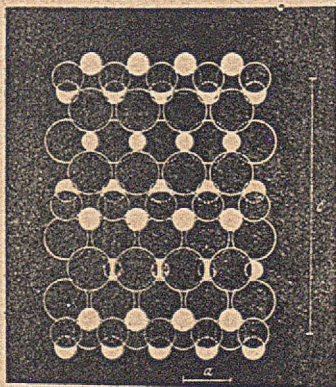
Rys. 7. Układ atomów w strukturze oksychlorowca bizmutu typu X_2 .

Między warstwami tlenkowo-metalicznymi mogą również znaleźć pomieszczenie dwie warstwy chlorowcowe. Wówczas struktura związku odpowiada układowi



a zawartość komórki wynosi w tym wypadku $\text{Me}_2 \text{O}_2 \text{X}_2 = \text{Me O X}$ (rys. 7).

Przykłady stanowią m. i. Bi O Cl (Br. J), lub La O Cl (Br. J).

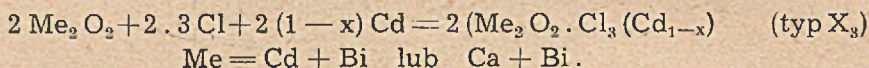


Rys. 8. Układ atomów w strukturze oksychlorowców bizmutu typu X_3 .

Pomieszczenie potrójnych warstw chlorowcowych między warstwami tlenkowo metalicznymi zmniejszyłoby tak dalece trwałość sieci, że jest ono tylko możliwe przez umieszczenie w lukach środkowej warstwy chlorow-

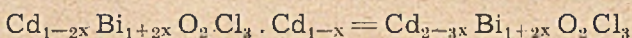
ców pewnej ilości jonów metalicznych, neutralizujących w ten sposób odpychające działanie jonów chlorowcowych na siebie. W roli tego rodzaju spoiwa występują jony dwuwartościowe z pośród jonów tworzących warstwy $\text{Me}_2 \text{O}_2$, a więc np. Cd^{++} lub Ca^{++} . Z pośród luk, jakie wytwarzają zgrupowane w kwadraty objętościowe aniony chlorowców tylko część zostaje w ten sposób wypełniona, pewien ich ułamek x pozostaje wolny.

Wtenczas zawartość komórki jednostkowej wynosi:

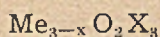


Dla $x = 0$ tj. przy pełnej obsadzie luk środkowej warstwy chlorowcowej, warunek elektroneutralności jest spełniony i tego rodzaju związkowi odpowiadałby wzór $\text{Cd Bi O}_2 \text{Cl}_3 \cdot \text{Cd} = \text{Cd}_2 \text{Bi O}_2 \text{Cl}_3$ (rys. 8).

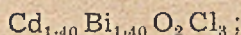
Faktycznie jednak, jak już zaznaczono, wypełnienie tej warstwy nie jest zupełne ($x > 0$), przeto ilość zawartych jonów kadmowych jest mniejsza od dwu i występuje deficyt ładunków dodatnich. Zachowanie elektroneutralności następuje w ten sposób, że część jonów Cd^{++} z warstw tlenkowo-metalicznych zostaje podstawiona przez wyżej wartościowe jony bizmutu. Zamiana poszczególnego jonu kadmowego na jon bizmutu daje zysk 1 ładunku dodatniego. O ile więc istnieje niedobór x jonów kadmowych w warstwie chlorowcowej, to $2x$ jonów kadmowych zostaje podstawionych przez jony bizmutu i wzór chemiczny tego rodzaju związku przyjmuje postać:



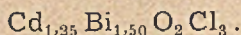
lub w sposób uproszczony



Stwierdzono egzystencję związków w których x przyjmuje wartość 0,2 — 0,3. Dla $x = 0,20$ formuła tego rodzaju związku brzmi:

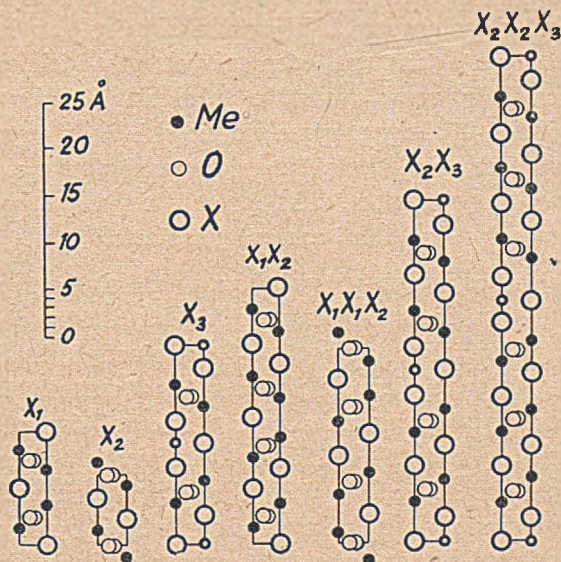


dla $x = 0,25$:



Związki typu X_3 nie obejmują zatem racjonalnych stosunków stechiometrycznych i stanowią nowy przykład połączeń chemicznych, do których nie można zastosować prawa stosunków stałych.

Dalsze urozmaicenie w budowie tych związków następuje dzięki temu, że kolejność uwarstwowień w obrębie pojedynczego kryształu może się zmieniać. Wówczas komórka sieciowa ulega wydłużeniu w kierunku osi c i w jej obrębie występują warstwy chlorowcowe czy to pojedyncze, czy naprzemian podwójne i potrójne. Schemat tego rodzaju złożonych związków podaje dla kilku przykładów rys. 9 i tab. 7.



Rys. 9. Schemat struktur oksychlorków bizmutu w typie prostym X_1 , X_2 , X_3 oraz złożonych X_1X_2 , $X_1X_2X_3$ itp. Przedstawiono układ atomów wzdłuż równoległej do kierunku osi c . Niepełno obsadzone warstwy metaliczne znaczone są krążkiem wewnątrz pustym.

Tablica 7.

Przykłady złożonych związków oksychlorowcowych bizmutu.

(wdg. Sillena).

Typ uwarstwowień	Sumaryczny wzór chemiczny	Przykład
$X_1 X_2$	$Me_2 O_2 X + Me_2 O_2 X_2 = Me_4 O_4 X_3$	$Sr Bi_3 O_4 Cl_3$
$X_1 X_1 X_2$	$2 Me_2 O_2 X + Me_2 O_2 X_2 = 2 Me_3 O_3 X_2$	$Sr Bi_2 O_3 Br_2$
$X_2 X_3$	$Me_2 O_2 X_2 + Me_{3-x} O_2 X_3 = Me_{5-x} O_4 X_5$	$Cd_{2-3x} Bi_{3+2x} O_4 Cl_x$
$X_2 X_2 X_1$	$2 Me_2 O_2 X_2 + Me_{3-x} O_2 X_3 = Me_{7-x} O_6 X_7$	$Cd_{2-3x} Bi_{3+2x} O_6 Cl_x$

Podobieństwo powyższych typów związków chemicznych sprawia, że w ciągu ich krystalizacji mogą zajść zmiany w układzie warstw powstającej sieci. Kryształ powstający początkowo np. wg. typu X_1X_2 , może w pewnej chwili zmienić program swej budowy, narastając w dalszym ciągu z uwarstwieniem typu pojedynczego X_2 . Tego rodzaju „sandwich kryształ” stanowi dalszy przykład tolerancji zmian składu chemicznego w sieci jednorodnego kryształu związku chemicznego.

Z pośród dalszych związków chemicznych odznaczających się łatwością wymiany składników wymienić należy jeszcze *zeolity* tj. glino-krzemiany o charakterystycznej budowie sieciowej, wykazującej obser-

ne wolne jamy międzyatomowe. Wymiana składników kationowych np. sodu na wapń następuje tutaj na odmiennych zasadach w procesach odwracalnych i szczegóły rozmieszczenia tych składników nie są jeszcze dostatecznie zbadane. Należy przypuścić, że składniki wymienne zajmują również ściśle zlokalizowane w sieci przestrzennej pozycje. Na podobnych zasadach zbudowane są również *ultramaryny*, będące glinokrzemianami alkalicznymi o zmiennej zawartości siarki¹⁾.

Jak z wyżej cytowanych przykładów wynika, stałość składu ilościowego nie może być uważana za bezwzględne kryterium dla zdefiniowania związku chemicznego. Powinowactwo chemiczne doprowadzające do utworzenia nowej fazy między składnikami związku nie jest ograniczone do ściśle stechiometrycznego stosunku jego składników, ale działa niejednokrotnie w szerszym zakresie składów ilościowych. Formuła nadawana związkom chemicznym odnosi się w wielu wypadkach tylko do wyidealizowanego składu chemicznego, który może nie być realnym (np. Na Pb_3). Zdefiniowanie podobnych faz jako roztworów stałych „hipotetycznych“, lub „idealnych“ związków wydaje się stanowić wątpliwą korzyść, tym bardziej, że związek taki przy składzie idealnym może właściwościami swoimi nie odróżniać się wcale, lub minimalnie od sąsiednich składów.

Najwłaściwiej jest zachować pojęcie *idealnego związku chemicznego* w tych wszystkich przypadkach, gdy nie ma żadnych danych naruszających dotychczasowe zasady definicji związku chemicznego.

W pozostałych przypadkach należałoby raczej rozpowszechnić nazwę *fazy pośredniej* (intermediate phase), jako pojęcia ogólniejszego od związku chemicznego. Równocześnie unika się w ten sposób wprowadzenia pojęcia roztworu stałego, lub kryształu mieszanego, które, jak się wydaje, mogłoby objąć wszystkie wyżej omówione przykłady. Pojęcia te wymagają jednak ścisłego określenia substancji macierzystej i składników rozpuszczonych, co np. w przypadku bertolidów, czy omawianych związków bizmutu, nastręcza poważne trudności.

R é s u m é

Dans un discours prononcé à l'Assemblée de la Société Chimique de Pologne, l'auteur a discuté la structure et les propriétés de composés chimiques qui n'obeissent pas la loi des proportions constantes.

Une série d'exemples fût discutée, parmi lesquelles on peut citer des nombreux composés intermétalliques et d'autres comme l'oxyde et le sulfide de fer, les oxydes de titane et les „bronzes“ de tungstène.

Parmi ces composés on doit compter aussi la classe des oxychlorides de bismuth avec certains métaux bivalents comme le cadmium, le calcium ou le strontium. Leurs structures cristallines offrent beaucoup de détails intéressants.

En conclusion il faut constater, que les composés chimiques dont la composition, peut varier entre certaines limites ne sont pas bornés au cas de la liaison métallique, étant donné qu'on trouve aussi parmi eux les composés à liaison ionique. La loi des proportions constantes est donc limitée, et vérifiée uniquement par les composés „i d é a u x“. Il y a de nombreuses substances pour lesquelles la définition primitive d'un composé chimique obeissant strictement à la loi des proportions constates, n'est pas valable. Il est alors avantageux de définir de telles substances comme „p h a s e s i n t e r m é d i a i r e s“, parce que leur définition comme solutions solides ou comme cristaux mixtes de composés idéaux n'est pas à établir sans réserve.

PRZYPISY

- 1) J. S. U m a n s k i, Izw. sektora fiz.-chem. analiza XVI, 127 (1943); 2) H. H a r a l d s e n, Ztsch. anorg. Chem. 246, 169 (1941); 3) S. T e n g n è r, ibid. 239, 126 (1938); 4) W. K l e m m i E. H o s c h e k, ibid. 242, 49 (1939); 5) H. H a r a l d s e n, ibid. 234, 372 (1937); 6) P. E h r l i c h, ibid. 247, 53 (1941); 7) G. H ä g g, Ztsch. physik. Chem. B 29, 95 (1935); 8) G. H ä g g, ibid. B 29, 192 (1935); 9) L. G. S i l l è n i B. A u r j v i l l i u s, Ztsch. Kristallographie A 101, 483 (1939); 10) L. G. S i l l è n, Naturwiss, 30, 318 (1942); 11) A. F. W e l l s: Structural Inorganic Chemistry — Oxford 1945.



J. ZAWADZKI

O UTLENIANIU AMONIAKU

Oxidation of Ammonia.

(Otrzymano dn. 4. XII. 47).

Pomimo, że stosowane dziś metody fabryczne pozwalają na otrzymanie kwasu azotowego drogą utleniania amoniaku na kontaktach platynowych z wydajnością powyżej 95%, do dziś dnia nie jest nam dokładnie znany, nie tylko mechanizm reakcji, ale nawet nie zawsze potrafimy z całą pewnością powiedzieć, co jest przyczyną strat i gorszej wydajności w różnych warunkach prowadzenia procesu.

Zasadniczą dla zrozumienia charakteru procesu i dla rozwoju metody technicznej była praca O s t w a l d a. O s t w a l d stwierdził, że otrzymywanie kontaktowe tlenków azotu drogą utleniania NH_3 różni się zasadniczo od takich reakcji kontaktowych, jak synteza SO_3 , NH_3 , wytwarzanie Cl_2 z HCl metodą D e a c o n a itp., w których o maksymalnym stopniu przemiany w produkt pożądany decyduje położenie równowagi reakcji. W naszym przypadku produktami równowagi ostatecznej reakcji utleniania byłyby tylko azot i woda; tlenek azotu jest zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w temperaturach, w których NH_3 utleniamy, związkiem nietrwałym. Reakcja utleniania przebiega według O s t w a l d a przez szereg stadiów pośrednich, przebiegających z różną szybkością; musimy prowadzić ją tak, by wyłowić potrzebny nam produkt pośredni, nie dopuszczając do jego dalszej przemiany. Jako ten produkt pośredni podawano nietrwały NO . Przy takich założeniach było rzeczą jasną, że w przeciwieństwie do normalnych reakcji kontaktowych, gdzie przedłużenie czasu zetknięcia gazów reagujących z kontaktem poprawia wydajność, musimy ograniczyć czas zetknięcia do minimum tak, by pożądany produkt pośredni zdążył się wytworzyć, natomiast, żeby produkt ten nie zdążył wejść w dalsze reakcje, prowadzące do N_2 i H_2O .

Logiczne wnioski, wynikające z pracy O s t w a l d a, nie od razu zostały wyprowadzone i rozumiane, tak np. po dawnemu szukano optimum temperatury reakcji, charakterystycznego dla każdego katalizatora.

*) Przypisek Redakcji. W dziale Notatek Laboratoryjnych drukujemy nadal prace przedwojenne, których materiał liczbowy zaginął, a wyniki zachowały się jedynie w stanie szcątkowym, pozwalającym jednak na odtworzenie istotnej treści pracy.

Takie optimum temperatury byłoby do pomyślenia, pomimo, że sprawa położenia równowagi, istotna dla optimum w normalnych reakcjach kontaktowych, prowadzących do równowagi, nie wchodzi tutaj w rachubę, jednak wtedy tylko, gdyby wydajność reakcji zależała przede wszystkim od stosunku szybkości reakcji pożądanej (utlenianie na NO) do szybkości procesów ubocznych, jak rozkład NH_3 na N_2 i H_2 . W tym ostatnim przypadku byłaby jednak niezrozumiała z kolei znaleziona i uzasadniona przez Ostwalda zależność wydajności od szybkości przepływu gazu przez kontakt.

W pracy ogłoszonej wspólnie z Wolmerem¹⁾ wykazałem:

1) że przy rozpatrywaniu przebiegu reakcji utleniania NH_3 na kontakcie należy starannie rozróżniać to, co się dzieje na kontakcie, od procesów, odbywających się po kontakcie (reakcje następcze), a nawet przed kontaktem,

2) że przebieg i wpływ na ostateczny wynik tych ostatnich procesów zależy oczywiście nie od rodzaju kontaktu, lecz od czynników zupełnie innego rodzaju, jak np. czas przebywania gazów w przestrzeni poza kontaktem i temperatura tej przestrzeni, jak długość drogi od kontaktu do odbieralnika itp.,

3) że w związku z tym np. ilość tlenków azotu znalezionych w odbieralniku w postaci pochodnych N_2O_3 , względnie N_2O_4 , uwarunkowana jest stopniem utlenienia NO po kontakcie na tlenki wyższe, zależnym od czasu, w którym te tlenki w fazie gazowej pomiędzy sobą reagować mogą, temperatury, obecności nieprzereagowanego NH_3 , działającego redukująco itp. Mylne wywody w tej sprawie zawarte np. w znanej pracy Neumanna i Rose²⁾, są konsekwencją nie rozgraniczenia reakcji kontaktowej od dalszych przemian produktów tej reakcji,

4) że nie istnieje żadna temperatura optymalna dla określonego kontaktu, lecz że wydajność reakcji dla kontaktów dobrych zależy łącznie od temperatury i czasu zetknięcia w ten sposób, że im większa jest szybkość przepływu gazów (mniejszy czas zetknięcia z kontaktem), w tym wyższej temperaturze znajdujemy optimum wydajności. Reakcje uboczne, jak rozkład NH_3 na kontakcie na pierwiastki, wpływają poważnie na wynik tylko u kontaktów złych; w przypadku technicznych kontaktów platynowych odgrywają rolę minimalną,

5) że, jak potwierdziły dalsze szczegółowe doświadczenia³⁾ można scharakteryzować każdy dobry kontakt zamkniętymi krzywymi na wykresie temperatura, czas zetknięcia, wyrażającymi granice, w których wydajność przekracza np. 95%, 90%, 85% itp. Komplikacje związane z warunkami doprowadzenia gazów do kontaktu i odprowadzeniem po kontakcie występują wyraźnie tylko w przypadkach złej wydajności procesu.

Wykonane w kilka lat później w jeszcze większym, niż nasze badania zakresie temperatur b. obszerne doświadczenia A n d r u s s o w a⁵⁾, potwierdziły całkowicie wniosek 4, jak również pośrednio wszystkie wnioski pozostałe. W pracy swej A n d r u s s o w, cytując nasze doświadczenia, nie podał wyprowadzonych przez nas wniosków, co w związku z ogłoszeniem pracy naszej jedynie w języku polskim spowodowało, że pewna część autorów przypisała sformułowanie tych wniosków właśnie A n d r u s s o w o w i.

Pewne rozbieżności między wnioskami naszymi i A n d r u s s o w a zarysowały się natomiast w bardziej szczegółowych poglądach na reakcje następcze i uboczne, które A n d r u s s o w rozpatruje w świetle swej teorii mechanizmu procesu, opartej na powstawaniu NOH (nitroksylu) jako produktu pośredniego reakcji utleniania.

Pozytywnym wynikiem teorii nitroksylowej było poszukiwanie i znalezienie w produktach reakcji utleniania NH_3 podtlenku azotu N_2O , którego obecności dawniej nie podejrzewano, zakładając, że cała ilość NH_3 , która nie daje NO, przechodzi w azot niezwiązany N_2 .

Dla bliższego wyjaśnienia zagadnień spornych, jak również rzucenia dalszego światła na mechanizm reakcji, będący przedmiotem licznych badań i rozważań A n d r u s s o w a, B o d e n s t e i n a⁶⁾ i jego współpracowników, N a g l a i innych⁷⁾, podjęliśmy obszerną serię doświadczeń nad reakcją utleniania NH_3 wobec różnych kontaktów, oraz nad reakcjami z procesem tym związanymi. Doświadczenia te zostały przerwane przez wojnę, a protokoły z nich i próby opracowania poszczególnych zagadnień całkowicie zniszczone. W referacie niniejszym podaję to, co się da z pamięci odtworzyć, ograniczając się, oczywiście, do wniosków natury jakościowej.

A n d r u s s o w odrzuca naszą tezę, że rozkład NO na kontakcie platynowym jest jedną z głównych przyczyn obniżenia wydajności w temperaturach wyższych, twierdząc, że szybkość rozkładu jest za mała, by można było wytłumaczyć na tej podstawie obserwowane straty. Szybkość rozkładu NO na platynie badaliśmy bardzo dokładnie ilościowo⁸⁾, stwierdzając mocne hamowanie przez tlen, powstający wskutek reakcji i znacznie słabsze przez tlen dodany. Obserwowane szybkości reakcji mogłyby pozornie wydawać się nieco zbyt małymi w zestawieniu ze stratami obserwowanymi podczas utleniania NH_3 w analogicznych warunkach temperatury i czasu zetknięcia z kontaktem. Rzeczywistość wygląda jednak inaczej. Proces rozkładu NO jest endotermiczny, w związku z tym liczyć się trzeba było z tym, że temperatura samego kontaktu była w rzeczywistości nieco niższa, niż temperatura w piecu, mierzona za pomocą pyrometru. To źródło błędu jest jednak z pewnością bardzo małe. Dużym natomiast źródłem błędu jest niewątpliwie przyjmowanie temperatury mierzonej pyro-

metrem za temperaturę kontaktu w doświadczeniach nad utlenianiem amoniaku, reakcji bardzo silnie egzotermicznej. Specjalne pomiary wykazały, że w doświadczeniach z dużą szybkością przepływu w jednostce czasu wywiązują się wielkie ilości ciepła, co sprawia, że temperatura kontaktu jest, jak przekonaliśmy się, o wiele wyższa niż temperatura w przestrzeni tuż koło kontaktu, gdzie umieszczony jest pyrometr. Różnice mogą wynosić paręset stopni (doświadczenia Z e r o m s k i e g o). W tej wyższej temperaturze rozkład NO jest, oczywiście, znacznie większy, niż byłby w temperaturze, wskazanej przez pyrometr. Pamiętać przy tym należy, że szybkość rozkładu NO, jako reakcji znacznie wolniejszej, o ciepłe aktywacji przeszło 20000 cal, wzrasta w miarę podwyższania temperatury znacznie mocniej, niż prędkość bardzo szybkiej, nie wymagającej prawie aktywacji reakcji utleniania.

A n d r u s s o w próbuje objaśnić znaczną część strat przy utlenianiu za pomocą dyfuzji wstecznej gazów, które już częściowo przereagowały na kontakcie, do przestrzeni przed kontaktem, gdzie mogą reagować z NH_3 , dając N_2 ; w pierwszych pracach naszych tej dyfuzji wstecznej nie braliśmy pod uwagę. Z okazji pracy w innej zupełnie dziedzinie, a mianowicie studiów nad przebiegiem procesu powstawania gazu generatorowego, wykonaliśmy szereg doświadczeń, poświęconych badaniu dyfuzji wstecznej i stwierdziliśmy zgodnie z opinią A n d r u s s o w a np. obecność gazów obcych, doprowadzonych do strumienia gazowego, płynącego do góry na poziomach poniżej miejsca dopływu. Sądzę jednakowoż, że dyfuzja wsteczna w procesie utleniania NH_3 w badaniach naszych, A n d r u s s o w a i innych odgrywać mogła poważniejszą rolę jedynie w doświadczeniach z małą szybkością przepływu i że w tych także przypadkach na straty składają się jednocześnie straty przed kontaktem z powodu dyfuzji wstecznej i straty wskutek rozkładu NO na kontakcie. W temperaturach wyższych, gdzie stosowano większą szybkość przepływu, straty spowodowane są rozkładem NO i reakcjami po kontakcie, gdy nie cały NH_3 zdołał się utlenić. Ten ostatni typ strat był na ogół mało uwzględniany w rozważaniach nad wydajnością reakcji, ponieważ wielu autorów znajdowało po kontakcie jedynie ślady NH_3 .

Z bardzo licznych naszych dowiadczeń wynika jednakowoż niesłuszność poglądu, że niezmieniony NH_3 przechodzi przez kontakt jedynie albo w bardzo niskich temperaturach, albo przy zastosowaniu wybitnie małych czasów zetknięcia. W rzeczywistości trzeba pamiętać, że pomiary wykonywane metodą stosowaną przez nas, A n d r u s s o w a i innych znajdują w odbieralniku tylko część tego NH_3 , który przeszedł przez kontakt; reszta, niewątpliwie większa od części pozostałej, zostaje zniszczona po drodze od kontaktu do odbieralnika, wskutek reakcji z tlenkami azotu; w doświadczeniach z dużymi szybkościami przepływu zniszczeniu temu

sprzyja wysoka temperatura procesu i gazów po kontakcie; w pomiarach prowadzonych w niższych temperaturach z mniejszą szybkością przepływu — dłuższy okres przebywania gazów w obszarach o temperaturze, w której procesy zużywające NH_3 przebiegają z dostateczną szybkością.

Świadczą o tym pomiary nasze, w których:

1) znajdowaliśmy nierozłożony NH_3 w doświadczeniach z dużą szybkością przepływu w ilościach zależnych od tej szybkości we wszelkich temperaturach przy zastosowaniu kontaktów, które w odpowiednich warunkach pozwalają osiągnąć wydajność około 95%,

2) stwierdziliśmy zwiększenie ilości NH_3 znalezionych w odbieralniku, gdy w doświadczeniach prowadzonych poza tym w identycznych warunkach skrócono drogę między kontaktem i odbieralnikiem,

3) stwierdziliśmy zwiększenie ilości pochodnych N_2O , w stosunku do pochodnych N_2O_5 w odbieralniku, nawet do 100%, gdy na podstawie innych przesłanek należało przypuszczać, że NH_3 przechodzi poza kontakt (redukujące działanie NH_3). I znowu pamiętać należy, że szybkość reakcji między NH_3 i tlenkami azotu w fazie gazowej wzrasta z temperaturą prędzej, niż szybkość utleniania NH_3 .

A n d r u s s o w próbował wyjaśnić za pomocą dyfuzji wstecznej występowanie N_2O w znanych doświadczeniach N a g l a ⁹⁾ z kontaktem manganowym, wyjaśnienie to jest jednak niesłuszne i jaskrawo sprzeczne z faktami. N a g e l wykonał dwie serie pomiarów, w pierwszej zawartość NH_3 w mieszaninie z powietrzem wynosiła 8%, w drugiej tylko 1%. W pierwszej serii zdaniem N a g l a trudno było (p. wyżej) o podanie prawdziwej temperatury reakcji, ponieważ w doświadczeniach z dużą szybkością przepływu ilości wywiązywanego ciepła były bardzo wielkie i w związku z tym istotna temperatura procesu była znacznie wyższa, niż temperatura wskazywana przez pyrometr. W serii drugiej wykonanej dla usunięcia tego braku wobec dużego rozcieńczenia i małej zawartoci NH_3 powyższe źródło błędu odpadało. W serii pierwszej N a g e l stwierdził występowanie w produktach reakcji N_2O w ilości 70%, gdy szybkość przepływu była mała (5 l/godz.), natomiast N_2O nie było zupełnie w doświadczeniu, z szybkością przepływu 80 l/godz. To mogłoby istotnie przemawiać za hipotezą A n d r u s s o w a, według której N_2O powstaje z nitroksyłu, który dostał się do przestrzeni przed kontaktem. Tam, gdzie szybkość przepływu była mała, dyfuzja wsteczna mogła powodować dostawanie się dużych ilości HNO do przestrzeni przed kontaktem i rozpad na N_2O ; w doświadczeniach z bardzo dużą szybkością przepływu wsteczna dyfuzja jest znikoma, N_2O nie może się tworzyć. Jednakowoż wyniki drugiej serii doświadczeń kategorycznie przeczą tym wnioskowi. Znajdowano tam najwięcej N_2O właśnie w doświadczeniach z bardzo wielką szybkością przepływu 80 l/godz., gdzie na podstawie sposobu komentowania A n

d r u s s o w a wyników pierwszej serii wcale go być nie powinno. Poza tym stopień przemiany NH_3 w N_2O był o wiele za duży, by go można tłumaczyć dyfuzją wsteczną.

W rzeczywistości o przejściu NH_3 w NO , względnie N_2O w doświadczeniach N a g l a decydowała, zdaniem mym, wyłącznie temperatura; w temperaturze niższej tworzy się głównie N_2O , w wyższej coraz więcej NO (powyżej 450° — 500° N_2O zanika zupełnie). Błąd w ocenie temperatury w pierwszej serii pomiarów podkreślony przez samego N a g l a był przyczyną początkowej niejasności i fałszywej hipotezy A n d r u s s o w a.

Stwierdzenie przez A n d r u s s o w a, N a g l a i B o d e n s t e i n a, że N_2O może być jednym z produktów utlenienia NH_3 na kontaktach i że w pewnych warunkach tworzy się on z dużą wydajnością, skłoniło nas do poddania rewizji bilansów podanych we wszystkich pracach dawniejszych nad utlenianiem NH_3 na kontakcie platynowym, a przede wszystkim w pracach wykonanych w naszym Zakładzie, jak również w pracach A n d r u s s o w a. Chodziło o sprawdzenie, jaka część azotu z amoniaku poddanego utlenieniu występuje w produktach reakcji istotnie jako azot niezwiązany, jaka zaś przeszła w N_2O , a wobec nieuwzględniania N_2O w biegu analizy w pracach dawniejszych niesłusznie trafiła do rubryki azotu niezwiązanego.

Okazało się na podstawie nowych doświadczeń, że w temperaturach niskich do z górą 500° występują w produktach znaczne ilości N_2O . Stwierdzenie tego faktu rzuca światło na niezrozumiałą dotychczas bieg podawanych w literaturze tablic i wykresów, wykazujących wielkie ilości azotu niezwiązanego w temperaturach niskich, przejście przez minimum i wzrost na nowo w temperaturach b. wysokich. Wznowiliśmy obecnie studia nad tym zagadnieniem i zapewne w niedługim czasie będziemy mogli podać wyniki obecnych pomiarów.

W związku ze stwierdzeniem występowania N_2O w produktach reakcji także przy zastosowaniu kontaktu platynowego, jeszcze przed bliższymi studiami nad tym występowaniem, przeprowadziliśmy wspólnie z B a r a ń s k i m szereg doświadczeń, poświęconych badaniu reakcji między N_2O i NH_3 . Reakcja zaczyna się w temperaturze wyższej, niż utlenianie NH_3 powietrzem, przebiega jednak w wysokich temperaturach bardzo szybko, NH_3 zużywa się przy nadmiarze N_2O całkowicie. Znajdywane wydajności NO były nadspodziewanie bardzo wysokie, gdy liczone, że NO powstaje z NH_3 drogą utlenienia tlenem pochodzącym z N_2O . Przyczyna wyjaśniła się, gdy w szeregu doświadczeń znaleziono wydajności znacznie powyżej 100% (np. 130%), jest ona bardzo prosta. N_2O rozkłada się w wysokich temperaturach nie tylko na N_2 i O_2 , lecz również na NO i N_2 i ło w stosunku tym większym, im wyższa jest temperatura. NO powstaje za-

tem nie tylko przez utlenianie NH_3 , lecz również przez rozkład N_2O . Cały szereg pomiarów potwierdził ten wniosek „rozkład N_2O na NO i N_2 stwierdzili zresztą już dawniej Briner i współpracownicy¹⁰⁾). Reakcja rozkładu na NO i N_2 nie ma, jak się zdaje, w zasadzie charakteru reakcji kontaktowej, wobec platyny przebiega niemal w ten sam sposób, jak po usunięciu kontaktu. Dla wyjaśnienia mechanizmu procesu utleniania amoniaku, ciekawym niewątpliwie przyczynkiem jest to, że w produktach reakcji między NH_3 i N_2O występują duże ilości NO , natomiast N_2O zanika prawie zupełnie: mogłoby to znaczyć, że N_2O najpierw rozkłada się na N_2 i O_2 , tlen zaś utlenia NH_3 na NO , który w nieznacznym tylko stopniu podlega rozkładowi. Tymczasem badania rozkładu na platynie czystego N_2O i czystego NO nie wykazują wielkich różnic w szybkości reakcji, któreby bez dodatkowych założeń wynik działania N_2O na NH_3 usprawiedliwić mogły.

Próbowaliśmy, jak się zachowa wobec kontaktu platynowego mieszanina N_2O z wodorem. Reakcja idzie głównie w kierunku redukcji na N_2 i H_2O , znajdowaliśmy jednak również pewne ilości NH_3 , który jednak, jak bliższe badanie stwierdziło, powstawał tu wtórnie na skutek reakcji z wodorem tlenku azotu tworzącego się częściowo przy rozpadzie N_2O . Jak wiadomo, można otrzymać amoniak niemal ilościowo z NO i H_2 ; stwierdziły to zarówno doświadczenia Szczuki, wykonane w naszym laboratorium, jak i prace Andrews'a.

Przeprowadziliśmy wspólnie z Czarnackim liczne doświadczenia nad utlenianiem NH_3 wobec kontaktu z Fe_2O_3 , oraz wspólnie z Flaszynskim wobec tlenku wanadu, a także kontaktu wanadowego, używanego w fabryce H_2SO_4 , a więc wobec typowych kontaktów w reakcjach utleniania. We wszystkich tych przypadkach stwierdziliśmy, że rozkład NO nie stanowi zupełnie źródła strat, pewną rolę odgrywa zapewne dyfuzja wsteczna i reakcja między NH_3 i tlenkami azotu wobec kontaktu i poza kontaktem. Główną jednak przyczyną niezadawalniających wydajności wobec Fe_2O_3 (bez dodatków) oraz złych wydajności (na ogół poniżej 20%), wobec kontaktów wanadowych stanowi reakcja uboczna rozkładu NH_3 na pierwiastki, która szczególnie wobec kontaktów wanadowych występuje, jak stwierdziliśmy, bardzo mocno. W ogólności z doświadczeń wynika, że kontakty, które bardzo przyśpieszają rozkład NH_3 , źle się nadają do przeprowadzenia procesu utleniania NH_3 na NO ; skądinąd jednak nie nadają się również i kontakty, na których NH_3 się wcale nie rozkłada. Rozkład NH_3 na pierwiastki, jako szkodliwa reakcja uboczna odgrywa minimalną rolę u dobrych kontaktów; szybkość jego zależy od temperatury, natomiast stosunek ilości NH_3 w ten sposób reagującej do ilości przechodzącej w NO zależy również od temperatury, nie może jednak zależeć od szybkości przepływu (czasu zetknięcia z kontaktem).

Materiał zebrany przed przymusowym przerwaniem pracy w 1939 r. nie usprawniał jeszcze do budowania na jego podstawie teorii mechanizmu procesu; tym bardziej nie jest to możliwe obecnie wobec zniszczenia całego materiału liczbowego. Ograniczam się zatem w tym miejscu tylko do dwóch uwag o charakterze ogólnym.

Niewątpliwie bardzo cenne są doświadczenia, w których udało się uchwycić substancje, mogące być produktami pośrednimi reakcji (np. hydroksylamina u *Bodensteina* i jego współpracowników¹¹), na uwagę zasługuje również w związku z teorią nitroksylową *Andrusowa* i *Nagla* występowanie N_2O w produktach reakcji utleniania NH_3 . Samo stwierdzenie występowania w produktach reakcji pewnych substancji nie wystarcza jednak do uznania, że są one pośrednimi produktami zasadniczego procesu, mogą to być produkty reakcji ubocznych. Nasuwa się analogia do teorii metody komorowej wytwarzania kwasu siarkowego, gdzie kwas nitrozylosiarkowy, a według innych także kwas sulfonitrowy SO_3NH_2 uważane były przez kilkadziesiąt lat za podstawowe produkty pośrednie w reakcji utleniania SO_2 na SO_3 wobec tlenków azotu. Dziś, jak wiadomo, przeważa pogląd, że w samym procesie utleniania w komorach obie te substancje są raczej niepożądanymi produktami ubocznymi, a pozytywna rola kwasu nitrozylosiarkowego ogranicza się do procesów związanych z regeneracją tlenków azotu.

Rozważania na temat produktów pośrednich, tym bardziej w skomplikowanych reakcjach kontaktowych wymagają, jak się zdaje, nieco innego niż dotychczas ujęcia. Reakcje odbywają się na powierzchni kontaktu między cząsteczkami lub atomami zaadsorbowanymi siłami powinowactwa chemicznego (chemosorpcji), bądź też między cząsteczką, czy atomem zaadsorbowanym i cząsteczką uderzającą z fazy gazowej. Na skutek procesów na powierzchni powstają nowe układy adsorpcyjne, które mogą podlegać dalszym przemianom na powierzchni, po części wskutek zderzenia z cząsteczkami gazowymi, częściowo wskutek przekształceń w strefie adsorpcyjnej. Nie wydaje mi się, żeby w tych warunkach opisy i schematy mechanizmu oparte na działaniach znanych nam cząsteczek gazowych były wystarczające i odpowiadały rzeczywistości. Jest rzeczą co najmniej wątpliwą w reakcjach tak szybkich, jak utlenianie amoniaku, by desorbowane po reakcji cząsteczki jakichś produktów pośrednich najpierw przechodziły do fazy gazowej, następnie znowu ulegały adsorpcji, dalszym reakcjom na kontakcie i żeby proces ten przeplatany jeszcze reakcjami w fazie gazowej powtarzał się wielokrotnie, oczywiście z coraz to innymi substratami, (którymi by były kolejno produkty pośrednie) i żeby dopiero po skończeniu serii takich procesów powstawał produkt ostateczny.

Wielka szybkość utleniania stanowi mym zdaniem z *asadniczy moment we wszystkich dotychczasowych*

teoriach mechanizmu reakcji zbyt mało uwzględniany. Jak wiadomo, obliczenia wskazują, że prawdopodobnie w pewnych warunkach prawie każde zderzenie cząsteczki NH_3 z kontaktem prowadzi w wyniku ostatecznym do utworzenia NO . Wynikałoby stąd, że wszystkie procesy pośrednie, jakie od NH_3 do NO prowadzą, nie wymagają aktywacji, wszystkie zatem spotkania między różnymi cząsteczkami, czy też między cząsteczkami i kontaktem, objęte przypuszczalnym mechanizmem procesu, prowadzą do reakcji w kierunku pożądanym. Powstają w tych rozważaniach trudności między innymi w stosunku do procesu adsorpcji tlenu na platynie, która, jak wiadomo, w temperaturach procesu utleniania ma charakter adsorpcji atomowej. Założenie adsorpcji cząsteczkowej tlenu nie mogłoby tym bardziej zdać sprawy z niesłychanie szybkiego przebiegu procesów, które w nieobecności kontaktu nie przebiegają wcale; te zaś, które przebiegają, prowadzą do innych zupełnie produktów (N_2 i H_2O); trudnoby zrozumieć, na czym miałyby polegać rola kontaktu. Wydaje mi się, że właściwą drogą do szukania wyjaśnienia byłoby bliższe zbadanie zmian w samym kontakcie.

W rozważaniach nad kinetyką układów^{12, 14)} $\text{A (stałe)} \rightleftharpoons \text{B (stałe)} + \text{C (gaz)}$ (np. $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$) doszliśmy do wniosku, że z chwilą powstania dwuwymiarowego zarodka proces przekształcenia warstwy powierzchni kryształu A w B przebiega bez aktywacji; w reakcji przyłączenia gazu (tworzenia się węgla) ciepło aktywacji jest równe zeru, praktycznie każda cząsteczka CO_2 dopływająca do odpowiedniego miejsca powierzchni kryształu reaguje (mamy coś w rodzaju reakcji łańcuchowej, siatka w punkcie sąsiadującym z punktem, gdzie dopiero co odbyła się reakcja, podlega przekształceniu); w reakcji odwrotnej rozkładu węgla ciepło aktywacji jest równe ciepłu reakcji. Wiadomo, jak wielkie przekształcenia obserwuje się w kontakcie platynowym do utleniania NH_3 , zanim sprawność osiągnie swoje maximum¹³⁾. Możliwą jest rzeczą, że wiązanie tlenu w postaci atomowej w tych punktach kontaktu, które dopiero co oddały swój tlen zaabsorbowany w postaci NO , lub jakiegoś produktu pośredniego, przebiega bez aktywacji, że energia nagromadzona w tym punkcie wskutek wielkiego ciepła reakcji utleniania wystarcza całkowicie do związania tlenu w formie atomowej, a więc rozbicia jego cząsteczek.

Jeżeli prócz procesów na kontakcie procesami pośrednimi są jeszcze reakcje w fazie gazowej, to reakcje te muszą mieć charakter reakcji łańcuchowych, w ten bowiem tylko sposób możnaby wytłumaczyć wielką szybkość całkowitego procesu.

S u m m a r y.

From results published earlier with W o l m e r¹⁾ I concluded that:

1) In the process of ammonia oxidation reactions taking place on the catalyst itself must be distinguished from those proceeding before and behind it.

2) The result of the latter factors does not depend on the nature of the catalyst, but on the time of the presence of gas in the space before and behind the catalyst, on the temperature of this space and on the distance from the catalyst to the product container.

3) In consequence the quantities of nitrogen oxides (N_2O_3 , HNO_2 , NO_2 , HNO_3) depend on the degree of oxidation of NO after leaving the catalyst. This degree of oxidation is influenced by the time of reaction in the gas phase, by the temperature, by the presence of NH_3 acting as reducing factor and so on.

4) There is no optimal temperature for a given catalyst. The greater the gas flow rate, the higher the temperature of optimal efficiency. Side reactions as ammonia decomposition have an important influence with bad catalysts only. With good ones such as platinum, they play no role.

5) The experiments have proved, that a good catalyst may be characterised with closed curves (on the diagram: temperature, time of reaction). These curves give the limits where the yield is 95%, 90%, 85% and so on.

Only in case of low efficiency, the way of introducing the gas to the catalyst and the way of removing reaction products may give rise to some complications in the process.

The above conclusions have been checked later by A n d r u s s o w, who tried to explain the observed phenomena by means of his nitroxyl-theory. In consequence of this theory N_2O was looked for and was found among the oxidation products. Our new experiments have shown clearly that the balance of reaction products must be put otherwise than before, because at temperatures up to 500° N_2O exists in great proportion and the quantity of free nitrogen is much lower than was formerly believed. The latter exists as primary product of the contact reaction at high temperatures only. At short time of contact all free nitrogen may be considered in these circumstances as primary product.

A n d r u s o w's statement — not in agreement with my previous views — that the decomposition of NO cannot become the main cause of the low efficiency at high temperatures does not appear to be true. This statement was the result of a too low estimation of temperature

in ammonia oxidation experiments and a too high one in NO decomposition ones.

A n d r u s s o w believes that the influence of the back-diffusion on the yield of reaction is considerable. This explanation in the case of N a g e l's experiments is undoubtedly wrong, as is clear from a close analysis of these experiments.

In almost all former publications insufficient attention was paid to reactions in the gas phase after passing the catalyst. More NH_3 remains unchanged on the catalyst than was supposed. It reacts with the products of oxidation giving free nitrogen.

Catalysts (as Fe_2O_3 , vanadium compounds) that easily decompose NH_3 give low yields of nitrogen oxides.

In our experiments on the oxidation of ammonia with N_2O we have found too high yields of NO, which is due to the reaction $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{NO} + \text{N}_2$.

II.

In search for an explanation of the mechanism of ammonia oxidation some efforts were made to find the intermediate products of the reaction (A n d r u s s o w's „nitroxyl-theory“, B o d e n s t e i n's research on hydroxylamine, R a s c h i g's imide-theory). However the fact that some compound can be isolated by altering the conditions under which a reaction proceeds cannot be considered as conclusive proof, that this compound is necessarily an intermediate in the catalytic reaction. It may be a product of side reaction as well. For instance in the manufacture of H_2SO_4 , nitrosylsulfuric acid and sulfonitronic acid were treated for many years as fundamental intermediate products of SO_2 oxidation in presence of nitrogen oxides. To-day they are considered as undesired side products and the nitrosylsulfuric acid is a necessary intermediate only in regeneration of nitrogen oxides.

The problem of intermediate products in heterogeneous catalytic reactions should be treated to-day in a different way. The reaction on the interface solid-gas occurs between adsorbed (chemical sorption) molecules and atoms or between adsorbed molecules or atoms and those striking the surface from the gas phase. As a result new sorption systems are formed on the surface, that may undergo further changes due to impact of molecules from the gas phase or some reaction on the surface. I do not think that in such a situation the explanation of reaction mechanism by means of known molecules is sufficient and represents true relations. It is improbable in such a very fast and complicated reaction as oxidation of ammonia that the intermediate products of catalytic reaction are desorbed, that they

enter the gas phase, react there, that the products are adsorbed again and undergo further reactions and that such series of processes happen many times with different molecules before the last products are formed.

In all present theories the high velocity of oxidation is insufficiently taken into consideration. The calculation proves that nearly every impact of an NH_3 molecule against the surface of catalyst leads to NO formation as the final result. It shows, that all intermediate processes (from NH_3 to NO) go on without activation. All impacts between different molecules or between molecules and the catalyst surface result probably in the desired reaction. It is difficult to understand this in the case of platinum catalyst, where at the temperatures of reaction atomic adsorption occurs. The suggestion of molecular adsorption of oxygen cannot explain the high velocity of processes, which either do not take place at all in the absence of catalyst, or form quite different products (as N_2 and H_2O). It would be difficult to understand the role of the catalyst. I believe the proper way of elucidating would be to examine the changes in the catalyst itself.

In the course of examining the system: $\text{A solid} \rightleftharpoons \text{B solid} + \text{C gas}$ I came to the conclusion that the process of interface transformation of A into B goes on without activation when a two-dimensional heat of activation is equal to zero and almost every CO_2 molecule striking the proper place of the crystal surface enters into reaction. This is a kind of a chain reaction. In the neighbourhood of the element which has just reacted the lattice is subjected to some transformation. In the reverse reaction of carbonate decomposition the heat of activation is equal to the heat of reaction.

It is known that distinct changes can be observed in the platinum catalyst for NH_3 oxidation before its efficiency reaches a maximum. It is possible, that the binding of oxygen in atomic form on the places which have just given up their oxygen (as NO or some intermediate product) goes on without activation. The accumulated energy in these places due to the high heat of oxidation is sufficient for the decomposition of bound oxygen into atoms.

If intermediate reactions in the gas phase occur besides the processes on the catalyst, they ought to have a character of chain reactions. Only on this assumption the very high velocity of the whole process may be explained.

PRZYPISY

- 1) Zawadzki i Wolmer, Roczniki Chem. 2, (1922) 158; 2) Z. angew. Chem. 33, (1920) 41; 3) Zawadzki i Lichtensteinowa, Roczniki Chem. 6, (1926) 824; 4) Zawadzki i Narkiewicz, Roczniki Chem. 7, (1927) 369; 5) Z. ang. Chem. 39, (1926) 321; 40 (1927) 166; 41 (1928) 205 i 262. 6) Trab. IX Congr. Intern.

Quim. pura apl., Madryt (1934) 3, 475; Z. Electrochem. 41 (1935) 466; Z. phys. Chem. B 39 (1938) 83, 45 (1939) 1; 7) Nagel, Z. phys. Chem. B 41 (1938) 71; 8) Zawadzki i Bądzynski, Roczniki Chem. 11 (1931) 158; Zawadzki i Perliński, C. r. 198 (1934) 200; 9) Nagel, Z. Elektrochem. 36, 754 i 756 (1930); 41 (1935) 468; p. także Z. phys. Chem. B 41 (1938) 71; 10) Briner, Meiner Rothen, J. Chim. phys. 23 (1926) 609; porównaj także Musgrave, Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. A 135 (1932) 30; 11) Bodenstein, Z. Elektrochem. 47 (1941) 287, 501 Kraus i Neuhaus, Z. phys. Chem. 50 (1941) 323; 12) Zawadzki i Bretsznajder, Z. Elektrochem. 41 (1935) 215, Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 951 i 982; 13) Zawadzki i Lichtensteinowa, loc. cit.; Parsons, Chimie et Industrie 4 (1920) 589; 14) J. Zawadzki — Festschrift Tillägnad J. Arvid Hedvall, Göteborg 1948, str. 611.

PRÓBY OTRZYMYWANIA PIĘCIOTLENKU AZOTU METODĄ ELEKTROCHEMICZNĄ

Recherches ayant en vue d'obtenir le pentoxyde d'azote par voie
electrochimique.

(Otrzymano dn. 4. XII. 1947).

Badania, przeprowadzone w latach 1936 i 1937 przez Dalmona¹⁾, Rogowina²⁾, Urbańskiego i Janiszewskiego³⁾ wykazały, że N_2O_5 zarówno jako związek gazowy, jak również rozpuszczony w stężonym HNO_3 lub CCl_4 posiada wielką zdolność nitracyjną i umożliwia dzięki temu wytwarzanie nitrozwiązków lub estrów kwasu azotowego, których w inny sposób otrzymać nie można.

Dotychczasowe metody wytwarzania N_2O_5 np. drogą odwadniania HNO_3 za pomocą P_2O_5 lub utleniania N_2O ozonem (zła wydajność) nie pozwalają ze względu na wysokie koszty marzyć o zastosowaniu technicznym. Według wydanego w r. 1910 patentu niemieckiego D.R.P. 231546 można otrzymać z roztworu 17,5% N_2O_4 w 100% HNO_3 roztwór 20% N_2O_5 w HNO_3 drogą elektrolitycznego utleniania.

Bliższe zbadanie przebiegu tej reakcji i ewentualnej możliwości zastosowania jej w produkcji technicznej było przedmiotem pracy niniejszej. Bardzo skomplikowany przebieg procesu, konieczność starannego wypróbowania i stosowania uciążliwych metod analitycznych sprawiły, że wykonane bardzo liczne pomiary i badania stanowią właściwie dopiero część wstępną pracy nad rozwiązaniem zagadnienia. Wybuch wojny uniemożliwił dalsze prowadzenie doświadczeń. (Aparatura została zniszczona wobec całkowitego spalania pracowni).

W referacie niniejszym podajemy krótki opis doświadczeń i stosowanych metod badania, pomijając znaczną część bardzo obfitego zebranego materiału doświadczalnego*), dotyczącego wypróbowania metod analitycznych, własności substratów i produktów reakcji, w ogólności — materiał pomocniczy.

Badanie własności roztworu N_2O_5 w HNO_3 bezwodnym (oleum azotowe), który pragnęliśmy otrzymać drogą elektrolizy, prowadziliśmy, sporządzając roztwór drogą rozpuszczenia N_2O_5 , otrzymanego znaną metodą chemiczną z P_2O_5 i HNO_3 w bezwodnym kwasie azotowym. Bardzo ważną

*) znajdujacego się do dyspozycji interesujących się tematem w Zakładzie Technologii Nieorganicznej (referat Z. Bańkowskiego).

dla celów technicznych jest trwałość sporządzonych roztworów. Wykonaliśmy szereg pomiarów szybkości rozkładu N_2O_5 , rozpuszczonego w HNO_3 . Już dawniej Rice i Goetz⁴⁾ oraz Eyring i Daniels⁵⁾ stwierdzili, że N_2O_5 rozkłada się w roztworze HNO_3 wolniej, niż N_2O_5 gazowy. Na podstawie pomiarów, prowadzonych w temperaturze 10° i 25° oraz w 18° dla kwasu, otrzymanego drogą elektrolizy, obliczano stałą szybkości rozpadu N_2O_5 według wzoru dla reakcji jednocząsteczkowych. Wyniki analiz różnymi metodami wahały się w granicach 12%, błędy są więc dość znaczne, tym niemniej pozwalające na przybliżone obliczenie stałej szybkości rozpadu. Stała ta wahała się w granicach $7,24 \cdot 10^{-6}$ i $8,36 \cdot 10^{-6}$ dla jednej metody analitycznej, w granicach $8,03 \cdot 10^{-6}$ i $9,35 \cdot 10^{-6}$ dla drugiej. Średnio można było przyjąć, że $k = 8 \cdot 10^{-6}$. Porównanie ze stałą dla rozkładu gazowego N_2O_5 (stała około $300 \cdot 10^{-6}$) wykazuje rozkład przeszło 30 razy wolniejszy. Obliczono dla roztworu o zawartości 23,44% niezwiązanego N_2O_5 , że czas potrzebny dla połowy rozkładu w 10° zawartego w roztworze N_2O_5 wynosi około 55 dni. W temperaturach wyższych różnice szybkości rozkładu w roztworze i w fazie gazowej zmniejszają się. W temperaturze 18° roztwór rozkłada się mniej więcej 20 razy wolniej, niż gazowy N_2O_5 ; w temp. 25° — około 16 razy wolniej. Czas rozpadu do połowy wynosi w temp. 18° dla roztworu, zawierającego 25,47% N_2O_5 niezwiązanego — 10,5 dnia; w temp. 25° dla roztworu o zawartości 6,35% N_2O_5 niezwiązanego 3,7 dnia. Jak widać zatem, musimy roztwór N_2O_5 w HNO_3 używać o ile możliwości zaraz po przygotowaniu, a jeśli trzeba przechowywać go przez kilka dni, trzymając go w jak najniższej temperaturze.

Metody analityczne.

W układzie badanym liczyć się należało z występowaniem całego szeregu związków, jak N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , HNO_2 , HNO_3 , NO_3 , HNO , itp. Duża lotność tych związków wymaga zastosowania specjalnych metod brania próbek do analizy. Łatwość przejścia jednych z tych związków w drugie i podobne reagowanie różnych związków z tym samym odczynnikiem niesłychanie utrudnia racjonalną analizę. Trzeba stosować założenia upraszczające, które zresztą są niewątpliwie słuszne w dużym przybliżeniu. Badając układy otrzymane przez elektrolizę N_2O_4 w HNO_3 zakładaliśmy, że roztwór zawiera jedynie HNO_3 , N_2O_4 i N_2O_5 .

Jak wiadomo, N_2O_4 rozpuszczony w wodzie przechodzi w HNO_3 i HNO_2 , gdy stosujemy ług, tworzy się azotyn i azotan. Trzeba się tu jednak liczyć z powstawaniem z HNO_2 kwasu azotowego i NO , co może powodować straty i niedokładne określenie stosunku kwasu azotowego i azotowego. Ponadto N_2O_5 w zetknięciu z wodą zaczyna się rozkładać. Jak widać, sam fakt analizy daje zmianę składu roztworu i wobec tego

wynik analizy nie odpowiada stanowi początkowemu. Staraliśmy się spro-
wadzić błędy, wynikające z powyższych przyczyn, do minimum. Najlepszą
zgodność otrzymywaliśmy, stosując następujący sposób postępowania, któ-
ry pozwalał uniknąć strat tlenków przy wkraplaniu do wody. Próby po-
bierano wtlaczając za pomocą specjalnego urządzenia, które wtlaczało
próbkę do kulistej ampulki z dwoma wyciągniętymi kapilarami. Ampulkę
wrzucano do roztworu 1 n NaOH i po rozbiciu natychmiast oznaczano drogą
miareczkowania całkowitą ilość kwasu wobec fluoresceiny. Drugą am-
pulkę rozbijano w butelce, zawierającej nadmiar zakwaszonego KMnO_4
o znanym mianie w temp. 40° . Po ostudzeniu oznaczano nadmiar KMnO_4
metodą Volharda (dodawanie roztworu KJ i po 2 minutach miareczkowa-
nie wydzielonego jodu tiosiarczanem wobec skrobi). Wahania pomiędzy
poszczególnymi oznaczeniami nie przekraczały 0,2% zawartości skład-
ników.

W przypadku analizy anolitu z doświadczeń nad elektrolizą ozna-
czano jeszcze H_2SO_4 , strącając BaSO_4 z próbki rozcieńczonej wodą i prawie
zobojętnionej. Metoda ta była jednak mało dokładna.

Na podstawie wyników analizy obliczano zawartość N_2O_4 , N_2O_5
i HNO_3 w sposób następujący:

Całkowitą kwasowość liczoną w procentach N_2O_5 otrzymujemy z równania:

$$\% \text{N}_2\text{O}_5 = A = \frac{0,054008 (\text{cm}^3 \text{ n Na OH})}{\text{ciężar próbki}} \cdot 100$$

$$\text{Stąd otrzymujemy } \% \text{ całkowitego } \text{N}_2\text{O}_5 = C = A - 1,174 B \quad \left(\frac{108}{92} = 1,174 \right)$$

$$\% \text{ całkowitej } \text{H}_2\text{O} = D = 100 - C - B.$$

18 g wody wraz z 108 g N_2O_5 dają 126 g HNO_3 , czyli 1% wagowy $\text{H}_2\text{O} +$
6% wagowych $\text{N}_2\text{O}_5 = 7\%$ wagowych HNO_3 .

$\text{N}_2\text{O}_5 = 7\%$ wagowych HNO_3 .

Jeżeli $C > 6 D$, to mamy więcej N_2O_5 , niż potrzeba do związania zawartej
w roztworze wody, a więc roztwór zawiera niezwiązany N_2O_5 .

Wtedy skład roztworu wynosi:

B % N_2O

(C-6D) % niezwiązanego N_2O_5

7D = 100 - B - C + 6 D % absolutnego HNO_3 .

Jeżeli $C < 6D$ wtedy nie wystarcza N_2O_5 do związania całej ilości wody
obecnej w roztworze; w roztworze nie ma niezwiązanego N_2O_5 , lecz jedynie HNO_3 ,
 H_2O i N_2O_5 .

Zależność % niezwiązanego N_2O_5 od otrzymanych bezpośrednio z analizy war-
tości A i B podaje wyrażenie:

$$\% \text{N}_2\text{O}_5 \text{ niezwiąz.} = [7 A - 2,218 B - 600].$$

Z wzoru tego wynika, że o ile wartość A i B znane są z błędem, wynoszącym
 $\pm a$ % i $\pm b$ % (na 100% roztworu), to błąd w oznaczeniu niezwiązanego N_2O_5 będzie:
 $\pm 7 b + 2,218 a$, a więc np., jeśli $a = b$, błąd jednego oznaczenia zasadniczego spowo-
duje blisko dziesięciokrotnie większy błąd w określeniu % niezwiązanego N_2O_5 .

Tak np., jeżeli $a = b = 0,2\%$, to błąd w % $\text{N}_2\text{O}_5 = \pm 1,85\%$.

Jeszcze przed rozpoczęciem właściwych doświadczeń przeprowadzono szereg badań nad korozją materiału aparatury. Zbadano odporność różnych materiałów na działanie kwasu azotowego różnych stężeń; kwasu, zawierającego N_2O_4 oraz roztworu, zawierającego HNO_3 obok N_2O_4 i N_2O_5 .

Celem zbadania odporności glinu metalicznego sporządzano cienkie blaszki ($10 \times 40 \times 0,6$ mm) glinu metalicznego o zawartości 98,5% i umieszczano je na 5 i na 12 dni w poddanym badaniu roztworze. Oznaczano stratę ciężaru i obserwowano zmiany powierzchni. Stwierdzono, że glin jest zupełnie odporny na działanie 97% HNO_3 , oraz na działanie roztworów N_2O_4 i N_2O_5 w bezwodnym HNO_3 , natomiast podlega działaniu roztworu N_2O_4 w HNO_3 , zawierającym 4% H_2O , jak również działaniu roztworu, zawierającego $2nH_2SO_4$.

M a g n e t y t, (odłupane kawałki elektrody magnetytowej, dostarczonej przez fabrykę R a d o c h a) wytrzymywał bardzo dobrze działanie kwasów, najslabiej działał roztwór, zawierający N_2O_5 (oleum azotowe).

Tak zw. acid elektrocement, jak również zaprawa kwasoodporna „Marywil“ nie są, jak się okazało, odporne na działanie badanych roztworów, straty %—we ciężaru są znaczne, znaleziono dla cementu 1,24—3,96%, dla zaprawy 0,58—1,26% po 2 dniach; po 6 dniach straty były znacznie większe: 6,31—7,54% dla cementu, 3,52—5,22% dla zaprawy. Jak widać, materiałów tych nie można stosować do budowy aparatury, tym bardziej, że korozji materiałów towarzyszy rozkład kwasów. Dalsze uwagi na temat korozji materiałów podamy przy opisie właściwych doświadczeń.

Próby elektrolizy roztworów N_2O_4 w HNO_3 .

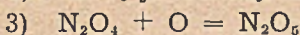
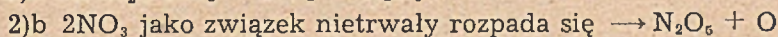
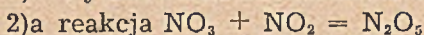
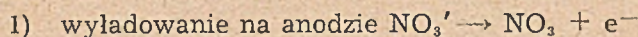
Przygotowanie roztworów.

Po wykonaniu szeregu prób otrzymywania ciekłego N_2O_4 za pomocą różnych metod, jak np. drogą ogrzewania mieszaniny stężonego HNO_3 i H_2SO_4 z arsenikiem w strumieniu powietrza, drogą redukcji za pomocą miedzi, zdecydowano się ostatecznie na dającą najlepsze wyniki metodę redukcji HNO_3 za pomocą siarki. Według metody tej w formie przez nas stosowanej do kolby destylacyjnej, zawierającej sproszkowaną siarkę wkrapla się stężony HNO_3 ; do kolby wprowadza się powietrze suszone za pomocą H_2SO_4 . Kolbę umieszcza się w naczyniu z wodą ogrzaną do 75° . Destyluje N_2O_4 i HNO_3 . W płuczce chłodzonej wodą z lodem kondensuje częściowo HNO_3 wysycony N_2O_4 . Dalej w wężownicy chłodzonej lodem z solą do -17° wykrapla się prawie całkowicie N_2O_4 i reszta HNO_3 . Ciecz sływa na dół do odbieralnika otoczonego płaszczem z zimną solanką o temp. około 0° i rozdziela się na 2 warstwy, większą górną o składzie

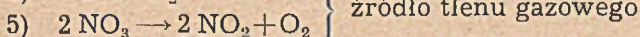
97% N_2O_4 , 2,3% HNO_3 i mniejszą zawierającą HNO_3 wysycony N_2O_4 . Powietrze wraz z resztką niewykruplonych par idzie do pompy wodnej.

Otrzymany N_2O_4 rozpuszczano w bezwodnym HNO_3 , wlewając bardzo powoli N_2O_4 do butli z HNO_3 przez długi lejek, którego nóżka była zanurzona w kwasie. Sporządzono roztwory, zawierające od 10—30% N_2O_4 . Bezwodny HNO_3 otrzymywano ze stężonego HNO_3 , poddanego uprzednio bieleniu strumieniem tlenu w temp. 40° , drogą destylacji próżniowej z H_2SO_4 (monohydrat).

Utlenianie N_2O_4 na N_2O_5 drogą elektrolityczną w roztworze stężonego kwasu azotowego przebiega prawdopodobnie według schematu następującego:



poza tym:



Możliwe jest też przedstawienie procesu za pośrednictwem również bardzo nietrwałego związku N_2O_6 .



Na wstępie do doświadczeń wykonano orientacyjny pomiar napięcia rozkładowego.

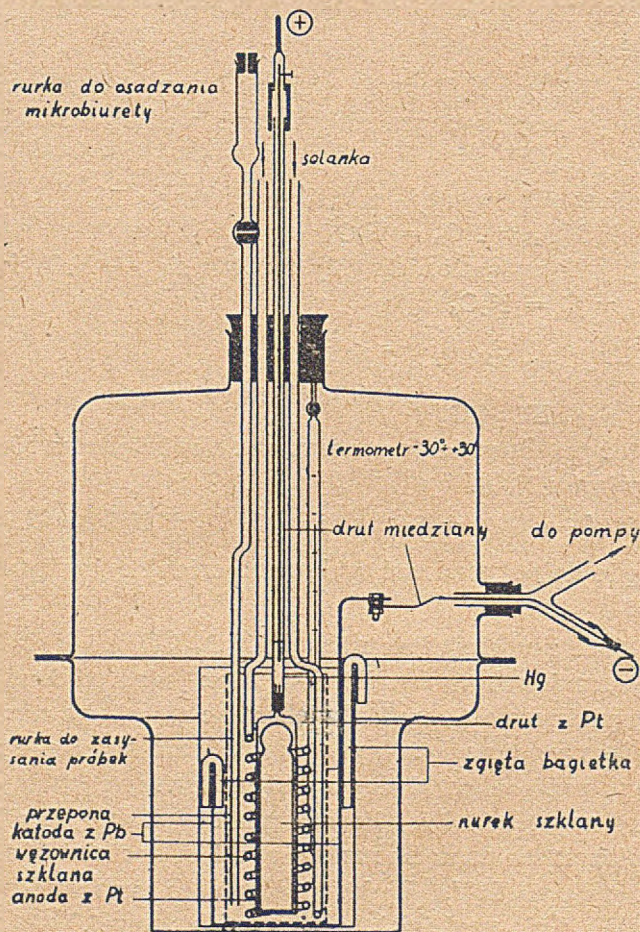
W naczynku, zawierającym roztwór N_2O_4 (12%) i N_2O_5 (8%) w bezwodnym HNO_3 , umieszczono w odległości 2 cm jedna od drugiej dwie płaskie elektrody platynowe (1 cm²). Zwiększając stopniowo napięcie między elektrodami odczytywano na czułym amperomierzu natężenie prądu. Z wykresu odczytano napięcie rozkładowe 0,8V; pierwszy pęcherzyk tlenu wydzielił się przy napięciu 1,9V. Po zastąpieniu płaskiej anody drucikiem platynowym otrzymano napięcie rozkładowe 1,1V, natomiast tlen wydzielił się już przy napięciu 0,93V. W doświadczeniach tych wodór zużywał się do redukcji HNO_3 i nie wydzieliał się w formie gazowej.

Wreszcie umieszczono anodę platynową w 20% roztworze N_2O_4 w HNO_3 , a katodę ołowianą w 2n H_2SO_4 . Elektrolity rozdzielała porowata przepona.

Na podstawie wykresu przyjęto napięcie rozkładowe 2,6V.

W pierwszej serii doświadczeń stosowano anodę platynową i katodę z ołowiu. Przyrząd, w którym prowadzono elektrolizę, w jego ostatecznej formie widzimy na rys. 1. Składał się on ze zlewki grubościennej na 500 cm³, do której wstawiano katodę z blachy ołowianej, zwiniętej cylin-

drycznie, o wysokości 80 mm, grubości blachy 3—5 mm, średnicy wewnętrznej 60 mm. Prąd do katody doprowadzał pasek ołowiany. Wewnątrz katody znajdowała się cylindryczna porowata przepona, zamknięta u dołu. Wewnątrz przepony umieszczona była anoda w formie gilzy z blachy platynowej wysokości 80 mm i średnicy 18 mm, zamkniętej od dołu. Dwa dospawane drucziki platynowe, tworzące pałąk i zatopione

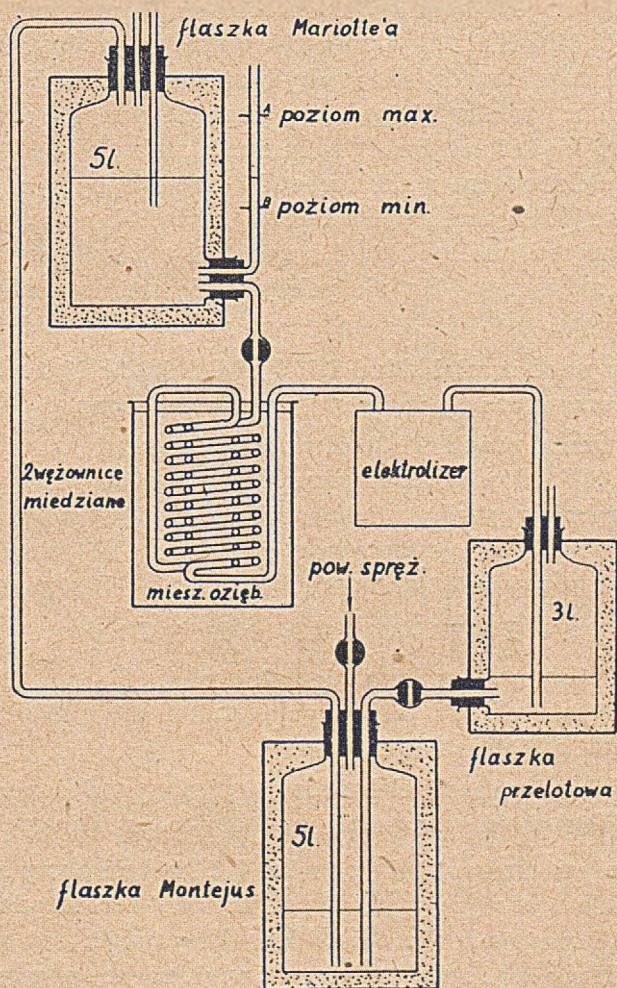


Rys. 1.

w rurce szklanej z rtęcią służyły do zawieszania anody i doprowadzały do niej prąd poprzez wpuszczony z góry drut miedziany i rtęć. Anodę otaczała szklana węzownica, przez którą płynęła ciecz chłodząca. W przestrzeni między anodą i przeponą znajdowała się rurka do zasysania próbek i termometr. Całe naczynie było umieszczone pod kloszem, złożonym z 2 części, szczelnie zamkniętym i połączonym z pompą wodną. Wszystkie połączenia

były odprowadzone na zewnątrz kioska. Przestrzeń anodowa mogła pomieścić do 160 cm^3 cieczy; przestrzeń katodowa do 250 cm^3 .

Doświadczenie wykazało, że chłodzenie elektrolizera za pomocą wody bieżącej, przepływającej przez węzownicę, nie wystarcza. Wobec tego zastosowaliśmy obieg chłodnicy według schematu podanego na rys. 2.



Rys. 2.

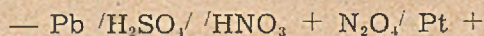
Solanka NaCl sphywała pod stałym ciśnieniem z wysoko ustawionej flaszki Mariotta do 2 węzownic miedzianych, umieszczonych w mieszance oziębającej, stąd do elektrolizera i dalej przez butlę przelotową do butli działającej jako przesyłacz (montejus) za pomocą sprężonego powietrza. Wszystkie aparaty były starannie izolowane.

Duże trudności nastęczało dobranie odpowiedniej przepony. Ostatecznie zdecydowano się na kwasoodporne przepony P u k a l l a Berlińskiej Fabryki Porcelany (porowatość 23,5%), nie były one jednak całkowicie kwasoodporne, wobec tego brano do każdego doświadczenia nową przeponę.

W pierwszym próbnym doświadczeniu anolit zawierał 17,44% N_2O_4 , 3,25% N_2O_5 , i 79,31% HNO_3 , był więc całkowicie bezwodny. Katolitem był $2n H_2SO_4$. Chłodzenie wodą bieżącą było niedostateczne, były więc straty N_2O_4 . Elektroliza trwała 7,5 godziny, napięcie wzrastało stopniowo od 4—6V, jednocześnie zaś natężenie prądu zmniejszało się (1,45—1,1A), zatem opór pozorny elektrolizera stale wzrastał. Średnio było V 5,45. A. 1,21, gęstość prądowa 4,1 A/dcm², gęstość prądu wzrastała w miarę pobierania prób (2,9—5,2), temp. anolytu 24,6°. Iloczyn V. I w przybliżeniu stały. Opór pozorny średnio 4,5 oma. Katoda pokrywa się osadem $PbSO_4$, wydzieliał się na niej wodór.

Otrzymany anolit miał skład 7,08% N_2O_4 , 9,62% N_2O_5 , 83,30% HNO_3 i ślady H_2SO_4 , oraz nieco osadu koloidalnego z przepony.

Po przerwaniu prądu woltomierz wskazywał stałe napięcie między elektrodami 1,80V. Po włączeniu amperomierza do końcówek elektrod stwierdzono przepływ prądu o natężeniu 0,4A (utrzymującym się przez czas dłuższy) w kierunku przeciwnym do prądu elektrolizującego. Elektrolizer działał tu zapewne jak ogniwo Grovego — Bunsena.



Procesem zasadniczym w tym ogniwie była reakcja $Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2$, kwas azotowy działał jako depolaryzator, utleniając wodór, który w myśl równania powstaje na platynie.

Widać stąd, że w czasie elektrolizy napięcie przyłożone miało do pokonania siłę elektromotoryczną ogniwa, którym jest sam elektrolizer.

W następnym doświadczeniu I l o ś c i o w y m wstawiono do obwodu elektrycznego opornicę suwakową dla regulacji napięcia. Napięcie początkowe wynosiło 6 woltów. Przy włączaniu prądu na początku elektrolizy, a także po każdej przerwie, znaczne w pierwszej chwili natężenie prądu malało, natomiast napięcie na elektrolizerze rosło. Drogą regulacji oporu zewnętrznego starano się utrzymać stałe napięcie 7 woltów. Widać stąd, że początkowy opór pozorny elektrolizera szybko wzrastał; w dalszym biegu elektrolizy ten opór po osiągnięciu maksimum zaczął nieco spadać, nie osiągając jednak wartości początkowej. Gęstość prądu wzrastała w miarę pobierania prób do elektrolizy, w związku z tym obserwowano obfite wydzielanie się wodoru na katodzie. W tablicy I podano szereg danych z przebiegu doświadczenia.

T a b l i c a I.

Okres	Czas trwania okresu w godz.	Napięcie śr. w woltach	Natężenie prądu (śr.) w amp.	Gęstość prądu na anodzie
I	2	6,0	1,90	3,8
II	2	6,65	1,54	4,0
III	2	7,0	1,85	5,1
IV	2	7,0	1,97	6,1
V	0,5	7,0	2,05	6,8
średnio	—	6,68	1,84	4,8

Temperatura anolitu wahała się w granicach 10,9—14,4°, średnio 12,3°.

A n o l i t w tym doświadczeniu zawierał 16,8% N_2O_4 i 0,90% niezwiązanego H_2O (podając skład anolitu, piszemy minus 5,40% N_2O_5 , co oznacza ilość, jaka odpowiada niezwiązanej wodzie. Elektrolizę doprowadzono prawie do końca, tak że pozostało tylko 0,09% N_2O_4 . Ciecz anodowa (anolit) po reakcji była zanieczyszczona H_2SO_4 , którego obecność stwierdzono już po 6 godzinach elektrolizy i osadem koloidalnym z przepony.

Przebieg procesu możemy odczytać z tablicy II:

T a b l i c a II.

Liczba godzin od początku elektrolizy	% N_2O_4	% N_2O_5 (niezwiązanego)	Całkowita kwasowość wyrażona w % N_2O_5
0	16,80	— 5,40	90,26
2	11,19	+ 5,30	90,01
6	2,34	+ 14,12	88,48
8,5	0,09	+ 14,86	87,87

Szybkość procesu i wydajność prądowa spada w miarę postępu elektrolizy.

Z bilansu materialnego anolitu wynika po przeliczeniu na mole, że anolit stracił 0,2420 moli N_2O_4 , zyskał 0,1984 m N_2O_5 ; różnica tłumaczy się przejściem drogą dyfuzji około 13% N_2O_4 do katolitu, oraz stratami na skutek parowania (około 5%).

Wydajność utlenienia, tj. % N_2O_4 utlenionego do N_2O_5 wyniosła 81,91%, wydajność prądowa procesu obliczona na podstawie przepuszczonych amperogodzin (15,35 Ah) wynosiła 34,2%, zużycie energii 0,524 kWh na mol utworzonego N_2O_5 .

II doświadczenie ilościowe.

Z doświadczenia poprzedniego zdaje się wynikać, że mała ilość wody w surowcu wyjściowym nie wpływa ujemnie na przebieg procesu. W celu przekonania się, jaki będzie wpływ większej ilości wody niezwiązanej na

HNO_3 , przygotowano anolit zawierający 2,5% niezwiązanego H_2O , jednocześnie jednak, chcąc otrzymać produkt, zawierający dużą ilość N_2O_5 , wprowadzono 27,3% N_2O_4 . (W rachunkach naszych przyjmujemy, że N_2O_4 i H_2O istnieją obok siebie w stężonym kwasie azotowym niezwiązane).

Doświadczenia prowadzono przez 6 godzin (mniej ważne szczegóły pomijamy). Zawartość N_2O_4 spadła poniżej 2%, otrzymano produkt, zawierający około 23% niezwiązanego N_2O_4 w HNO_3 . Widać z tego, że nie ma potrzeby stosowania do sporządzenia anolitu zupełnie bezwodnego kwasu, oczywiście, obecność H_2O zmusza do wzięcia większej ilości N_2O_4 . Podczas doświadczenia H_2SO_4 z katolitu stopniowo dyfundował do anolitu; w przeciągu pierwszych sześciu godzin były to ilości minimalne, później wzrastały, osiągając 2% H_2SO_4 .

Na podstawie obliczeń stwierdzono, że podczas doświadczeń przedyfundowało do katolitu 9% początkowej ilości N_2O_4 , na straty przez odparowanie poszło 16%, wydajność utleniania była zatem 74,9%. Wysokie straty przez wyparowanie spowodowane były dużą zawartością N_2O_4 w cieczy, wobec tego w jednym z następnych doświadczeń przebudowaliśmy aparaturę celem zmniejszenia tych strat.

Wydajność prądowa w doświadczeniu opisywanym wyniosła 36,5% zużycia energii.

W dwóch doświadczeniach następnych zastosowano mniejsze napięcie 5 wolt, w pierwszym ponadto przepone bardziej porowatą. Oba doświadczenia dały wyniki ujemne, woda dyfundowała z przestrzeni katodowej do anodowej, powstający w mniejszej, niż w poprzednich doświadczeniach ilości N_2O_5 , szczególnie w doświadczeniu z bardziej porowatą przeponą, przechodził w HNO_3 , N_2O_5 niezwiązanego nie znaleziono. Z przebiegu doświadczeń, których szczegółowy opis za wiele by zabrał miejsca, wynika, że przyczyną dyfundowania wody do anolitu była po części w pierwszym doświadczeniu większa porowatość przepony, lecz w znacznej części w obu doświadczeniach zmniejszone napięcie.

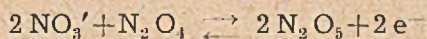
Wnioski ogólne z pierwszej serii (5) doświadczeń były następujące: W czasie elektrolizy ubywało elektrolitu, wydzielaly się produkty gazowe, wodór na katodzie, tlen na anodzie tym obficie, im gęstość prądu była większa. Z przestrzeni anodowej odparował N_2O_4 w ilości tym większej, im większe było jego stężenie i im wyższa temperatura.

Na katodzie ołowianej powstawał PbSO_4 . Ciecz katodowa i anodowa oddawały sobie wzajemnie pewne składniki, częściowo drogą wędrówki jonów, częściowo drogą dyfuzji przez przeponę. Do przestrzeni katodowej przedostawały się jony H^+ , oraz N_2O_4 , przenikanie N_2O_4 zwiększało się znacznie w miarę wzrostu temperatury. Do przestrzeni anodowej, dostawały się jony SO_4^{--} , także woda (patrz wyżej). Przy jednakowych poziomach cieczy po obu stronach przepony część anolitu przelewała się na

stronę katodową wskutek większego ciśnienia hydrostatycznego na ścianki przepony od strony anody. Zapewne pewną rolę odgrywał także przepływ elektroosmotyczny, skierowany do katody, być może utrudniał on dyfuzję H_2O i H_2SO_4 do anolitu. — Przemawia za tym przechodzenie H_2O przy zastosowaniu mniejszych napięć. Opór elektrolitu podczas elektrolizy nie był stały; na samym początku miał, jak się zdaje, wartość teoretyczną, później szybko wzrastał i po przejściu przez maksimum spadał, nie osiągając jednak poziomu pierwotnego. Nie udało się na razie wytłumaczyć tego zjawiska.

Jak podano wyżej, zastosowanie napięcia poniżej 5V uniemożliwiało prowadzenie procesu. Zawartość pewnej ilości wody w roztworze początkowym nie przeszkadzała, trzeba jednak było zwiększyć odpowiednio ilość N_2O_4 . Proces utleniania przebiegał tym łatwiej, im wyższe było początkowe stężenie N_2O_4 ; podczas procesu w miarę ubywania N_2O_4 wydajność prądowa spadała. — Pożądane było prowadzenie procesu jak najszybciej, by uniknąć rozcieńczenia (przejście $N_2O_4 \rightarrow HNO_3$), na skutek dyfuzji wody w przestrzeni katodowej.

Jeżeli proces elektrolizy ująć w równanie sumaryczne:



to potencjał utlenienia

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C^2_{N_2O_5}}{C^2_{NO_3'} \cdot C_{N_2O_4}}$$

Ze wzoru tego wynika, że potencjał wzrasta w miarę powstawania oleum azotowego (roztwór N_2O_5 w HNO_3), pociągnąć to musi za sobą stopniowy wzrost strat wskutek wydzielania się cząsteczkowego tlenu drogą wylądowania jonów OH' . Ten ostatni proces uniemożliwia osiągnięcie bardzo wysokich stężeń N_2O_5 w HNO_3 .

Należy przypomnieć raz jeszcze, że stosowane metody analityczne nastroczały duże trudności, rachunki bilansowe komplikowała nieznaną ilość składu kwasu, zawartego w porach przepony (około 5% całości), oraz ilości wydzielonych produktów gazowych.

Celem uniknięcia strat spowodowanych odparowywaniem N_2O_4 zmodyfikowano zastosowaną do elektrolizy aparaturę w ten sposób, że zamknięto przeponę od góry korkiem cementowym, przez który przechodziły rurka z rtęcią (doprowadzenie prądu do anody), dwie rurki węzownicy chłodzącej, rurka do napełniania, odprowadzenia tlenu, lub doprowadzenia sprężonego powietrza, rurka do pobierania próbek, termometr i wreszcie rurka do wytłaczania anolitu. Zewnętrzna powierzchnia boczna przepony od góry do poziomu anolitu była pokryta pasem cementu. Przestrzeń gazowa nad anolitem była wobec tego zamknięta, straty N_2O_4 przez uchodzenie tego gazu doprowadzone zostały praktycznie do zera; wydzielający się na ano-

dzie tlen odprowadzano na zewnątrz przez płuczkę z ługiem. Pierwsze doświadczenie w ulepszonej aparaturze nie udało się o tyle, że z powodów zewnętrznych analizę otrzymanego drogą elektrolizy roztworu można było wykonać dopiero po kilku dniach. Jak wiadomo, roztwór taki nie jest trwały, N_2O_3 stopniowo się rozkłada. Można to było poznać po zmianie barwy roztworu. Z tego powodu znaleziona drogą analizy zawartość N_2O_3 była niższa od otrzymanej drogą elektrolizy, a więc wyniki doświadczenia obliczone z analizy gorsze od faktycznych.

W doświadczeniu tym opór wewnętrzny elektrolizera był na początku procesu prawie równy teoretycznemu (około 1,1 ohma), później jednak szybko wzrósł, aż do 7,3 ohmów po 23 minutach i wtedy dopiero zaczął spadać z powrotem, osiągając po 2 godzinach wartość 2,5 ohma, która ustaliła się do końca procesu.

Przez pierwsze 4 godziny ciśnienie w aparacie było nieco niższe od atmosferycznego, po upływie tego czasu wytworzyło się niewielkie nadciśnienie, które umożliwiło pęcherzykom tlenu początkowo powolne, później szybsze przechodzenie przez płuczkę. Te zmiany ciśnienia w elektrolizerze pozwoliły wyciągnąć wniosek, że na początku reakcji tlen elektrolityczny zużywa się na utlenianie N_2O_1 na N_2O_3 , później zaś wobec spadku stężenia N_2O_1 i zwiększenia stężenia N_2O_3 coraz to więcej tlenu wydziela się w postaci gazowej. Wniosek ten zgadza się z obserwacjami z poprzednich doświadczeń, wskazującymi na spadek wydajności prądowej w miarę postępu elektrolizy.

W doświadczeniu tym obliczono na podstawie wyników pomiarów:

wydajność utleniania	69,1%
wydajność prądowa	35,7%
zużycie energii	0,528 kWh/1 mol N_2O_3

W rzeczywistości wyniki były lepsze od znalezionych, ponieważ w rachunku nie uwzględniono HNO_3 znajdującego się w elektrolizie w porach przepony i w katolicy, poza tym zaś skutek opóźnionego wykonania analiz część N_2O_3 się rozłożyła.

W doświadczeniu następnym wykonanym w warunkach takich, jak poprzednio, obserwowano po 2 godzinach opór 2,2 ohma, po 4 godzinach maksimum 4,1 ohma, poniżej stopniowy spadek, w końcu doświadczenia 2,7 ohma.

Otrzymano oleum zawierające	25,47%	niezwiązanego N_2O_3
	2,67%	nieutlenionego N_2O_1
	71,12%	HNO_3
	0,74%	H_2SO_4

Wydajność i zużycie energii wynosiło:

W okresie	Wydajność utleniania	Wydajność prądowa	Zużycie energii w kWh/1 mol N_2O_5
I 5,5 godz.	91,5 ⁰ / ₀	46,9 ⁰ / ₀	0,400
II 3 „	58,6 ⁰ / ₀	30,5 ⁰ / ₀	0,600
III 2,5 „	56,2 ⁰ / ₀	26,1 ⁰ / ₀	0,710
razem 11,5 godz.	średnio 73,0 ⁰ / ₀	36,8 ⁰ / ₀	0,510

Spadek wydajności w miarę postępu elektrolizy zaznaczył się bardzo wyraźnie.

Wykonano szereg prób zastosowania zamiast anody platynowej anody z innych materiałów. Przekonano się w próbie prowadzenia elektrolizy stężonego HNO_3 z elektrodami glinowymi, że natężenie prądu szybko spada (po 10 minutach np. spadek z 0,2 amp — 0,03 amp). Po dodaniu N_2O_4 , która działa depolaryzująco, zaobserwowano słaby wzrost natężenia prądu, później jednak znowu spadek. Najwidoczniej skutek tworzenia się warstewki wodorotlenku glinowego na anodzie pozorny opór elektrolitu wzrasta gwałtownie, utrudniając przepływ prądu.

Ujemne wyniki dała również próba zastosowania anody ołowianej i żelazo-krzemowej zapewne z analogicznych powodów. Nie udało się również osiągnąć lepszych wyników z anodą magnetytową, której zachowanie się studiowano nieco obszerniej, — ograniczymy się więc tylko do krótkich uwag. Obserwowano b. znaczny i szybki wzrost oporu elektrolizera w miarę postępu elektrolizy, w związku z tym przebieg procesu utleniania był b. powolny i wydajność prądowa b. niska. Przypuszczalną przyczyną tego wzrostu było, sądząc z dokonanych obserwacji, przede wszystkim pasywacje anody (prócz tego jednak pewien wpływ miało wydzielanie się b. licznych pęcherzyków gazu, pozostających w postaci zawiesiny w elektrolicie, skutkiem czego zmniejszał się przekrój czynny, prowadzący prąd). Część pęcherzyków przyklepiała się do powierzchni elektrod. Stwierdzono, że po zmianie na chwilę kierunku prądu pozorny opór elektrolitu natychmiast spadał do wartości początkowej (później znowu szybko wzrastał, gdy przywrócono właściwy kierunek prądu). Nasunęło to myśl zastosowania stałej domieszki prądu zmiennego do zasadniczego prądu elektrolizującego. Doświadczenia wstępne tego typu wykonano z anodą platynową i magnetytową, nie udało się jednak przed przerwaniem pracy otrzymać obrazu, któryby mógł być punktem wyjścia do dalszych bardziej systematycznych doświadczeń.

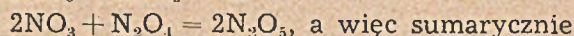
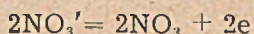
Wydajność utleniania w doświadczeniu z anodą platynową wynosiła 59,6⁰/₀, wydajność prądowa była b. niska, licząc tylko prąd stały 18,8⁰/₀, uwzględniając prąd stały i zmienny 9⁰/₀; zużycie energii było b. duże

0,806 kWh przy uwzględnieniu z rachunku tylko prądu stałego; 1,554 kWh uwzględniając prąd stały i zmienny. Natomiast domieszanie prądu zmiennego zmniejszyło wydatnie polaryzację anody platynowej, dzięki czemu opór elektrolizera miał wartość stałą, niewiele wyższą od teoretycznej. Nie udało się na razie wyjaśnić przyczyny zaobserwowanych faktów.

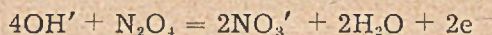
Streszczenie wyników.

1) Droga elektrolizy roztworu N_2O_4 w stężonym HNO_3 możemy w temp. $0^\circ-25^\circ$, stosując anodę platynową, utlenić około 80% wprowadzonego N_2O_4 na N_2O_5 z przeciętną wydajnością prądową 35%. Zużycie energii wynosi około 0,5 kilowatgodzin na mol otrzymanego N_2O_5 .

2) Przebieg procesu możemy wyrazić schematycznie za pomocą następujących równań:



Procesem ubocznym jest wydzielanie się tlenu częściowo zapewne z rozpadu NO_3 na N_2O_3 i NO_2 oraz z wyładowania jonów OH' . Jony OH' reagują prawdopodobnie z N_2O_4 według równania:



proces ten powoduje rozcieńczanie się produktu. Podany powyżej proces uboczny, który występuje przy niskim napięciu, oraz wydzielanie się gazowego tlenu, są przyczyną niskiej wydajności prądowej.

3) Przebieg procesu komplikuje bardzo silna polaryzacja anodowa platyny, zwłaszcza w początkowym stadium procesu. Wskutek tego rośnie nadmiernie opór elektrolizera i zwiększa się zużycie energii. Polaryzacja występuje tym silniej, im niższa jest temperatura i im większa gęstość prądu.

Wobec tego jednak, że wraz ze wzrostem temperatury powyżej 10° wzmagają się znacznie rozkład termiczny produktu reakcji i dyfuzja wody do przestrzeni anodowej, musimy pracować właśnie w niskiej temperaturze i stosując dużą gęstość prądu.

4) Stężenie produktu (zawartość N_2O_5 w HNO_3) zależy od początkowego stężenia N_2O_4 w roztworze i przepuszczonej ilości elektryczności. Zawartość kilku procent wody nie wpływa ujemnie na proces, jeśli jednocześnie użyć odpowiednio więcej N_2O_4 . Wydajność prądowa spada sil-

nie w miarę postępu elektrolizy, nie opłaca się więc otrzymywanie zbyt stężonych roztworów N_2O_5 i doprowadzanie utleniania N_2O_4 do końca. Produkt otrzymany przy elektrolizie jest nieco zanieczyszczony kwasem siarkowym i w dotychczasowych doświadczeniach osadem koloidalnym z rozpuszczonych części przepony. Przez dodanie sproszkowanego $Ba(NO_3)_2$ i dekantację można ten produkt oczyścić; przechowywać go należy w temperaturze poniżej 10° .

Próby zastosowania innych elektrod poza platyną nie dały wyników dodatnich. Na dalsze studia zasługuje, być może, anoda magnetytowa.

Próby dodawania do prądu stałego prądu zmiennego nie wyszły poza zakres jakościowych doświadczeń wstępnych; już jednak pierwsze wyniki wykazały, że zagadnienie to zasługuje na przestudiowanie.

Bardzo ważną rzeczą byłoby również przestudiowanie procesu w elektrolizerze przepływowym (zagadnienie usunięcia przepony).

Zakład Technologii Chemicznej
Nieorganicznej,
Politechniki Warszawskiej

R é s u m é

Par l'oxydation électrolytique des solutions de N_2O_4 dans HNO_3 concentré on a obtenu dans le compartiment anodique d'un électrolyseur les solutions de N_2O_5 dans HNO_3 absolu. On a travaillé avec une densité de courant ca 5 ampères par décimètre carré, dans l'intervalle de température $0-20^{\circ}$. On a obtenu des solutions renfermant jusqu' à 25% N_2O_5 libre avec le rendement de courant ca 35%. On a constaté que l'anode de platine est la seule applicable. On a tenté de diminuer une forte polarisation anodique par l'addition d'un courant alternatif au courant continu.

PRZYPISY

- 1) Centr. 1936, I 341 i 1876; 2) Centr. 1936 I 76; 3) Roczniki Chem. 17, 349 (1937);
- 4) J. Phys. Chem. 31, 1572 (1927); 5) J. Amer. Chem. Soc. 52, 1486 (1930).

STEFAN WEYCHERT

Z BADAŃ NAD OTRZYMYWANIEM WYSOKOPROCENTOWEGO TECHNICZNEGO PODCHLORYNU WAPNIOWEGO

**Recherches sur la préparation de l'hypochlorite de chaux technique
à haute teneur.**

(Otrzymano dn. 4. XII. 47).

W początkach 1939 r. wykonałem w Zakładzie Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej pracę, której celem było ustalenie metody otrzymywania wysokoprocentowego technicznego podchlorynu wapniowego. Oryginalne materiały dotyczące tej pracy zaginęły w Gmachu Technologii P. W. w czasie działań wojennych. Ocalało natomiast jedno ze sprawozdań przechowywane w moim mieszkaniu i ono stanowi treść niniejszego komunikatu. W sprawozdaniu tym, pisanym jedynie pod kątem widzenia informowania o osiągniętych wynikach, nie było ani szczegółowego opisu badań, metod analitycznych, ani wielu danych liczbowych uzasadniających wyprowadzone wnioski. Nie było również zestawienia obszernej literatury tego przedmiotu.

Otrzymywanie podchlorynu wapniowego stanowi już dziś ważny dział przemysłu nieorganicznego, mówi się o nim w najnowszych podręcznikach^{1,2)}, wiele też danych tam zawartych zgadza się z wynikami moich ówczesnych doświadczeń. Sądzę, że w warunkach powyższych będzie rzeczą najbardziej celową ograniczenie się do ogłoszenia sprawozdania z r. 1939 w formie prawie niezmienionej, ze szczególnym zwróceniem uwagi na zastosowaną wówczas metodę badania procesu za pomocą stałej mikroskopowej obserwacji przebiegu kolejnych reakcji, oraz zdjęć mikroskopowych.

I.

W doświadczeniach wstępnych chlorowano breję, zawierającą 30% CaO, otrzymaną przez zalanie z grubsza roztartego CaO (z marmuru) wyliczoną ilością wody. Breja po zgaszeniu dojrzewała ok. 24 godzin, po czym była używana do doświadczeń.

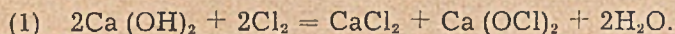
Do doświadczeń prowadzonych w zlewce na 400 cm, zaopatrzonej w mieszadło, brano porcje breji 300-gramowe; chlor z butli poprzez wycelowany fleometr doprowadzano do breji belkotką z szybkością około

¹⁾ „R o g e r's Industrial Chemistry“ 1942. New Jork, str. 452 i nast.

²⁾ W o l f k o w i c z „Obszczaja chemiczeskaja tiechnologia“, 1946, Lenin-grad—Moskwa, str. 157 i nast.

7 l./godz. (0,3 mola), w temp. 30—40°C. W toku doświadczenia pobierano próbki breji i oznaczano zawartość Ca (OCl)₂.

a) Stwierdzono, że ilość znajduwanego w breji Ca (OCl)₂ odpowiada ilości wprowadzonego chloru w myśl równania:



b) Zauważono, że efekty związane z obecnością wolnego chloru w roztworze podchlorynu (wzrost temperatury, żółknięcie, rozrzedzenie breji, burzenie się, spadek zawartości Ca(OCl)₂, obecność chloranów), występują wcześniej, niżby się można było spodziewać z ilości użytego do doświadczenia CaO i doprowadzonego chloru. Efekty te występowały np. już po doprowadzeniu 75% ilości chloru potrzebnej zgodnie z równaniem (1) do całkowitego przeprowadzenia Ca(OH)₂ w CaCl₂ i Ca(OCl)₂ (przy „75% schlorowania“).

Zauważono, że nawet po doprowadzeniu chloru w ilości większej, niż stechiometryczna, w breji znajdują się jeszcze grudki wapna. Nie ulegają one łatwo działaniu wody, a rozpuszczają się dopiero w rozcieńczonym HCl. Te grudki niedostatecznie zgaszonego CaO nie mogły, oczywiście, wejść w reakcję i to było przyczyną nienormalnie szybkiego występowania wolnego chloru.

Wobec powyższego:

II.

Przeprowadzono próby gaszenia wapna inaczej, mianowicie początkowo znanym w technice sposobem „na sucho“, tj. małą ilością wody, otrzymując następnie, zależnie od postępowania, breję o różnej konsystencji, mimo tej samej procentowej zawartości CaO.

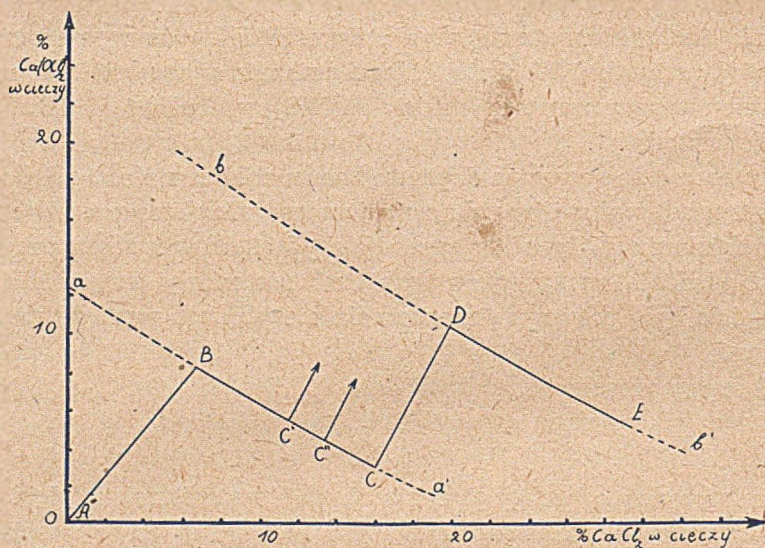
Stwierdzono, że można otrzymać breję o jednolitej konsystencji, pozbawioną grudek widocznych gołym okiem lub pod mikroskopem. W tym celu gasi się CaO drobno zmielone i przesiane przez sitą (900 oczek/cm²), początkowo małą ilością wody (100 cz. CaO na 60 cz. wody), przy czym temperatura znacznie się podnosi, a CaO rozpada się na subtelny pył, który następnie zarabia się pozostałą ilością wody przy jednoczesnym mieszaniu. Stwierdzono, że w tak przygotowanej breji Ca(OH)₂ wiąże część wody, tworząc wodzian Ca(OH)₂ · H₂O. Breję taką stosowano do wszystkich późniejszych doświadczeń; można było chlorować ją do 98%,

III.

Zbadano przebieg chlorowania breji dobrze zgaszonej (patrz p. II) o zawartości CaO 20% i 30% w temperaturze 30° (p. wykres i fotografie), oraz 15° i 45°. Doświadczenia te przeprowadzono z większymi ilościami breji

(do 1 kg), analizując w toku chlorowania skład roztworu i fazy stałej (po odwirowaniu) przy jednoczesnej ścisłej kontroli mikroskopowej występujących produktów pośrednich. — We wszystkich doświadczeniach wielce pomocny okazał się stały pomiar konsystencji breji. Miarą względną tej konsystencji było natężenie prądu zasilającego motorek, poruszający mieszadło, przy czym stałość obrotów mieszadła była kontrolowana za pomocą licznika wodnego.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że chlorowanie breji w temp. 30° przebiega, jak poniżej:



Rys. 1.

Stadium 1. Powstający CaCl_2 i Ca(OCl)_2 w stosunku 1 mola CaCl_2 na 1 mol Ca(OCl)_2 całkowicie rozpuszczają się w wodzie, tworząc roztwór coraz bardziej stężony, natomiast w fazie stałej pozostaje wyłącznie wodzian $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Na skutek zmniejszenia się ilości $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w breji, połączonego ponadto z wydzielaniem związanej wody, obserwuje się w tej fazie chlorowania znaczne rozrzedzenie breji (na wykresie odcinek A—B).

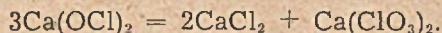
Stadium 2. Z chwilą, kiedy stężenie Ca(OCl)_2 dojdzie do około 8% (na wykresie punkt B), a równoważne mu stężenie CaCl_2 do ok. 6,5% następuje wydzielenie się pierwszych kryształów w postaci dużych sześciobocznych płytek, jak stwierdzono drogą analizy, pochłorynu dwuzasadowego $\text{Ca(OCl)}_2 \cdot 2\text{Ca(OH)}_2$. W miarę dalszego chlorowania przybywa tych kryształów kosztem niknącego wapna. Jednocześnie wobec rosnącego stężenia CaCl_2 , stężenie Ca(OCl)_2 , jak stwierdzono, wydatnie się obniża. Taki jest

przebieg do chwili, kiedy zostaną zużyte resztki wapna (na wykresie punkt C); faza stała składa się wtedy wyłącznie z kryształów podchlorynu dwuzasadowego. Na skutek wydzielania się podchlorynu dwuzasadowego rozrzedzanie się breji, tak wyraźne w stadium 1, w stadium 2 zostaje zahamowane, a nawet przy pewnych stężeniach początkowych CaO w breji daje się zauważyć pod koniec tego stadium nieznaczne zgęstnienie. Położenie punktu C na krzywej a — a' zależy oczywiście od wyjściowego stężenia CaO w breji. Dla stężeń mniejszych odcinek B C jest krótszy (np. punkty C', C'').

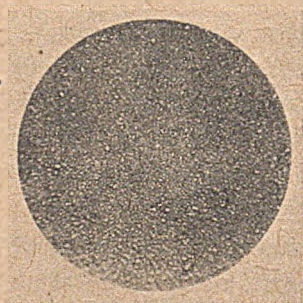
Stadium 3. Z chwilą, gdy znikną resztki wapna, następuje chlorowanie podchlorynu dwuzasadowego. Tworzą się nowe ilości $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, a jednocześnie uwalnia się $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ już istniejący w podchlorynie dwuzasadowym, skutkiem czego stężenie $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ w roztworze rośnie wraz ze stężeniem CaCl_2 w przybliżeniu w stosunku 2 moli $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ na 1 mol CaCl_2 . Równolegle następuje dalsze znaczne zmniejszenie się konsystencji związane ze zmniejszeniem się zawartości fazy stałej w breji.

Stadium 4. Kiedy stężenie $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ osiągnie wartość równą rozpuszczalności podchlorynu obojętnego w roztworze chlorku wapnia, rozpoczyna się on wydzielać w postaci małych kwadratowych płytek, przekształcających się następnie w płytki ośmioboczne o zaokrąglonych narożach, których skład, jak należy przypuszczać, odpowiada wzorowi $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ *).

Jednocześnie wobec rosnącego stężenia CaCl_2 spada stężenie $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Wydzielanie $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ trwa do chwili, gdy cały podchloryn dwuzasadowy wejdzie w reakcję. W roztworze mamy wówczas obok CaCl_2 również i $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, a stężenie jego odpowiada rozpuszczalności $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w roztworze CaCl_2 o danym stężeniu. W fazie stałej natomiast znajduje się wyłącznie $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Od momentu wydzielania się pierwszych kryształów $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ konsystencja breji silnie wzrasta i osiąga swoje maximum przy końcu chlorowania breji. W razie doprowadzenia nadmiaru chloru („przechlorowania“) w wytworzonym kwaśnym środowisku przebiega z dużą szybkością egzotermiczna reakcja rozkładu $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ w myśl równania:



*) W literaturze istnieje rozbieżność danych co do ilości cząsteczek wody krystalizacyjnej w podchlorynie obojętnym. I tak np.: wzór $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ podaje K i n g z e t t, J. chem. Soc. 2. 404 (1875); wzór $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ podają m. inn. E. A. O' C o n n o r, J. chem. Soc. 2700 (1927) i J. O u r i s s o n, Bull. Soc. ind. 103, 217 (1937); wzór $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ podaje R o g e r's „Industrial Chemistry“; str. 453. Według mojej przybliżonej analizy podchlorynowi obojętnemu krystalizującemu w czworolub ośmiobocznych płytkach odpowiada wzór $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



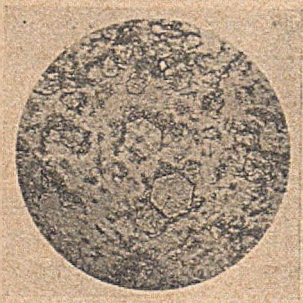
Fot. 1. (pow. 105 razy)

Breja dobrze zgaszona, widoczne równomierne rozproszenie cząstek wodorzianu $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Na wykresie p. A).



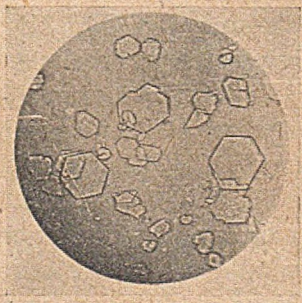
Fot. 2. (pow. 105 razy)

W breji zjawiają się pierwsze kryształy podchlorynu dwuzasadowego $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ w formie sześciobocznych tabliczek. (Na wykresie p. B).



Fot. 3. (pow. 105 razy)

W miarę chlorowania kryształy podchlorynu dwuzasadowego rosną. Wodrzianu wapnia coraz mniej (Na wykresie odcinek B—C).



Fot. 4. (pow. 105 razy)

Faza stała składa się wyłącznie z kryształów podchlorynu dwuzasadowego. (Na wykresie p. C).



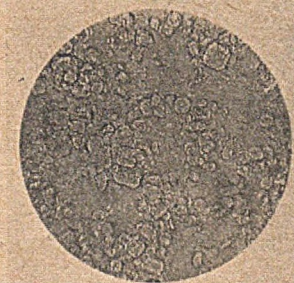
Fot. 5. (pow. 105 razy)

Obok rozpuszczających się kryształów podchlorynu dwuzasadowego zjawiają się małe kryształki podchlorynu obojętnego $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w postaci kwadratowych płytek. (Na wykresie odcinek D—E).



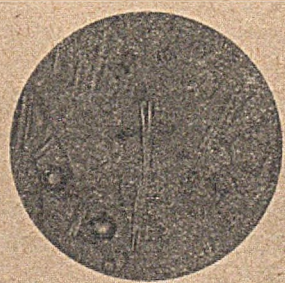
Fot. 6. (pow. 105 razy)

W fazie stałej występuje wyłącznie podchloryn obojętny w formie tabliczek kwadratowych (początkowo) lub ośmiobocznych. (Na wykresie p. E)



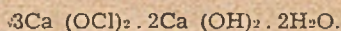
Fot. 7. (pow. 105 razy)

W fazie stałej występuje wyłącznie podchloryn obojętny w formie tabliczek kwadratowych (początkowo) lub ośmiobocznych. (Na wykresie p. E).



Fot. 8. (pow. 105 razy)

Chlorowanie w wyższych temperaturach (45°). W końcowych stadiach obok kwadratowych kryształów podchlorynu obojętnego występują grube igły podchlorynu $2/3$ zasadowego:



Wywołuje ona bardzo szybkie rozpuszczanie się $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a w następstwie gwałtowne rozrzedzenie się breji. Istotnie też zmniejszenie się konsystencji w końcowych momentach chlorowania zawsze było pierwszym sygnałem przechlorowania.

IV.

Wyodrębniono podchloryn dwuzasadowy, przerywając chlorowanie w chwili, gdy faza stała składała się wyłącznie z sześciobocznych kryształów. W specjalnie temu poświęconych doświadczeniach wydzielono go w większych ilościach. Krystalizacja $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ w postaci sześciobocznych płytek, w temperaturze 30° następuje z łatwością. Ze względu na swoją postać krystaliczną daje się on dobrze oddzielić od ługów macierzystych drogą sączenia lub wirowania. Produkt odsączony zatrzymuje około 15% ługu macierzystego. Zależnie od stężenia początkowego CaO w breji stężenie CaCl_2 w tych ługach jest różne, wahające się od 10 do 20% (patrz wykres). Produkt wysuszony zawierał 93—95% $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$, około 2% CaCl_2 i 2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$; w przeliczeniu na chlor czynny zawierał go 45,5% (teoretycznie 48,7%). Podchloryn dwuzasadowy rozpuszcza się w wodzie powoli, tworząc wodorotlenek wapnia i roztwór $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ o stężeniu w stanie nasycenia wynikającym z położenia równowagi, a bardzo bliskim wartości A-a (patrz wykres). Należy zaznaczyć, że wykrystalizowany w postaci właściwej sobie sześciobocznych płytek chloruje się dosyć trudno ze względu na małą szybkość rozpuszczania.

V.

Jak powiedziano wyżej (patrz p. III), końcowym produktem jest w fazie stałej wyłącznie podchloryn neutralny $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Próbkę produktu specjalnie starannie oddzielone od ługów macierzystych na porowatej płycie gipsowej wykazały zawartość 95,6% w przeliczeniu na $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, zaś po wysuszeniu (i odwodnieniu) produkt zawierał 93,1% $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ oraz 3,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Niemniej jednak produkt normalnie odsączony za pomocą silnej pompy na lejku S c h o t t a zawierał od 40% nawet do 60% ługów macierzystych. Stężenie tych ługów, zależnie od początkowej zawartości CaO w breji, waha się od 20—30% CaCl_2 , zaś odpowiadające mu stężenie $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ wynika z przebiegu krzywej rozpuszczalności $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w roztworze chlorku wapnia (patrz wykres). Suszenie produktu o tak wysokiej zawartości stężonych ługów macierzystych pociąga za sobą mniej lub więcej znaczny rozkład podchlorynu (do 15% zawartości początkowej), ponieważ zaś CaCl_2 z zatrzymanych ługów oczywiście również pozostaje w produkcie, zawartość $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ po wysuszeniu nie może przekroczyć 60—65%. Stwier-

dzono, że rozkład podchlorynu podczas suszenia (temp. 65° w suszarce elektrycznej) wzrasta z zawartością ługów w produkcie i z ich stężeniem.

Z tego wynika, że przyczyną uniemożliwiającą w prosty sposób przez chlorowanie breji CaO z wodą otrzymanie produktów wysokoprocentowych jest jedynie fakt zatrzymywania w produkcie końcowym dużych ilości ługów macierzystych, nie dających się łatwo usunąć. Fakt ten jest wywołany przede wszystkim drobnokrystaliczną blaszkowatą postacią wydzielającego się neutralnego podchlorynu wapniowego.

VI.

Do zwalczenia tej trudności prowadzą zasadniczo dwie drogi:

- A) Obniżenie $\%/\%$ CaCl_2 w ługach macierzystych,
- B) Wydzielenie $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w postaci umożliwiającej łatwe oddzielenie ługów macierzystych.

Wykonano doświadczenia, zmierzające do zrealizowania obu tych postulatów łącznie lub z osobna.

A) Celem obniżenia $\%/\%$ CaCl_2 w ługach macierzystych po krystalizacji podchlorynu neutralnego prowadzono chlorowanie w dwóch stadiach.

W stadium pierwszym chlorowanie breji, zawierającej możliwie wysoki $\%$ CaO (ograniczony względem na konsystencję, która musi być taka, ażeby mieszanie było możliwe), doprowadzano do momentu, kiedy w fazie stałej znikają resztki wapna, pozostawał zaś wyłącznie podchloryn dwuzasadowy. Podchloryn ten, jak podano wyżej, daje się łatwo odsączyć.

Stężenie chlorku wapnia w cieczy daje się łatwo doprowadzić do ok. 18% przy zastosowaniu „dosycania“ zgaszonym wapnem w proszku, breji rozrzedzonej w 1 stadium chlorowania (patrz p. III). Roztwór zawierający przy stężeniu 18% CaCl_2 około $2,5\%$ $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ stanowiłby w tej metodzie odpadek.

Oddzielony podchloryn dwuzasadowy rozrabiano wodą na breję (200 cz. wilgotnego podchlorynu, 75 cz. wody) i poddawano dalszemu chlorowaniu. W tym drugim stadium chlorowanie doprowadzano do końca, t.j. do powstania w fazie stałej wyłącznie podchlorynu neutralnego. Chlorowanie takiej breji prowadzi do otrzymania w ługach macierzystych stężenia 18% CaCl_2 i ok. 11% $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Ługi te zwracano do sporządzenia nowej porcji breji CaO, poddawanej pierwszemu stadium chlorowania.

Efekt operacji tak przeprowadzonych wyraża się obniżeniem $\%/\%$ CaCl_2 w ługach macierzystych przy krystalizacji $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ z ok. 30% do 18% .

Doświadczenia przeprowadzone według powyższego planu dały w wyniku produkt zawierający w stanie wilgotnym 42% ługów macierzystych, zaś po wysuszeniu 64% $\text{Ca}(\text{OCl})_2$.

Doświadczenia te przekonaly, że obniżenie stężenia CaCl_2 w ługach macierzystych nie całkowicie rozwiązuje sprawę. Rozkład podchlorynu przy odparowywaniu, podczas suszenia, tak dużych ilości zatrzymanego roztworu, nawet o mniejszym stężeniu CaCl_2 , jest w dalszym ciągu znaczny i uniemożliwia uzyskanie produktu dostatecznie wysokoprocentowego.

B) Wydzielenie podchlorynu neutralnego w formie pozwalającej na łatwe oddzielenie ługów macierzystych musi polegać na umiejętnym przeprowadzeniu prawidłowej jego krystalizacji. W celu umożliwienia racjonalnego zestawienia warunków prowadzenia takiej krystalizacji zbadano przebieg chlorowania breji CaO w wodzie w temperaturach: niższej (15°) i wyższej (45°).

Stwierdzono fakty następujące:

a) Podczas chlorowania w temp. 15° wydzielanie się podchlorynu dwuzasadowego w postaci opisanych powyżej sześciobocznych płytek najczęściej nie następuje. Prawdopodobnie należy przypisać to trudności powstawania zarodków w niższej temperaturze. Natomiast po osiągnięciu stężenia ok. 9% CaCl_2 w roztworze następuje gwałtowne wydzielenie się zasadowego chlorku wapnia z efektem, świadczącym o znacznym przesyceniu roztworu. Zasadowy chlorek wapnia krystalizuje wówczas w postaci cienkich, bardzo subtelných igiełek. Igiełki takie otrzymano i rozpoznano mikroskopowo, działając stężonym roztworem CaCl_2 na zgaszone wapno. W toku dalszego doprowadzania chloru związek ten łatwo ulega reakcji, przy czym wydziela się podchloryn obojętny.

b) Przy chlorowaniu w temp. 45° następuje wydzielanie się prawidłowych sześcioboków podchlorynu dwuzasadowego. W chwili jednak, gdy stężenie CaCl_2 wynosiło ok. 17%, a stężenie Ca(OCl)_2 ok. 3,5%, pojawiła się w fazie stałej nowa forma podchlorynu w postaci stosunkowo dużych, często rozgałęziających się grubych igieł, dosyć nieregularnych kształtów. Ze wzmianek w literaturze należy sądzić, że był to pochloryn 2/3-zasadowy $3\text{Ca(OCl)}_2 \cdot 2\text{Ca(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. W toku dalszego chlorowania wydzielał się z kolei znany z poprzednich doświadczeń podchloryn neutralny, który pod koniec chlorowania stanowił jedyny składnik fazy stałej.

c) Dodatkowo stwierdzono, że tworzenie się zasadowego chlorku wapnia zachodzi łatwo poniżej 33°C przy stężeniu CaCl_2 w cieczy wynoszącym 22% i poniżej 37° przy 30% CaCl_2 w cieczy.

VII.

Na podstawie powyższych doświadczeń można wyprowadzić następujące wnioski istotne dla zestawienia warunków prawidłowego chlorowania breji oraz krystalizacji podchlorynu obojętnego:

a) Powstawanie jako produktu pośredniego podczas chlorowania breji CaO w wodzie, podchlorynu dwuzasadowego, jest niewątpliwie czyn-

nikiem utrudniającym proces, bowiem na skutek małej szybkości rozpuszczania się tego związku chlor jest pochłaniany powoli, co sprzyja, zwłaszcza w końcowych stadiach chlorowania, miejscowym przesyceń chloru. Na szybkość pochłaniania chloru musi mieć wpływ również fakt, że stężenie jonów OH^- wobec podchlorynu dwuzasadowego w fazie stałej jest znacznie mniejsze, niż w obecności jedynie $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Jak powiedziano poprzednio, tworzenie się podchlorynu dwuzasadowego w postaci trudno rozpuszczalnych płytek sześciobocznych, zachodzi w temperaturach wyższych, t.j. $30-45^\circ$, natomiast nie zachodzi lub tylko ze znacznym opóźnieniem w temp. 15°C (w warunkach doświadczeń laboratoryjnych).

b) Tworzenie się zasadowego chlorku wapnia obserwuje się w temp. niższej po przekroczeniu pewnego (ok. 9%) stężenia CaCl_2 w roztworze. Dla temperatur $30-45^\circ$ granica ta jest znacznie wyższa.

Zapewne ze względu na postać bardzo subtelnego igiełek, w jakich krystalizuje zasadowy chlorek wapnia w warunkach doświadczeń, nie zauważono ujemnego wpływu jego występowania na zdolność absorbowania chloru przez breję.

c) Należy sądzić, że zdolność tworzenia się zarodków nie tylko podchlorynu dwuzasadowego, ale i obojętnego w temperaturze niższej jest znacznie mniejsza, co utrudnia samorzutną krystalizację, prowadzącą do produktu drobnoziarnistego i daje lepsze szanse prowadzenia krystalizacji kierowanej.

d) Należy się liczyć z pewnym ogólnym obniżeniem zdolności absorbowania chloru przez breję w temp. 15° w porównaniu z temp. $30-45^\circ$. Z drugiej jednak strony ewentualne miejscowe przesyceń chloru przez obniżenie temperatury stają się mniej niebezpieczne.

e) Należy przewidzieć w całości procesu możliwość odrzucania chlorku wapnia, który tworząc się w ilości równoważnej z $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ stanowi odpad. Wydaje się, że istnieją do tego dwie drogi:

1) Usuwanie CaCl_2 w postaci roztworu, przy czym roztwór ten ze względu na pożądane jak najdalej idące obniżenie stężenia $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ musi być w stosunku do CaCl_2 możliwie stężony (patrz wykres). Sposób ten jednak zawsze pociąga za sobą pewną stratę $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ w ługach odpadowych.

2) Usuwanie CaCl_2 w postaci zasadowego chlorku wapnia. W tym celu po oddzieleniu krystalicznego podchlorynu neutralnego należałoby zadać ługi wapnem i po przeprowadzeniu krystalizacji chlorku zasadowego i jego oddzieleniu zwracać do fabrykacji do przygotowywania nowych porcji breji. Ten sposób pociąga za sobą pewną stratę $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zamiast $\text{Ca}(\text{OCl})_2$.

Na podstawie szczegółowej kalkulacji możnaby ocenić, który z tych sposobów jest ekonomiczniejszy.

f) Należy wziąć pod uwagę poważne trudności podczas chlorowania breji o dużej zawartości CaO (co jest koniecznym dla osiągnięcia wysokich stężeń CaCl_2 w ługach odpadkowych) na skutek jej bardzo dużej gęstości na początku, jak również w pewnych fazach chlorowania (patrz p. III). Wielka gęstość breji niejednokrotnie w ogóle uniemożliwia mieszanie.

g) Warunki mechaniczne prowadzenia procesu muszą być tak pomyślane, ażeby sprzyjały spokojnemu wzrostowi kryształów. Trzeba tu przede wszystkim zwrócić uwagę na należyte wyregulowanie mieszania oraz na prowadzenie procesu w zawiesinie o małym zagęszczeniu kryształów.

VIII.

Na podstawie sformułowanych powyżej wskazówek opracowano następujący plan postępowania:

Chlorowanie prowadzi się w temp. 15°C przy stałej zawartości 30% CaCl_2 w roztworze. W tym celu breję CaO sporządzoną o takiej zawartości wody, ażeby po schlorowaniu i wydzieleniu $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dała roztwór 30% CaCl_2 , dodaje się w sposób ciągły do roztworu 30% CaCl_2 przy jednoczesnym doprowadzaniu chloru. Wzajemna szybkość doprowadzania chloru i breji wapna musi być tak dobrana, aby w zawiesinie pozostawał stale pewien nadmiar wapna.

Początek krystalizacji uzyskuje się przez dodanie w odpowiedniej chwili kryształów zarodkowych. Dalszy zaś wzrost kryształów stwierdzono wyraźnie w doświadczeniach laboratoryjnych, bynajmniej ze względów mechanicznych nie sprzyjających prawidłowej krystalizacji.

W ten sposób, omijając trudności, związane z wysoką początkową konsystencją breji, prowadzi się proces w zawiesinie o względnie małym zagęszczeniu kryształów do czasu, póki ich wielkość nie będzie gwarantowała możliwości dobrego oddzielania ługów macierzystych.

W jednym z doświadczeń, prowadzonych właśnie w ten sposób użytko, prowadząc chlorowanie w zlewce litrowej przy 300 obrotach/min. mieszadła, trzykrotny wzrost średnicy kryształów — wyraźny, a sześciokrotny — prawdopodobny. (Od 0,012 mm, względnie 0,006 mm do 0,04 mm średnicy).

Odsączony produkt zawierał co prawda jeszcze 32% ługów macierzystych (51% $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ w produkcie mokrym), zaś po wysuszeniu zawartość $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ wyniosła 74,2%, należy się jednak liczyć z faktem, że w warunkach technicznych ten wzrost kryształów będzie można prowadzić wielokrotnie dalej.

Ługi, otrzymane po oddzieleniu $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ częściowo są odpadkiem (możność dalszego ich przerobu — patrz p. VII-e), a częściowo zawraca się je do procesu jako środowisko, w którym prowadzi się chlorowanie breji.

Suszenie (i odwadnianie) surowego produktu wilgotnego w temp. 65° w atmosferze laboratoryjnej (suszarka elektryczna) zachodzi bez trudności, jednak towarzyszy mu częściowy rozkład podchlorynu. Strata, wynikająca z tego powodu w warunkach doświadczeń laboratoryjnych, wynosiła ok. 5% podchlorynu, znajdującego się w produkcie.

IX.

Dodatkowo zbadano możliwości wytrącania podchlorynu obojętnego z jego roztworów nasyconych.

Proste rozważenie załączanego wykresu prowadzi do wniosku, że wytrącanie podchlorynu obojętnego z jego nasyconych roztworów w wodzie (lub w roztworze CaCl_2) można przeprowadzić za pomocą roztworów chlorku wapnia o stężeniu większym niż ok. 40% (wartość otrzymana z przecięcia przedłużenia krzywej rozpuszczania podchlorynu obojętnego z osią zawartości CaCl_2 w roztworze). Doświadczenia tę możliwość całkowicie potwierdziły.

Nasycony roztwór podchlorynu obojętnego otrzymywano do tych doświadczeń przez rozpuszczenie w wodzie surowego podchlorynu (nie suszonego), a następnie przesączenie.

Wydajność wytrąconego podchlorynu obojętnego w stosunku do użytego do wytrącania CaCl_2 jest tym większa, im wyższe było stężenie zastosowanego roztworu CaCl_2 . Najlepszą zatem wydajność osiąga się wytrącając podchloryn obojętny za pomocą stałego chlorku wapnia ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Wydajność procesu w tym przypadku przedstawia się następująco:

Ze 100 cz. podchlorynu wytworzonego w breji (wyd. teoretyczna) po odsączeniu w podchlorynie surowym otrzymuje się ok. 90 cz., zaś 10 cz. przechodzi do roztworu, zawierającego ok. 30% CaCl_2 i 3,5% $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Podchloryn surowy po rozpuszczeniu w wodzie wytrąca się za pomocą $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Na 90 cz. zawartych w roztworze wytrąci się 90%, czyli ok. 80 cz. Wydajność zatem w stosunku do wprowadzonego chloru wynosi 80%. Zużycie $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na 1 cz. wytrąconego podchlorynu obojętnego (bezwodnego) wynosi ok. 2^ocz.

Produkt otrzymany tą drogą jest wysokiej czystości.

W doświadczeniach laboratoryjnych, nie mając jeszcze wypracowanej metody postępowania, zapewniającej optymalne warunki krystalizacji podchlorynu (a zatem oddzielania ługów) otrzymano produkt zawierający

w stanie mokrym 55,2% $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (76% $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz 24% ługów macierzystych, będących 30% roztworem chlorku wapnia). Po wysuszeniu produkt ten zawierał 87,3% $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 0,3% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz 12% CaCl_2 .

Taki sposób postępowania byłby ważny z tego względu, że przy otrzymywaniu produktów wysokoprocentowych bezpośrednio z chlorowanej breji wszystkie nierozpuszczalne zanieczyszczenia użytego technicznego wapna w całości przechodzą do ostatecznego produktu, poważnie obniżając jego procentowość. Jednocześnie sposób ten usuwa niebezpieczne momenty produkcji związane z obawą przechlorowania breji, bowiem tak pracując nie zależy na bardzo dokładnym 100%-ym schlorowaniu jej. Ewentualne resztki nieschlorowanego wapna i tak będą oddzielone podczas sączenia nasyconego roztworu podchlorynu.

S T R E S Z C Z E N I E.

W zakresie prac prowadzonych w Zakładzie Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej nad otrzymywaniem podchlorynu wapnia zbadano w sposób systematyczny przebieg chlorowania breji wapiennej.

W pierwszej części pracy przeprowadzono próby nad gaszeniem wapna i ustalono najwłaściwszy sposób gaszenia, pozwalający otrzymać breję istotnie dobrze nadającą się do chlorowania.

Badając przebieg chlorowania breji, z jednej strony analizowano w toku doświadczeń osobno skład fazy stałej i ciekłej (sączenie, wirowanie), z drugiej zaś przez stałe mikroskopowanie kontrolowano i identyfikowano występujące związki, które we właściwych momentach wydzielano i drogą analizy chemicznej stwierdzano ich skład. Ponadto, prowadzono stały pomiar konsystencji breji. Chlorowaniu poddawano breję o różnym stężeniu w zakresie temperatur 15—45° C.

Stwierdzono występowanie podczas chlorowania breji następujących związków: $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$; $3\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{HO}$. Zbadano i ustalono warunki, w jakich w czasie chlorowania związki te się tworzą. Stwierdzono, że główną trudnością w otrzymywaniu produktów wysokoprocentowych jest jedynie normalnie spotykana nieodpowiednia postać drobnokrystaliczna podchlorynu obojętnego, powodująca zatrzymanie w produkcie dużej ilości ługów macierzystych. Ustalono i sprawdzono w skali laboratoryjnej zasadnicze warunki pozwalające na otrzymywanie podchlorynu grubokrystalicznego, a zatem produktu wysokoprocentowego, polegające na doborze odpowiednich warunków fizycznych chlorowania oraz właściwym prowadzeniu całości procesu. W końcowej

części pracy badano przebieg suszenia i odwadniania czystego podchlorynu obojętnego.

Panu Prof. Dr J. Z a w a d z k i e m u pozwalam sobie złożyć serdeczne podziękowanie za nadanie kierunku i opiekę przy wykonywaniu niniejszej pracy.

R é s u m é.

On a étudié d'une manière systematique le procédé de chloruration de la bouillie de chaux.

On a commencé par trouver une méthode d'extinction de la chaux qui assure l'obtention d'une bouillie dont la chloruration se passe aisément.

On a examiné le procédé de chloruration aux températures entre 15° à 45°. Au cours d'essais on a déterminé la composition de la phase solide et séparément celle de la phase liquide. En même temps on a contrôlé et identifié à l'aide de photographies microscopiques les composés qui s'y formaient. On a trouvé les composés suivants: $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$; $3\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. On a constaté que la difficulté principale d'obtenir les produits à haute teneur en $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ est celle que sous conditions ordinaires l'hypochlorite de chaux neutre se précipite sous forme des cristaux très fins. C'est à cause de ce phénomène qu'une grande partie de liqueur-mère reste dans le produit.

On a déterminé et vérifié à l'échelle de laboratoire les conditions principales d'obtention du hypochlorite neutre en forme des cristaux épais.

Zakład Technologii Chemicznej
Nieorganicznej
Politechniki Warszawskiej

KSIĄŻKI NADEŚLANE DO REDAKCJI

Stanisław Tolłoczko: *Chemia nieorganiczna łącznie z zasadami chemii ogólnej*. — Wydanie IX, uzupełnił i opracował Wiktor Kemula. Kraków 1948.

Opracowanie nowego wydania podręcznika dawniejszego, zwłaszcza takiego, który już znacznie stracił na aktualności, celem dostosowania go do współczesnego rozwoju wiedzy, jest zawsze zadaniem trudnym i niewdzięcznym. Jeśli bowiem współtwórca nowego wydania przez pietyzm dla autora usiłuje zachować jak najwięcej z tekstu oryginału, przerabiając jedynie rozdziały zupełnie przestarzałe i dodając nowe stosownie do postępu badań naukowych, powstaje zwykle w wyniku takiej przeróbki podręcznik, któremu brak zdecydowanej linii wytycznej. Dla uniknięcia tego i stworzenia dzieła, przedstawiającego zwartą całość, trzeba więc niejednokrotnie poddać oryginał, lub co najmniej znaczne jego części, gruntownej przeróbce, która częstokroć wymaga nie mniej pracy, niż napisanie nowej książki.

Taki właśnie przypadek ma miejsce z nowym wydaniem znanego podręcznika S. Tolłoczki p.t. „Chemia nieorganiczna łącznie z zasadami chemii ogólnej” w opracowaniu prof. dra Wiktora Kemuli. Wobec olbrzymich postępów, jakie poczyniły nauki ścisłe przez tych kilkanaście lat, dzielących nas od ukazania się poprzedniego wydania (1929), konieczne było znaczne powiększenie rozmiarów książki. Traktując przedmiot chemii, zgodnie z założeniami autora, przede wszystkim jako naukę rozumową, a nie wyłącznie opisową, prof. Kemula kosztem niemałego trudu dokonał znacznych zmian w ogólnym układzie materiału, uzupełniając go szeregiem nowych rozdziałów. Ważniejsze z tych zmian są następujące: Rozdział o układzie okresowym został unowocześniony i przeniesiony bliżej początku książki, co umożliwiło bardziej systematyczny wykład części szczegółowej, zwłaszcza chemii metali, w oparciu o układ okresowy. Rozdział o promieniotwórczości uzupełniony został wiadomościami o przemianach jądrowych i o promieniotwórczości sztucznej. Wyodrębniono w osobny rozdział zagadnienia z dziedziny równowagi chemicznej, rozszerzono i przerobiono rozdziały o teorii elektrolitów, kinetyce chemicznej, wartościowości i in.

Dzięki poczynionym przeróbkom i uzupełnieniom wykład części teoretycznej stał się bardziej zwarty i jednolity. Stanowi on jedyne niemal w polskiej literaturze powojennej oryginalne opracowanie ważniejszych zagadnień chemii teoretycznej, ujęte w zwartą całość i dostosowane do nowoczesnych postępów wiedzy, a zarazem napisane w sposób dostępny dla początkujących chemików, dla których książka przede wszystkim jest przeznaczona. Sposób potraktowania niektórych zagadnień budzić jednak może pewne zastrzeżenia. Nie jest np. moim zdaniem celowe z punktu widzenia pedagogicznego wyliczanie wszystkich elementarnych składników jąder atomowych już w rozdziale XV, łącznie z układem okresowym i teorią Bohra. Wszak dla zrozumienia wszystkich niemal pospolitych przemian chemicznych wystarczy w zupełności traktować jądro atomowe jako nierozdzieloną całość, odkładając zagadnienie budowy jądra do rozdziałów końcowych, omawiających szczegółowo przemiany jądrowe, prowadzące do wykrycia i poznania ich składników. Oparcie nauki o roztworach bez zastrzeżeń na teorii van't Hoffa i ciśnieniu osmotycznym jako zjawisku podstawowym, w świetle współczesnych poglądów na budowę cieczy wydaje mi się nieco przestarzałe. Są to zresztą uwagi, mogące podlegać dyskusji.

Główny nacisk w nowym wydaniu „Chemii nieorganicznej”, podobnie zresztą jak i w poprzednim, położony został na zagadnienia chemii teoretycznej. Wskutek tego przedstawia ona typ książki dość rzadko spotykanej w naszej literaturze podręcznikowej. Ale i część szczegółowa została przez prof. Kemulę znacznie rozszerzona z korzyścią dla całości przede wszystkim przez zwięzłe wiadomości

o własnościach i zachowaniu pierwiastków mniej pospolitych, nabierających coraz większego znaczenia tak dla ich zastosowań praktycznych jak i dla zagadnień teoretycznych. Specjalne rozdziały traktujące o pierwiastkach niemetalicznych zostały uzupełnione wzmiankami o licznych ich połączeniach mniejszego znaczenia. Natomiast chemia pierwiastków metalicznych została potraktowana mniej szczegółowo.

Szkoda, że przy sposobności gruntownej przeróbki tekstu wydań dawniejszych nie sprostowano występujących tam pewnych nieścisłości, głównie w części szczegółowej. Również i korekta drukarska pozostawia coś do życzenia. Te drobne usterki, wynikłe z pewnego niedopatrzenia, nie umniejszają jednak wartości książki jako całości.

W swej odnowionej postaci „Chemia nieorganiczna“ prof. T o ł ł ó c z k i znacznie przekracza ramy podręcznika szkolnego; poziomem swym odpowiada ona raczej wymaganiom, stawianym w zakresie chemii słuchaczom szkół wyższych tych specjalności, dla których stanowi ona przedmiot pomocniczy, a więc medykom, biologom, słuchaczom wydziałów inżynierskich itp. Może ona być również polecona do użytku nauczających chemię w szkołach średnich, jako informator podręczny. E. J.

W i k t o r L a m p e: „Zarys historii chemii w Polsce“. Kraków, 1948 str. 64.

Wielką istotnie zasługą Polskiej Akademii Umiejętności jest fakt, że 75-lecie swego istnienia zaznaczyła wydawnictwem „Historii nauki polskiej w monografiach“. Wydawnictwo to zawiera serię 32 niewielkich (1 do 4 arkuszy druku) monografii, obejmujących wiedzę polską zarówno ścisłą jak i humanistyczną w jej historycznym rozwoju. Jako IV-y tom tego wydawnictwa ukazał się „Zarys historii chemii w Polsce“ napisany przez prof. dr W. L a m p e g o. Autor — długoletni profesor chemii organicznej Uniwersytetu Warszawskiego, członek założyciel i b. prezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego, całym swym życiem twórczo związany z chemią polską — daje rzeczowy przegląd działalności chemików polskich od lat najdawniejszych do r. 1939.

Całość jest ujęta w formę, którą można nazwać „słownikową“. Na tle środowiska polskiego życia akademickiego przesuwać się, przed oczyma czytelnika sylwetki poszczególnych profesorów ze wskazaniem terenu ich pracy i zainteresowań badawczych. W monografii tego rodzaju nie podobna było nikogo nie opuścić; prof. L a m p e dokonał wielkiego dzieła, że przeoczeń jest tak mało. W środowisku lwowskim nie widzimy prześlizgniętej dostojnej postaci prof. dr Stanisława Pilata, twórcy polskiej petrochemii, a również prof. dr W i k t o r a S y n i e w s k i e g o — czołowego przedstawiciela technologii przemysłu rolnego. Opuszczenie tego czy innego nazwiska, choćby najdroższego wielu sercom kolegów i uczniów, nie jest tu oczywiście rzeczą istotną. Istotny jest fakt, że uzyskaliśmy zarys historyczny, którego nam nieźmiernie brakło.

Znajomość historii rozwoju chemii w Polsce jest w naszym środowisku rzeczą nierównie ważniejszą, niż wśród chemików innych narodów. Nie jest to u nas bowiem wyłącznie kwestią kultury chemicznej i horyzontu naukowego. Dzieje naszego narodu stawiają nas od lat dwustu wobec konieczności ciągłego rwania myśli i tradycji badawczo-naukowych, a rozpoczynania pracy od początku. Chemicy nasi z zazdrością patrzą na laboratoria o stuletnich tradycjach, gdzie wysiłkiem wielu umysłów i rąk kształtowały się całe działy wiedzy. Chemik polski bywał z reguły skazany na to, aby zabłysnąć i zgasnąć, zanim zdąży wychować następców i stworzyć trwałe warsztaty pracy. Dlatego nie mamy właściwie historii chemii polskiej, a tylko historię wysiłków polskich chemików. Praca prof. L a m p e g o stanowi wielką zasługę, jest bowiem nicią wiążącą indywidualne nasze wysiłki w całość, którą mamy nadzieję nazwać kiedyś chemią polską.

A. D.

St. Pleśniewicz i T. Wojno: *Chemia z mineralogią i geologią dla I klasy liceum ogólnokształcącego*, wydział matematyczno-fizyczny i przyrodniczy. Przejrzała i uzupełniła B. Trzebiatowska. — Książnica-Atlas, Wrocław — Warszawa, 1948.

Pojawilo się niedawno na półkach księgarskich nowe wydanie podręcznika chemii, pióra zmarłego podczas wojny znakomitego pedagoga ś. p. prof. S. Pleśniewicza, uzupełnione przez prof. Wojnę dodatkiem, zawierającym krótko ujęte ważniejsze wiadomości z mineralogii i geologii. Wydanie to posiada wszystkie zalety wydania poprzedniego. Jako wytrawny pedagog, prof. Pleśniewicz opiera wykład przedmiotu przede wszystkim na licznych doświadczeniach, których opisy (w liczbie około 100) uzupełnione są przejrzystymi i celowo dobranymi ilustracjami. Podręcznik ma więc charakter głównie opisowy i całkiem ogólnie tylko omawia ważniejsze zagadnienia teoretyczne, jak teoria molekularno-kinetyczna, teoria jonów, budowa atomu i in.

Przyjemnym i bardzo pouczającym urozmaiceniem tekstu są liczne wzmianki historyczne, omawiające rozwój ważniejszych pojęć i teorii chemicznych i ozdobione podobiznami najwybitniejszych chemików polskich i zagranicznych.

Nowe wydanie zostało zaopatrzone przez dr B. Trzebiatowską przedmową o znaczeniu chemii w życiu gospodarczym. Wprowadzono też liczne drobne uzupełnienia tekstu, zawierające wiadomości o źródłach surowców i stanie przemysłu w Polsce powojennej, jak również wzmianki o nowszych zdobyczach nauki, przede wszystkim z dziedziny budowy atomu i przemian jądrowych.

Książka napisana jest językiem żywym i jasnym. Ma ona wszelkie dane na to, by u młodocianych czytelników, dla których przede wszystkim jest przeznaczona, wzbudzić zainteresowanie nauką chemii, tak gorąco umiłowanej przez autora.

E. J.

Prof. W. Świętosława wski „*Coke Formation Process and Physico-Chemical Properties of Coals*“, New York, Polish Institute of Arts and Sciences in America, 1942, Str. VIII + 145.

Przykładem żywotności polskich uczonych jest fakt wydania przez prof. W. Świętosława wskiego, w czasie pobytu w Stanach Zjednoczonych, szeregu wartościowych książek naukowych. Jedna z nich, wydana w 1942 r., poświęcona jest procesom tworzenia się koksu oraz fizyko-chemicznym własnościom węgla.

Dziełko jest podsumowaniem badań, prowadzonych przed wojną przez prof. Świętosława wskiego wraz z gronem współpracowników w Warszawskim Chemicznym Instytucie Badawczym. Jak szereg poprzednich publikacji prof. Świętosława wskiego, tak i treść omawianej książki jest szczególnie interesująca z tego względu, że autor w dziedzinie badania, węgla, koksu i koksownictwa stosuje zasady i technikę nowoczesnej fizyko-chemii. Pierwsze rozdziały zajmują się fizycznymi właściwościami węgla, łącznie ze zdolnością sorbcji, temperaturą zapłonu, a w szczególności zmianami zachodzącymi w węglu pod wpływem wyższych temperatur. Prawdziwie interesująca jest teoria zachowania się mieszanek różnych węgla w czasie ogrzewania i „aktywacji“ węgla mało koksujących.

Następne rozdziały rozpatrują szczegółowo zachowanie się węgla, zwłaszcza zaś ich brykietowanych mieszanek, w wyższych temperaturach, kiedy występują „zjawiska topnienia“. Teorie sformułowane przez autora odpowiadają ogólnie przyjętym założeniom; nowy jest jednak sam sposób sformułowania poglądów.

Ostatnie rozdziały poruszają tematy związane z techniką produkcji i dotyczą głównie metod dwustopniowego koksowania węgla, mieszanek różnych węgla oraz mie-

szanek węgla ze smołą. Autor wskazuje na trudności, jakie występują, gdy od ciśnieniowego brykietowania (bez dodatków smoły) w skali laboratoryjnej przechodzi się do praktyki przemysłowej. Nasz oryginalny dorobek naukowy nie zawsze jest należycie doceniany na Zachodzie. Książka prof. Świętośla'wskiego, napisana po angielsku i informująca szersze sfery naukowe i techniczne o osiągnięciach teoretycznych i praktycznych Działu Węglowego Chem. Inst. Bad., jest cenna i z tego jeszcze punktu widzenia, że posiada poważne znaczenie propagandowe dla nauki polskiej.

E. T.

Dr P. Wessel, „*Physik*“, str. 514, wyd. E. Reichardt, Bazylea, 71—74 tysięcy.

Książka napisana jest przez człowieka mającego duże doświadczenie dydaktyczne. Przeznaczona jest dla użytku słuchaczy pierwszego kursu Politechniki i Uniwersytetu. Może też być, zgodnie z zamierzeniami Autora, pomocą w dalszej pracy po skończeniu uczelni.

Całość książki podzielona jest na cztery części: zarys fizyki, krótkie repertorium i zestawienie wzorów, pytania sprawdzające i odpowiedzi oraz tablice fizyczne i matematyczne.

Część pierwsza stanowi dwie trzecie całej książki i obejmuje wszystkie działy z uwzględnieniem fizyki współczesnej do roku 1936—1937. Autor podaje dużo wiadomości w formie niezwykle zwięzłej. Według koncepcji Autora ta część książki ma służyć studentowi jako pomoc przy słuchaniu wykładów, zmniejszając konieczność robienia własnych notatek i umożliwiając skupienie całej uwagi na wykładzie i demonstracjach. Z tego też względu książka w oderwaniu od wykładów nie mogłaby być jedynym podręcznikiem wykorzystanym przez studenta w zdobywaniu wiedzy fizycznej. Poziom jest nieco niższy, niż wymagania naszych wyższych uczelni.

W wypadku niemożności słuchania wykładów student powinien raczej oprzeć się na obszernym, uniwersyteckim podręczniku, traktując książkę Wessela jako skrót ułatwiający powtórzenie całego materiału.

Do właściwego powtórzenia Autor przeznaczył drugą część obejmującą krótkie repertorium i zestawienie wzorów. W całej książce wyczuwa się wyraźną intencję Autora, by doprowadzić studenta do końcowego celu, jakim jest dobre przygotowanie się do egzaminu.

W części trzeciej, w pytaniach i odpowiedziach czytelnik ma sam skontrolować opanowanie materiału. Rzeczy ważniejsze są podkreślone tłustym drukiem zarówno w pierwszych częściach jak i w pytaniach. Odpowiedzi podane są tylko na niektóre pytania. W większości przypadków podany jest numer strony, na której można znaleźć materiał potrzebny do odpowiedzi. Liczba pytań jest duża, gdyż prawie półtora tysiąca.

Autor nie stosuje rachunku różniczkowego i całkowego. Wydawałoby się pozytywne uwzględnienie dat najważniejszych odkryć w dziale poświęconym fizyce współczesnej. Tablice fizyczne mają służyć zarówno w czasie studiów, jak i w późniejszym okresie w toku samodzielnej pracy.

E. S.

H. E. Fierz — David „*Die Entwicklungsgeschichte der Chemie*“, Basel, 1945, str. 420.

Najwybitniejszy badacz dziedziny barwników i półproduktów organicznych, autor klasycznych książek: „*Grundlegende Operationen der Farbenchemie*“ i „*Künstliche Organische Farbstoffe*“, opublikował pracę, która leży właściwie poza zakresem jego

specjalności. Jak wiadomo — historia chemii zebrawszy olbrzymi materiał faktyczny ukształtowała się jako odrębny dział wiedzy.

Książka prof. F i e r z a mogłaby być bardzo cenna, ale nią nie jest, z kilku powodów. Prawie trzecią część książki wypełnia historia chemii, zaczynająca się od czasów starożytnych a rozciągnięta do późnego średniowiecza, przy czym główny nacisk położony jest na rozwój pojęć filozoficznych i religijnych, tłumaczących zjawiska chemiczne metodami abstrakcyjnymi. Można stwierdzić, że prof. F i e r z nie posiada dostatecznego filozoficznego przygotowania, aby interpretować dość zawile systemy mędrców starożytnych. Ideologia niektórych myślicieli jest przedstawiona sposobem dość uproszczonym, niezbyt przekonującym.

Następne rozdziały książki są właściwie streszczoną historią doktryn chemicznych. Bardzo obszerny materiał został tutaj wtłoczony w szczupłe ramy, a w wyniku powstała pewna jednostronność w podkreślaniu znaczenia niektórych hipotez i uogólnień. Dopiero w końcowych ustępach wyłożone są postępy nowoczesnej chemii stosowanej, niewątpliwie zbyt zwięzłe.

Autor w przedmowie zaznacza, że jego książka, w odróżnieniu od innych dzieł tego rodzaju, oświetla zarówno postęp eksperymentalnych poczyniń chemicznych, jak badań teoretycznych — z punktu widzenia wyobrażeń poprzednich epok, nie zaś sądzi przeszłość ze stanowiska obecnych poglądów. Jest to niewątpliwie dodatnią cechą. Jeżeli jeszcze stwierdzimy, że książka odznacza się żywym barwnym stylem, bezpośredniością traktowania tematów i wielką obfitością ładnych ilustracji, to dochodzimy do wniosku, że książkę prof. F i e r z a pomimo niedociągnięć czyta się z zainteresowaniem i pożytkiem.

E. T.

Została na tejże konferencji ustalona teza, że całe grono autorów powinno ręczyć za dobór, wartość treści i formy wydawanych książek w ten sposób, że każde opracowanie będzie przeglądane przez najlepiej znających się na temacie kolegów i w zgodnym porozumieniu z autorem, w razie gdyby zaszła tego potrzeba, korygowane — nie tylko co do treści, ale również co do sposobu wykładu i języka.

„Chemia Współczesna“ stanowi obecnie przy Zarządzie P. T. Ch. sekcję, posiadającą swój odrębny budżet i swego w jednej osobie głównego redaktora i administratora. Mianowicie, konferencja łódzka w tajnym głosowaniu kartkami zaproponowała na głównego redaktora-administratora prof. Tadeusza Miłobędzkiego, a do komitetu redakcyjnego prof. prof. Osmana Achmatowicza, Alicję Dorabialską, Wiktora Kemulę i Tadeusza Urbańskiego. Wybór tych osób do kierownictwa „Chemii Współczesnej“ i plan działania tego wydawnictwa zostały przez Zarząd Główny P. T. Ch. zaakceptowane.

Przystępując do pracy kierownicy „Chemii Współczesnej“ zwracają się do ogółu Kolegów-Chemików z gorącą prośbą o życzliwe poparcie ich usiłowań; ale również z prośbą o łaskawe uwagi co do organizacji i działania tej nowej placówki.

Adres wydawnictwa: Warszawa, Koszykowa 75. Gmach Technologii Chemicznej. Sekretariat Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Warszawa, w grudniu 1948 r.

W imieniu Komitetu Redakcyjnego
Tadeusz Miłobędzki



KOMUNIKAT W SPRAWIE ZAMIERZONEGO WYDAWNICTWA

pt. „Chemia współczesna“

Taki jest tytuł wydawnictwa książek o charakterze podręczników akademickich, zaprojektowanego i częściowo zorganizowanego jeszcze podczas okupacji (1941) przez profesorów i docentów chemii szkół akademickich warszawskich, poznańskich i częściowo lwowskich. Obecnie wydawnictwo to pozostaje pod patronatem i zarządem Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

„Chemia Współczesna“ zgodnie z pragnieniem organizatorów a potrzebą ogółu chemików polskich ma utrzymywać ten ogół teraz i stale w przyszłości na wysokim światowym poziomie naukowym. Wydawnictwo będzie tedy zbiorem opracowań takich wykładów, jakie się miewa z chemii czystej dla kończących studia, dla dyplomantów i osób już pracujących zawodowo, ale przecież pragnących dokształcać się przez uprawianie samouctwa w najszlachetniejszym znaczeniu tego słowa. Rozmiar każdego opracowania (oddzielnego tomu) ma odpowiadać 7—15 arkuszom druku. To ograniczenie rozmiaru książek pociągnie za sobą ich taniłość; również i nakład będzie musiał być ograniczony, aby wydane książki znalazły pokup, prędko się rozchodziły, a więc, aby mogły być często na nowo wydawane. „Chemia Współczesna“ będzie tym sposobem podążała za postępem wiedzy i nauki, o co przecież głównie chodzi.

W roku przeszłym Zarząd P. T. Ch. zaprosił do Łodzi na konferencję tyjącą się „Chemii Współczesnej“ głównie tych chemików, którzy już uprzednio podczas okupacji zostali dla tego wydawnictwa pozyskani. Ograniczenie liczby osób zaproszonych zostało wywołane trudnościami natury finansowej i lokalowej. Rzecz pewna, że krąg autorów będzie się rozszerzał w miarę jak wydawnictwo zacznie działać, zdobywszy przed tym na to odpowiednie środki.

Te środki udało się właśnie uzyskać dopiero w tym roku dzięki łaskawemu poparciu Wydziału Nauki Ministerstwa Oświaty. Na razie będą mogły być wydane już gotowe do druku dwa opracowania: prof. W. Trzebiatowskiego „Struktura i konstytucja metali i ich związków“ i prof. A. Dorabalskiej „Promieniotwórczość i izotopia“. Z kolei ukażą się: prof. W. Tomassiego i prof. T. Miłobędzkiego: „Powstawanie cząsteczek w świetle ich struktury i konstytucji“ i prof. W. Świątosińskiego „Oczyszczanie substancji chemicznych“ i inne już obiecanne lub przecież mogące być jeszcze obiecanne przez Kł^oów, choćby nawet dotąd nie należących do grona współautorów, wydawnictwa.— Nie można jednak spodziewać się w obecnych warunkach wydawniczych, aby w pierwszym roku udało się wypuszczać w świat więcej niż po jednej książce na kwartał. Zapoznanie się Kolegów z tymi pierwszymi książkami niewątpliwie pociągnie za sobą zainteresowanie się następnymi, więc pociągnie za sobą rozwój tego naukowego poczynania, a wskutek tego, być może, większą nań subwencję.

Na konferencji łódzkiej ustalone zostało właściwe przeznaczenie „Chemii Współczesnej“: mają to być utrzymane na wysokim poziomie opracowania wykładów akademickich, ale bynajmniej nie naukowe monografie. O tym niech świadczą omawiane na konferencji tytuły opracowań treści tak ogólnej, jak: termodynamika chemiczna, statyka i kinetyka, stany skupienia materii, struktura ciał, koloidowość, termochemia, fotochemia, elektrochemia, magnetochemia, polarografia i polarometria; związki kompleksowe, barwniki naturalne, substancje organiczne wielocząsteczkowe, wolne rodniki organiczne, architektura i dynamika cząsteczek substancji organicznych, witaminy, hormony...

OD REDAKCJI

NA MOCY UCHWAŁ ZARZĄDU GŁÓWNEGO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO:

ROCZNIKI CHEMII ZAMIESZCZAJĄ: Prace oryginalne zawierające opisy i wyniki badań nie ogłoszonych poprzednio drukiem, których Autorzy (jeden ze Współautorów) są członkami Polskiego Towarzystwa Chemicznego, jak również prace wyróżnione i nagrodzone przez Instytucje (Fundacje), będące członkami Towarzystwa. 2. Prace referatowe wygłoszone jako odczyty przez Prelegentów zaproszonych przez Zarząd Pol. Tow. Chem. Prace ogłoszone w językach obcych mogą być drukowane w Rocznikach Chemii w skróceniu (autoreferaty, referaty). Materiał jest drukowany w kolejności nadsyłania do Redakcji; w przypadkach wyjątkowych (komunikaty tymczasowe) — w bieżącym zeszycie Roczników Chemii.

Prace są ogłaszane bezpłatnie. Jeżeli jednak długość tekstu, bez streszczenia w języku obcym, przekroczy 8 stron druku, lub praca zawiera ponad 160 cm² klisz kreskowych (120² cm klisz siatkowych), Autorowi przypada do opłacenia część kosztów jej ogłoszenia, w wysokości 60% należności za nadliczbowe strony druku i klisze. Za druk prac doktorskich (do 24 stron druku) Autorzy będą proszeni o pokrycie kosztów druku stron nadliczbowych tekstu itp. w całości i o wpłacenie tej należności przed odbiorem odbitek autorskich.

Redakcja nie może ogłaszać prac dzielonych na części, które nie obejmują całości kształtu opracowania opisywanego zagadnienia.

ODPOWIEDZIALNOŚĆ za treść prac ponoszą Autorzy. Za pisownię i słownictwo odpowiada Redakcja.

ODBITEK Autorzy otrzymują 50 egzemplarzy bezpłatnie; większą liczbę odbitek, odbitki w okładkach lub na lepszym papierze — po pokryciu kosztów ich sporządzenia.

KOREKTE (drugą) prowadzą sami Autorzy, przy czym ponoszą oni koszty, spowodowane dokonywaniem większych zmian w pierwotnym tekście rękopisu. Korekty autorskie sankcjonują ostatecznie tekst i formę artykułu. Autorzy proszeni są o ich podpisywanie.

AUTORZY proszeni są o możliwie zwięzłe i treściwe pisanie PRAC, z pominięciem w pracach doktorskich szczegółowego omawiania historii i literatury przedmiotu. Do prac należy dołączyć streszczenie (może być szczegółowe) w języku obcym: angielskim, francuskim. W wybranym przez Autora języku winny być podane dodatkowo tytuły i nagłówki tablic dołączonych do prac.

PRZYPISY należy podawać na końcu pracy; winny one zawierać początkową literę imienia oraz nazwisko autora pracy, skrócony tytuł czasopisma (według skrótów opracowanych przez „American Chemical Society“), tom oraz początkową stronę pracy, wreszcie rok wydawnictwa w nawiasie jak np.: R. R o b e r t s o n, J. Chem. Soc. 94, 1241 (1909). Prace cytowane parokrotnie winny być podane w przypisach raz jeden, a wszystkie odnośniki do nich posiadać ten sam numer.

AUTORZY proszeni są o nadsyłanie prac do Redakcji w 2 egzemplarzach, pisanych na maszynie na jednej tylko stronie oddzielnych kartek numerowanych. Miejsca na rysunki należy zaznaczyć w sposób następujący: [rys. 3]

RYSUNKI, możliwie najprostsze, winny być wykonane starannie, czarnym tuszem na oddzielnych kartkach białego papieru rysunkowego liniami grubości 1 mm; najmniejsza dopuszczalna wielkość cyfr i liter napisów umieszczonych na rysunkach wynosi 6 mm.

ADRES REDAKCJI: Łódź, Politechnika, Plac Zwycięstwa 2.

Prof. A. Dorabalska.

ADRES ADMINISTRACJI: Warszawa, Politechnika, Koszykowa 75. Polskie
Towarzystwo Chemiczne.

0.614/11 ex

TABLICA CIĘŻARÓW ATOMOWYCH 1948

	Symbole	Liczby Atomowe	Ciężary Atomowe		Symbole	Liczby Atomowe	Ciężary Atomowe
Antymon . . .	Sb	51	121,76	Molibden . . .	Mo	42	95,95
Argon	A	18	39,944	Neodym	Nd	60	144,27
Arsen.	As	33	74,91	Neon	Ne	10	20,183
Azot	N	7	14,008	Nikiel	Ni	28	58,69
Bar	Ba	56	137,36	Niob (Kolumb)	Nb(Cb)	41	92,91
Beryl (Glucyn)	Be (Gl)	4	9,02	Ołów	Pb	82	207,21
Bizmut	Bi	83	209,00	Osm	Os	76	190,2
Bor	B	5	10,82	Pallad	Pd	46	106,7
Brom	Br	35	79,916	Platyna	Pt	78	195,23
Cer	Ce	58	140,13	Potas	K	19	39,096
Cez	Cs	55	132,91	Prazeodym . . .	Pr	59	140,92
Chlor	Cl	17	35,457	Protoaktyn . . .	Pa	91	231
Chrom	Cr	24	52,01	Rad	Ra	88	226,05
Cyna	Sn	50	118,70	Radon	Rn	86	222
Cynk	Zn	30	65,38	Ren	Re	75	186,31
Cyrkon	Zr	40	91,22	Rod	Rh	45	102,91
Dysproz	Dy	66	162,46	Rtęć	Hg	80	200,61
Erb	Er	68	167,2	Rubid	Rb	37	85,48
Europ	Eu	63	152,0	Ruten	Ru	44	101,7
Fluor	F	9	19,00	Samar	Sm	62	150,43
Fosfór	P	15	30,98	Selen	Se	34	78,96
Gadolin	Gd	64	156,9	Siarka	S	16	32,066
Gal	Ga	31	69,72	Skand	Sc	21	45,10
German	Ge	32	72,60	Sód	Na	11	22,997
Glin	Al	13	26,97	Srebro	Ag	47	107,880
Hafn (Celt). . .	Hf (Ct)	72	178,6	Stront	Sr	38	87,63
Hel	He	2	4,003	Tal	Tl	81	204,39
Holm	Ho	67	164,94	Tantal	Ta	73	180,88
Ind	In	49	114,76	Tellur	Te	52	127,61
Iryd	Ir	77	193,1	Terb	Tb	65	159,2
Iterb	Yb	70	173,04	Tlen	O	8	16,0000
Itr	Y	39	88,92	Tor	Th	90	232,12
Jod	J	53	126,92	Tul	Tm	69	169,4
Kadm.	Cd	48	112,41	Tytan	Ti	22	47,90
Kobalt	Co	27	58,94	Uran	U	92	238,07
Krypton	Kr	36	83,7	Wanad	V	23	50,95
Krzem	Si	14	28,06	Wapń	Ca	20	40,08
Ksenon	Xe	54	131,3	Węgiel	C	6	12,010
Lantan	La	57	138,92	Wodór	H	1	1,0080
Lit	Li	3	6,940	Wolfram			
Lutes (Kasjop)	Lu (Cp)	71	174,99	(Tungsten) . .	W (Tu)	74	183,92
Magnez	Mg	12	24,32	Złoto	Au	79	197,2
Mangan	Mn	25	54,93	Zelazo	Fe	26	55,85
Miedź	Cu	29	63,54				

P. 162/48

BIBLIOTEKA GEOWNA
Politechniki Śląskiej

P 162/48



ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

Vol 22 1948

N 5—6

Tome 22 1948

N 5—6

CONTENTS:

SOMMAIRE:

Pg

REPORTS:

COMPTES RENDUS:

5. Compte rendu du V-ème Congrès des Chimistes Polonais . . . XXXVII

BIOGRAPHICAL NOTES:

ARTICLES BIOGRAPHIQUES:

4. T. Lityński: Le Prof. W. Vorbrodt (1883—1940) . . . 197

LECTURES:

CONFERENCES:

1. W. Trzebiatowski: Sur les composés chimiques à composition variable . . . 206

NOTES OF A LABORATORY:

NOTICES:

2. J. Zawadzki: Oxidation of Ammonia . . . 220

3. J. Zawadzki et Z. Bańkowski: Recherches ayant en vue d'obtenir le pentoxyde d'azote par voie électrochimique . . . 233

4. S. Weychert: Recherches sur la préparation de l'hypochlorite de chaux technique à haute teneur . . . 248

Book Review . . . Livres nouveaux . . . 262