

A 1255 II

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XV

5 i 20 WRZESIEŃ 1931

ZESZYT 17 i 18

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Z badań fizyko-chemicznych nad różnymi typami węgli koksujących

Etudes physico-chimiques de différents types de charbons cokéfiants

Błażej ROGA

Z działu Węglowego Chemicznego Instytutu Badawczego

Komunikat 42.

I. Rzut oka na dotychczasowe prace nad poznaniem natury węgla kamiennego.

Węgiel kamienny posiada ogromne znaczenie zarówno jako surowiec do fabrykacji koksu, smoły i gazu świetlnego, jakoteż jako źródło energii cieplnej, to też oddawna zarówno ze względów teoretycznych, jak i praktycznych starano się poznać jak najdokładniej jego naturę, jego skład chemiczny, oraz własności.

Niestety, zbyt skomplikowana struktura i skład chemiczny węgla kamiennego utrudniały przez długi czas poznanie jego istoty i dopiero w ostatnim dwudziestolecu, zwłaszcza zaś w latach powojennych uczyniono nadzwyczajny postęp w tej dziedzinie.

W niniejszym rozdziale omówimy pokrótce wszystkie kierunki badań, mających na celu poznanie istoty węgla kamiennego; w pierwszym rzędzie zwrócimy uwagę na ściśle chemiczne metody badań, oraz na wyniki otrzymane zapomocą tych metod.

Analiza elementarna.

Najdawniejszą bodaj z metod badania węgla jest analiza elementarna. Wykazała ona, że węgiel kamienny zawiera stosunkowo niewielką ilość pierwiastków chemicznych, mianowicie: *C*, *O*, *H*, *N* i *S*. Są to zatem te same pierwiastki, które wchodziły w skład wszelkich roślin. Oczywiście na skutek geologicznego procesu zwęglania, zarówno procentowa zawartość tych pierwiastków w węglu, jakoteż

charakter i własności utworzonych przez nie związków chemicznych, są zupełnie inne u węgla kamiennego, aniżeli w komórkach roślinnych.

Oprócz substancyj organicznych, utworzonych z wymienionych pięciu pierwiastków, z których pierwsze trzy odgrywają główną rolę ($C = 70-95\%$, $O = 25-2\%$, $H = 6-2\%$), znajdujemy w węglu nadto jeszcze substancje nieorganiczne, w potocznej mowie noszące nazwę „popiołu”. Otrzymany w toku analizy węgla kamiennego „popioł” w głównej swej masie pochodzi ze złoża, jednak pewna ilość substancyj nieorganicznych jest istotnym składnikiem węgla; substancje te pochodzą bowiem z mineralnych części tych roślin, z których powstał dany węgiel; jest to t. zw. „popioł wewnętrzny”. W całym szeregu czystych odmian petrograficznych, durytów i wityrtów różnego pochodzenia znaleźliśmy około 1% tego „wewnętrznego popiołu”. Prócz wymienionych składników, węgiel kamienny zawiera wilgoć, oraz pewną ilość okludowanych gazów kopalnianych.

Analiza elementarna różnych gatunków węgla kamiennego wykazała, że z wiekiem geologicznym rośnie zawartość pierwiastka *C*, maleje zawartość *O* i *H*, przyczem zawartość *O* zmniejsza się szybciej aniżeli zawartość *H*. Powszechnie rozróżniamy następujące typy węgla kamiennych od geologicznie młodszych do starszych, w kolejności: od węgla gazowego, przez gazowe, ko-



ksownicze, chude, antracytowe, aż do najstarszego geologicznie antracytu.

Analiza elementarna dała niektórym z badaczy podstawę do klasyfikacji węgla. I tak O. C. Ralston¹⁾, biorąc za punkt wyjścia zawartość $C, H i O$, dał klasyfikację węgla przy pomocy specjalnego wykresu. C. A. Seyler²⁾ również sklasyfikował różne typy węgla na podstawie elementarnej analizy, przyczem, prócz charakterystycznego wykresu, dał odpowiednią nomenklaturę.

Bardzo ciekawe uwagi o wynikach analizy elementarnej węgla znajdujemy w pracy G. Hicklinga³⁾.

Doman Wieluch⁴⁾ opublikował ciekawe prace o stereochemii węgla kamiennego i przeprowadził w nich rozważania nad wynikami analizy elementarnej różnych typów węgla. W wyniku tych badań opracował formułę, przy pomocy której można wyrazić liczbowo stopień zwęglenia danego węgla.

Jak widzimy z powyższego, analiza elementarna z jednej strony pouczyła nas, z jakich pierwiastków składa się węgiel, z drugiej zaś strony stworzyła podstawy do klasyfikacji i oznaczenia jego wieku geologicznego, względnie stopnia zwęglenia, już to graficznie, już to liczbowo. Z praktycznych zastosowań wymienić należy sposób oznaczania wartości kalorycznej na podstawie danych analizy elementarnej.

Jednak rola analizy elementarnej w dziedzinie poznania istoty węgla kamiennego i oceny jego przydatności dla tego czy innego celu jest, jak się okazało, bardzo ograniczona. Węgiel kamienny nie jest pojedynczym związkiem chemicznym, lecz jest mieszaniną ogromnej ilości składników, tworzących aglomerat natury koloidalnej. To też nie dziwnego, że mogą być dwa węgle o tym samym składzie elementarnym, a posiadające zupełnie różne własności, np. jeden z nich może się nadawać do wyrobu koksu, a drugi może być zupełnie nieprzydatny do zastosowania w koksownictwie,

lub też z jednego węgla można otrzymać dwa razy większą ilość smoły niż z innego, pomimo, że ich skład elementarny będzie jednakowy. Ustaliło się przekonanie, że analiza elementarna węgla jako takiego, poza tem co nam dała, będzie w stanie tylko bardzo nieznacznie rozszerzyć naszą znajomość natury węgla kamiennego. To miał zapewne na myśli W. Fuchs, mówiąc, że chodzi tu o stare problemy: „bei den Methoden der Elementaranalyse handelt es sich grossenteil um alte Dinge”¹⁾. Toteż sądzimy, że badanie węgla metodami elementarnej analizy idzie obecnie raczej w kierunku doskonalenia samych metod. Tu wspomnieć należy ulepszenie przez Lambrisa metody Dumasa oznaczania azotu: metoda Kjeldahla daje, jak wiadomo, zbyt niskie wyniki. Dalej wspomnieć należy o doświadczeniach, mających na celu ulepszanie metod badania siarki zarówno organicznie związanej, t. zw. „palnej”, jakoteż siarki całkowitej. Wreszcie prowadzi się w różnych laboratorjach węglowych badania, celem opracowania metody bezpośredniego oznaczania tlenu w węglu, podobnie do metod stosowanych dla czystych substancji organicznych przez Ter Meulena i Heslinga²⁾. Być może, że metoda ta dla węgla okaże się zupełnie nieprzydatną. Jak wynika z doświadczeń Schuster’a³⁾, metoda Ter Meulena daje za wysokie wyniki.

Sucha dystylacja węgla.

Spodziewano się poznać naturę węgla przez badanie produktów, otrzymywanych podczas suchej dystylacji węgla w wyższych temperaturach. Nadzieje te okazały się jednak płonne, ponieważ sucha dystylacja węgla w wysokich temperaturach jest niczem innym, jak dystylacją rozkładową węgla, przyczem otrzymane z dystylacji substancje ciekłe i gazowe dzięki wysokiej temperaturze panującej w piecu ulegają natychmiast krakowaniu; w rezultacie otrzymujemy gaz i smołę, które pod względem składu chemicznego i własności nie mają prawie nic wspólnego z substancjami, zawartymi w węglu.

¹⁾ O. C. Ralston. Graphic Studies of Ultimate Analyses of Coal. Bureau of Mines. Techn. Paper Nr. 93. Washington (1915).

²⁾ C. A. Seyler. Fuel 3. 15 (1924).

³⁾ G. Hickling. Trans. Inst. Min. Engin. 72. 261 (1926).

⁴⁾ D. Wieluch. Z. obersch. Berg.- u. Hüttenm.-Ver. 67. 1 (1927).

¹⁾ W. Fuchs. Brennstoff-Chem. 11. 332 (1930).

²⁾ H. Ter Meulen u. J. Heslinga. Neue Methoden d. organ. chem. Analyse. Leipzig. 1927.

³⁾ F. Schuster. Gas-u. Wasserfach. 73. 549 (1930).

To też niewiele przesadził Franz Fischer¹⁾, gdy mówił, że starać się poznać naturę węgla na podstawie składu chemicznego smoly jest to samo, co chcieć poznać z dymu spalonej biblioteki, jaka była treść książek.

O ile znaczenie suchej dystalacji węgla w wysokich temperaturach zdaje się posiadać nieduże znaczenie dla poznania natury węgla, o tyle dystalacja w niskich temperaturach i dystalacja w próżni posiadają większe znaczenie.

W r. 1906 zbadał Börnstein²⁾ szereg węgla, poddając je dystalacji w niskich temperaturach. Bardzo gruntowne badanie w tej dziedzinie wykonali między innymi F. Fischer i W. Gluud³⁾. Smolę, otrzymaną podczas dystalacji w niskich temperaturach jako produkt pierwotny, nieskrakowany, nazwano prasmolą (Urteer). Okazało się, że prasmola nie zawiera zupełnie naftaliny i benzolu, które są substancjami, powstałymi z prasmoly przez krakowanie.

Głównymi składnikami prasmoly są: fenole (około 50%), dalej węglowodory nasycone (parafinowe), nienasycone (olefinowe), węglowodory hydroaromatyczne i substytuowane pochodne szeregu aromatycznego, wreszcie mała ilość zasad.

Oprócz dystalacji w niskich temperaturach mamy jeszcze dystalację węgla w próżni, która, jeżeli chodzi o poznanie natury węgla, posiada bodaj że większe znaczenie, niż dystalacja w niskich temperaturach.

Pierwsze badania w tej dziedzinie wykonali niezależnie od siebie Wheeler i Pictet.

Wheeler⁴⁾ wraz z współpracownikami prowadzili dystalację węgla w próżni; otrzymana w tych warunkach „prasmola próżniowa” zawierała: węglowodory nienasycone (40—54%), nafteny i nasycone węglowodory parafinowe (płynne) (40%), fenole zwłaszcza krezole i ksylenole (12—15%), związki aromatyczne,

homologi naftaliny (7%), małe ilości węglowodorów parafinowych stałych i bardzo małe ilości zasad pirydynowych.

Pictet¹⁾ prawie równocześnie wykonał swe badania nad dystalacją węgla w próżni. Otrzymał wyniki pod pewnymi względami bardzo różne od wyników Wheelera. W. Gluud²⁾ uważa, że różnica wynika stąd, że obydwaj badacze pracowali według innych metod i badania swe wykonali nad innymi węglami. Pictet i Bouvier otrzymali smolę próżniową, która wcale nie zawierała fenoli, natomiast zawierała duże ilości zasad pirydynowych. Autorzy ci stwierdzają, że „smola próżniowa” jest produktem pierwotnym, z którego następnie przez krakowanie powstaje smola zwyczajna (koksownicza, lub gazownicza).

Pozwolimy sobie zauważyć, że w dziedzinie badań nad dystalacją węgla w próżni pozostaje jeszcze wiele do zrobienia, w pierwszym rzędzie należy wyjaśnić powstałe w dotychczasowych badaniach sprzeczności.

Próby syntezy i teorie powstawania węgla kamiennego.

Zagadnienie powstania węgla kamiennego interesowało od dawna nie tylko geologów, ale i chemików; ci ostatni dla poparcia swych hipotez próbowali rozwiązać ten problem na drodze eksperymentu, starali się zreprodukować w laboratorium geologiczny proces zwęglania.

Do ostatnich czasów istniały dwie hipotezy powstania węgla. Według jednej z nich, starszej, węgiel powstał przez zwęglanie celulozy, według drugiej hipotezy, której autorami są F. Fischer i H. Schrader³⁾ lignina, zawarta w roślinach, jest tym materiałem, z którego powstał węgiel. Według Fischera celuloza podczas procesu zwęglania uległa, przy współudziale bakterij, rozkładowi z wydzieleniem produktów gazowych. Również zupełnemu rozkładowi uległy kwasy tłuszczowe o parzystej liczbie atomów C. Na-

¹⁾ W. Gluud. Handbuch der Kokerei. I. 62, 1927.

²⁾ Börnstein. J. Gasbel. 652. (1906).

³⁾ F. Fischer. Ges. Abhandl. Kemtnis Kohle. I-III. (1915—1918).

⁴⁾ R. V. Wheeler. J. Chem. Soc. 97. 1917 (1910); 99. 649 (1911); 103. 1704, 1715 (1913); 104. 131 (1914); 105. 2562 (1914) i in.

¹⁾ A. Pictet. Ber. 44. 286 (1911); 46. 3342 (1913).

²⁾ W. Gluud. Handbuch der Kokerei. I. 63, 1927.

³⁾ F. Fischer. u H. Schrader. Brennstoff-Chem. 2. 37 (1921); 3. 65, 341 (1922). F. Fischer. Brennstoff-Chem. 5. 132 (1924); 8. 226 (1927.)

tomiast z ligniny, której charakterystyką jest pierścień benzolowy z grupami acetylową i metoksyłową, miała powstać najpierw substancja o charakterze fenolu, kwas huminowy; następnie z tego kwasu utworzyły się huminy, substancje humusowe, nierozpuszczalne w ługach. Równocześnie z zawartych w roślinie żywic i wosków, oraz z kwasów tłuszczowych o nieparzystej liczbie atomów C, powstały bituminy. Dla poparcia swej teorii Fischer i Schrader wykonali wiele doświadczeń, teoria ich jednak nie znalazła powszechnego uznania.

Obok tej istnieje inna dawniejsza teoria, t. zw. „celulozowa”, i jej zwolennicy starali się przez odpowiednie doświadczenia nad sztucznym zwęglaniem celulozy, drewna i t. p. wyjaśnić proces powstawania węgla kamiennego. Należy tu wymienić często cytowane doświadczenia, wykonane przez Cagniard-Latour'a, Violet'a, Fremy'ego i nowsze doświadczenia Bergiusa i Billwillera¹⁾. Wybitnymi przedstawicielami teorii celulozowej są również: Chardet²⁾, Donath³⁾ i Marcusson⁴⁾ (teoria oksycelulozowa). Wheeler i Jones⁵⁾, oraz Gothan⁶⁾ i R. Potonié⁷⁾; wreszcie Tidswell i Wheeler⁸⁾ oraz Weyland⁹⁾ atakowali ostro teorię ligninową Fischera—Schradera. Jest jednak prawdopodobne, że zarówno lignina, jak i celuloza były tym materiałem, z którego powstał węgiel; ten właśnie pogląd podzielają powszechnie geologowie (Gothan, Bode, Potonié i in.). Obydwie te substancje, ligninę i celulozę można jeszcze znaleźć w węglu brunatnym, (który zdaniem Marcussona przedewszystkiem wi-

nien być badany); w węglu kamiennym nie znajdujemy już żadnej z nich.

Również Bergius¹⁾ stoi na stanowisku, że węgiel powstał zarówno z celulozy jak i ligniny; do tego wniosku doszedł na podstawie własnych badań laboratoryjnych.

W obronie teorii ligninowej Fischera staje Fuchs i Lieske. Fuchs²⁾ ma za złe Bergiusowi, że ten nie przypisuje większego znaczenia przemianom biologicznym w geologicznym procesie powstawania węgla, natomiast podkreśla jako wielką zasługę, że Bergius przez swe doświadczenia wykazał dobitnie znaczenie zjawisk fizyko-chemicznych w procesie tworzenia się węgla. W innym miejscu Fuchs komunikuje, że przy energicznym działaniu różnych odczynników chemicznych (HCl , H_2SO_4 i in.) można z węglowodanów otrzymać z dobrą wydajnością substancje podobne do huminowych; można je było jednak otrzymać tylko z cukrów prostych, np. glukozy. Te zaś substancje — zdaniem Fuchsa — nie mogły się w warunkach procesu geologicznego uchronić od zniszczenia przez mikroby. Z drugiej strony Lieske³⁾ w szeregu publikacji stara się dowieść, że według obecnego stanu badań biologicznych celuloza została zniszczona przez bakterje i że właśnie lignina jest ową prasubstancją węgla.

Z badań nad procesem powstania węgla wymienię jeszcze dla całości ciekawe prace Kukuk'a⁴⁾, Erdmann'a⁵⁾ i Duparquet'a⁶⁾.

W ostatnich czasach E. Terres i W. Steck⁷⁾ wykonali ciekawe doświadczenia, na podstawie których twierdzą, że węgiel powstał z substancyj białkowych. Autorzy ci wykonali w laboratorium dwa duże doświadczenia: jedno — przemiany sfagnum na torf, z któ-

¹⁾ F. Bergius u. Billwiller. Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle. I. 1915/16.

²⁾ Chardet. Rev. gén. chim. 17. 214 (1914).

³⁾ E. Donath u. A. Lissner. Brennstoff-Chem. 3. 231 (1922).

⁴⁾ J. Marcusson. Z. angew. Chem. 32. 114 (1919). Ber. 542, (1921); Z. angew. Chem. 34. 437 (1921); 35. 165(1922); 38. 339 (1925); 40. 1233 (1927).

⁵⁾ R. V. Wheeler and Jones. Fuel. 1. 91 (1922).

⁶⁾ Gothan. Glückauf. 59. 389 (1923).

⁷⁾ R. Potonié. Braunkohle. 365, (1922).

⁸⁾ F. V. Tidswell and R. V. Wheeler. J. Chem. Soc. 120. 107(1925).

⁹⁾ H. Weyland. Naturwissenschaften. 15. 327 (1927).

¹⁾ F. Bergius. Naturwissenschaften. 16. 1 (1928).

²⁾ W. Fuchs. Brennstoff-Chem. 8. 187 (1927); 9. 153, 400 (1928); 11. 106 (1930).

³⁾ R. Lieske. Brennstoff-Chem. 10. 437 (1929); 11. 101 (1930); Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle. 9. 27, 30, 35 (1930).

⁴⁾ P. Kukuk. Brennstoff-Chem. 2. 305 (1921).

⁵⁾ E. Erdmann. Brennstoff-Chem. 5. 177 (1924).

⁶⁾ A. Duparquet. Compt. rend. 190. 1200 (1930).

⁷⁾ E. Terres u. W. Steck. Gas-u. Wasserfach. 73. S. H. 1 (1930).

rego następnie otrzymali węgiel brunatny i drugie doświadczenie — biochemicznej przemiany substancji białkowych (drożdży piwnych, oraz białka jaj kurzych) na olej mineralny i produkt, podobny własnościami do węgla; zaznaczyć trzeba, że z dotychczasowych laboratoryjnych doświadczeń nad zwęglaniem po raz pierwszy ci właśnie autorzy otrzymali sztucznie produkt, który posiada istotną cechę węgla koksujących, zdolność spiekania. *Terres i Steck* stoją na stanowisku, że bituminy węgla kamiennego niewątpliwie pochodzą z substancji białkowych. Dalej wypowiadają pogląd, że między węglem kamiennym i olejem mineralnym (ropą) istnieje ścisły genetyczny związek.

Jak widzimy dotychczasowe badania nad zagadnieniem powstania węgla kamiennego nie dały ostatecznej odpowiedzi ani z punktu widzenia geologicznego ani też chemicznego.

Mikrobiologia a chemia węgla.

Jak wspominaliśmy poprzednio *Fischer i Schrader* stworzyli nową teorię powstawania węgla, t. zw. teorię ligninową. Według tej teorii z substancji roślinnych: celulozy, ligniny, wosków i żywicy w procesie geologicznym zniknęła celuloza, głównie na skutek niszczącej działalności bakteryj. W miarę ubytku celulozy wzrasta w butwiejącej masie zawartość ligniny, oraz żywicy i wosków. Lignina zamieniała się w substancje huminowe, zaś żywice i woski utworzyły substancje bitumiczne.

Teoria ligninowa pobudziła wielu do żywszego podjęcia nowych badań z dziedziny mikrobiologii. Badania te szły w dwu kierunkach; z jednej strony chodziło o stwierdzenie, czy w pokładach węgla kamiennego i brunatnego istnieją żyjące mikroorganizmy, względnie czy w tych pokładach węgla odnajdziemy szczątki bakteryj obumarłych, z drugiej zaś strony chodziło o zbadanie, czy celuloza rzeczywiście łatwiej niż lignina ulega działaniu bakteryj i poznanie, które to bakterje niszczą celulozę.

Sama idea, że bakterje odegrały pewną rolę w procesie zwęglania nie jest nowa. Już dość dawno *Renault*¹⁾ wyraził pogląd, że w procesie geologicznym powstawania węgla ba-

ktjerje brały ważny udział. Autor ten, znalazł takie „kopalne” („fossile”) bakterje w torfie, lignitach, a także w węglu kamiennym. *Potter*¹⁾ izolował żywe bakterje z węgla. Zarówno *Potter*, jak i *Galle*²⁾ interesowali się zagadnieniem, czy i jakie bakterje grają rolę w zjawisku samozapalności węgla.

*Fischer i Fuchs*³⁾ zajmowali się porostem pleśniaków na węglu. *Lieske i Hofmann*⁴⁾ przeprowadzali najpierw badania nad mikroflorą pokładów węgla brunatnego, następnie zbadali mikroflorę pokładów węgla kamiennego. Badania przeprowadzili w kopalniach Zagłębia Ruhr w pokładach dość głębokich 400 i 750 m. Autorowie ci stwierdzili, że ziemia nawet w dużych głębokościach nie jest jałowa. W pokładach węgla znaleźli bakterje typu: *subtilis* i *mesentericus*. Natomiast grzybków w węglu nie znaleźli.

*Lieske*⁵⁾ prowadzi w dalszym ciągu badania, mające na celu wyjaśnienie roli przemian biologicznych w procesie powstawania węgla.

Ekstrakcja węgla.

Inną metodą badania natury węgla jest ekstrakcja zapomocą różnych rozpuszczalników organicznych. W pierwszym rzędzie należy wymienić prace *Pictet'a*, który ekstrahował węgiel benzolem. *Pictet i Ramseyer*⁶⁾ wykazali, że w ekstrakcie węgla tłustego znajdują się hydroaromatyczne węglowodory, a mianowicie tetra- i heksahydrofluoren. *Pictet i Bouvier*⁷⁾ w wyżej wrzącej frakcji ekstraktu znaleźli stały węglowodór melen ($C_{30}H_{60}$), którego obecność dawniej wykazano w ropie boryslawskiej.

Dalej *Pictet, Ramseyer i Kaiser*⁸⁾ znaleźli w ekstrakcie benzolowym naf-

¹⁾ M. C. Potter. Zentr. Bakteriolog. **21**. 647 (1908).

²⁾ E. Galle. Zentr. Bakteriolog. **28**. 461 (1910).

³⁾ F. Fischer u. W. Fuchs. Brennstoff-Chem. **8**. 231, 293 (1927).

⁴⁾ R. Lieske u. E. Hofmann. Brennstoff-Chem. **9**. 174, 282 (1928).

⁵⁾ R. Lieske. Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle. **9**. 27, 30, 35 (1930).

⁶⁾ Pictet et Ramseyer. Berl. Ber. **44**. 2, 2486 (1911).

⁷⁾ Pictet et Bouvier. Berl. Ber. **48**. I. 926 (1915).

⁸⁾ Pictet, Ramseyer et Kaiser. Compt. rend. **163**. 358 (1916).

¹⁾ Renault. Compt. rend. **123**. 953 (1896); **124**. 1315 (1897); **126**. 491, 1824 (1898).

teny szeregu $C_n H_{2n}$, znajdujące się, jak wiadomo, w ropie. Na podstawie swych badań Pictet uważa, że węgiel jest organicznym ciałem stałym, przepojonym cieczą podobną do ropy. Przeciw temu pogładowi występują Donath i Lissner¹⁾, którzy uważają, że węgiel i ropa nie pozostają ze sobą w żadnym związku genetycznym.

Wheeler i Clark²⁾ ekstrahują węgiel pirydyną, a substancję pozostałą po ekstrakcji nazywają składnikiem α . Otrzymany zaś ekstrakt przy pomocy chloroformu rozdzielają na składnik β (nierozpuszczalny w chloroformie) i składnik γ (rozpuszczalny w chloroformie).

Wheeler i Jones³⁾ badali bliżej substancje α (celulozowe) i ekstrakt (substancje żywiczne) i doszli do wniosku, że substancje α zawierają związki chemiczne o budowie furaonowej i że te związki podczas dystylacji dają fenole. W substancjach zaś żywicznych znajdują się związki, utworzone z grup alkylo- wych, naftenowych i nienasyconych hydroaromatycznych. Cockram i Wheeler⁴⁾ zbadali substancje bitumiczne t. zw. substancje γ i rozdzielili je na cztery frakcje; nadto przeprowadzili badania nad żywicami w węglu.

W Instytucie Wrocławskim Fritz Hofmann⁵⁾, P. Damm⁶⁾ i inni wykonali bardzo gruntowne badania nad ekstrakcją węgla przy pomocy pirydyny. F. Hofmann zidentyfikował w węglu cały szereg węglowodorów nasyconych od $C_{21}H_{44}$ do $C_{27}H_{56}$, wykazał również, że w węglu znajduje się metylantracen.

F. Fischer i W. Gluud⁷⁾ ekstrahowali węgiel benzolem pod ciśnieniem 50 atm., około 280°, przyczem ilość ekstraktu w porównaniu z ekstrakcją benzolem na zimno wzrosła z 0,15% do 6,5%. Badania te prowadzili na-

stępnie Fischer, Strauch i Broche¹⁾, którzy podobnie jak Pictet²⁾, rozdzielili ekstrakt benzolowy przy pomocy eteru naftowego na bitumen stały i bitumen ciekły. Pierwszy zdaniem Fischera i współpracowników powoduje wydymanie węgla, drugi spiekanie.

E. Meyer³⁾ wykonał badania porównawcze, ekstrahując węgiel zarówno benzolem, jak i pirydyną, przyczem badał wpływ różnych czynników na ekstrakcję i jej produkty.

Berl i Schildwächter⁴⁾ ekstrahowali węgiel tetraliną pod ciśnieniem, przyczem otrzymali większe ilości bituminów, niż przy ekstrakcji benzolem. Z węgla koksowniczego otrzymali 17%, a z węgla gazowopłomiennego 20% ekstraktu. Ekstrakt ten rozdzielali najpierw płynnym dwutlenkiem siarki, a następnie eterem. Bardzo ciekawą pracę o ekstrakcji węgla tetraliną i pirydyną ogłosili Novak i Hubacek⁵⁾. Podali oni również przegląd dotychczasowej literatury odnośnie ekstrakcji. Autorowie ci ekstrahowali węgiel kamienny i brunatny tetraliną pod ciśnieniem w temperaturze powyżej 300°C i otrzymali z węgla kamiennego przeszło 30% ekstraktu. W toku dalszych badań wykryli ciekawe własności tej części ekstraktu (bituminów), która jest rozpuszczalna w benzolu.

Bone⁶⁾, Pearson, Quarendon, Davis i Reynolds wykonali badania podobne, jak Fischer, przyczem doszli do innych wniosków. Agde i v. Lyncker⁷⁾ na podstawie badań własnych wypowiadają pogląd, że zarówno bituminy stałe, jak i ciekłe mają wpływ na zdolność spiekania węgla.

Parr i Hadley⁸⁾ ekstrahowali węgiel fenolem; autorowie ci stwierdzili, że fenoleks-trahuje z węgla dużą ilość substancyj (20—40%),

1) E. Donath u. A. Lissner. Kohle u. Erdöl. (1920).

2) R. V. Wheeler and Clark. J. Chem. Soc. 103. 1704 (1913).

3) Wheeler and Jones. J. Chem. Soc. 109. 707. (1916); 110. 1318 (1917).

4) C. Cockram and R. V. Wheeler. J. Chem. Soc. S. 700 (1927); Fuel. 6. 425 (1927).

5) F. Hofmann. Mitt. schles. Kohlenforschungsinstituts. II. 5 (1925).

6) F. Hofmann u. P. Damm. Brennstoff-Chem. 3. 73 (1922); 4. 65 (1923).

7) F. Fischer u. W. Gluud. Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle. I. 54 (1915). Ber. 49. 1460 (1916).

1) F. Fischer, Strauch u. H. Broche. Brennstoff-Chem. 5. 299 (1924); 6. 33 (1925).

2) A. Pictet. Ann. chim. 249, (1918).

3) E. Meyer. Braunkohlenarchiv. 18. 1 (1927).

4) E. Berl u. Schildwächter. Brennstoff-Chem. 9. 105, 121 (1928).

5) H. Novak i J. Hubacek. Paliva a Topeni. 9 (1927) i 10. (1928).

6) W. A. Bone. Coll. Guard. 620 (1923); Ind. Eng. Chem. 18. 838 (1926).

7) G. Agde u. L. Lyncker. Vorgänge bei der Stückkoksbildung. Halle. (1929).

8) S. W. Parr and H. Hadley. Fuel 4. 31, 49, 111 (1925).

a przytem sam fenol nie ulega zmianom. Parr i Hadley zbadali następnie własności otrzymanych ekstraktów, oraz pozostałości poekstrakcyjnej. Oswald i Pinta¹⁾ ekstrahowali węgiel naftalenem.

Literatura o ekstrakcji węgla jest bardzo obfita, zacytowaliśmy tylko cenniejsze prace.

Reasumując wyżej powiedziane, stwierdzamy, że badania nad wyekstrahowaniem różnych składników węgla przy pomocy rozpuszczalników organicznych przyczyniły się wiele do poznania składu chemicznego węgla kamiennego, udało się bowiem wyodrębnić przy pomocy ekstrakcji i zidentyfikować metodami chemii organicznej cały szereg substancyj. Jednak ekstrakcja ma również swoje wady. Kiedy bowiem jest ona ekstrakcją w ścisłym tego słowa znaczeniu, t. zn. procesem fizycznym, to zazwyczaj ilość wyekstrahowanych substancyj jest bardzo mała (np. ekstrakcja węgla benzolem na zimno). W innych wypadkach, np. ekstrakcja benzolem na gorąco, pod ciśnieniem, budzi obawy, że w węglu zachodzą w tych warunkach daleko idące zmiany chemiczne i że wyekstrahowane substancje nie są identyczne z zawartymi w węglu. Podobne obawy budzić może również ekstrakcja rozpuszczalnikami o wielkim powinowactwie do węgla jak np. pirydyna, którą węgiel na zimno chłonie w dużych ilościach, jak to wykazali po raz pierwszy w literaturze W. Świątosławski i M. Chorąży²⁾. Dlatego słusznym zdaje się być mniemanie, że w przypadku ekstrahowania takimi rozpuszczalnikami, jak pirydyna, chinolina i t. p. ma miejsce już nie tylko ekstrakcja, ale pewien rozpad składników węgla.

Uwodornianie.

Berthelot³⁾ pierwszy wykonał próbe nad uwodornianiem węgla. Działał on na węgiel jodowodorem przy 270° przez 24 godz. Śladem Berthelota poszli Fischer i Tropsch⁴⁾, którzy redukowali węgiel przy

¹⁾ M. Oswald et R. Pinta. *Chimie et Industrie*. **13**. 548 (1925).

²⁾ W. Świątosławski i M. Chorąży. *Przemysł Chem.* **13**. 221 (1929).

³⁾ Berthelot. *Bull. Soc. Chim. Serie II*, 278 (1869); *Ann. Chim.* **20**. 526 (1870).

⁴⁾ F. Fischer u. H. Tropsch. *Abhandl. Kenntnis Kohle*. **2**. 154 (1918).

pomocy jodowodoru, przyczem stwierdzili, że im węgiel młodszy geologicznie, tem większa jest jego rozpuszczalność po uwodornieniu.

Dalsze badania prowadzili Fischer i Schrader¹⁾, którzy stosowali mrówczan sodowy oraz tlenek węgla, wreszcie Fischer i Jäger²⁾. Fischer i Schrader wykazali, że uwodornieniu podlegają substancje niebitumiczne.

Wreszcie Bergius i Billwiler³⁾ uwodorniali węgiel w autoklawach, ogrzewając go z wodorem pod ciśnieniem w wyższych temperaturach (np. ciśnienie 200 atm i temperatura 300—400°). Naskutek uwodornienia węgla otrzymuje się substancje ciekłe zawierające pewną ilość tlenu, głównie jednak aromatyczne i hydroaromatyczne węglowodory. Trzeba zaznaczyć, że upłynnianie zachodzi tylko częściowo. Kling i Florentin⁴⁾ wykonalili liczne doświadczenia nad uwodornianiem węgla metodą Bergiusa. Kling i Florentin stwierdzili, że reakcja uwodornienia poszczególnych substancyj zachodzi w tym momencie, kiedy z substancji wyjściowej na skutek rozpadu czy dysocjacji powstają cząsteczki mniejsze. Te właśnie cząstki *in statu nascendi* łączą się z molekularnym wodorem. W dalszym ciągu autorowie stwierdzili, że podczas uwodorniania węgla tworzą się prawie wyłącznie związki o budowie benzenowej. Dla całości wymieniemy jeszcze prace Hlavicy⁵⁾, który uwodorniał węgiel w obecności katalizatorów, oraz badania Grahama i Skinner'a⁶⁾. Autorowie ci poddawali uwodornianiu ważniejsze typy angielskich węgli metodą Bergiusa. Stwierdzili, że ilość otrzymanych produktów zależy od własności użytego węgla i od własności katalizatora.

W procesie uwodorniania węgla pokładano w ostatnich latach wielkie nadzieje. Być mo-

¹⁾ F. Fischer u. H. Schrader. *Brennstoff-Chem.* **2**. 161, 257 (1921).

²⁾ F. Fischer u. A. Jaeger. *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle*. **7**. 141 (1925).

³⁾ Pat. niem. 301, 231 i 303, 893.

⁴⁾ A. Kling et D. Florentin. *Compt. rend.* **182**. 389, 526 (1926).

⁵⁾ B. Hlavica. *Paliva a Topeni*. **9**. 57, 74, 89, 105, 118 (1927).

⁶⁾ I. I. Graham and D. G. Skinner. *J. Soc. Chem. Ind.* **48**. T. 129 (1929).

że, że znajdzie on większe zastosowanie techniczne i naukowe. Jak dotąd jednak, zdaniem Wintera, którego stanowisko podzielamy, metoda ta nie była w stanie rzucić światła na chemiczną strukturę węgla. Różnorodność substancyj chemicznych, otrzymywanych podczas uwodorniania, wykazuje, że węgiel jest bardzo złożonym aglomeratem związków różnych klas.

Utlenianie. — Substancje huminowe (ulminy).

W jednej ze swoich licznych prac F. Fischer¹⁾ wyraził pogląd, że jedynie przez rozkład tych nierozpuszczalnych, a wielkich cząstek i kompleksów huminowych przy pomocy metod utleniania i uwodorniania możemy poznać strukturę głównego składnika węgla. Ogromną większość badań nad węglem i substancjami pokrewnymi przy pomocy metod utleniania wykonano w Instytucie Węglowym w Mülheim. Również bardzo ciekawe są w tym kierunku prace angielskie. W. Fuchs²⁾ daje w czasopiśmie *Fuel* zwięzły, a bardzo treściwy przegląd dotychczasowych doświadczeń i obecny stan badań węgla metodami utleniania.

Fischer i Schrader³⁾ utleniali powietrzem pod ciśnieniem („Druckoxydation”) węgiel, torf, naturalne kwasy huminowe, ligninę, celulozę i cukier. W tym celu sporządzali kolejno zawiesiny tych substancyj w roztworze sody i ogrzewali je do temperatury 200°C w obecności sprężonego powietrza.

Fischer, Schrader i Treibs⁴⁾ utleniali węgiel pod ciśnieniem w 250°C. W obydwu przypadkach otrzymano kwasy benzenowo-karbonowe. Autorowie wyciągają stąd wniosek, że węgiel powstał z ligniny i że główne składniki węgla posiadają cykliczną budowę.

Z autorów, którzy badali produkty, otrzymane podczas stopniowego utleniania węgla

tlenem powietrza wymienić jeszcze należy Mahler'a¹⁾.

Ciekawe badania wykonali W. Francis i R. V. Wheeler²⁾, którzy poddawali węgiel i jego odmiany petrograficzne działaniu strumienia wilgotnego powietrza w stałej temperaturze (kolejno w 100°, 150° i 200°C). Autorowie ci znaleźli, że reaktywną grupą są te związki w węglu, które po utlenieniu dają huminy, rozpuszczalne w alkaliach.

Utlenianie węgla przeprowadzano również przy pomocy innych środków. I tak Giraud³⁾ i Butterweck⁴⁾, jak również Kreulen⁵⁾ stosowali do tego celu kwas siarkowy. L. J. Simon⁶⁾ badał ilości produktów gazowych i ciekłych, otrzymanych przez utlenienie węgla przy pomocy kwasu chromosiarkowego, oraz przy pomocy mieszaniny kwasu siarkowego z dwuchromianem srebra⁷⁾.

Bez porówniania większe znaczenie posiada metoda utleniania węgla przy pomocy kwasu azotowego. Pierwsze doświadczenia przy użyciu tego kwasu wykonał Guignet⁸⁾.

Bardzo systematyczne badania wykonali w tym kierunku Francis i Wheeler⁹⁾. Autorowie ci zwracają uwagę, że substancje ulminowe (huminy) są głównym składnikiem węgla, dlatego w pierwszym rzędzie należy poznać ich skład i własności. Kwasy ulminowe otrzymywali przez umiarkowane utlenianie węgla powietrzem przy 150°C lub wodą utlenioną, a następnie przez wylugowanie tych kwasów rozcieńczonym ługiem sodowym. Zawarte w roztworze kwasy ulminowe nazywają „zregenerowanymi ulminami” („regenerated ulmins”). (Fischer i Schrader¹⁰⁾ proponowali, by zawarte w węglu nierozpu-

¹⁾ Mahler. Compt. rend. **150**. 1521, 1604 (1910).

²⁾ W. Francis and R. V. Wheeler. J. Chem. Soc. **127**. 112 (1925).

³⁾ Giraud. Bull. - Soc. chim. France. **11**, 389 (1894).

⁴⁾ Butterweck. Liebigs Ann. **428**, 299 (1922).

⁵⁾ D. J. W. Kreulen. Brennstoff-Chem. **8**. 149, 241 (1927).

⁶⁾ L. J. Simon. Compt. rend. **178**. 495 (1924).

⁷⁾ L. J. Simon. Compt. rend. **178**. 775 (1924).

⁸⁾ Guignet. Compt. rend. **88**. 590 (1879).

⁹⁾ W. Francis and R. V. Wheeler. J. Chem. Soc. **127**. 2236 (1925).

¹⁰⁾ F. Fischer u. H. Schrader. Brennstoff-Chem. **2**. 218 (1921).

¹⁾ F. Fischer. Z. angew. Chem. **40**. 161 (1927); Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle **8**. 338 (1929).

²⁾ W. Fuchs. Fuel. **9**. 581 (1930).

³⁾ F. Fischer u. H. Schrader. Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle **4**. 342, 356, (1920); **5**. 186, 200, 211, 221, 230, 235, 267 (1920); **6**. 1, 22 (1921).

⁴⁾ F. Fischer, H. Schrader u. W. Treibs. Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle **5**. 267 (1922).

szczalne kwasy huminowe nazywać kwasami „protohuminowymi”). Francis i Wheeler utleniali następnie „regenerowane kwasy ulminowe” wodą utlenioną, która jednak okazała się zbyt silnym środkiem utleniającym. Lepsze wyniki otrzymali, stosując rozcieńczony kwas azotowy, stosowany już dawniej przez Schellenberga¹⁾. Wheeler i Francis dochodzą do wniosku, że kwasy ulminowe składają się z większych systemów grup benzenowych, związanych ze sobą heterocyklowymi pierścieniami (pyrrol, furan i t. d.).

Z innych środków utleniających, używanych do utleniania węgla należy wymienić chloran potasowy, stosowany przez Hoffmann'a i Schumpelt'a²⁾ i nadmanganian potasowy, stosowany przez Bone'a i Quarendona, a poprzednio przez Donatha i Margosches'a³⁾. W. A. Bone i R. Quarendon⁴⁾ utleniają nadmanganianem pozostałość po ekstrakcji, t. zn. węgiel wyekstrahowany uprzednio benzenem pod ciśnieniem.

Autorowie, stosując alkaliczny roztwór nadmanganianu potasowego, otrzymali szereg kwasów benzeno-karbonowych, z których wyodrębnili kwas melitynowy.

Również D. J. W. Kreulen⁵⁾ utleniał różne gatunki węgla kamiennego nadmanganianem potasowym.

Ostatnio W. A. Bone, L. Horton i S. G. Ward⁶⁾ starali się dowiedzieć, że węgiel ma strukturę benzenową. W tym celu autorowie wykonali doświadczenia z dwoma węglami brunatnymi i trzema kamiennymi. Najpierw ekstrahowali węgiel benzolem pod ciśnieniem, otrzymali przytem 1,5 do 15% ekstraktu bitumicznego. Pozostałość po ekstrakcji utleniali nadmanganianem w bardzo słabym roztworze alkalicznym. W ten sposób otrzymali mieszaniny kwasów benzenokarbonowych

w dość dużych ilościach (33 — 49% licząc na węgiel). Jakościowa analiza wykazała te same kwasy, jakie znaleźli Fischer i Schrader, a które opisał Treibs¹⁾.

Jak wspominaliśmy, zmianom chemicznym przez utlenianie ulega w pierwszym rzędzie główny składnik węgla, mianowicie substancje huminowe (ulminy). Toteż wielu autorów poświęcało mnóstwo czasu badaniom nad poznaniem własności i struktury chemicznej substancji huminowych. Powstała w tej dziedzinie cała literatura, z której wymienimy jeszcze niektórych badaczy: Eller²⁾, Fischer, Schrader i Treibs³⁾, Schrader⁴⁾, Pearson⁵⁾, Burian⁶⁾, Marcusson⁷⁾, Francis i Wheeler⁸⁾, Springer⁹⁾, Fuchs i Leopold¹⁰⁾, Tropsch¹¹⁾, Simek¹²⁾, Fuchs i Stengel¹³⁾, Fuchs¹⁴⁾.

Obecny stan naszych wiadomości o chemii substancji huminowych (ulminowych) ujmuje Fuchs, najwybitniejszy — zdaniem naszym — specjalista w tej dziedzinie, w następujących słowach:

„Substancje huminowe (ulminowe) węgla brunatnych są to cykliczne oksy-oksokarbonylowe kwasy; w węglach kamiennych substancje te tworzą bezwodniki oksykarbonylowe kwasów”.

¹⁾ W. Treibs, Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle. **5.** 577 (1922).

²⁾ W. Eller, Brennstoff-Chem. **2.** 129 (1921); **3.** 50 (1922); **6.** 55 (1925).

³⁾ F. Fischer, H. Schrader u. W. Treibs. Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle **5.** 267 (1922).

⁴⁾ H. Schrader, Brennstoff-Chem. **3.** 161 (1922).

⁵⁾ A. R. Pearson, Fuel. **3.** 297 (1924).

⁶⁾ O. Burian, Brennstoff-Chem. **6.** 52 (1925).

⁷⁾ J. Marcusson, Ber. **58.** 869 (1925).

⁸⁾ W. Francis and R. V. Wheeler, J. Chem. Soc. **127.** 2236 (1925).

⁹⁾ U. Springer, Brennstoff-Chem. **8.** 17 (1927).

¹⁰⁾ W. Fuchs u. H. Leopold, Brennstoff-Chem. **8.** 73, 101 (1927).

¹¹⁾ H. Tropsch, Brennstoff-Chem. **8.** 369 (1927).

¹²⁾ B. G. Simek, Brennstoff-Chem. **9.** 381 (1928).

¹³⁾ W. Fuchs u. W. Stengel, Brennstoff-Chem. **10.** 303 (1929).

¹⁴⁾ W. Fuchs, Brennstoff-Chem. **9.** 178, 298, 363 (1928); **10.** 438 (1929); Z. angew. Chemie. **41.** 851 (1928); Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle **9.** 171, 176, 195 (1930).

¹⁾ A. Schellenberg, Brennstoff-Chem. **2.** 384 (1921).

²⁾ Hoffmann u. Schumpelt. Ber. **46.** 1665 (1913).

³⁾ Donath u. Margosches. Chem. Ind. **25.** 229 (1902).

⁴⁾ W. A. Bone and R. Quarendon. Proceed. Roy. Soc. **110.** 537 (1926).

⁵⁾ D. J. W. Kreulen, Brennstoff-Chem. **10.** 397 (1929).

⁶⁾ W. A. Bone, L. Horton and S. G. Ward, Proceed. Roy. Soc. A. **127.** 480 (1930).

„Przez stosunkowo łagodne, ale szybkie utlenienie, zarówno kwasy huminowe (ulminowe), jak i huminy (ulminy) przechodzą w kwasy „dehydrohuminowe”, które zawierają następujące grupy: OH , $COOH$, CH_2CO , a których ciężar cząsteczkowy wynosi około 1000 — 1400; kwasy te (dehydrohuminowe) różnią się od kwasów huminowych rozpuszczalnością w organicznych cieczach”.

„Silniejsze utlenianie zamienia te pierwszorzędowe produkty utlenienia w kwasy rozpuszczalne w wodzie; są to mocne kwasy, ubogie w węgiel. Te kwasy są to ciała stałe, nierozpuszczalne w eterze; dają one estry, niedystylujące bez rozkładu.”

„Jeszcze silniejsze utlenianie zamienia te kwasy na kwasy benzeno-karboksyłowe i fenole. Zatem pierścienie benzenowe, wolne od tlenu wzgl. zawierające tlen, tworzą najmniejsze jądra węgla”¹⁾.

Ekstrakcja i utlenianie. —

Racjonalna analiza.

R. V. Wheeler²⁾ wraz ze współpracownikami opracował nową metodę badania węgla, która jest kombinacją ekstrakcji i utleniania, a którą nazwał racjonalną analizą węgla („Rational Analysis of Coal”). Według tej metody należy z węgla najpierw usunąć bituminy, ekstrahując je zapomocą pirydyny. Następnie ostrożnie utlenia się wodą utlenioną substancje huminowe, które przechodzą w kwasy huminowe. Te ostatnie rozpuszczają się w lugu. Jako pozostałość otrzymujemy uorganizowane resztki roślinne, spory, tkanki, kutikule i t. p. Przy pomocy tej metody wykazał Wheeler, że w węglu znajdujemy z reguły cztery grupy substancyj, a mianowicie:

- 1) Substancje ulminowe, huminy (Ulmins).
- 2) Węglowodory (Hydro-carbons).
- 3) Żywice (Resins).
- 4) Niezmienione pozostałości roślinne (Plant entities).

Wheeler stwierdził następnie, że wityt posiada z reguły tylko substancje ulminowe, węglowodory i żywice, natomiast nie posiada resztek roślinnych (makro- i mikrospor, tkanek i t. p.); natomiast duryt posiada

te resztki roślinne i to w ilościach nieraz bardzo dużych, bo wynoszących kilkanaście procent.

Ponieważ substancje huminowe (ulminy) w różnych węglach posiadają różne własności, badacze angielscy opracowali nową metodę oznaczania zdolności węgla do reakcji („reactivity index”). Chodzi tu o zdolność substancyj ulminowych do reagowania z tlenem, oznacza się mianowicie, ile tlenu pobiera badany węgiel przy działaniu nań powietrzem w pewnych specjalnych warunkach i ile się podczas takiego utleniania tworzy substancyj rozpuszczalnych w lugach.

Poszczególne składniki węgla były przedmiotem specjalnych badań, których wyniki opisano w szeregu publikacyj: Francis i Wheeler¹⁾ opublikowali prace o żywicach w węglu, Holroyd i Wheeler²⁾ badali własności żywic i węglowodorów, a następnie własności uorganizowanych resztek roślinnych.

Wheeler ze współpracownikami opracował metodę „racjonalnej analizy” węgla kamiennego, Marcusson³⁾ zaś podał metodykę oznaczania poszczególnych składników w węglu brunatnym. Autor ten zbadał cztery typy węgla brunatnych, w których oznaczył kolejno: woski, żywice, wolne kwasy huminowe, bezwodniki tych kwasów, ketony huminowe, ligninę i celulozę.

Zdaniem naszym, kombinacja ekstrakcji i utleniania, nazywana według Wheelera „racjonalną analizą”, jest ważnym krokiem naprzód, pozwala nam bowiem poznać lepiej skład chemiczny i naturę węgla kamiennego.

Oznaczanie grup atomowych w węglu.

Metody badania, stosowane powszechnie w chemji organicznej, gdzie po oznaczeniu składu elementarnego, oraz ciężaru cząsteczkowego badanej substancji, określa się, jakie grupy atomowe posiada dana substancja, nasunęły myśl, żeby te same metody zastosować również do węgla kamiennego.

¹⁾ W. Francis and R. V. Wheeler. J. Chem. Soc. **128**. 1410 (1926).

²⁾ R. Holroyd and R. V. Wheeler. J. Chem. Soc. S. 2269 (1928); S. 633 (1929).

³⁾ J. Marcusson. Z. angew. Chem. **51**. 1104 (1927).

¹⁾ W. Fuchs, Fuel. **9**. 585 (1930).

²⁾ W. Francis and R. V. Wheeler. J. Chem. Soc. 2967 (1928).

Strache i Harnoucourt¹⁾ badali, czy starsze produkty zwęglania posiadają jeszcze charakter aldehydów i ketonów. Autorowie ci znaleźli w węglach kamiennych i brunatnych od 0,14 do 0,37% CO, licząc na węgiel. Strache i Brandl²⁾ znaleźli, że liczba karbonylowa węgla brunatnych wynosi 3—4, węgla kamiennych 2—3, natomiast antracytu około 1. Opracowana przez tych autorów metoda polega na działaniu na węgiel roztworem, w którym znajduje się chlorowodorek fenylhydrazyny i octan sodu. Leopold³⁾ podaje wyniki własnych badań nad liczbą karbonylową niektórych kwasów huminowych.

Fuchs⁴⁾ opisuje metodę oznaczania w węglu liczby hydroksylowej, będącej nową cechą charakterystyczną węgla. Autor stwierdził, że liczba hydroksylowa maleje przy przejściu od węgla młodszych do starszych. Badacz ten prowadzi w Instytucie Węglowym w Mülheim w dalszym ciągu swe doświadczenia nad oznaczaniem grup atomowych w węglu. Ostatnio Fuchs⁵⁾ ogłosił część wyników tych badań.

Autor ten prowadził badania głównie nad kwasami huminowymi węgla brunatnego. Autor badał w węglu brunatnym obecność grupy karboksylowej COOH (tworzenie soli, estrów, chlorków kwasowych), grupy hydroksylowej OH (tworzenie eterów, acetylowanie), grupy karbonylowej CO (pochodne karbonylu), wreszcie istnienie tlenu cyklicznie związanego. Prócz tych doświadczeń autor badał charakter atomów wodorowych (przez tworzenie soli, addycję bromu, zastąpienie wodoru bromem i t. p.). Ponieważ te metody badania okazały się bardzo pożyteczne w zastosowaniu do substancji huminowych węgla brunatnego, przeto W. Fuchs wyraża przekonanie, że będą one przydatne również do badania węgla kamiennego, zwłaszcza teraz, kiedy autorowi udało się opracować metodę otrzymywania z węgla kamiennego „regenerowanych” kwasów humi-

nowych. Jednak oznaczanie grup atomowych w węglu może mieć, zdaniem naszym, stosunkowo ograniczone zastosowanie wobec tego, że zawiła struktura węgla i różnorodność substancyj, w skład jego wchodzących, zbytnio sprawę komplikują.

Prócz chemicznych metod badania węgla istnieją jeszcze metody fizyczne. Omówimy je pokrótce.

Makro- i mikroskopowe badanie węgla.

Odmiany petrograficzne węgla.

Jakkolwiek oddawna rozróżniano w węglu trzy odmiany petrograficzne: węgiel błyszczący, węgiel matowy i węgiel włóknisty, to jednak dopiero w ostatnich kilku latach zrozumiano znaczenie badań nad odmianami petrograficznymi węgla. Jak wiadomo, odmiany te różnią się między sobą polyskiem, przełomem, strukturą i twardością. Marja C. Stopes¹⁾ była pierwszą, która przeprowadziła gruntowne badania w tym kierunku. Według niej istnieją cztery odmiany petrograficzne: witryt, klaryt, duryt i fuzyt. Prace Stopes pobudziły wielu autorów do podjęcia badań nad składem petrograficznym węgla w różnych zagłębiach. Wymienię niektórych z nich: W Anglii prócz Stopes zajmował się tą sprawą: Seyler²⁾, Wheeler³⁾ i Tideswell⁴⁾, w Belgji—de Booseré⁵⁾, we Francji—Duparque⁶⁾, w Zagłębiu Saar Hoffmann⁷⁾, w Zagłębiu Ruhr—Winter⁸⁾, Rittmeister⁹⁾, Kattwinkel¹⁰⁾, na

¹⁾ M. C. Stopes. *Proceed. Roy. Soc.* **90**. 470 (1919).

²⁾ C. A. Seyler and W. J. Edwards. *Fuel Research*. Nr. 16. 1929.

³⁾ M. Evans, L. Slater and R. V. Wheeler. *Fuel* **8**. 30 (1929).

⁴⁾ F. V. Tideswell. *Fuel* **9**. 296 (1930).

⁵⁾ O. de Booseré. *Ann. Mines Belg.* **27**. 369 (1926); **29**. 359 (1928).

⁶⁾ A. Duparque. *Ann. Soc. géol. du Nord.* **49**. 148 (1925); **50**. 56, 94, 118 (1925); **51**. 51 (1926); *Compt. rend.* **182**. 475 (1926); *Revue Ind. Min.* **142**. 493, (1926); *Compt. rend.* **190**. 1200 (1930).

⁷⁾ H. Hoffmann. *Glückauf.* **64**. 1237, 1273 (1928).

⁸⁾ H. Winter. *Glückauf.* **63**. 483 (1927); **64**. 653 (1928).

⁹⁾ W. Rittmeister. *Glückauf.* **64**. 589, 624 (1928).

¹⁰⁾ R. Kattwinkel. *Glückauf.* **64**. 79 (1928).

¹⁾ H. Strache u. R. Harnoucourt. *Brennstoff-Chem.* **5**. 350 (1924).

²⁾ H. Strache u. A. Brandl. *Brennstoff-Chem.* **7**. 341 (1926).

³⁾ H. Leopold. *Brennstoff-Chem.* **9**. 215 (1928).

⁴⁾ W. Fuchs. *Brennstoff-Chem.* **9**. 198 (1928).

⁵⁾ W. Fuchs. *Brennstoff-Chem.* **11**. 332 (1930); *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle.* **9**. 171, 176, 195 (1930).

Górnym Śląsku—Th. Lange¹⁾, oraz W. Świątosławski²⁾ i jego współpracownicy. W wyniku systematycznych badań stwierdzono z całą pewnością istnienie trzech odmian petrograficznych: witrytu, durytu i fuzytu. Stwierdzono, że największą zdolność spiekania posiada witryt; duryt spieka słabo, fuzyt zaś zupełnie nie posiada zdolności spiekania i z punktu widzenia przydatności węgla do celów koksowniczych jest składnikiem niepożądanym, a nawet szkodliwym.

Jakkolwiek ogłoszono bardzo wiele prac, w których opisano własności odmian petrograficznych, to trzeba przyznać, że do niedawna istniał duży chaos w tej dziedzinie. Sądzono, że odmiany: witryt, duryt lub fuzyt są to jakgdyby minerały o pewnych ściśle określonych własnościach. Pochodziło to stąd, że poszczególni badacze określali zazwyczaj własności odmian petrograficznych z jednego zagłębia a często nawet z jednej kopalni.

W Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego prowadzi się badania poszczególnych cech i własności na szeregu węgla, przedstawiających różne typy, a pochodzących z najrozmaitszych zagłębi. W wyniku badań, przeprowadzonych pod kierunkiem Prof. W. Świątosławskiego, okazało się, że jedna i ta sama odmiana petrograficzna (np. witryt) ma różne własności, zależnie od gatunku węgla, z jakiego pochodzi. W pracy M. Chorążego, oraz w pracy niniejszej znajduje się bardzo obfity materiał doświadczalny, który w dużej mierze ułatwi wyrobienie sobie należytego poglądu na charakter i własności odmian petrograficznych, oraz ich znaczenie w różnych procesach technicznych np. w procesie tworzenia koksu.

Oprócz prób makroskopowych bardzo pożytecznymi okazały się badania mikroskopowe, zapoczątkowane przez Wintera, a udoskonalone przez E. Stacha³⁾, C. A. Seylera⁴⁾, Bode'go⁵⁾ i Iwasa-

ki'ego¹⁾. Mikroskopowo badamy węgiel w świetle odbitem lub w świetle przepuszczonym. Badania mikroskopowe przyczyniły się wiele do poznania struktury węgla. Przy ich pomocy udało się stwierdzić dokładnie różnice w budowie fuzytu, durytu i witrytu, następnie badania mikroskopowe wykazały, że w węglu znajdują się resztki roślinne np. makrospory (żeńskie) i mikrospory (męskie nasienne komórki), dalej kutikule i. t. p. W ten sposób przy pomocy mikroskopu udało się potwierdzić wyniki, otrzymane innymi metodami.

Z fizycznych metod badania węgla należy jeszcze wymienić sposoby oznaczania ciężaru właściwego węgla, oraz metody, mające na celu oddzielenie od siebie poszczególnych składników petrograficznych węgla na podstawie różnicy ich ciężarów właściwych.

Z pierwszej grupy należy wymienić prace Drakeley'a i Hepburn'a.²⁾ Do drugiej grupy należą badania Dunkla³⁾, który do rozfrakcjonowania węgla używał roztworu czterochlorku węgla i ksylolu, oraz prace Lange'go⁴⁾.

Fizyko-chemiczne metody badania węgla. Studja nad procesem tworzenia się koksu.

Oprócz chemicznych i fizycznych rozróżniamy jeszcze fizyko-chemiczne metody badania węgla. Polegają one na badaniu zjawisk, zachodzących w węglu podczas ogrzewania go do wyższych temperatur bez dostępu powietrza. Badania te zyskują w ostatnich czasach coraz większe uznanie, przekonano się bowiem, że jedynie przy pomocy tych metod badania można należycie poznać proces tworzenia się koksu; znajomość zaś gruntowna przebiegu procesu koksowania daje nam możliwość oparcia produkcji przemysłowej na naukowych podstawach i prowadzenia procesu w ten czy inny sposób zależnie od tego, o jakich własnościach koks będziemy chcieli wyprodukować.

¹⁾ Th. Lange. Z. ober Schles. Berg.-u. Hüttenm. Ver. **65**. 146, 280, 668 (1926); **67**. 334 (1928).

²⁾ W. Świątosławski i M. Chorąży. Przemysł Chem. **13**. 221 (1929).

³⁾ E. Stach. Kohlenpetrographisches Praktikum. Berlin. 1928.

⁴⁾ C. A. Seyler and W. J. Edwards. l. cit.

⁵⁾ H. Bode. Berg-Technik **21**. 205. (1928); Fuel. **8**. 86 (1929).

¹⁾ Ch. Iwasaki. Fuel. **8**. 143. (1929).

²⁾ J. T. Drakeley and J. R. J. Hepburn. J. Soc. Chem. Ind. **43**. T. 277 (1924).

³⁾ M. Dunkel. Z. ober Schl. Berg.-u. Hüttenm. Ver. **64**. 604 (1925).

⁴⁾ Th. Lange. Z. ober Schles. Berg.-Hüttenm. Ver. **67**. 140, 206, 281 (1928).

Równocześnie zaś wyniki tych badań posiadają duże znaczenie teoretyczne, wyjaśniają nam bowiem to niezmiernie ciekawe zjawisko, dzięki któremu z węgla koksowniczego, załadowywanego do pieca w formie mialu, otrzymuje się naskutek suchej dystalacji węgla koks, produkt jednorodny, w dużych kawałkach, o ogromnej wytrzymałości mechanicznej.

Zjawisko to tlómaczono sobie rozmaicie. *Wedding*¹⁾ stworzył, mylną zresztą, hipotezę, że zlepianie się cząstek węgla w zbity, twardy koks zawdzięczamy czystemu węglowi, powstającemu z rozkładu termicznego produktów gazowych, wydzielonych w czasie suchej dystalacji węgla kamiennego. Ten czysty węgiel ma mieć zdolność cementowania masy węgla. Taki powierzchowny wniosek wyciągnął *Wedding* na podstawie obserwacji, że na koksie tworzą się warstwy grafitu, powstałego z rozkładu termicznego produktów dystalacji. Podobną hipotezę stawia *Rau*²⁾ z tą tylko różnicą, że nie produkty gazowe, lecz pary smoły mają dawać ten osad czystego węgla, (względnie wysoko molekularnych związków węglowych), który następnie zcementowuje masę węgla.

Oczywiście hipotezy te są niesłuszne, bo rozkład termiczny ciężkich węglowodorów zachodzi znacznie powyżej 500°, podczas gdy proces zlepiania węgla w jedną masę jest już w tych temperaturach zupełnie zakończony. Również zjawiska wydymania węgla nie można wyjaśnić teorjami *Weddinga* i *Raua*, jak to słusznie zauważa *O. Simmersbach*³⁾.

Przeciw hipotezie *Weddinga* i *Raua* wystąpili *Muck*⁴⁾ i *Jüptner*⁵⁾, stawiając hipotezę o topliwości węgla koksującego, t. j. o własności przechodzenia w stan półciekły. Również doświadczenia *Parr* i *Olin*⁶⁾, a także *Lierg'a*, zwróciły uwagę na tę własność węgla. *Jüptner*⁵⁾ porównuje węgiel w stanie plastycznym do ciasta. *Le Chatelier*⁶⁾ za przyczynę mięknięcia węgla uważa pewien jego składnik, który topnieje między

350° a 400°. Również *Parr* i *Olin*¹⁾ uważają, że węgle spiekające zawierają pewien składnik, który posiada punkt topnienia poniżej temperatury swego rozkładu. Podobnie *Donath*²⁾, jak również *Strache* i *Lant*³⁾ przyjmują, że niektóre składniki węgla topnieją w pewnych temperaturach, wskutek czego ładunek węgla w piecu mięknie, poczem następuje przepojenie nietopniejących składników węgla topniejącymi, oraz zlepianie i homogenizacja całej masy.

Dopiero jednak badania fizyko-chemiczne, wykonane w latach powojennych przyczyniły się w dużym stopniu do poznania przebiegu procesu koksowania. Obszerniejszy przegląd literatury podajemy w odpowiednich rozdziałach, tymczasem jako najbardziej zasłużonych w tym względzie wymienimy następujących badaczy: *G. E. Foxwell*, *E. Audibert*, *G. Agdeiv. Lyncker*, *F. Fischer*, *R. A. Mott*, *P. Damm*, *F. S. Sinnatt* i *R. V. Wheeler*.

Badania fizyko-chemiczne węgla kamiennych, zwłaszcza zaś węgla koksujących, obejmują następujące zjawiska: plastyczności; wydymania, spiekania, wreszcie odgazowania węgla. W dalszej części pracy omówimy po kolei wyniki badań nad każdym z tych zjawisk.

Na tem miejscu pozwolimy sobie zaznaczyć, że w Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego badania fizyko-chemiczne węgla prowadzone są w jaknajszerszym zakresie. Kierownik Działu Prof. *W. Świętosławski* wraz ze swymi współpracownikami stoją na stanowisku, że przy badaniu jakiegokolwiek własności węgla, należy wykonać doświadczenia z różnymi typami węgla, pochodzących z najrozmaitszych zagłębi węglowych. Takie ujęcie sprawy daje możność stwierdzić, jakie są istotne różnice pomiędzy własnościami węgla różnych zagłębi, równocześnie zaś umożliwia poznanie całokształtu zjawisk, zachodzących podczas koksowania. Na zakończenie zaznaczyć trzeba, że jak dotąd tylko metody fizyko-chemiczne pozwalają na ocenę przydatności węgla do fabrykacji kok-

1) *Wedding*. Grundriss der Eisenhüttenkunde. 4. Wyd. 356.

2) *Rau*. Stahl u. Eisen. 1240 (1910).

3) *Simmersbach*. Kokschemie. 3. wyd. 1930.

4) *Muck*. Steinkohlenchemie. 1881.

5) *Jüptner*. Heizstoffe. 1890.

6) *Le Chatelier*. Vom Kohlenstoff. 1913.

1) *Parr* and *Olin*. University of Illinois. Bull. Nr. 60.

2) *Donath*. Stahl u. Eisen 61. (1914).

3) *Strache* u. *Lant*. Kohlenchemie. 2. wyd. 397 (1924.)

su, co ma ogromne znaczenie w koksownictwie zwłaszcza w tych zagłębiach, które, jak Górny Śląsk, Zagłębie Saar i t. p. odpowiedniego węgla koksowniczego nie posiadają.

II. Cel pracy.

Celem mojej pracy było poznanie własności węgla koksowniczych, oraz procesu koksowania przez możliwie dokładne zbadanie zjawisk: *plastyczności, wydymania, spiekania i odgazowania* węgla koksujących.

Dla wykonania tego celu postanowiłem wykonać następujące badania:

1) Z istniejących fizyko-chemicznych metod badania węgla wybrać najdokładniejsze, porównać je i skontrolować; ewentualnie

w miarę możliwości opracować nowe fizyko-chemiczne metody badania węgla.

2) Przystosować te metody do potrzeb kontroli ruchu w koksownictwie i gazownictwie, ażeby mogły służyć do oceny przydatności węgla do fabrykacji koksu.

3) Przy pomocy metod, uznanych za najdokładniejsze, zbadać cały szereg typowych węgla różnego pochodzenia celem:

a) poznania własności odmian petrograficznych, pochodzących z węgla o różnym wieku geologicznym;

b) zbadania, jakie są istotne cechy dobrych węgla koksowniczych;

c) zbadania własności górnośląskich węgla koksujących i porównania ich z węglami zagranicznymi, a następnie wyciągnięcia stąd praktycznych wniosków. (d. c. n.)

Z zagadnień naukowej organizacji pracy laboratorjów chemicznych

Sur les problèmes de l'organisation scientifique du travail dans les laboratoires chimiques

Wojciech OLPIŃSKI

Z pracowni chemicznej T. E. S. P. w Kałuszu.

Nadeszło 8 kwietnia 1931 r.

W pracy niniejszej mówić będę wyłącznie o laboratorjach, wykonujących większe ilości oznaczeń pewnego typu, a więc o laboratorjach fabrycznych.

W ciągu mojej praktyki bowiem w laboratorjach fabrycznych poczyniłem pewne spostrzeżenia, które, jak sądzę, mają ogólniejsze znaczenie i mogą przyczynić się do skrócenia czasu trwania analiz i obniżenia ich kosztów.

Przystępując do usprawnienia laboratorjum analitycznego, musimy ustalić najpierw następujące czynniki zasadnicze i sprecyzować wymagania stawiane: 1. Rodzaj oznaczeń, 2. Ilość oznaczeń, 3. Czas wykonania, 4. Dokładność, 5. Koszt, gdyż czynniki te są od siebie zależne i zwykle chcąc polepszyć jeden, pogarszamy inne, np. chcąc wykonać pewne oznaczenie bardzo dokładnie, musimy poświęcić dłuższy czas i na odwrót, chcąc mieć szybko wynik analizy, musimy zrezygnować w pewnym procencie z dokładności. Może zająć jednak taki wypadek, że będziemy mogli wykonać oznaczenie w krótkim czasie i z dużą precyzją, jednak drożej n.p. przez przydzielenie do jego wykonania dwu ludzi, lub wykonanie krótszą, lecz droższą metodą. Dobre zorganizowanie laboratorjum pozwala na osiągnięcie optimum najważniejszego czynnika przy możliwie najmniejszym ograniczeniu innych.

Po ustaleniu czynników zasadniczych wybieramy metodę analityczną, a następnie wprowadzamy: 1. Pracę seryjną, 2. Podział analizy na poszczególne czynności, 3. Układ miejsc wykonania czynności w krąg, 4. Skrócenie czasu trwania czynności przez chronometraż i dostosowujemy do powyższego: 1. Urządzenia techniczne, 2. Ilość pracowników, 3. Lokal.

W laboratorjum fabrycznym chodzi zwykle o wykonanie analizy w jaknajkrótszym czasie i temu czynnikowi poświęcamy w pewnym stopniu inne. Czas ten można skrócić przedewszystkiem przez wybór odpowiedniej metody analitycznej, jednak bardzo często jesteśmy skrepowani przymusem metod konwencjonalnych i ostatecznie czas możemy skrócić tylko przez odpowiednią organizację. Jeżeli mamy swobodę wyboru metody, wybieramy najprostszą i najtańszą, z dających wymaganą dokładność. Najlepszym sposobem skrócenia czasu trwania analizy przy większej ilości próbek pewnego typu jest zastosowanie pracy seryjnej. Jeżeli bowiem czas trwania analizy jednej próbki wynosi T , to dla x próbek jednocześnie analizowanych nie będzie wynosił xT , lecz x_1T przyczem $x_1 < x$. Następny ustęp podaje dokładną definicję zależności czasu analizy od wielkości serji.

Zależność czasu analizy od wielkości serji.

Rozpatrując dokładnie chronometraż czynności serji o rozmaitej liczbie analiz, przekonujemy się, że mamy do czynienia z dwoma rodzajami czynności: Pierwsze, których czas nie zależy od wielkości serji (jak gotowanie, chłodzenie, odparowanie) i drugie, których czas jest do ilości analiz w serji wprost proporcjonalny. Jak z tego wynika, zależność czasu analiz od wielkości serji będzie charakteryzować się linią prostą, której współczynnik kierunkowy nie będzie = 1 ze względu na występowanie czynności pierwszego rodzaju, lecz będzie pewną wielkością zależną od rodzaju analizy, jakości urządzeń technicznych i doboru pracowników. Czyli, że przy danym stanie laboratorium, współczynnik ów jest dla określonego rodzaju oznaczeń stały i charakteryzuje jego organizację. Równanie będzie miało wyraz następujący: $T_x = (x-1)a + T_1$ gdzie oznacza

- T_x czas analizy serji złożonej z x analiz
 x ilość analiz w serji
 a stała charakterystyczna
 T_1 czas analizy jednej próbki.

Wyznaczyć stałą charakterystyczną można przez zmierzenie czasu wykonania jednej analizy (T_1), następnie serji x oznaczeń (T_x) i wstawienie otrzymanych wartości w powyższy wzór. Dla pewności powinny być uwzględniane tylko wartości średnie z większej ilości pomiarów.

W zastosowaniu do oznaczeń potasu w laboratorium kałuskim równanie ma następujący wyraz:

$$\begin{aligned} T_1 &= 79 \text{ min.} \\ a &= 8 \text{ ,,} \\ T_x &= (x-1) 8 + 79 \end{aligned}$$

Wzór na T_x pozwala obliczyć maksymalną zdolność analityczną laboratorium w pewnym czasie, mianowicie przyjmując, że przez cały czas analizuje się jedną serję, czyli że nie ma żadnych luk. Jako przykład obliczenia zdolności analitycznej działu potasowego laboratorium kałuskiego na 24 godz — 1,440 min

$$\begin{aligned} 1,440 &= (x-1) 8 + 79 \\ x &= 171 \end{aligned}$$

maksymalnie można przy obecnym stanie urządzeń technicznych zanalizować na potas 171 próbek w przeciągu 24 godz.

Przedłużenie czasu analizy serji złożonej z mniejszej ilości próbek świadczy o większej niedokładności, aniżeli przedłużenie o ten sam czas serji złożonej z większej ilości próbek.

Ma to swój wyraz we wzorze na T_x , z którego wynika, że

$$\Delta a = \frac{\Delta T}{x-1}$$

gdyż

$$1). T_x = (x-1)a + T_1$$

$$2). T_x - T_1 - (x-1)a = 0$$

$T_x + \Delta T = (x-1)(a + \Delta a) + T_1$ po rozwiązaniu równania:

$$T_x - (x-1)a - T_1 = (x-1)\Delta a - \Delta T$$

jak wynika z (2)

$$(x-1)\Delta a - \Delta T = 0 \quad \Delta a = \frac{\Delta T}{x-1}$$

Przykład:

1. Czas analizy serji dwóch próbek wynosi w pewnym poszczególnym wypadku 97 min $\Delta T = 10$ min

z tego obliczamy $a = 18$; $\Delta a = 10$

2. Czas analizy serji 10 próbek wynosi 161 min $\Delta T = 10$ min.

jak się przekonamy $a = 9,1$; $\Delta a = 1,1$.

Podział wykonania analizy na poszczególne czynności, układ ich wkrąg.

Bardzo ważną rzeczą jest podział wykonania analizy na poszczególne czynności i odpowiednie rozmieszczenie miejsc wykonania tych czynności, gdyż skraca to bardzo czas analizy, ułatwia kontrolę i uniemożliwia pomieszanie próbek. Podział na czynności wynika z samej metody analizy (zmienienie, zmieszanie, zważenie i t. d.) a w każdym typie analiz występują mniej więcej te same czynności zasadnicze. Rozmieszczone powinny one być w krąg, by jak najmniej czasu zużywać na chodzenie i przenoszenie i by jeden pracownik obsługiwać mógł jednocześnie kilka miejsc.

Przykład z laboratorium kałuskiego, gdzie oznaczenia potasu wykonuje się metodą konwencjonalną, nadchloranową. Dzieli się na dwadzieścia czynności, wykonywanych w 16-tu miejscach, (gdyż np. zapisanie odbywa się w tem samym miejscu co ważenie i t. d.).

Przed wprowadzeniem organizacji, miejsca wykonania powyższych czynności były rozrzucone w dwóch salach i to niekolejno. W pewnym miejscu schodziły się próbki w 5-ciu stadjach, co oczywiście nie dopomagało kontroli. Skupiono czynności na jednej sali i ułożono je w krąg. Co zyskano przez to, ilustruje wykres Nr. 1.

Dla przejrzystości nie wydzielano na nim wszystkich czynności. Widzimy, że czas analizy serji złożonej z 8-miu próbek został skrócony z trzech godzin i 4 minut na dwie godziny 24 minut, czyli bardzo wydatnie, gdyż skupienie czynności spowodowało skrócenie czasu prze-

noszenia próbek i nasunięcie czynności na siebie. Poprzednio bowiem dopiero po zważeniu 8-miu próbek przenoszono je do dalszej analizy, obecnie zaś po zważeniu jednej ważący odrazu podaje ją drugiemu. Czas analizy pojedynczej próbki został niewiele skrócony, gdyż w tym wypadku czynności nie dadzą nasunąć się na siebie. Potwierdza to zalety pracy seryjnej. Usprawnienie laboratorium uwydatnia się najlepiej zmniejszeniem stałej charakterystycznej, która, jak w poprzednim ustępie podalem, wynosi obecnie 8, zaś poprzednio 16.

Wykaz czynności:

1. ważenie	6.a pipetowanie
2. wsypanie	6.b dodanie $HClO_4$
3. gotowanie	7. odparowanie
4.a dodanie $BaCl_2$	8. sączenie próżniowe
4.b chłodzenie	9. suszenie
4.c dopelnienie	10.a chłodzenie
5. sączenie	10.b ważenie.

Chronometraż czynności

W pracach Taylora i jego uczniów, które powstały w warsztatach mechanicznych, główny nacisk położony jest na racjonalne wykonanie ruchów elementarnych i dobór ich przy pomocy chronometrażu tak, by pewna czynność w jak najkrótszym czasie mogła być wykonana. Przy usprawnieniu czynności analitycznych musimy wyjść z innego założenia, że mianowicie główną część stanowią czynności, które „same się robią”, a na które zręczność wykonawcy ma bardzo mały wpływ. Rozpatrzmy analizę pojedynczą przedstawioną na wykresie Nr. 1.

	min. sek.		min. sek.
Gotowanie	7 —	Ważenie	1 20
Chłodzenie	1 —	Zapisanie	— 15
Sączenie	8 —	Wsypanie	— 22
Odparowanie	27 —	Dodanie HCl	— 10
Chłodzenie	3 —	Dodanie $BaCl_2$	— 7
Suszenie	15 —	Dopelnienie	— 38
Chłodzenie	5 10	Pipetowanie	1 15
Sączenie próżniowe	1 15	Dodanie $HClO_4$	— 25
		Rozcieranie	1 35
		Ważenie	1 05
		Zapisanie	— 20
Razem:	67 25	Razem:	7 20

Czyli, że 93.3% czasu zajmują czynności, które „same się robią” a tylko na 9.7% czynności chronometraż może mieć wpływ. Jeżeli byśmy przez usprawnienie ruchów te czynności skrócili nawet o 50% (co jest prawie nieprawdopodobne), to cały zysk byłby około 4 minuty. Podobny stosunek jest w wypadku innych analiz chemicznych. Pomijam nawet depresję moralną, jaką musi wywołać zmuszanie pracownika n.p. do stuknięcia w kolbę palcem wskazującym, a nie kciukiem, co miałoby spowodować skrócenie ruchu, depresję, którą mogła spowodować przedłużenie czasu analizy zamiast skrócenia. Pomijam też trud, jaki trzeba po-

nieść, by pracowników nagiąć do takiego wykonywania. Natomiast cały wysiłek powinien iść w kierunku zastosowania lepszych aparatów, co powoduje skrócenie pozostałych 90% czasu i chronometraż powinien być stosowany jako sprawdzian dobroci wprowadzonych ulepszeń.

Przed badaniem działalności pewnego aparatu, ustalamy parametry czynności przez dany aparat wykonywanej i przez zmianę odpowiednią parametrów polepszymy jego działalność. Naprzykład szybkość odparowywania zależy od następujących czynników:

1. od ilości kaloryj dostarczonych w jednostce czasu cieczy. Ilość ta zależy znów od:
 - a) temperatury łaźni
 - b) wielkości powierzchni styku parowniczk z łaźnią
 - c) grubości dna parowniczk
 - d) przewodnictwa cieplnego parowniczk.
2. od wielkości powierzchni parującej (parowanie odbywa się niżej temperatury wrzenia).
3. od szybkości usuwania par z nad cieczy.

ad 1)a. Wprawdzie podwyższenie temperatury skraca czas odparowywania, z drugiej jednak strony zwiększa wypryskanie zawartości parowniczk, powodując zmniejszenie dokładności analizy. Nie można więc iść zbyt wysoko z temperaturą łaźni, lecz najpierw należy zbadać wypryskanie w zależności od temperatury.

ad 1)bd. Stosuje się parowniczk o dnie płaskim dające maksimum szybkości odparowywania. Jednak skutkiem różnic w wypukłości dna, oraz jego grubości są dość duże wahania czasów odparowywania w różnych parowniczkach. Przez badanie tego czasu dla różnych parowniczek przy zachowaniu stałości innych parametrów można ustalić wielkość tego parametru i parowniczk przekraczające pewną normę usunąć.

ad 2). Zastosowanie parowniczek płaskich daje dużą powierzchnię parującą w stosunku do objętości cieczy, powodując dalszy spadek czasu odparowywania.

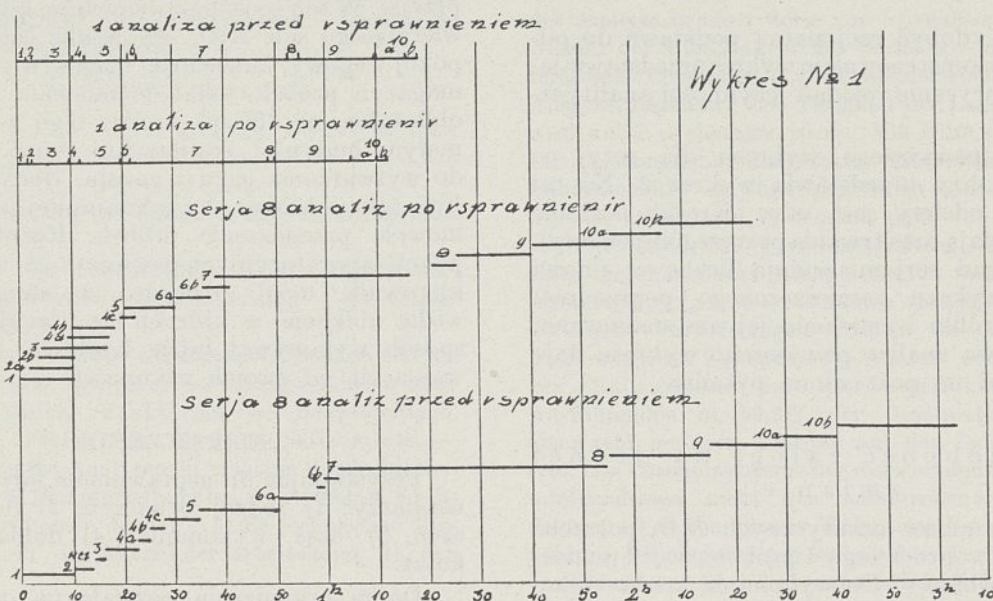
ad 3). Polepszenie wentylacji digestorium zwiększa chyżość usuwanych par.

Zupełnie analogicznie należy zbadać wszystkie inne czynności, zwracając uwagę na zautomatyzowanie w ten sposób, aby możliwy subiektywny błąd eksperymentatora zredukowany był do minimum. Wykluczenie subiektywności ważne jest zwłaszcza w czynnościach pipetowania, dodawania do marki cieczy i dodawania odczynników. Wyznacząwszy przeciętne błędy, wkradające się przy tych czynnościach, oraz błędy popełnione przez aparaty (rozpryskujące, niedopelniające i t. p.), można obliczyć dokład-

ność analizy, z tem jednak zastrzeżeniem, że na ostateczny wynik analizy wpływ mają także ciała trzecie zawarte w materiale analizowanym.

Pomiary najlepiej przedstawiać na wykre-

Dane chronometrowe podane na wykresie 2 są nieco odmienne od podanych poprzednio, gdyż przyjąłem pewne ulepszenia techniczne, np. wagi szybkoważące, nie zmienia to jednak zasadniczego obrazu.



sach, które bardzo plastycznie podają działalność laboratorium.

Ja wykonywałem to na wykresach jak nr. 1, względnie nr. 2.

Prowadzone równoległe dzienne wykresy stałej charakterystycznej *a*, wraz z podanymi powodami ewentualnych przeszkód w pracy, są doskonałą kontrolą laboratorium.

Dla uwidocznienia zalet podanej metody, jako przykład podaję sposób zaprojektowania pewnego nowego laboratorium. Projekt może być w ten sposób przeprowadzony bardzo ściśle i każda cyfra może być udowodniona. Dotychczas bowiem laboratorja były projektowane według widzimisię projektodawcy i zależne od jego lepszego lub gorszego wczucia się w zadanie.

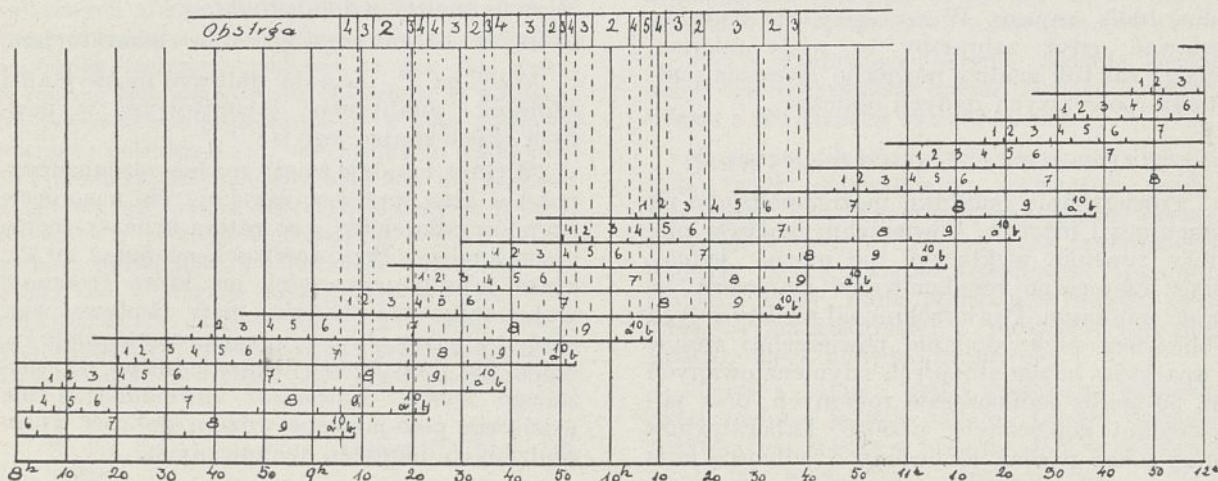
Sposób zaprojektowania laboratorium:

Plan laboratorium wysyłkowego zaprojektowałem na podstawie następujących danych: szybkość ładowania 4 wagony na 15 min.

Ilość wagonów	Czas	
	przyjazdu	odjazdu
20	7.00	10.30
20	8.30	12.30
30	10.10	14.30
30	12.20	16.30
30	14.20	18.30

Wartość każdego wagonu ma być analizowana na potas, zaś godziny odjazdu muszą być ściśle przestrzegane ze względu na penale.

Wykres Nr 2



Pozatem laboratorium ma wykonywać analizy całkowite do użytku kopalni miejscowej. Zadaniem mojem było odpowiedzieć na następujące pytania: 1) liczebność załogi robotniczej, 2) urządzenia wewnętrzne, 3) powierzchnia budynku.

Chcąc zdobyć racjonalną podstawę do odpowiedzi, skonstruowałem wykres przedstawiający schematycznie rozkład czynności analitycznych.

Część powyższego wykresu dla seryj po cztery analizy przedstawia wykres 2. Na osi poziomej odcięty jest czas. Kreski poziome przedstawiają czas trwania poszczególnych seryj, cyfry ponad serjami podają liczbę czynności według wykazu zamieszczonego poprzednio. Wzięcia próbki i zmielenia jej nie znakowano. Szczegółowa analiza powyższego wykresu daje odpowiedzi na postawione pytania.

1. Liczebność załogi na jednej zmianie:

Do czynności analitycznych K_2O , potrzeba 5-ciu ludzi, oprócz tego 1 próbobiorcy i 1 pomocnika próbobiorcy. Do wykonania analiz całkowitych 1 pracownik, razem 8-miu ludzi. Na wykresie uwidoczniłem, w jaki sposób ustaliłem liczebność obsługi. Zanalizowałem mianowicie ile czynności jednocześnie trzeba wykonać, linje pionowe wskazują miejsce w którym liczba czynności zmienia się, zaś cyfry w rubryce „obsługa” oznaczają ilość potrzebnych ludzi. Wprawdzie z wykresów wynikałoby, że nie wszyscy będą stale zajęci, jednak wolni będą pomagać innym w czynnościach i w ten sposób uzyskałem dalsze skrócenie czasu trwania analizy.

2. Urządzenia techniczne:

Z wykresów widać, że jednocześnie będzie w ruchu 28 analiz; uwzględniając ewentualne zwiększenie ruchu, zaprojektowałem aparaturę mogącą pomieścić jednocześnie 50 analiz. Zapotrzebowanie naczyń obliczyłem na 40 analiz plus 100% zapasu. W szczegóły nie będą się wdawać, gdyż zabrałoby to wiele miejsca, znając zaś tok analizy można je łatwo na podstawie powyższych danych obliczyć.

3. Powierzchnia budynku:

Powierzchnię budynku można podzielić na pracującą i martwą. Powierzchni martwej niestety zupełnie wykluczyć nie można, jednak przez racjonalne rozplanowanie zmniejsza się ją do minimum. Powierzchnię sal analitycznych obliczyłem przez dodanie powierzchni stołów i aparatów luźnie stojących zdymenzjonowanych na 50 analiz jednocześnie robionych, oraz powierzchni koniecznych przejść. Laboratorium musi przez pewien umówiony z odbiorcą czas

przechowywać próbki przesłanego materiału. Znając maksymalne natężenie wysyłki, oraz czas przechowywania próbek, obliczyłem powierzchnię półek, z tego zaś powierzchnię magazynu, znów po dodaniu koniecznych przejść. W ten sposób powierzchnię budynku zawierającego salę K_2O , salę analiz całkowitych, pokój wagowy, kancelaryję, magazyn podręczny, magazyn próbek, lokal do mielenia próbek — obliczyłem na $290 m^2$, oprócz tego w osobnym małym budynku powierzchni $9 m^2$ gazownia do wytwarzania gazu z gazolu. Budynek musi być tak położony, by jaknajmniej czasu zajmowało przenoszenie próbek. Rozplanowanie pokoi laboratoryjnych powinno być takie, aby kierownik mógł przejrzeć ze swego stanowiska ubikacje, w których się pracuje i w ten sposób wykonywał także kontrolę, bez odrywania się od swoich czynności.

STRESZCZENIE.

Przystępując do usprawnienia laboratorium ustalamy: 1) rodzaj oznaczeń, 2) ilość oznaczeń, 3) czas wykonania, 4) dokładność 5) koszt.

Dobra organizacja pozwala na osiągnięcie optimum najważniejszego czynnika przy jak najmniejszym ograniczeniu innych. Po wybraniu odpowiedniej do stawianych wymagań metody analitycznej wprowadzamy: 1) pracę seryjną, 2) podział analizy na poszczególne czynności, 3) układ miejsc wykonania czynności wkrąg, i dostosowujemy do powyższego: 1) urządzenia techniczne, 2) ilość pracowników, 3) lokal.

W laboratorium fabrycznym chodzi zwykle o wykonanie analizy w jaknajkrótszym czasie. Można to skutecznie przez wprowadzenie pracy seryjnej. Zależność czasu wykonania analizy od wielkości serji podaje wzór:

$$T_x = (x - 1)a + T_1 \text{ gdzie oznacza:}$$

T_x czas analizy serji złożonej z x próbek,

x ilość próbek w serji,

a stałą charakterystyczną,

T_1 czas analizy jednej próbki,

Cyfra a charakteryzuje stan laboratorium.

Wzór na T_x pozwala obliczyć maksymalną zdolność analityczną laboratorium w pewnym czasie znając je a i T_1 .

Wykres 1 podaje zalety rozmieszczenia czynności w krąg, przez co uzyskuje się nasunięcie czynności dla siebie, a co zatem idzie skrócenie czasu analizy. Przy analizach na potas 90.3% czasu zajmują czynności, na które zręczność wykonawcy ma bardzo mały wpływ, więc skrócenie przez chronometraż pozostałych 9.7% czasu nie daje efektu odpowiedniego do włożonego trudu. Natomiast chronometraż ma wdzięczne pole jako sprawdzian dobroci wprowadzonych ulepszeń technicznych.

Wykres 2 podaje sposób zaprojektowania na podstawie powyższych danych nowego laboratorium.

Kończąc, dziękuję JW Panu Profesorowi Tadeuszowi Kuczyńskiemu za cenne wskazówki, jakie otrzymałem odnośnie do niniejszego zagadnienia.

ZUSAMMENFASSUNG.

Zur Frage der Organisation des Arbeitsganges in chemischen Laboratorien.

Bei Einteilung der Tätigkeit eines Laboratoriums stellen wir fest:

1) Art der Bestimmungen. — 2) Anzahl derselben. — 3) Zeitdauer der Ausführung. — 4) Genauigkeit. — 5) Kosten.

Eine zielbewusste Organisation ermöglicht die Erreichung des Optimums der Hauptfunktion ohne irgendwie andere Funktionen zu benachteiligen.

Ferner führen wir ein: 1) Serienarbeit. — 2) Einteilung der Analysen in einzelne Sonderbestimmungen. — 3) Platzverteilung bei der Arbeit im Kreislauf und bestimmen danach: 1) die technischen Einrichtungen. 2) die Anzahl der Arbeitenden. 3) den Raum.

In einem Fabriklaboratorium handelt es sich gewöhnlich um die Ausführung der Analysen in

kürzester Zeit. Dieses kann durch Einführung der Serienarbeit erreicht werden, die Abhängigkeit der Zeitdauer von der Grösse der Serie wird durch folgende Formel veranschaulicht:

$T_x = (x-1) a + T_1$ wobei T_x die Zeitdauer der Analyse in einer Serie von x Analysen, x — die Anzahl der Analysen in der Serie, a — die charakteristische Constante, T_1 — Zeitdauer einer einzelnen Analyse, bedeutet. Die Tätigkeit des Laboratoriums wird durch a charakterisiert. Mit Hilfe der Formel für T_x kann die analytische Höchstleistung des Laboratoriums in einer gegebenen Zeit berechnet werden, wenn a und T_1 bekannt sind.

Zeichnung Nr. 1 veranschaulicht die Vorzüge einer geschlossenen Kreistätigkeit, wodurch eine Aufeinanderfolge der einzelnen unbedingt erforderlichen Verrichtungen und in der Folge eine Abkürzung der Zeitdauer der Analyse erreicht wird. Bei Kalianalysen hat die Geschicklichkeit des Ausführenden in 90,3% der Gesamthandlungen einen sehr geringen Einfluss auf den Gang der Analyse. Das Chronometrieren der restierenden 9,7% ergibt infolgedessen nicht den entsprechenden Erfolg, dagegen ist es von grosser Bedeutung bei einer Nachprüfung der eingeführten technischen Verbesserungen.

Zeichnung Nr. 2. veranschaulicht das Projekt des Arbeitsganges in einem auf Grund obiger Angaben organisierten Laboratorium.

Obecne wytyczne dla składu rdzochronnych farb olejnych

Indications récentes pour la composition des couleurs à l'huile préservant de la rouille

Dr. Inż. Zygmunt KLONOWSKI

Nadeszło 30 stycznia 1931

(Dokończenie)

Pigmenty.

Wobec wielkiej ilości i różnorodności dostępnych obecnie w handlu pigmentów (farb suchych), należyty wybór najwłaściwszego z nich do danego celu dokonany być może tylko przez specjalistę, orjentującego się wystarczająco w zagadnieniach, związanych z korozją metali i wytycznymi dziedziny przyrządzania rdzochronnych farb olejnych. Zagranicą fachowcy podobni są już tak liczni, że oferują swe usługi przez ogłoszenia w pismach. Na potrzebę specjalizowania się w tym kierunku również i polskich chemików, niedawno wskazywano³⁾ i należy pragnąć, aby apel ten nie pozostał długo bez oddźwięku. Niefachowe decyzje w sprawie doboru pigmentów powodują bowiem skutki ujemne różnej natury i narażają w każdym wypadku na zbyt znaczne koszty, lub większe, albo mniejsze straty. Moment ten nie jest wciąż jeszcze wystarczająco doceniany, a przede wszystkim wystarczająco uwzględniany przez szerszy ogół

i wymaga już choćby z tego powodu uwypuklenia go przy każdej okazji.

Rdzochronna farba olejna ma do spełnienia dwa zadania zasadnicze: 1. Przeciwdziałać rdzewieniu żelaza, uodporniając je chemicznie lub elektrochemicznie, 2. Uniemożliwiać lub przynajmniej silnie ograniczać dostęp do żelaza wilgoci i innych składników atmosfery, wywołujących rdzewienie.

Farby, spełniające jedynie zadanie drugie, nazywane bywają coraz częściej farbami do krycia żelaza, a nie farbami rdzochronnymi.

Na miano rdzochronnych zasługują właściwie tylko farby, zadowalniające wymagania punktu pierwszego. Pożądanym jest, by pigment, zawarty w takich farbach, był zdolny, poza zapewnianiem ochrony żelaza, wiązać chemicznie produkty rozkładu farby, które powstają z biegiem czasu w błonie już zaschniętej, a posiadając charakter kwaśny mogą ułatwiać rdzewienie.

Blony z samego tylko materiału wiążącego mogą spełniać jedynie zadania punktu drugiego, przytem nie zawsze w stopniu zadowalniającym, gdyż, jak widzieliśmy, odporność ich na wodę

³⁾ Z. Klonowski, Przemysł Chem. 13, 535, (1929).

jest w większości wypadków mała. Błony takie są pozatem zbyt czule na wpływy mechaniczne, jakim podlega normalnie każda powłoka z farby. Niczem nie zobojętniane produkty rozkładu błon z materiału wiążącego bez pigmentu działają na podłoże chemicznie, przyspieszając jego rdzewienie. Błona o omawianym składzie pozbawiona jest przeto własności rdzochronnych w myśl punktu pierwszego i miewa z tego powodu zastosowanie tylko w wypadkach, gdy wystarcza zapewnić ochronę pod postacią przegrody na czas bardzo krótki.

W tych warunkach rola, jaką odgrywać winien pigment w farbie rdzochronnej poza nadawaniem jej pewnego zabarwienia, staje się niezmiernie doniosła. Można ją sprecyzować w następujących punktach: a) Wywoływanie bierności żelaza pokrytego farbą. b) Wiązanie chemiczne kwaśnych produktów „rozkładu starczego” materiału wiążącego farby. c) Uodpornianie farby na działanie czynników chemicznych, głównie kwasów, zawartych w atmosferze, oraz na działanie krótkich fal świetlnych. d) Nadawanie farbie większej odporności na wpływy mechaniczne, niż ją posiada błona z samego tylko materiału wiążącego danej farby, nie zmniejszając wyraźniej elastyczności lub przyległości farby.

Pigmentu, któryby sam jeden mógł sprostać tylu różnorodnym zadaniom i posiadał w dodatku pożądaną dla farb rdzochronnych odcień, dotychczas nie znany. Zmusza to do stosowania kilku pigmentów, powierzając każdemu z nich spełnianie pewnych specjalnych zadań. Pigmenty te nie są mieszane ze sobą w całym komplecie lecz bądź stosowane oddzielnie, bądź grupami do przygotowania dwóch lub trzech rodzajów farb, które nakłada się na metaliczne podłoże w umotywowanej kolejności.

Warstwa farby, stykająca się bezpośrednio z żelazem, winna mieć jako cel główny stwarzać warunki utrudniające rozpuszczanie się metalu. Daje się to osiągnąć przez przeprowadzenie żelaza w stan bierny, względnie przez ułatwienie mu przejścia w ten stan, przez wytworzenie ogniw, w których żelazo stanowi katodę, lub dzięki usuwaniu z powierzchni żelaza kwaśnych produktów rozkładu materiału wiążącego farby, przez ich zobojętnianie chemiczne.

Zadaniem filmu z farby, która ma służyć jako ostatnia zewnętrzna warstwa powłoki rdzochronnej, jest chronić warstwę lub warstwy leżące pod nią przed wpływami zewnętrznymi różnej natury.

W zależności od tego, jakie czynniki i o jakiej intensywności działają na obiekt z żelaza oraz w zależności od składu warstw pierwszej i ostatniej, można obejść się bez warstwy trzeciej, średniej, lub też staje się ona nieodzowną.

Wyczerpanie zadań, jakie mają do spełnienia poszczególne warstwy, składające się na całość powłoki rdzochronnej, wykazało już samo przez

się, jakich własności należy żądać od pigmentów, które mają wejść w skład tych warstw. Omówienie wszystkich pigmentów, mogących być branych tu pod uwagę, przekracza zadania zakreszone dla niniejszego. Ograniczam się przeto do zwrócenia uwagi jedynie na pigmenty o własnościach najcenniejszych lub na pigmenty najczęściej używane.

Pigmenty rdzochronne. Od lat kilkudziesięciu wybucha co czas pewien spór o palmę pierwszeństwa dla minji ołowianej (Pb_3O_4), jako najwłaściwszego pigmentu dla farby do gruntowania żelaza. Przejściową niepewność w zapatrywaniach na tę sprawę wprowadziły patent Dra Liebreicha¹⁾, oraz próby, dokonywane z organicznymi i nieorganicznymi związkami kwasu chromowego. Zwolennicy Liebreicha są zdania, że najskuteczniejszy sposób ochrony żelaza przed rdzewieniem polega na utrudnianiu jego rozpuszczania się przez domieszkę do farby połączeń o charakterze alkalicznym, n.p. amidów. Aczkolwiek i ten sposób nie jest do odrzucenia, nie wystarcza on w wielu wypadkach sam przez się, gdyż związki zalecane przez Liebreicha dają się wylugować z farby przez nieco dłuższe działanie wody, pozatem wpływ ich zostaje łatwo sparaliżowany, gdyż razem z wilgocią dostają się do farby sole, a zwłaszcza chlorki, które są wyjątkowo rozpowszechnione w przyrodzie.

Ostatnie prace M. Ragg²⁾, znanego angielskiego badacza zjawisk korozji U. R. Evans³⁾ i publikacje J. Scheibera⁴⁾, K. Würtha⁵⁾ i wielu innych oraz ostatnie oparte na danych z praktyki rozporządzenia Kolei Niemieckich przemawiają znów stanowczo zatem, że minja ołowianej nie jest w stanie zastąpić w farbie do gruntowania żelaza żaden inny pigment z równym powodzeniem.

Wyjątkowo korzystny wpływ minji ołowianej na konserwację żelaza tłumaczy się w sposób różny. Najczęściej bywa podkreślane, że minja stanowi sól ołowianą kwasu ołowianego, w którym to wypadku należy przypisać jej formułę: $2PbO \cdot PbO_2$. Według tego poglądu minja składa się przeto z tlenku ołowiu i nadtlenu tego metalu. Ten ostatni może reagować z żelazem, wytwarzając na jego powierzchni warstwę wolną od wodoru (którym, według zdania wielu, pokryta jest powierzchnia technicznego żelaza przebywającego w niezupełnie suchej atmosferze) i dzięki temu bardziej odporną na wpływ wilgoci (Foerster, M. Ragg) lub powodując powstawanie tlenków żelaza, chroniących podłoże. Niektórzy badacze są skłonni przyjmując, że odtlenianie tlenków ołowiu postępuje aż do metalicznego ołowiu,

1) Pat. niem. 203 957,

2) Vom Rost und vom Eisenschutz,

3) Farbe u. Lack, 415 i 442 (1930).

4) Farbe u. Lack 439, (1930).

5) Korr. u. Metsch. 5, 16, (1929).

który pokrywa żelazo i chroni je w ten sposób od kontaktu z atmosferą. Z świeżo ogłoszonej pracy E. Maassa i E. Liebreicha¹⁾ wynika, że i drugi składnik minji, tlenek ołowiu, przyczynia się najprawdopodobniej ze swej strony do ochrony żelaza dzięki swemu alkalicznemu charakterowi. Prawie wszyscy są pozatem zgodni co do tego, że skłonność wszelkich połączeń ołowiu, a zwłaszcza tlenku ołowiu, do tworzenia mydeł z materiałem wiążącym farb olejnych i kwaśnymi produktami rozkładu tych materiałów wpływa do pewnego stopnia korzystnie na fizyczne własności błon malarskich. Dodatkowo znaczenie tego czynnika przejawia się zwłaszcza, gdy chodzi o farby, które mają służyć do malowania obiektów, przebywających stale w wodzie. W tym wypadku minji ołowianej nie może zastąpić w farbie do gruntowania żelaza żaden inny pigment, co winno być brane pod uwagę n. p. przy zagruntowywaniu stalowych kadłubów statków, zwłaszcza przebywających w wodzie morskiej.²⁾

Do współzawodnictwa z minją ołowianą występował przez czas pewien t. zw. Subox, preparat, składający się według przypuszczeń z mieszaniny sproszkowanego ołowiu z tlenkiem tego metalu w stosunku, zapewniającym skład Pb_2O . Zarówno tej mieszaninie, jak i bieli ołowianej odmawia M. Raagg³⁾ własności rdzochronnych, czemu jednak przeczą dane zebrane przez K. Würtha⁴⁾. Przypuścić przeto należy, że w pewnych określonych lecz dotychczas jeszcze bliżej nie zbadanych warunkach Subox może wywierać na żelazo wpływ konserwujący.

P. Kam p⁵⁾ podkreśla wybitną zdolność farb olejnych, zawierających minję ołowianą, do tworzenia mydeł. Dzięki tej własności daje taka farba już po krótkim bardzo czasie powłokę trudno przepuszczającą wilgoć i gazy. Mydła, zawierające ołów, są jednak względnie mało odporne na działanie tlenu i promieni świetlnych. Z tego m. in. powodu farba minjowa, oddająca rzadkie usługi w razie zastosowania jej do gruntowania żelaza, nie nadaje się bynajmniej jako zewnętrzna, stykająca się z atmosferą, warstwa powłoki rdzochronnej.

Właściwym materiałem wiążącym dla farby zawierającej minję ołowianą jest olej lniany w różny sposób preparowany, jednak nie olej lniany zgęszczony przez nagrzanie go bez dostępu powietrza, t. zw. Standoel, za wyjątkiem wypadku, gdy farba ma przebywać stale w wodzie. Olej drzewny jest dla danego celu według J. Scheibera⁶⁾ niewłaściwy. Łatwemu

względnie osadzaniu się minji ołowianej z farby gotowej przeciwdziała się przez odpowiednie spreparowanie zarówno samej minji, jak i materiału wiążącego, przeznaczonego do przerobu z tym pigmentem. Osiąga się w ten sposób większą wydajność gotowej farby minjowej i zapewnia równomierność rozmieszczenia cząsteczek pigmentu na malowanej powierzchni żelaza, a przez to jednakową należyłą ochronę metalu we wszystkich punktach jego powierzchni.

Obok minji ołowianej, stosuje się dotychczas jako pigmenty „rdzochronne” różnego rodzaju tlenki żelaza, o składzie zasadniczym Fe_2O_3 . Pigmenty te nie posiadają jednak żadnych danych ku temu, by mogły przyczynić się do zapewnienia należytej ochrony żelaza. Cechuje je bowiem skłonność do tworzenia skupień ich cząsteczek, a filmy malarskie, w których skład wchodzi tlenki, odznaczają się hygroskopijnością i nieraz zbytnią miękkością, gdyż pigmenty takie nie tworzą mydeł z materiałem wiążącym. Brak im pozatem własności ściśle rdzochronnych, gdyż ani nie utleniają żelaza, ani też nie chronią go elektrochemicznie, posiadając szlachetniejszy potencjał elektryczny niż metaliczne żelazo. — Jedyne wyjątkiem, w którym użycie pigmentu, zwanego „minją żelazną” znajduje uzasadnienie ma miejsce wówczas, gdy zachodzi konieczność malowania powierzchni żelaza nieoczyszczonej ze rdzy. — Chętne stosowanie pigmentów żelaznych, nie bacząc na ich wyliczone braki, przypisuje M. Raagg¹⁾ ich wybitnie dodatnim własnościom techniczno-malarskim.

Pigmenty ochronne. Są to pigmenty, nadające się specjalnie dla zewnętrznej warstwy farby, stykającej się bezpośrednio z atmosferą. Za najdoskonalszych przedstawicieli tej grupy pigmentów należy uważać według J. Scheibera²⁾ i innych tlenki żelaza pod postacią lusek o znacznej zawartości Fe_2O_3 . Doskonałe usługi oddaje syntetyczny Fe_3O_4 , a również glin metaliczny pod postacią płatków, które powlekają się niebawem chroniącą metal warstwą tlenku glinu. Swoisty kształt cząsteczek tych pigmentów umożliwia wytwarzanie z nich powłoki, spełniającej rolę rodzaju pancerza, a wysoka odporność ich na działania chemiczne i mechaniczne daje gwarancję, że powłoka, w której skład wchodzi wspomniane pigmenty, będzie mogła sprostać bardzo trudnym zadaniom. W stosunku do materiału wiążącego zachowują się wyliczone ostatnio pigmenty obojętnie. O ile spoiwem jest mieszanina oleju lnianego z olejem drzewnym, zalecone jest wzmocnić odporność materiału wiążącego przez dodatkowe użycie pigmentów, dających łatwo mydła, a więc bieli ołowianej lub bieli cynkowej. Daleko posunięte rozdrobnienie cząsteczek bieli cynkowej zaleca pigment ten specjalnie jako ma-

1) Korr. u. Metsch. 6, 179, (1930).

2) Farben-Ztg. 36, 122, (1930), referat z pism angielskich.

3) Schiffsboden- u. Rostschutzfarben,

4) Korr. u. Metsch. 5, 17, (1929).

5) Farbe u. Lack 359, (1929), i 219, (1930),

6) Farbe u. Lack, 439, (1930).

1) Vom Rost und vom Eisenschutz, str. 113,

2) Farbe u. Lack 465, (1930).

terjał dla wypełniania przestrzeni pomiędzy cząsteczkami pigmentów o większym ziarnie.

Biel ołowiana i cynkowa używane są często i chętnie z mniejszą lub większą domieszką pigmentów ciemniejszych do farb przeznaczonych dla zewnętrznej warstwy powłoki rdzochronnej. Należy brać wówczas pod uwagę, że biel ołowiana daje mydła ulegające względnie łatwo zniszczeniu wskutek działania tlenu zwłaszcza w wypadku stałszej i silniejszej insolacji. Mydła, tworzące się w błonie malarskiej na skutek działania na olej lniany bieli cynkowej, odznaczają się natomiast twardością i farby na bieli cynkowej zatracają wskutek tego z biegiem czasu swoją pierwotną elastyczność. Temu niepożądanemu zjawisku przeciwdziała się przez zastosowanie domieszki oleju lnianego zagęszczonego lub wulkanizowanego, w którym proces tworzenia się mydeł przebiega wolniej. Według danych P. Kampa,¹⁾ wyniki otrzymane z farbami na bieli cynkowej, użytymi dla warstwy zewnętrznej w klimacie surowszym, są naogół zupełnie zadawalniające. Farba na bieli cynkowej jest znacznie odporniejsza na działanie promieni pozafijolkowych niż farba na bieli ołowianej. Posiada ona poza tem cenną własność łatwego względnie oddawania małych ilości pochłoniętej wilgoci. Na kwaśne składniki atmosfery odporność farby na bieli cynkowej jest jednak mniejsza niż farby na bieli ołowianej.

Pigmenty dla warstwy średniej. W wypadku, gdy chodzi o nadanie warstwie ochronnej pewnej grubości, lub gdy skład chemiczny farby do gruntowania i farby zewnętrznej zalecają unikać bezpośredniego nakładania ich jednej, na drugą, rozdziela się te warstwy trzecią. Przegroda taka powinna dopomagać warstwie zewnętrznej zatrzymywać wilgoć po drodze do warstwy, którą żelazo zostało zagruntowane i nie wpływać ujemnie na elastyczność całej powłoki z farb. Jako pigment dla warstwy średniej wskazane jest stosować przede wszystkim biel cynkową, gdyż farba zawierająca tę biel może pochłaniać i oddawać pewne ilości przedostającej się do niej przez warstwę zewnętrzną wilgoci i kwasu węglowego, nie ulegając znacznijszym deformacjom. Ci, którzy przypisują bieli ołowianej własności rdzochronne w rozumieniu bezpośredniego korzystnego konserwującego wpływu na żelazo, zalecają jako pigment, następujący po minji, biel ołowianą, a nie biel cynkową,

Przyrządzanie rdzochronnych farb olejnych.

Po dokładnem zorientowaniu się w warunkach, w jakich obiekt, który ma zostać pomalowany, będzie przebywał, ustala się typ oraz ilość farb, jakie mają wejść w skład powłoki rdzochronnej.

Z pośród różnych materiałów wiążących i rozpuszczalników oraz pigmentów dobiera się dla

każdej z farb materiały najwłaściwsze, biorąc pod uwagę poza trwałością również względy estetyczne i cenę gotowego produktu.

Ustalenie procentowego stosunku pomiędzy poszczególnymi składnikami farby posiada znaczenie pierwszorzędne. H. Wolff¹⁾ udowodnił w swoim czasie, że nawet drobne odchylenia w tę lub inną stronę od optimum zawartości materiału wiążącego dla danego pigmentu ma dla trwałości farby skutki bardzo widocznie niekorzystne. Farba zbyt „tłusta” ulega za szybko wpływom atmosfery, farba zbyt „chuda” jest mało odporna na wpływy mechaniczne. W. Droste²⁾ wykazał, że nadmiar materiału wiążącego w farbie osłabia korzystny wpływ powstających w niej mydeł.

Receptura winna dalej uwzględniać fachowo wzajemne oddziaływanie stykających się ze sobą warstw farb. Elastyczność poszczególnych błon malarskich powinna się wzmacniać w kierunku od podłoża nazewnątrz. To samo dotyczy stopnia odporności mechanicznej i chemicznej poszczególnych błon.

Mieszanie składników farby wykonuje się w sposób, uzależniony od celu, jakiemu farba ma służyć.³⁾ Pigment winien być doprowadzony do stanu całkowitego rozbrylenia, a ponownemu skupianiu się jego cząsteczek w gotowej farbie należy przeciwdziałać przez użycie odpowiednich dodatków. Szafowanie sykatywami winno być bardzo oględne oraz umiejętne co do doboru ich rodzaju.⁴⁾ Farba olejna niewłaściwie przyrządzona nie posiada zazwyczaj i jednolitości składu, która gwarantuje, że każda część pokrywanej farbą powierzchni będzie należycie ochroniona. Niewłaściwe lub niewystarczające zmielenie farby daje poza tem materiał mało ekonomiczny w rozchodzie i powierzchnia błony otrzymanej z takiej farby nie jest wystarczająco gładka. Woda, kurz, sadze i inne składniki atmosfery zatrzymują się na niej wówczas łatwo, co wpływa zawsze ujemnie na trwałość błony malarskiej.

Koszt, spowodowany przeprowadzeniem właściwego przemiału, opłaca się zawsze zarówno dzięki przedłużeniu czasu trwania pełnej odporności farby, jak i przez zwiększenie jej zdolności krycia.

Pomimo że fabrykacja rdzochronnych farb olejnych stała się, jak widzieliśmy, wiedzą, przyrządzanie takich farb sposobem gospodarskim ręcznie lub na pierwszej lepszej aparaturze i bez dostatecznego przygotowania fachowego jest je-

¹⁾ Korr. u. Metsch. 1, 35, (1925). i Farben-Chemiker z. 297 (1931)

²⁾ Seifenbildung in Autrichen, V. D. I. — Wyd. 1929.

³⁾ Farbe u. Lack, 564 i 572, (1929).

⁴⁾ Z. Leppert, Gaz. Malarska Nr. 3 i 4 z 1929 r.

M. Tencer, Gaz. Malarska Nr. 6 z 1929 r.

¹⁾ Farbe u. Lack, 356, (1929).

szcze i nadal często praktykowane. Sposób taki może dostarczać tylko farb do krycia żelaza, nie zaś farb rdzochronnych w właściwym i pełnym znaczeniu tego określenia. W. Droste¹⁾ przypisuje sprawie zaniechania ręcznego przyrządzania farb olejnych wielką gospodarczą doniosłość i wskazuje na to, że w niektórych krajach lub ze strony bardzo poważnych konsumentów farb zostało to już wprowadzone w życie. Drobnym malarzom doradza Droste nabywanie past (pigmentów rozartych maszynowo z materiałem wiążącym) zamiast suchych pigmentów.

Ogólny pęd ku normalizacji spowodował, że próbowano już tu i ówdzie zaprojektować skład standardowych farb rdzochronnych. Bliżej obeznani z przedmiotem, jak M. Ragg i Hülse n k a m p, sprzeciwiają się temu stanowczo, uważając, że znormalizowanie składu farb olejnych musiałoby spowodować przerwanie lub przynajmniej wyraźne zahamowanie tempa prac w dziedzinie farb olejnych i lakierów, znajdujących się w danej zwłaszcza chwili w fazie wyjątkowo żywego rozwoju i mających tak doniosłe zadania gospodarcze do spełnienia, nie dając wzajemnie żadnego pozytywnego ekwiwalentu. Naukowe ujęcie składu farb olejnych, które staje się coraz bardziej popularne, dostarcza zresztą już samo przez się szeregu kryterjów bezstronnych natury ogólnej i wytycznych objętych. Bliższa precyzacja byłaby chwilowo pozbawiona dostatecznych podstaw rzeczowych.

Przyrządzając farbę olejną trudno jest pominąć jej cenę. Chcąc utrzymać tę ostatnią na możliwie niskim poziomie, powoduje się jednak w konsekwencji nieraz wyraźne i poważne straty.

Podkreślają to nietylko ściśli teoretycy w rodzaju A. V. B l o m a²⁾ lub kierownicy Instytutów Badawczych, jak znany ogólnie H. A. G a r-

¹⁾ Farben- Ztg. 26, (917, 1931).

²⁾ Chem. Ztg. 34, 885, (1926).

d n e r¹⁾ lecz i praktycy, n. p. H ü l s e n k a m p²⁾ który z ramienia kolei niemieckich zajmuje się specjalnie zagadnieniem konserwacji konstrukcji żelaznych tego przedsiębiorstwa.

Według H ü l s e n k a m p a, trwałość lepszych farb rdzochronnych zwiększa się znacznie, niż rośnie podwyżka ceny, spowodowana ulepszeniem gatunku takiej farby. Gdyby zaś nawet wzrost trwałości farby nie przewyższał wzrostu ceny farby lecz mu tylko dorównywał, to i w tym wypadku, przypadający na okres roczny koszt konserwacji danego obiektu zostałby mniej podwyższony wskutek wyższej ceny farby, niż obniżony dzięki przedłużeniu czasu trwania pełnej odporności blony malarskiej.

W związku z temi twierdzeniami doradza H ü l s e n k a m p w jednej z ostatnich swoich publikacji.³⁾ zamiast brać pod uwagę jedynie cenę kilograma farby rdzochronnej, opierać się na koszcie konserwacji danego obiektu żelaznego w ciągu roku.

Wniosek H ü l s e n k a m p a staje się zrozumiały, gdy się weźmie pod uwagę, że w wypadku robót malarskich wogóle, a specjalnie przy pracach malarskich rdzochronnych, wydatki na przygotowanie podłoża do malowania łącznie z wydatkiem na nakładanie farb stanowią poważny bardzo odsetek ogólnego kosztu całości zabiegów konserwatorskich.

ZUSAMMENFASSUNG.

Der Verfasser gibt einen Bericht über den augenblicklichen Stand unserer Erfahrungen über den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung von Oelfarben und deren Eignung für die Zwecke des Rostschutzes.

¹⁾ Farben-Ztg. 34, 2302, (1929).

²⁾ V. D. I.-Z. 69, 1006, (1924).

³⁾ „Brückenbau“, Nr. specjalny czasop. „Eisenbahnfachmann“.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour.

† Inż. Józef Dworzańczyk, generalny Dyrektor i vice-preses Zarządu S. A. Giesche w Katowicach. Członek przybrany oraz Członek Rady technicznej Chemicznego Instytutu Badawczego zmarł dnia 21 sierpnia 1931 r. w Contréxville w 63 roku życia.

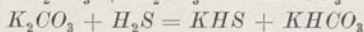
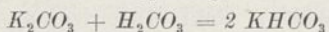
W Zmarłym traci Chemiczny Instytut Badawczy swego wiernego przyjaciela i opiekuna a górnictwo i hutnictwo polskie jednego z czołowych swych przedstawicieli.

Trzeci Polski Kongres Drogowy odbędzie się we wrześniu 1932 roku w Warszawie. Zarząd Stowarzyszenia Członków Polskich Kongresów Drogowych prosi wszystkich, interesujących się sprawą drogową,

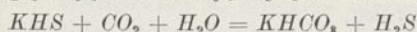
a przedewszystkiem członków Stowarzyszenia o opracowanie referatów na tematy: I Sprawy techniczne 1) Praktyka i wyniki zastosowania nowoczesnych sposobów budowy jezdni drogowych ze szczególnem uwzględnieniem Polski: Jezdnie bitumiczne. — Jezdnie betonowe i cementowe. — Jezdnie klinkierowe. — Jezdnie z półkostki kamiennej. 2) Warunki techniczne projektowania dróg współczesnych. II. Sprawy administracji drogowej. 3) Nowelizacja ustaw drogowych. 4) Organizacja i zakres działania organów pierwszej instancji administracji drogowej. III. Sprawy finansów drogowych. 5) Państwowy fundusz drogowy. 6) Spółki drogowe. 7) Gospodarka finansowo-drogowa samorządów.

Zawiadomienie o zamiarze ogłoszenia referatu należy nadesłać do dnia 1 listopada 1931 r., a same referaty do dnia 1 kwietnia 1932 r. pod adresem: Warszawa, ul. Chałubińskiego 4, Departament Drogowy Ministerstwa Robót Publicznych, dla Zarządu Stowarzyszenia Członków Polskich Kongresów drogowych. — Prezes *M. Nestorowicz*. Sekretarz *L. Borowski*.

Odsiarkowywanie gazu świetlnego nową metodą. podejmuje obecnie Tow. Dr. Otto & Co w Bochum na instalacji obliczonej na 10.000 m³ dziennie. Gaz po oddzieleniu smoły i amonjaku przechodzi przez wieżę z koksem, gdzie myje się go węglanem alkalicznym, przy czym traci on cały siarkowodor i część bezwodnika węglowego:



Otrzymany ług wysyca się w drugiej wieży bezwodnikiem węglowym, przyczem uchodzi H₂S, a ługi spływające zawierają wyłącznie dwuwęgłany:



Ługi te po przejściu wymiennicza ciepła idą do kolumny ogrzewanej do wrzenia przyczem uchodzi CO₂, który wraca do koła, a roztwór jednowęglanów idzie do pierwszej wieży.

Siarkowodor absorbuje się wodorotlenkiem żelaza przyczem masa absorbująca może leżeć w warstwach 3 m grubych wobec czystości H₂S. Siarkę można wyekstrahować w stanie bardzo czystym poczem wodorotlenek żelaza jest znowu gotowy do pracy. Obecności selenu, arsenu ani siarczanów nie udało się wykazać.

ci 0,1491

Nowe metody badań kryminalistycznych. Prof. Dr. Widmark w Lund w Szwecji opracował statystycznie próbę krwi na alkohol. Okazało się, że można określić z zawartości alkoholu we krwi ilość spożytego alkoholu, biorąc pod uwagę ciężar osoby badanej oraz czas, który upłynął od spożycia. O ile, jak to czyni policja w Stockholmie, próba krwi pobrana była zaraz po czynie (n. p. po wypadku samochodowym u kierowcy) można podać granice ilościowe, w których należy przyjąć, że czyn nastąpił pod działaniem alkoholu. Widmark proponuje przyjmując, że do 1,0⁰/₀₀ nie ma działania alkoholu od 1,0—1,6⁰/₀₀ alkoholu we krwi leży okres niepewności, w którym należy brać jeszcze doradczą pod uwagę orzeczenia lekarza, który badał inkryminowanego przestępcę, powyżej 1,6⁰/₀₀ należy bezwzględnie uznać, że czyn nastąpił pod działaniem alkoholu. Próby zbiera się do przygotowanych kapilar szklanych. Próbę umieszcza się w miseczce a tę zawieszca w kolbce, na dnie której znajduje się mieszanina chromowa. Kolbkę ewakuuje się nieco i ogrzewa, poczem stwierdza się miareczkowo ilość zredukowanej części mieszaniny. Już spożycie 5 g alkoholu można tą drogą wykazać we krwi; u diabetyków, wydzielających aceton, metoda ta nie da się zastosować.—Do stwierdzenia zawodu lub byłego zawodu odmawiającego zeznań

aresztowanego może służyć podług Dr. Sewera Icarda analiza pyłów, które trzymają się niezmiennie nieraz latami w zegarku lub na wosku z uszu badanego. S. Icard i Jan Murel znajdowali w tych miejscach tabakę, trociny, mąkę, pył węglowy, gips, cement, paloną glinę, żelazo, miedź, pyły roślinne, okruchy włosów i w. in. zależnie od zawodu lub dawniejszego zawodu obserwowanego osobnika.

u 483.493.37

Arcanol czyli „szara minja” jest to produkt nowy, który się zapowiada jako poważny konkurent minji. Jest to również farba ołowiana, lecz ółów znajduje się w niej tylko częściowo pod postacią tlenków pozatem zaś jako rozdrobniony metal. Arcanol wykazuje cały szereg korzyści. Jest w stanie gotowym do użytku nieograniczenie trwałą, wykazuje wysoką wydajność, wielką oszczędność oleju i doskonale własności schnięcia. W przeciwieństwie do minji i bieli ołowianej arcanol przewodzi elektryczność, co podnosi jego ochronne własności. Przedstawia on równocześnie farbę gruntową i ostateczną. Wiąże chemicznie tlen powietrza oraz wilgoć, chroniąc w ten sposób żelazo przed ich działaniem. Wyschnięte warstwy arcanolu są nieprzepuszczalne dla wody. Zmydlenie może zachodzić jedynie pod wpływem tlenu powietrza na powierzchni warstwy. Wydajność farby gotowej wynosi 8—10 m² na 1 kg. Przedmioty malowane wysychają w 8 godz przy temperaturze zwykłej w 18 godz przy 0°, w około 21 godz. w izbach ciemnych i wilgotnych.

ci 0,1492

Bonalina „stała benzyna” wyrobu I. G. Farbenind. sprzedawana w tubkach ma służyć do zapalniczek. Jest to mieszanina wysoko uwodornionych węglowodorów aromatycznych, jak czwor- i sześćo-wodoro-benzen sześćo wodoro-toluen i -kyslen. Ma mniej natrętny zapach oraz mniejszą lotność niż zwykła benzyna. Do napełniania w tuby zestalona jest przez utworzenie szkieletu koloidalnego wewnątrz cieczy w sposób analogiczny, jak przy stałym spirytusie, gdzie do wytworzenia szkieletu siliżną mydła. Przy lekkim nacisku masa wycieka kropkami.

u 0538

Kalka płócienna przepuszcza promienie pozafioletkowe, jak stwierdziły badania C. St. Young'a; natomiast promienie ciepłe przepuszcza ona w znacznie mniejszym stopniu aniżeli zwyczajne szkło lub przepuszczalne na promienie pozafioletkowe szkło „Vita”. Przepuszczane promienie leżą około 253 mμ (papier Nr. 433) oraz 248 mμ (papier Nr. 312). Można więc używać tego taniego materiału w niektórych wypadkach w miejsce drogiego szkła „Vita” w szpitalach, oranżeryjach, stajniach, oborach i kurnikach.

Fitosteryna zawarta jest jak się okazało w siarczynowych ługach pocelulozowych, w takich ilościach, że, oplaca się ją ekstrahować. Może ona zastąpić lanolinę.