

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICAL INSTITUTE OF RESEARCH AND POLISH CHEMICAL SOCIETY  
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XV

5 i 20 PAŹDZIERNIK 1931

ZESZYT 19 i 20

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 cokéfiantes

Błażej ROGA

Z działu Węglowego Chemicznego Instytutu Badawczego

Komunikat 42. (Ciąg dalszy).



### III. O zjawisku plastyczności węgla.

Węgiel koksujący poddany ogrzewaniu, przechodzi w temperaturze około  $380^{\circ}$  w stan plastyczny, który trwa do temperatury około  $460^{\circ}$ . Dzięki topnieniu pewnych bitumicznych składników, poszczególne ziarna węgla zlewają się w jednorodną masę, która w miarę podnoszenia się temperatury ulega dalszemu rozkładowi termicznemu, przyczem wydzielają się produkty uboczne, smoła z wodą i gaz. Podczas tego rozkładu cała masa węgla ze stała się, gęstnieje i twardnieje, tworząc przejściowo półkoks, a następnie twardy, zbity koks. Właściwy okres plastyczności trwa bardzo krótko, u większości węgli niecałe  $100^{\circ}$ , najczęściej od  $380^{\circ}$  —  $460^{\circ}$ . U niektórych węgli początek stanu plastycznego zaznacza się nieco wcześniej (np.  $375^{\circ}$ ) i trwa do temperatur, leżących powyżej  $460^{\circ}$ . Okres plastyczności, jakkolwiek nieduży, stanowi jedno z najważniejszych i najciekawszych stadjów w procesie tworzenia się koksu.

Zjawisko plastyczności węgla, mimo ogromnego znaczenia, jakie posiada, nie jest jeszcze należycie wyświetlone. Nawet terminologia nie jest dotąd ustalona; jedni, np. Foxwell, mówią o *plastyczności* węgla („plastic state of coal”), inni, jak Audibert, mówią o punkcie *topnienia* („melting point”, „point de fusion”), inni wreszcie, jak Kattwinkel, Damm i t. d. zadowolają się nazwą *mięknienie* węgla („Er-

weichung der Kohle”, „Erweichungspunkt”). Sądzymy, że termin „mięknienie” nie oddaje wcale istoty zjawiska, tembardziej zaś nie można mówić o „punkcie mięknienia”. Także termin „topnienie”, jakkolwiek już lepszy, zupełnie odpowiednim nie jest, ponieważ w okresie plastyczności węgla tylko pewna część składników topnieje. Z wyżej wymienionych względów uważamy za najodpowiedniejsze, zaproponowane przez Foxwella terminy: „plastyczność węgla” i „krzywa plastyczności”.

Pierwsze gruntowne badania nad zjawiskiem plastyczności zawdzięczamy G. E. Foxwellowi, którego praca opublikowana w czasopiśmie „Fuel”, jest w tej dziedzinie klasyczną.

Foxwell<sup>1)</sup> badał przebieg zjawiska plastyczności, mierząc opór  $p$ , jaki napotyka gaz obojętny, przechodzący z szybkością  $v$   $cm^3/min$ , przez warstwę węgla o długości  $1$   $cm$ , znajdującego się w rurze o przekroju  $s$   $cm^2$ . Według tego autora umieszcza się badany węgiel w rurze żelaznej o wewnętrznej średnicy  $1,6$   $cm$ , rurę wypełnia się w następujący sposób, idąc w kierunku przepływającego gazu: 1) warstwa szamoty  $1/10''$  —  $1/8''$ , 2) szamota  $1/30''$  —  $1/60''$ , 3) warstwa węgla badanego, 4) szamota  $1/30''$  —  $1/60''$ , 5) siatka metalowa, hamująca nacisk wydymającego węgla, 6) szamota  $3/16''$  —  $1/4''$ , wreszcie 7) termoelement w osło-

<sup>1)</sup> G. E. Foxwell. Fuel. 3. 122, 174, 276, 315, 371 (1924).

nie kwarcowej. Opór stawiany przez wypełnienie szamotowe jest nieduży.

Rurę ogrzewa się w poziomym piecu elektrycznym z szybkością  $1^{\circ}/min$ , przepływ gazu około  $20\text{ cm}^3/min$ . W granicach temperatur  $330—540^{\circ}$  odczytuje się w odstępach regularnych temperatury, ciśnienie i objętość gazu w zbiorniku gazowym.

Uwzględniwszy ilość gazów i par, wywiązywanych z takiej samej próbki węgla przy tej samej szybkości ogrzewania (dla oznaczenia tej poprawki należy wykonać specjalne doświadczenie), wykreśla się krzywą wzrostu ciśnienia w zależności od wzrostu temperatury. Krzywą tą autor nazwał „krzywą plastyczności” („the plastic curve”).

Trzeba podnieść jako wielką zasługę Foxwella, że przeprowadził nad zjawiskiem plastyczności rzeczywiście bardzo gruntowne i sumienne badania, i że zaproponowana przez niego metoda oznaczania plastyczności węgla jest w zasadzie swej najlepszą ze wszystkich dotąd przez różnych badaczy proponowanych. Tem niemniej zaproponowany przez niego sposób wykonania oznaczenia posiada liczne wady i jest dość kłopotliwy tak, że niektórzy autorowie uważają, iż „proponowana przez Foxwella metoda badania nadaje się tylko do prac w laboratorium, w praktyce do kontroli ruchu nie nadaje się, jako metoda zabierająca zbyt wiele czasu<sup>1)</sup>”.

Sposób wykonania oznaczenia proponowany przez Foxwella stwarza następujące trudności, które przyznaje zresztą sam autor: 1) zbytne przeciekanie węgla; 2) wydymanie się węgla, powodujące rozsuwanie wypełnienia rury; 3) duża martwa przestrzeń przewodów gazowych; 4) konieczność napełniania zbiornika gazowego w trakcie roboty (inaczej przy użyciu dużego zbiornika gazowego zmniejsza się czułość przyrządu); 5) konieczność wykonania równoległego doświadczenia, celem oznaczenia ilości gazu, wywiązywanego w czasie ogrzewania węgla.

Te trudności naogół dało się usunąć późniejszym badaczom i nam, o czym będzie mowa niżej.

E. T. Layng i W. S. Hathorne<sup>2)</sup> zmodyfikowali nieco aparat Foxwella,

<sup>1)</sup> B ö r n s t e i n. Brennstoff-Chem. 7. 105 (1926).

<sup>2)</sup> E. T. Layng and W. S. Hathorne. Ind. Eng. Chem. 17. 165 (1925).

równocześnie zaś ulepszyli metodę badania plastyczności. Layng i Hathorne stosują piec elektryczny pionowy o długości  $50\text{ cm}$ . W piecu umieszczają rurę pyreksową o średnicy wewnętrznej  $14\text{ mm}$ . Umieszczona wewnątrz spirala miedziana służy z jednej strony do podtrzymywania ładunku węgla, z drugiej zaś do usuwania resztek tlenu zawartego w azocie. Do oznaczenia biorą węgiel o rozdrobnieniu  $20—60\text{ oczek/cal}^2$ . Autorowie umieszczają warstewkę węgla, której wysokość wynosi  $10\text{ cm}$ , w ten sposób, aby dolna granica warstewki znajdowała się około  $5\text{ cm}$  powyżej środka pieca. Po połączeniu rury z resztą przyrządu przepuszczają stały strumień azotu. Ciśnienie początkowe wynosi  $40\text{ mm}$  słupa wody. Z kolei włączają piec i ogrzewają węgiel. Mierzenie temperatury odbywa się z zewnątrz, co niewątpliwie zmniejsza dokładność pomiaru.

G. E. Foxwell<sup>1)</sup> słusznie zarzuca Layngowi i Hathorne'owi, że nie uwzględnił należyście wyników jego badań, już przedtem publikowanych, że w swych doświadczeniach zlekceważył znaczenie szybkości ogrzewania węgla. Poza tem jednak poprawki, wprowadzone do metody Foxwella przez Laynga i Hathorne'a, należy uważać za postęp w dziedzinie badania plastyczności węgla.

Oprócz metody Foxwella, coraz bardziej udoskonalanej, istnieją inne metody, t. zw. *penetracyjne*; polegają one na badaniu przebiegu zanurzania się odpowiedniej igły w węglu, który w miarę ogrzewania staje się plastycznym i miękkim; wreszcie mamy metody *dilatometryczne*, mierzące kurczenie i rozszerzanie się węgla.

Do pierwszych należy metoda H. Gregera<sup>2)</sup>. Autor ten wykonywa badania w następujący sposób: w tulejce żelaznej umieszcza rozdrobniony węgiel, który sprasowuje przy użyciu zawsze jednakowego ciśnienia. Na węglu spoczywa pętla z drutu stalowego, odpowiednio obciążona. Węgiel ogrzewa się z szybkością  $1,5—2^{\circ}/min$ ; kiedy węgiel zaczyna mięknąć, drut zanurza się w węglu. Wielkość zanurzania, mierzona z dokładnością  $1/10$

<sup>1)</sup> G. E. Foxwell. Ind. Eng. Chem. 17. 1161 (1925).

<sup>2)</sup> H. Greger. Braunkohlenarchiv. 9. 67 (1925).

*mm* jest miarą stopnia mięknięcia węgla. Podczas doświadczenia zmienia się obciążenie tak, aby drut zanurzał się w plastycznej masie węgla ze stałą szybkością 0,25 *mm* na 30 *sek*. Otrzymane wyniki przedstawia autor graficznie, kreśląc na osi odciętych temperatury, zaś na osi rzędnych obciążenie. Maksimum krzywej jest miarą plastyczności węgla, jej przecięcia z osią odciętych zakreślają granice temperatur okresu mięknięcia. Metoda Gregera jest naszym zdaniem dość kłopotliwa.

Z metod dilatometrycznych omówimy najpierw doświadczenia G. Charpy'ego i J. Durand'a, opisane w pracy E. Audiberta<sup>1)</sup>. Charpy i Durand sprasowują rozdrobniony węgiel na brykiecik, który umieszczają w rurce szklanej o nieco większej średnicy. Na węglu spoczywa laseczka szklana, z rurki wystająca. Rurkę z węglem umieszcza się w rurce miedzianej, którą ogrzewa się na łaźni ołowiowej. Z ruchów laseczki szklanej wnosimy o zmianach objętości ogrzewanego węgla.

Opisana wyżej metoda badania jest oczywiście mało dokładna i jest tem kłopotliwsza, że zaciera się tu zupełnie różnica między zjawiskami tak różnymi, jak plastyczność, wydymanie i kurczenie się węgla.

E. Audibert<sup>2)</sup> bada zjawisko plastyczności również przy pomocy t. zw. *dilatometru*, t.j. w sposób podobny jak to czynili Charpy i Durand. Audibert sporządza z węgla brykiecik o długości 60 *mm*, średnicy 6 *mm*. i umieszcza go w pionowej rurce z miedzi lub żelaza, następnie kładzie na węgiel laseczkę szklaną, zaopatrzoną w strzałkę, poruszającą się wzdłuż skali. Rurkę umieszcza w kąpielii ołowiowej lub w mieszaninie stopionych soli, ogrzewanych elektrycznie.

Temperaturę, w której przy szybszym ogrzewaniu węgla, zaczyna się stan plastyczny, nazywa Audibert „punktem mięknięcia” i oznacza *Tr*. „Punktem wydymania” (*Tg*) nazywa autor tą temperaturę, w której zaczyna się wydymanie. Wreszcie trzecia temperatura to „punkt zestalania” (*Ts*). Powyżej tej temperatury węgiel traci zdolność przechodzenia w stan plastyczny. Autor zauważa,

że ta temperatura *Ts* leży w każdym razie poniżej 600°. Temperatura *Tr* leży, zdaniem autora między 325 a 450°, punkt *Tg* między 375 a 500°.

M. Dunkel<sup>1)</sup> badał plastyczność węgla w aparacie skonstruowanym przez niego do oznaczania punktu mięknięcia paku<sup>2)</sup>. W przyrządzie tym autor umieszczał 0,1 *g* węgla sprasowanego. Na węgiel zamiast rtęci kładł tłoczek obciążony i obserwował temperaturę, w której tłoczek zaczynał się opuszczać na dół i moment, kiedy tłoczek przerywał warstewkę węgla. Jak stwierdza autor, temperatury były tem niższe, im większe było obciążenie tłoka. To wystarczająco charakteryzuje wartość metody, którą sam autor wkrótce zarzucił, by w późniejszych badaniach stosować tylko metodę Foxwella.

G. Agde i L. v. Lyncker<sup>3)</sup> skonstruowali przyrząd do mierzenia plastyczności węgla, wzorując się na penetrometrze Herbssta, skonstruowanym do oznaczania punktu mięknięcia parafiny, żywicy i wosku. Przyrząd Agde'go i Lynckera składa się z dwu rurek, ustawionych jedna obok drugiej w kąpielii ze soli, ogrzewanej elektrycznie; do jednej rurki wchodzi termometr, w drugiej rurce stalowej, umieszczonej w środku pieca, a zamkniętej u dołu śrubą, znajduje się badany węgiel. Rura ta posiada rurkę boczną do odprowadzania gazów. Z góry wchodzi do rurki pręt mosiężny, na którego końcu umieszczona jest mocna igła stalowa długości 60 *mm*, średnicy 1,2 *mm*. Pręt mosiężny może być obciążony odpowiednio. U góry pręt jest połączony ze wskazówką, poruszającą się wzdłuż okrągłej skali. Celem wykonania oznaczenia umieszcza się na dole rurki 1,5 *cm*<sup>3</sup> piasku, na warstewkę piasku daje się 3 *cm*<sup>3</sup> węgla (o rozdrobnieniu 1—2 *mm*). Węgiel ugniata się lekko, poczem obciąża się igłą ciężarkiem 100 *g* i ogrzewa węgiel z szybkością 5°/*min*. Kiedy węgiel zaczyna mięknać, igła obciążona posuwa się w dół. Co 5° notuje się temperaturę, głębokość zanurzenia igły i czas zanurzenia. U wydymających węgli igła podnosi się wraz z masą węgla plastycznego, to też nie

<sup>1)</sup> M. Dunkel. Z. ober-schl. Berg. u. Hüttenm. Ver. 65. 360 (1926).

<sup>2)</sup> M. Dunkel. Brennstoff-Chem. 5. 186 (1924).

<sup>3)</sup> G. Agde u. L. v. Lyncker. Brennstoff-Chem. 10. 86 (1929).

<sup>1)</sup> E. Audibert. Rev. l'Ind. Minérale. 6. 115 (1926); Compt. rend. 182. 316 (1926).

<sup>2)</sup> E. Audibert. loc. cit.

mierzymy tu wiskozy węgla, lecz jego wydymanie. Wyniki wyraża się w dwojaki sposób, przez oznaczenie: 1) głębokości zanurzenia (droga igły) w zależności od temperatury, lub też 2) szybkości zanurzania w zależności od temperatury. Zdaniem autorów, metoda daje możliwość poznania przebiegu mięknięcia węgla, w szczególności pozwala określić temperatury początku i końca okresu plastyczności.

F. Schimmel<sup>1)</sup> porównywał metodę Foxwella i Agde-v. Lynckera i dla badanych węgli znalazł według obydwu metod te same punkty początku plastyczności. Autor zarzuca jednak metodzie Foxwella, że metoda ta nie pozwala mierzyć stopnia plastyczności i że przy pomocy niej można wyznaczyć tylko punkt mięknięcia i punkt zestalania. Schimmel uważa, że dotychczas źle interpretowano krzywe plastyczności, otrzymane metodą Foxwella. Zdaniem Schimmel'a punktami krzepnięcia są temperatury, odpowiadające maksimum plastyczności, a nie, jak Foxwell przypuszczał, temperatury, odpowiadające końcowi krzywej plastyczności. Schimmel twierdzi, że tylko wznosząca się część krzywej plastyczności odpowiada okresowi plastyczności węgla. Autor ten nazywa punkt, odpowiadający według Foxwella, maksimum plastyczności, punktem krzepnięcia lub punktem półkoksu („Halbkokspunkt”), zaś punkt odpowiadający końcowi stanu plastyczności, zwany przez Foxwella „punktem krzepnięcia”, nazywa punktem kokсовым („Kokspunkt”).

Trzeba zauważyć, że autor zupełnie pomija prace A u d i b e r t a i ani słowem nie wspomina o proponowanej przez tegoż autora terminologii; z drugiej strony Schimmel wprowadza terminy zdaniem naszym zupełnie nieślusne. Mianowicie nazywa „punktem koksu” temperaturę, którą Foxwell nazwał „punktem krzepnięcia”, a którą A u d i b e r t nazywa „punktem zestalania” *T*s. Proponowane przez Foxwella i A u d i b e r t a terminy są równoznaczne i gdyby się już trzymało terminologii Schimmela, to raczej ten punkt można by nazwać „punktem półkoksu” (Halbkokspunkt), bo w tym momencie cała masa węgla jest już półkoksem,

choć jeszcze niezupełnie odgazowanym; natomiast nie można tu mówić o „punkcie kokсовым”, bo produktu, otrzymanego w temperaturze około 500° nie można nazwać koksem.

Trzeba jeszcze dodać, że Schimmel<sup>1)</sup> porównał metody Foxwella i Agde-Lynckera, oznaczywszy plastyczność za ledwie trzech węgli, i że badania te wykonał w laboratorium Prof. Agde'go w Darmstadt.

J. A. Jackson<sup>2)</sup> bada plastyczność węgla w następujący sposób. Węgiel badany sprasowuje na brykiecik o wadze 2 g, długości 12 mm i umieszcza go w pionowej rurze kwarcowej, przezroczystej. Od dołu wstawia do rury termoelement, który tylko cienką blaszką miki jest oddzielony od brykiecika. Na węglu spoczywa, u dołu zaopatrzona w krążek laseczka szklana lub kwarcowa, która służy jako wskaźnik. Opisana wyżej rurka kwarcowa wraz z brykiecikiem jest wstawiona do drugiej rury kwarcowej, również przezroczystej, która ma służyć jako piec elektryczny; w tym celu nawinięto na nią drut oporowy. Całość wstawiona w trzecią szeroką rurę szklaną, celem zmniejszenia promieniowania. Jackson ogrzewa węgiel z szybkością 10°/min. W czasie doświadczenia rura wewnętrzna jest połączona z pompką ssącą, celem usuwania produktów dystalacji węgla; to pozwala obserwować przebieg topnienia i wydymania węgla przy pomocy laseczki, poruszającej się wzdłuż skali.

Jackson twierdzi, że podczas ogrzewania węgla do punktu topnienia ma miejsce nieznaczne zwiększenie objętości (około 1 mm). Nagła ekspansja zachodzi podczas topnienia węgla. Ekspansja trwa tak długo, aż się plastyczność skończy; podczas dalszego ogrzewania następuje kurczenie się węgla. Autor popełnia duży błąd, przyjmując temperaturę początku wydymania za temperaturę początku topnienia. Plastyczność rozpoczyna się znacznie wcześniej. To też nic dziwnego, że jako „melting point” autor podaje temperatury wysokie: 415 — 475° (z jednym wyjątkiem, gdzie „punkt mięknięcia” = 320°).

<sup>1)</sup> F. Schimmel. Brennstoff-Chem. 10. 319 (1929).

<sup>1)</sup> F. Schimmel. Brennstoff-Chem. 10. 319 (1929).

<sup>2)</sup> J. A. Jackson. Gas World. 90. 715 (1929).

Zdaniem J a c k s o n a okres trwania plastyczności wynosi średnio około 300<sup>0</sup> (dla jednego węgla wynosił wyjątkowo 50<sup>0</sup>). Uważamy, że metoda badania, proponowana przez J. A. J a c k s o n a jest bardzo prymitywna, a wyniki badań zupełnie błędne.

R. K a t t w i n k e l<sup>1)</sup> zaproponował ostatnio nowy przyrząd do oznaczania plastyczności węgla. Autor ten umieszcza węgiel w rurce z kryształu górskiego, zaopatrzonej w rurkę do odprowadzania gazu i korek szlifowany. Rurkę z węglem umieszcza się w grubościennym cylindrze aluminiowym. Celem umożliwienia obserwowania węgla podczas ogrzewania, cylinder aluminiowy posiada z boku wycięcia, zaopatrzone w szybki z miki, przez którą widać węgiel w rurce z kryształu górskiego. Całość jest umieszczona w żelaznym, izolowanym płaszczu ochronnym, posiadającym wycięcie. Temperaturę mierzy się termometrem, umieszczonym w otworze, w bloku aluminiowym. Węgiel ogrzewa się z szybkością 5<sup>0</sup>/min. Autor nazywa „punktem rozkładu bituminów” („Bitumenzersetzungspunkt”) temperaturę, w której pojawia się kropla smoły. „Punktem mięknięcia” („Erweichungspunkt”) lub „punktem topnienia” („Schmelzpunkt”) nazywa tę temperaturę, w której węgiel zaczyna wydymać. „Punktem krzepnięcia” („Erstarrungspunkt”) nazywa tę temperaturę, w której kończy się wydymanie. Po skończeniu oznaczania plastyczności K a t t w i n k e l ogrzewa węgiel przez 10 min w 520<sup>0</sup>, poczem waży pozostałość i w ten sposób znajduje ilość półkoku. Jako punkt mięknięcia podaje autor temperatury za wysokie (podobnie jak J a c k s o n, bo obydwaj w ten sam sposób definiują plastyczność węgla). Metoda proponowana przez K a t t w i n k l a jest raczej metodą jakościową, ilościowo mierzy się nią chyba tylko wydymanie, ale nie plastyczność. Co się zaś tyczy definicji plastyczności węgla, to u obydwu autorów, J a c k s o n a i K a t t w i n k l a, jest ona błędna. bo jako punkt mięknięcia podaje temperaturę początku wydymania. Należy pamiętać, że topnienie pewnych składników w węglu zaczyna się znacznie wcześniej i w momencie, kiedy zaczyna się wydymanie, cała masa wę-

gla jest już tak dalece plastyczna, że wywiązujące się bańki gazu powodują zjawisko wydymania. Zdaniem naszym punkt początku wydymania leży niewiele niżej od temperatury maksimum plastyczności. P i e t e r s<sup>1)</sup> oznaczał punkt mięknięcia węgla w specjalnie do tego celu skonstruowanym aparacie. D a v i s<sup>2)</sup> skonstruował nowy przyrząd do oznaczania plastyczności węgla, t. zw. plastometr.

Z prac nad plastycznością węgla wymienić jeszcze należy badania D a m m a<sup>3)</sup>, który przy oznaczaniu plastyczności posługiwał się metodą Foxwella, wreszcie badania B a l l a i C u r t i s a<sup>4)</sup>, oraz D a v i d s o n a<sup>5)</sup>, z których dwaj pierwsi metodą Foxwella zbadali niektóre węgle amerykańskie, a ostatni węgle angielskie.

D a v i s i J u e t t n e r<sup>6)</sup> posługiwali się również metodą Foxwella, przytem znaleźli, że dla węgla wydymających otrzymuje się o wiele lepsze wyniki, kiedy się stosuje mieszaninę węgla z grafitem. L l o y d<sup>7)</sup> mierzy plastyczność węgla metodą, podobną do metody Foxwella; przepuszcza jednak przez warstwę węgla gaz o małym ciśnieniu i mierzy nie opór, stawiany przez węgiel strumieniowi przepływającego gazu, lecz ilość gazu, jaka przechodzi przez warstwę węgla w stanie plastycznym.

Wychodząc z założenia, że zdolność przechodzenia węgla koksowniczego w stan plastyczny jest jego najważniejszą cechą, oraz że poznanie plastyczności danego węgla jest bardzo ważnym środkiem oceny jego przydatności do fabrykacji koksu, postanowiliśmy zbadać z jednej strony przebieg zjawiska plastyczności typowych węgla koksowniczych, z drugiej zaś strony plastyczności różnych gatunków węgla kamiennego od węgla antracytowych do gazowopłomiennych. W badaniach naszych opieraliśmy się na metodzie F o x w e l l a<sup>8)</sup>, gdyż, zdaniem naszym, ze wszy-

1) H. A. J. P i e t e r s. Het Gas. **49**. 219 (1930).

2) J. D. D a v i s. Am. Chem. Soc. Referat 1930.

3) P. D a m m. Brennstoff-Chem. **10**. 191 (1929).

4) A. M. B a l l a n d H. A. C u r t i s. Ind. Engin. Chemistry. **22**. 137 (1930).

5) W. D a v i d s o n. Fuel. **9**. 489 (1930).

6) J. D. D a v i s and B. A. J u e t t n e r. Amer. Chem. Soc. Referat 1930.

7) T. C. L l o y d. Chem. Metallurg. Engin. **37**, 169 (1930).

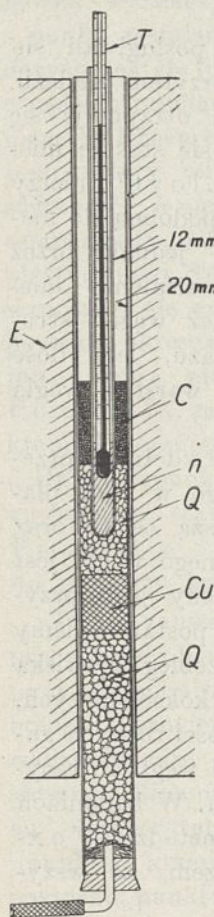
8) G. E. F o x w e l l. l. c.

1) R. K a t t w i n k e l. Brennstoff-Chem. **11**. 329 (1930).

stkich dotąd proponowanych metod najodpowiedniejszą do oznaczania plastyczności węgla jest ta właśnie metoda.

Pozwoliśmy sobie przypomnieć, że sam sposób wykonania oznaczenia, proponowany przez Foxwella, był bardzo kłopotliwy i że dużym ulepszeniem była modyfikacja tej metody wprowadzona przez Laynga i Hathorne'a<sup>1)</sup>.

Postawiliśmy sobie za zadanie wprowadzić w metodzie Foxwella, zmodyfikowanej przez Laynga i Hathorne'a, wszelkie zmiany potrzebne do tego, ażeby sposób wykonania oznaczenia plastyczności był możliwie prosty i nadawał się do oceny węgla i kontroli ruchu w koksowni i w gazowni. Po szeregu doświadczeń opracowaliśmy następujący sposób badania plastyczności. Oznaczenie wykonywa się w piecu elektrycznym pionowym, długości 30 cm. W piecu umieszczamy rurę z węglem i termometrem. Sposób wypełniania rury objaśnia rysunek 1.



Rysunek 1.  
Przekrój rury, służącej do oznaczania plastyczności węgla

okolo 0,5 g piasku (1—2 mm), który służy jako podściółka dla badanego węgla. Na piasek nasypujemy 4 g węgla badanego, o rozdrobieniu 1 — 1½ mm. Dzięki lekkiemu stukaniu

Rurę ze szkła trudno-topliwego wypełniamy kawałkami tłuczonego kwarcu, celem zwiększenia powierzchni ogrzewania gazu obojętnego (azotu), służącego do pomiaru plastyczności. Na warstwie kwarcu znajduje się siatka miedziana, która na gorąco pochłania z przepływającego azotu resztki tlenu. Następnie wkładamy do rury inną mniejszą, od dołu zatopioną, do której wstawia się termometr. Rurkę z termometrem utrzymują w pozycji nieruchomej kawałki kwarcu, które u dołu jest obsypana. Na kawałki kwarcu daje się

w rurę szklaną, układa się węgiel w warstewkę jednostajnie zbitą. Na wierzchu węgla kładzie się znowu 0,5 g piasku, który jakgdyby utrzymuje węgiel w stałej pozycji i chroni go częściowo od bezpośredniego kontaktu z powietrzem. Rurę szklaną z węglem umieszcza się w piecu elektrycznym tak, ażeby dolna granica węgla była na poziomie środka pieca. W miarę ogrzewania warstwa węgla plastycznego przesuwa się od dołu ku górze, dzięki czemu nie ma miejsca cofanie się gazów dystylacyjnych. Po zestawieniu całego przyrządu, puszczaemy z gazomierza stały strumień azotu. Azot znajduje się w gazomierzu pod stałym ciśnieniem 80 cm słupa wody, doprowadzanej do gazomierza z jednostajną szybkością dzięki umieszczonego nad gazomierzem zbiorniczкови z przelewem.

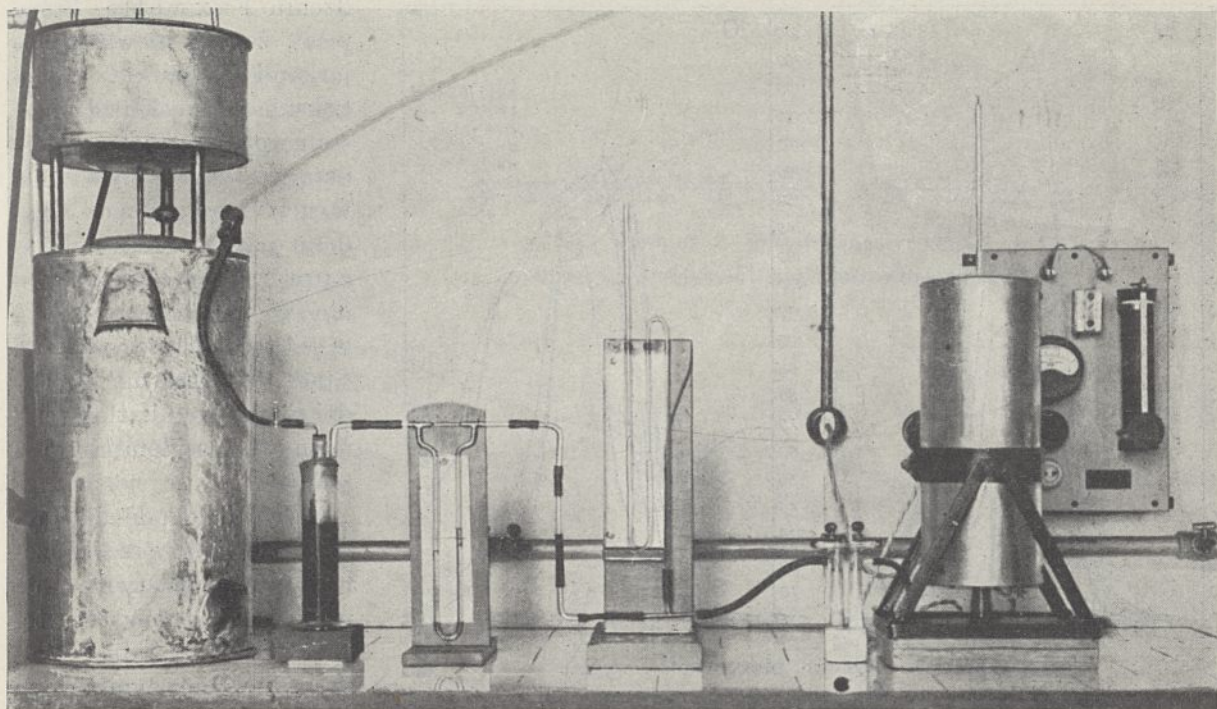
Azot z gazomierza przechodzi przez płótkę z kwasem siarkowym, służącym jako licznik gazu przy nastawianiu szybkości, następnie przez przepływomierz różnicowy, potem przez płótkę z alkalicznym roztworem pyrogallolu, celem usunięcia tlenu, wreszcie przez naczynko z chlorkiem wapnia, poczem wchodzi do rury z węglem. Tuż przed wejściem gazu do przyrządu umieszczony jest manometr, mierzący ciśnienie gazu. Aż do temperatury około 370° gaz przechodzi przez węgiel, nie napotykając żadnego oporu. Kiedy węgiel zaczyna przechodzić w stan plastyczny, pory między ziarnkami węgla zalepiają się topniejącymi substancjami, gaz napotyka na coraz większy opór, wzrasta ciśnienie, które odczytujemy na manometrze.

Kreśląc krzywą w układzie temperatura — ciśnienie,  $T/p$ , ( $p$  w mm słupa wody), otrzymamy krzywą plastyczności, przedstawiającą przebieg zjawiska plastyczności danego węgla.

Po szeregu doświadczeń przyjęliśmy szybkość ogrzewania 5°/min., prędkość przepływu gazu około 50 cm<sup>3</sup>/min, wielkość ziarna 1 — 1½ mm, ilość węgla 4 g.

Im węgiel jest bardziej plastyczny, tem wyższe jest maksimum plastyczności, tem większe pole zakreśla krzywa plastyczności. Oczywiście koniecznem jest wykonywanie oznaczenia plastyczności różnych węgli zawsze w tych samych warunkach. Ażeby zbadać wpływ tych różnych czynników na przebieg zjawiska plastyczności węgla, wykonaliśmy badania plastyczności węgla, zmieniając ko-

<sup>1)</sup> Layng and Hathorne. l. c.



Rysunek 2. Przyrząd do oznaczania plastyczności węgla.

lejno warunki doświadczenia. Przedmiotem badania był węgiel koksowniczy francuski, oznaczony w pracy niniejszej jako Nr. „10”.

Zachowując niezmienione: 1) szybkość ogrzewania ( $5^{\circ}/min$ ), 2) wielkość ziarna ( $1-1\frac{1}{2} mm$ ), zmienialiśmy ilość przepływającego azotu (16, 32, 48 i  $64 cm^3/min$ ). Wyniki przedstawia rys. 3a. Widzimy, że maksimum krzywej jest tem wyższe, im większa jest ilość przepuszczanego azotu. To znaczy przyrząd w tych warunkach jest czulszy. Z uwagi jednak na to, że zbyt szybki strumień gazu nie zdąży nagrzać się do temperatury węgla, przyjęliśmy szybkość ogrzewania trzecią, t. zn. około  $50 cm^3/min$ .

Drugą serją doświadczeń były badania wpływu wielkości ziarna na przebieg plastyczności. Stosowaliśmy zmienne wielkości ziarna: a)  $0 - \frac{1}{2} mm$ ; b)  $\frac{1}{2} - 1 mm$ ; c)  $1 - 1\frac{1}{2} mm$ ; d)  $1\frac{1}{2} - 2 mm$  i e)  $2 - 3 mm$ . Szybkość gazu ( $50 cm^3/min$ ) i szybkość ogrzewania ( $5^{\circ}/min$ ) pozostały bez zmiany. Wyniki podaje rysunek 3b (str. 312).

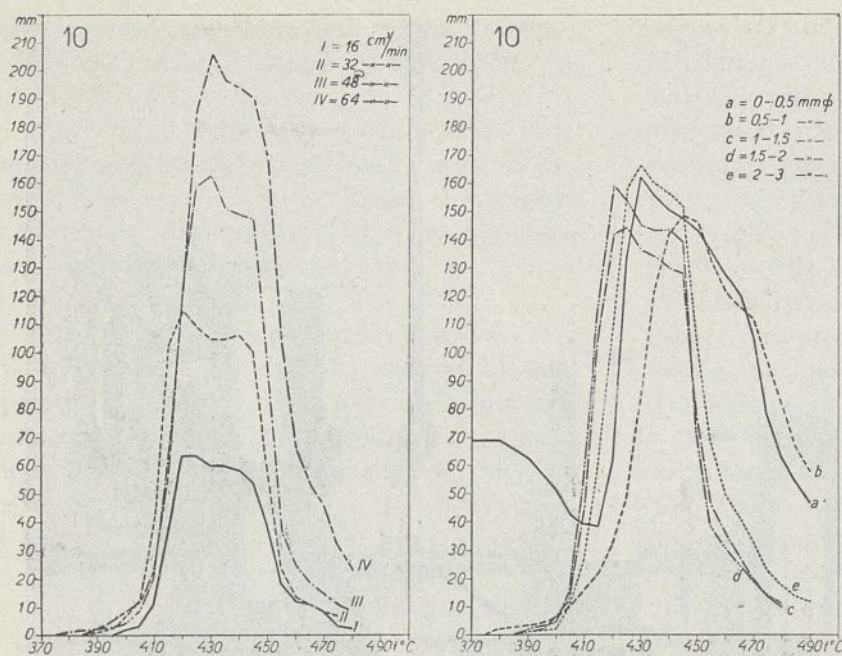
Jak widzimy, wielkość ziarna odgrywa tu pewną rolę. Wprawdzie dla ziarn  $\frac{1}{2}-1 mm$ ,  $1-1\frac{1}{2} mm$  i t. d. niema większych różnic, to jednak dla węgla o rozdrobnieniu  $0-\frac{1}{2} mm$  mamy zupełnie inny przebieg krzywej. Mia-

nowicie węgiel drobno zmielony już na zimno stawia przepływającemu gazowi bardzo duży opór. Jest to bodaj jedyną wadą metody Foxwella, że nie można tu stosować węgla rozdrobnionego ( $0 - \frac{1}{2} mm$ ). Przyjęliśmy jako normalne ziarno  $1 - 1\frac{1}{2} mm$ .

Wreszcie ważnem było zbadanie wpływu szybkości ogrzewania na przebieg krzywej plastyczności. W tej serji badań wykonaliśmy doświadczenia z dwoma węglami „Nr. 10” i „Nr. XIII”, stosując zmienne szybkości ogrzewania 1, 2, 3, 5 i  $10^{\circ}/min$ . Wyniki podaje rysunek 4 na stronie 312.

Zgodnie z wynikami badań Foxwella stwierdziliśmy, że zjawisko plastyczności występuje tem intensywniej, im szybsze jest ogrzewanie, w tych warunkach bowiem następuje najpierw topnienie, a następnie dopiero rozkład substancyj bitumicznych. Natomiast przy ogrzewaniu pówolnem ( $1^{\circ}/min$  i mniej), substancje rozkładają się przed punktem topnienia i zjawisko plastyczności występuje w tych warunkach w stopniu bardzo słabym.

Stąd widzimy, że w procesie otrzymywania koksu ważne jest szybkie ogrzanie węgla do temperatur plastyczności,



Rysunek 3. Krzywe plastyczności węgla.

a) zmienna ilość przepływającego azotu, b) zmienna wielkość ziarna.

Przy oznaczaniu plastyczności węgla zbyt szybkie ogrzewanie nie jest wskazane, gdyż w tych warunkach można otrzymać fałszywy obraz przebiegu stanu plastyczności z powodu spóźnionych wskazań termometru. Oczywiście zbyt wolne ogrzewanie jest niedopuszczalne, gdyż w tych warunkach niszczy się zdolność węgla przechodzenia w stan plastyczny. Toteż podczas oznaczania plastyczności wskazane są szybkie ogrzewania np. 2—5<sup>o</sup>/min. Przyjęliśmy ogrzewanie 5<sup>o</sup>/min, albowiem w ten sposób skraca się bardzo czas oznaczenia plastyczności.

Z kolei w jednakowych warunkach doświadczenia zbadaliśmy zjawiska plastyczności węgla dla różnych typów węgla kamiennego (rysunki 5 i 6 str. 313).

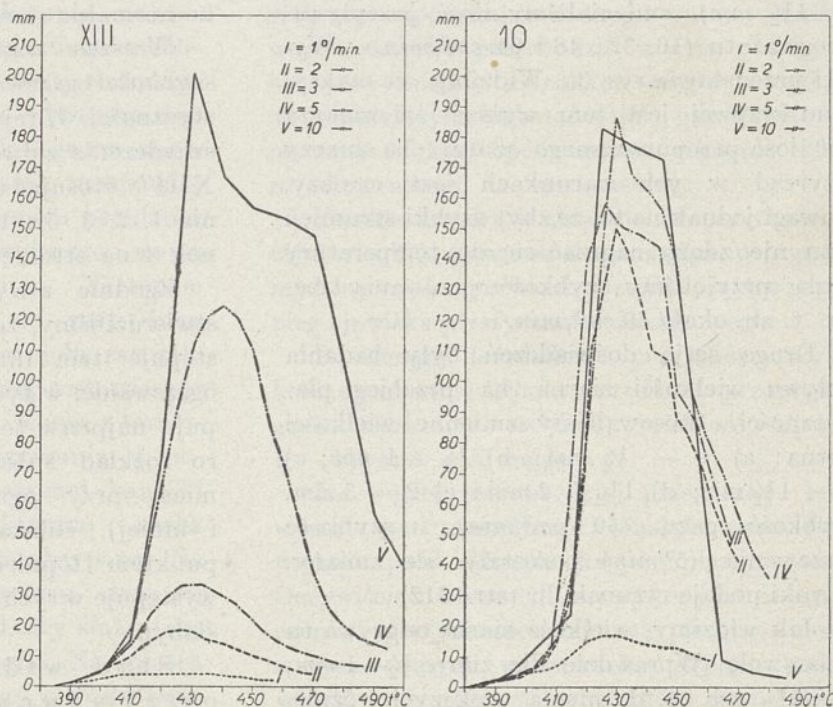
Wyniki badań można ująć w sposób następujący. Zdolność przechodzenia w stan plastyczny jest jedną z najistotniejszych cech węgla koksowniczych. Wbrew twier-

dzeniu Foxwella, który pisał, że „za niewielu wyjątkami wszystkie węgle koksujące przechodzą przez stan plastyczny”, twierdzimy, że wszystkie węgle koksujące, badane w stanie świeżym, posiadają zdolność przechodzenia w stan plastyczny. Stąd też zapewne pochodzi nazwa węgla „tłustych” nadawana węglom koksowniczym.

Węgłe chude-antracytowe zdolności przechodzenia w stan plastyczny nie posiadają, natomiast występuje ona w stopniu mniejszym lub większym u węgla chudych, zbliżonych włas-

nościami do węgla koksowniczych, a zwanych przez Francuzów węglami „1/2” i „3/4 tłustymi” (rysunek 5a).

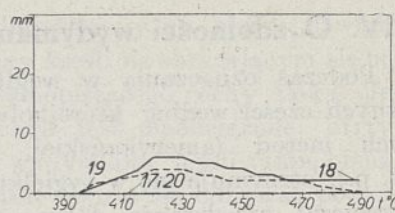
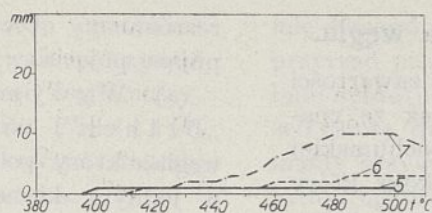
U węgla gazowych i gazowopłomiennych również występuje zdolność przechodzenia w stan plastyczny, ale nie w jednakowym stopniu; mianowicie u węgla geologicznie młod-



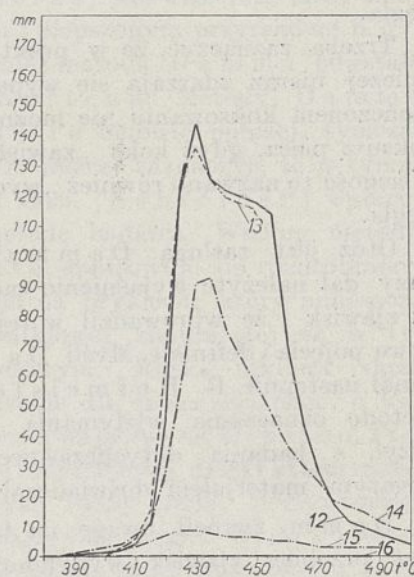
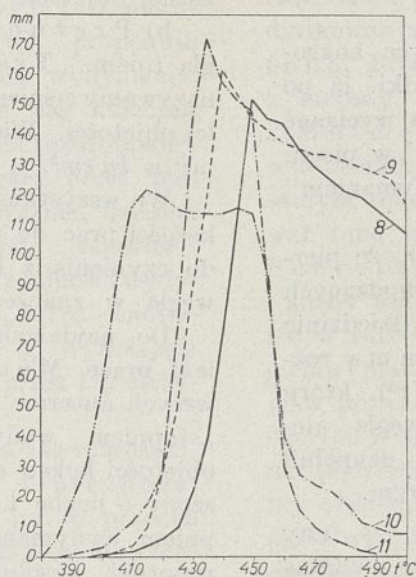
Rysunek 4. Krzywe plastyczności węgla koksowniczych (zmienna szybkość ogrzewania).



szych występuje ona w słabszym stopniu. Toteż u młodych węgli gazowopłomiennych; u których zjawisko plastyczności zaczyna występować i u węgli chudych, geologicznie starszych, w których już zdolność przechodzenia w stan plastyczny zanika, krzywe plastyczności przebiegają dość nisko; dlatego jedne i drugie umieściliśmy obok siebie w skali powiększonej. Natomiast na rysunku 6 a i b obok węgli koksowniczych umieściliśmy węgle gazowe; jak widzimy są tam węgle o bardzo dużej zdolności przechodzenia w stan plastyczny i węgle, których plastyczność = 0. Trzeba zatem podkreślić, że można spotkać węgle gazowe, o tej samej ilości lotnych części, z których jedne mają zdolność przechodzenia w stan plastyczny, a inne tej zdolności nie posiadają. To samo odnosi się do węgli gazowopłomiennych. Natomiast u wszystkich bez wyjątku węgli koksowniczych zjawisko plastyczności występuje bardzo silnie, jakkolwiek sam przebieg zjawiska plastyczności u jednych węgli koksowniczych może być mniej lub więcej intensywny niż u innych.



Rysunek 5. Krzywe plastyczności:  
a) węgli chudych, b) węgli gazowopłomiennych.



Rysunek 6. Krzywe plastyczności:  
a) węgli koksowniczych, b) węgli gazowych.

F o x w e l l, badając wpływ czasu ogrzewania na przebieg krzywej plastyczności, stwierdził, że, trzymając węgiel w temperaturach, leżących powyżej maksimum plastyczności (np. 450°), ciśnienie na manometrze początkowo rośnie, potem spada; natomiast przy 400° ciśnienie wzrasta do wartości *m* i utrzymuje się w tym stanie bez ograniczenia. Zdaniem F o x w e l l a świadczy to, że zmiany zachodzące podczas stanu plastycznego są czysto fizyczne.

Przeciw temu pogładowi występuje słusznie A u d i b e r t, który uważa zjawisko plastyczności za „prześciowe topnienie węgla”. A u d i b e r t sądzi, że na to, ażeby węgiel utracił zupełnie zdolność przechodzenia

w stan plastyczny, wystarczy go ogrzać przez pewien czas w temperaturze powyżej „punktu topnienia”, co więcej, wystarczy nawet dłuższe ogrzewanie węgla w temperaturach, leżących w granicach okresu plastyczności (między *Tr* i *Tg*). Czas, potrzebny do zniszczenia zdolności przechodzenia w stan plastyczny, maleje ze wzrostem temperatury. W temperaturze *Ts* w czasie bardzo krótkim węgiel traci zdolność przechodzenia w stan plastyczny.

W rozdziale o zdolności spiekania węgla podajemy wyniki badań nad przebiegiem rozkładu termicznego substancji, powodujących spiekanie, gdzie liczbowo przedstawiamy wpływ temperatury i czasu ogrzewania na rozkład tych substancji, które powodują spiekanie i zdolność przechodzenia węgla w stan plastyczny. Na tej podstawie twierdzimy, że zjawisko plastyczności jest nie tylko procesem fizycznym (topnienie), lecz również i chemicznym (rozkład termiczny substancji bitumicznych).

#### IV. O zdolności wydymania węgla.

Podczas oznaczania w węglu zawartości lotnych części według którejkolwiek ze znanych metod (amerykańskiej, bochumskiej i t. p.), otrzymuje się w tygielku koks, który zazwyczaj przedstawia dobrze zlaną masę, przytem jego objętość nieraz wielokrotnie przewyższa objętość węgla, użytego do koksovania. Własność tę nazwano „wydymaniem” węgla.

Trzeba zaznaczyć, że w praktyce kokso-wniczej nieraz zdarzają się wypadki, iż po skończonem koksovaniu nie można wycisnąć koksu z pieca, gdyż koks „zawisł” w piecu. Własność tę nazwano również „wydymaniem” węgla.

Otóż jest zasługą Damm<sup>1)</sup>, że pierwszy dał należyte wyjaśnienie zachodzących tu zjawisk i że wprowadził w tej dziedzinie nowe pojęcia i definicje. Myśli Damm rozwinął następnie B. Hofmeister<sup>2)</sup>, który metodę oznaczania wydymania węgla ulepszył, a badania dotychczasowe uzupełnił bogatym materiałem doświadczalnym.

Damm zwrócił uwagę na to, że inny jest przebieg zjawisk wydymania podczas koksovania węgla w tygielku, a inny w piecu kokso-wniczym. W pierwszym wypadku węgiel podczas zwiększania objętości wskutek wydymania nie napotyka na żaden opór, wówczas gdy w piecu kokso-wniczym węgiel podczas suchej dystylacji zajmuje stałą objętość; z jednej bowiem strony ściany pieca, z drugiej zaś ciężar samego ładunku węgla stawiają przeszkodę powiększania jego objętości.

Jak wiadomo, zjawisko wydymania trwa przez czas krótki, odpowiadający okresowi plastyczności węgla. Damm zwrócił uwagę, że wspomniane poprzednio „zawisnięcie koksu” w piecu pochodzi stąd, że dany węgiel, po przejściu przez stan plastyczny, mianowicie w okresie tworzenia się półkoksu i koksu, nie posiada zdolności kurczenia się, którą z reguły węgle koksujące posiadają. Stąd zjawisko „zawisnięcia koksu” tylko pośrednio związane jest ze zjawiskiem wydymania węgla. Zatem dzięki Dammowi

rozróżniamy obecnie w tej dziedzinie następujące pojęcia:

a) Wydymaniem węgla (niem. „Blähen”) nazywamy przyrost objętości węgla, który podczas koksovania może się w jednym kierunku swobodnie rozszerzać. Wielkość tego przyrostu nazywamy stopniem wydymania (Blähgrad); jest to stosunek pozornej objętości koksu do pozornej objętości węgla.

b) Prężnością wydymania węgla (niem. „Treiben”, „Treibdruck”) nazywamy ciśnienie węgla koksovane- go w stałej objętości. Wielkość tego ciśnienia wyrażamy w  $kg/cm^2$ .

We wszystkich pracach do 1920 r. i w większości prac do roku 1928, mamy właściwie do czynienia z badaniami nad wydymaniem węgla w znaczeniu dzisiejszej terminologii.

Do najdawniejszych w tej dziedzinie należą prace Mucka<sup>1)</sup> i Smeeth<sup>2)</sup>. Z nowszych autorów wymienimy Lanta<sup>3)</sup>, który „stopniem wydymania” nazywa stosunek objętości koksu do objętości węgla, pomniejszony o liczbę 1. Natomiast Krönig<sup>4)</sup> stopniem wydymania nazywa wprost stosunek pozornej, absolutnej objętości koksu do pozornej, absolutnej objętości węgla.

Lant pokrywa koks warstewką parafiny, poczem w wolumetrze, wypełnionym wodą, oznacza jego pozorną objętość, podczas gdy Fischer i Schrader<sup>5)</sup> mierzą pozorną objętość koksu przez zanurzenie go w wolumetrze z rtęcią. Krönig do oznaczania pozornej objętości właściwej koksu stosował metodę Wüsta i Otta<sup>6)</sup>.

Dolch<sup>7)</sup> zbadał zdolność wydymania całego szeregu węgla ostrawskich, jednak Patteisky<sup>8)</sup> zarzuca jego metodzie badań

<sup>1)</sup> F. Muck. Chemische Beiträge zur Kenntnis der Steinkohlen, Bonn. 1876; Die Chemie der Steinkohle. 2 wyd. Leipzig. 1891.

<sup>2)</sup> W. F. Smeeth. Proceed. Roy. Soc. Dublin. 6. 61 (1888).

<sup>3)</sup> R. Lant. Brennstoff-Chem. 3. 97 (1922).

<sup>4)</sup> W. Krönig. Brennstoff-Chem. 6. 17 (1925).

<sup>5)</sup> F. Fischer u. H. Schrader. Brennstoff-Chem. 1. 6, 81 (1920).

<sup>6)</sup> O. Simmersbach. Kokschemie. 2 wyd. 1914.

<sup>7)</sup> M. Dolch. Brennstoff-Chem. 7. 69, 199 (1926).

<sup>8)</sup> K. Patteisky. Brennstoff-Chem. 7. 315 (1926).

<sup>1)</sup> P. Damm. Glückauf. 64. 1077 (1928). Brennstoff-Chem. 10. 65. (1929).

<sup>2)</sup> B. Hofmeister. Glückauf. 66. 325, 365 (1930); Arch. Hüttenwesen 3. 559 (1930).

pewne nieścisłości. *Lambri*<sup>1)</sup> opracował specjalną metodę, która pozwala otrzymać maximum wydymania; np. z 1 gr. węgla otrzymał koks o objętości 28  $cm^3$ . *Pieters*<sup>2)</sup> oznaczał wydymanie zmodyfikowaną metodą *Lambri* i metodą *Damma*.

Należy jeszcze wymienić prace *Audiberta* i *Delmasa*<sup>3)</sup>, *Slatera*<sup>4)</sup>, oraz *Davisa* i *Wallacea*<sup>5)</sup>.

Ostatnio *Sinnatt* i *Carlile*<sup>6)</sup> powołując się na dawniejsze prace<sup>7)</sup>, proponują oryginalną metodę oznaczania wydymania, opartą na zjawisku tworzenia się kuleczek koksu t. zw. „cenosfer”. Węgiel rozdrobniony i przesiany przepuszcza się z góry przez pionową rurę, ogrzewaną elektrycznie, poczem oznacza się objętość otrzymanych „cenosfer”. Autorowie są zdania, że miarą zdolności wydymania węgla może być t. zw. „liczba cenosferowa” („censpheres number”), wyrażająca objętość (w  $cm^3$ ), zajmowaną przez 1 g otrzymanych kuleczek koksu.

Jakkolwiek dopiero od paru lat rozróżniamy pojęcia wydymania i prężności wydymania węgla, jednak już w pracach dawniejszych są do zanotowania metody, które zaliczyć należy do metod oznaczania prężności wydymania, a z których rozwinęły się nowoczesne metody badania.

W roku 1920 *F. Kortena*<sup>8)</sup> opracował metodę badania prężności wydymania węgla, oraz skonstruował odpowiedni do tego celu przyrząd. Metoda polega na tem, że 100 g węgla ogrzewa się w grubościennym, żelaznym tygielku, przyczem wydymający się podczas koksowania węgiel podnosi leżący na nim tłok, który znowu podnosi spoczywające na nim ra-

mię dźwigni. Umieszczony na końcu dźwigni przyrząd piszący kreśli na obracającym się bębnie aparatu samopiszącego ruchy tłoka. Jeżeli ramię dźwigni jest nieobciążone, otrzymamy krzywą wydymania, jeżeli ramię obciążymy, ogrzewanie będzie się odbywać pod ciśnieniem, wówczas z przebiegu krzywej sądzić możemy o prężności wydymania węgla. Zaznaczyć trzeba, że stosowany przez nas przyrząd *Koppersa* jest właściwie nieco zmodyfikowanym i ulepszonym przyrządem *Kortena*. Również metoda *Damma* powstała z metody *Kortena*. Metody *Damma* i *Hofmeistera* omówię poniżej, tymczasem chciałbym jeszcze zaznaczyć, że w tymże samym roku 1920. *Schreiber*<sup>1)</sup> opracował inną metodę badania. Według metody *Schreibera* sprasowuje się rozdrobniony i suchy węgiel na brykiecik, który umieszcza się w rurce niklowej, znajdującej się w tygielku platynowym. Rurka niklowa służy jako prowadzenie dla pręta żelaznego, o wadze 150 g, spoczywającego na brykieciku. Pręt ma podziałkę milimetrową, dzięki której możemy obserwować ruchy pręta, podnoszonego przez wydymający się węgiel. Wadą tej metody jest stosowanie małej ilości węgla (1 g), w tych warunkach\* ruchy pręta żelaznego są bardzo nieznaczne (do 7 mm), stąd dokładność oznaczenia bardzo mała.

Prócz metody *Schreibera* wspomnę tu jeszcze o metodzie t. zw. waldenburskiej, opracowanej przed paru laty przez *Kruegera* i *Arnfelda*, której pierwszy opis znajduje się w publikacji *Hofmeistera*<sup>2)</sup>. Metoda ta jest stosowana w jednej z koksowni na Dolnym Śląsku.

Według tej metody umieszcza się 900 g węgla o rozdrobnieniu 0—8 mm, o zawartości wody 10%, w muflie o wymiarach: 170 mm długości, 120 mm wysokości i 45 mm szerokości. Mufla sporządzona jest z 1-milimetrowej blachy żelaznej. Koksowanie odbywa się w piecu *Bähr'a*; po nagraniu pieca do temperatury 900°, wstawia się muflę do pieca i trzyma przez 1 godzinę w temperaturze 400°. Zależnie od prężności wydymania węgla mufla blaszana ulega większej lub mniejszej defor-

1) *G. Lambri*. Brennstoff-Chem. **9**. 341 (1928); **10**. 44 (1929).

2) *H. A. J. Pieters*. Het Gas. **49**. 219 (1929).

3) *E. Audibert* et *L. Delmas*. Chimie et Industrie. **17**. 355, 707 (1927).

4) *L. Slater*. Fuel. **6**. 82 (1927).

5) *J. D. Davis* and *D. A. Wallace*. Amer. Chem. Soc. Referat 1930.

6) *J. H. Carlile* and *F. S. Sinnatt*. J. Soc. Chem. Ind. **49**. T. 355 (1930).

7) *F. S. Sinnatt* and *L. Slater*. Fuel. **1**. 2 (1922); *H. E. Newall* and *F. S. Sinnatt*. Fuel. **3**. 424 (1924).

8) *F. Kortena*. Glückauf. **56**. 652 (1920); *Stahl u. Eisen*. **40**. 1105 (1920).

1) *F. Schreiber*. Stahl u. Eisen. **40**. 1278 (1920).

2) *B. Hofmeister*. loc. cit.

macji (wybrzuszeniu). Metoda waldenburska jest raczej metodą jakościową; przyczem bardzo kłopotliwe jest używanie do każdej próby coraz to nowej muflki.

Jak zaznaczyliśmy, najbardziej pożyteczną okazała się metoda K o r t e n a, z której wyłonily się wszystkie stosowane dziś metody badania zjawiska wydymania węgla.

W pierwszym rzędzie należy wymienić metodę D a m m a<sup>1)</sup>. D a m m w przyrządzie swym zamiast palników gazowych wprowadził ogrzewanie elektryczne pieca przy pomocy grzejników silitowych, co umożliwia mu dokładne zachowanie warunków koksowania. Co jednak ważniejsze, autor ten pierwszy wprowadził mierzenie prężności wydymania węgla w  $kg/cm^2$ . D a m m wykonywa kolejno szereg oznaczeń prężności wydymania węgla, zwię-

<sup>1)</sup> P. D a m m. loc. cit.

szając obciążenie ramienia dźwigni tak długo, aż w przyrządzie samopiszącym otrzyma się linię prostą. To właśnie największe obciążenie potrzebne do zrównoważenia prężności wydymającego węgla, jest, według D a m m a, miarą prężność wydymania. D a m m początkowo obciążał ramię dźwigni ciężarkami, następnie w miejsce ich zastosował sprężynę.

B. H o f m e i s t e r wprowadził w przyrządzie D a m m a pewne ulepszenia. Zamiast wykonywać kolejno szereg doświadczeń przy użyciu coraz większego obciążenia, H o f m e i s t e r w miarę potrzeby zmienia ciśnienie w toku jednego doświadczenia. Uskutecznia to w ten sposób, że u dołu sprężyny umieszcza śrubkę, przy pomocy której można sprężynę naciągać, a tem samym ciśnienie zwiększać.

(d. c. n.)

## Chemja koloidów a uszlachetnianie włókna

La chimie des colloïdes et l'apprêt chimique des tissus

Prof. Dr. HALLER

Odczyt, wygłoszony w Łódzkim Oddziale Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Łodzi w dniu 23. lutego r. b.

Z upoważnienia autora przetłumaczył Dr. Inż. Henryk Broniatowski.

Nadeszło 26 czerwca 1931.

Jako młody student politechniki w Zurychu niejednokrotnie napotkałem trudności przy analitycznych pracach, szczególnie przy sączeniu siarczanu barowego, który wydzielal się w tak drobnej postaci, że z trudnością dawał się przy sączeniu zatrzymać na sączku, co utrudniało dokonanie analizy ilościowej. Gdy zapytywałem o powód tego zjawiska, odpowiedziano mi tylko: „siarczan barowy znajduje się w stanie koloidalnym”! To było moje pierwsze zaznajomienie się z tym stanem materji i przyznać muszę, że tak mało było pocieszające, że mało miałem ochoty do dalszego zagłębiania się w tego rodzaju misterja.

Dopiero znacznie później, a było to już w czasie, gdy posiadałem za sobą kilkuletnią praktykę farbiarską, przekonałem się, że szczególnie w praktyce drukarskiej spotykamy cały szereg zjawisk, które nie dają się wyjaśnić tak łatwo przy zastosowaniu chemji czystej. W rzeczywistości spostrzegłem wtedy nie bez pewnego strachu, że tutaj mamy przed sobą zjawiska, których nie wolno lekceważyć, o ile nie chce się być uważanym za czystego empiryka.

Gdy się przekonałem, że nasz organizm ludzki przedstawia właściwie złożony system chemiczno koloidalny, począłem interesować się tą materją i czem więcej poświęcałem temu czasu, tem starania moje dawały mi większe usługi przy wnikaniu w niewyjaśnione jeszcze problemy naszego zawodu. Pozwolę sobie więc zwrócić uwagę na punkty styeczne, istniejące między chemją koloidów, a uszlachetnianiem włókna.

Co to jest koloid, zbytecznem będzie na tem miejscu objaśniać. G r a h a m, pionier tej dziedziny wyjaśnił to w swoim czasie jaknajlepiej. Znanem jest, że koloidy w rozczynnie wcale, lub tylko nieznacznie przenikają ścianki z przenikliwej błony zwierzęcej, dlatego przy pomocy dializy udaje się odłączyć koloidy od krystaloidów. Wiemy, że promienie świetlne można obserwować w ciemności po drodze ich przejścia przez roztwór koloidalny. Na zjawisko to zwrócił uwagę dopiero T y n d a l i później S z i g m o n d y zastosował je w celu uwidocznienia zapomocą ultramikroskopu drobnych, uginających światło cząste-

czek roztworu koloidalnego. W ten sposób uczynił on widocznym właściwy ruch drobin podług *Browna*, jako działanie zderzeń drobin ośrodka z zawieszonymi cząsteczkami koloidalnymi. Z wielkiem powodzeniem w tym kierunku pracował dalej *Wolfgang Ostwald*, który mu poświęcił cały szereg prac naukowych. *V. Weimann* rozpoznał krystaliczny charakter cząsteczek koloidalnych, a wszystkie te prace naukowe powoli znalazły praktyczne zastosowanie w różnych dziedzinach techniki. między innymi w dziedzinie uszlachetniania włókna.

Jeśli przedewszystkiem badamy włókno na jego fizykalne zachowanie się, to napotykamy na właściwość, która posiada bardzo ważne znaczenie przy jego przeróbce, t. j. stwierdzone prawie bez wyjątku jego pęcznienie. Przez pęcznienie rozumiemy po prostu zdolność jakiejś substancji do przyjęcia płynu z powiększeniem objętości. Tę zdolność posiadają prawie wszystkie włókna za wyjątkiem najmłodszego przedstawiciela tego rzędu, a mianowicie jedwabiu octanowego. I w rzeczywistości wszystkie zdolne do pęcznienia włókna można farbować podług znanych przepisów i ze znanymi barwnikami za wyjątkiem jedwabiu octanowego. Z tego wynika, że skłonność do przyjmowania barwników jest niewątpliwie w związku z właściwością pęcznienia.

Dla wyjaśnienia tego zjawiska musimy powrócić do hipotezy berlińskiego względnie szwajcarskiego botanika, *Naegeli'ego* z połowy ostatniego stulecia, którą postawił w celu wyjaśnienia zachowania się zorganizowanych ciał przy wchłanianiu płynów, t. j. przy pęcznieniu. W związku z badaniem wzrostu ziaren krochmalu *Naegeli* postawił hipotezę, że wszystkie zorganizowane substancje składają się z pewnych elementów budowy, które są ułożone jak mur z cegieł. Jedne z tych elementów można porównać z cegłami, inne zaś z zaprawą. Na ugrupowaniu tych miceli, które uważać należy za kompleksy drobin, polega istota zorganizowanej substancji.

Gdy wkładamy takie ciało do wody, to ciecz przenika między micelle, nigdy jednak wewnątrz ciała, przyczem następuje przyrost objętości, który jest znany jako pęcznienie. Przez wysuszenie substancji następuje znowu zmniejszenie objętości do stanu pierwotnego.

Jest więc zupełnie zrozumiałe, że np. jeśli roztworu solne stosuje się do pęcznienia, i gdy potem usuwamy płyn, t. j. rozczynnik, to między micelami pozostanie rozpuszczona substancja i powstaje pewne powiększenie objętości. Na dane zjawiska zwrócimy jeszcze później uwagę.

Należy jednak jeszcze wziąć pod uwagę inną okoliczność, która ma wybitne znaczenie przy wyjaśnieniu procesu farbowania. Są to stosunki powierzchniowe.

Każde ciało posiada odpowiednio do swej formy powierzchnię, którą można określić pewną ilością centymetrów lub milimetrów kwadratowych. Jest to zewnętrzna powierzchnia, którą możemy obserwować.

Na zasadzie teorii *Naegeli'ego* o micelach musimy uwzględnić jeszcze dalszą powierzchnię, a mianowicie całkowitą powierzchnię miceli, t. zn. sumę powierzchni oddzielnych elementów budowy. Może ona osiągnąć nadzwyczajne rozmiary, co przez specjalne rozważanie staje się zrozumiałe. Sześcian o krawędzi 1 *cm* posiada powierzchnię 6 *cm*<sup>2</sup>. Gdy podzielimy go na sześciany o 1 *mm* długości krawędzi, to powiększa się powierzchnia całkowita tych sześcianów do 60 *cm*<sup>2</sup> powierzchni, przy rozdrobnieniu koloidalnym, t. j. przy długości krawędzi około 1—10<sup>6</sup> *mm* wzrasta ich ogólna powierzchnia do 6.000 *m*<sup>2</sup>. Przy takich powierzchniach odgrywają bardzo znaczne siły przyciągania rolę w tym sensie, że rozpuszczone lub bardzo drobno rozmieszczone, a zatem i koloidalne cząsteczki takich powierzchni są mocno przyciągane i przytrzymywane.

Zewnętrzną powierzchnię ciał nazywamy powierzchnią względną, natomiast powierzchnię micelną ciał zorganizowanych, powierzchnią absolutną. Obie odgrywają, jak to zobaczymy, przy procesach farbowania bardzo ważną rolę.

Nadzwyczaj ważne wyniki dały badania farbowanych włókien pod mikroskopem, a szczególnie pod ultramikroskopem. Szczególnie wtedy, gdy przy badaniach jednocześnie stosujemy środek, jak np. amonjakałny tlenek miedzi, w którym celuloza, substrat farbowania, jest rozpuszczalną. Widzimy wtedy w jaki sposób jest złączony substrat z barwnikiem i w ten sposób udało się *Minajeffowi* i *Hallerowi* skonstatować, że przy bawelnie związek włókna z barwnikiem należy uważać za wybitnie fizykalny. Przy włóknach zwierzę-

cych ze względu na brak odpowiedniego rozczynnika nie udało się do tej pory przeprowadzić podobnych badań.

O ile zatem zechcemy na podstawie powyższych doświadczeń rozpatrzyć wyfarbowania, dokonane barwnikami różnych grup, to ograniczymy się przedewszystkiem do rozpatrzenia bawełny, gdyż warunki dla zwierzęcych włókien, t. j. wełny i jedwabiu są niedostatecznie wyjaśnione.

Wielkie zainteresowanie wzbudzają pod względem teoretycznym wyfarbowania na bawełnę barwnikami substancywnymi.

Przedewszystkiem badania ultramikroskopowe wykazały, że w roztynach tych substancji spotykamy systemy wybitnie koloidalne.

Jednak nie można przyjąć, że koloidalne cząsteczki, znajdujące się w roztynie, wszystkie są jednakowej wielkości, przeciwnie przy pomocy dializy udaje się stwierdzić, że u wielu barwników substancywnych spotyka się tak małe cząsteczki, że przez błonę przenikają i zafarbowują wodę zewnętrzną. Z tego powodu należy przypuszczać, że w roztynach barwników substancywnych znajdują się cząsteczki różnej wielkości. Możliwe, że pewna część znajduje się w stanie molekularnej dyspersji lub bliskiej temu rozdrobnieniu.

Są jednak barwniki, które zawierają tylko nieznaczną ilość ściśle określonych wielkości i na tego rodzaju barwnikach najlepiej udało się zbadać problem wyfarbowań substancywnych. Do takich barwników należy błękit dwuaminowy 3 R, który daje roztwór czerwono fioletowy, zawierający cząsteczki najwyżej dwóch stopni podziału. Gdy wstrząsamy taki roztwór z siarczanem barowym o różnych ziarnach tak długo, aż przy odsadzaniu barwnik całkowicie zostanie zaabsorbowany przez siarczan barowy i zostawimy roztwór w spokoju, to stwierdzimy trzy wyraźnie od siebie oddzielone warstwy. Przedewszystkiem warstwa, składająca się z grubych ziarn siarczanu baru niefarbowanego, nad tem duża warstwa siarczanu barowego drobnego podziału koloru błękitnego i dalej mniejsza warstwa najdrobniejszego siarczanu barowego czerwonego.

Błękit dwuaminowy 3 R składa się zatem głównie z dwóch części, jednej błękitnej w roztynie o niskiej dyspersji i drugiej czerwonej o wysokiej dyspersji. Absorbacja jednej i drugiej fazy dyspersji następuje przez siarczan

barowy zupełnie określonego rozdrobnienia i widzimy, że absorbacja uzależniona jest od powierzchni pochłaniacza czyli innymi słowy przy optymalnej absorbcji koloidalnej substancji powierzchnia pochłaniacza i stopień dyspersji fazy dyspersyjnej znajdują się w pewnym do siebie stosunku. Optymalny efekt farbowania zatem jest uzależniony od stopnia rozdrobnienia barwnika w kąpeli.

Jak zauważyliśmy powyżej, posiadamy w kąpielach farbiarskich z barwnikami substancywnymi stopniowe różnice w stopniu dyspersji fazy dyspersyjnej. Pewne jej cząstki znajdują się przeto bez wątplenia w najdogodniejszym stopniu rozdrobnienia dla wyfarbowania. Gdy wprowadzamy włókno do kąpeli farbiarskiej, ta cząsteczka natychmiast zostaje pochłonięta przez włókno i zabrana z roztworu. Gdy to zostało całkowicie uskutecznione, kończy się proces farbowania; intensywność wyfarbowania nie powiększa się więcej. Zmuszeni jesteśmy, chcąc zgłębić efekt wyfarbowania, albo nowy barwnik, t. j. nowe cząsteczki doprowadzić do najdogodniejszej dyspersji cząstek barwnika, albo w ten sposób postąpić, że te cząsteczki, które znajdują się w niedostatecznie wysokim stopniu rozdrobnienia, tak zmniejszymy, że absorbacja znowu nastąpi.

W praktyce ten ostatni sposób ma pierwszeństwo i otrzymuje się zmniejszenie stopnia dyspersji przez dodanie elektrolitów, z których sól glauberska, sól kuchenna i sól sodowa kwasu fosforowego mają największe zastosowanie. W ten sposób zostaje proces farbowania znowu ożywiony, aż do ponownego osiągnięcia stanu równowagi. Naturalnie zostają przez tą procedurę te cząstki barwnika, które posiadają niższy stopień rozdrobnienia, dalej konglomerowane i częściowo wydzielają się w grubej formie, przez co zostają usunięte z procesu farbowania. Tę grę można powtórzyć wielokrotnie, jednak z niewyjaśnionych jeszcze powodów rzadko udaje się kąpiel całkowicie wyczerpać; pewnej części barwnika nie da się już przeprowadzić do optymalnego stopnia dyspersji.

W przykładzie z błękitem dwuaminowym 3 R, posiadającym dwie wybitne dyspersje, faza wysokiej dyspersji jest czerwona. Przenika ona przez błonę półprzeziąkliwą, przeniknie zatem również przez włókna bawełniane. Błękitna faza dyspersji nie czyni tego. Przy mikro-

skopowem badaniu wyfarbowanych włókien znajdujemy czerwoną powierzchnię przekroju z błękitnym obramowaniem, a zatem cząstka niskiej dyspersji została zaabsorbowana przez mniejszą względnie powierzchnię, a czerwona cząstka wysokiej dyspersji przez micelną absolutną, znacznie większą powierzchnię.

Spotykamy tutaj znowu te same stosunki, jakie poznaliśmy wyżej przy siarczanie barowym.

Nazywamy wyfarbowanie skonstatowane na zewnętrznej powierzchni „wyfarbowaniem apozycyjnym” w przeciwieństwie do „wyfarbowania intususcepcyjnego” na powierzchni absolutnej.

Przy barwnikach zasadowych stosunki są znacznie prostsze. Tanina jest prawie molekularnie rozpuszczona i przenika zatem do włókna bez jakiegokolwiek zmiany w koncentracji roztworu, włókno zostaje tylko przesiąknięte taniną i można już przez zwyczajne wymycie zupełnie usunąć ją z włókna. Przy dalszym działaniu winianem potasowo-antymonylowym zostaje wydzielony we wnętrzu włókna, t. j. w intertycjach micelarnych, antymonilotaninian. Przy suszeniu następuje pewne powiększenie objętości, odpowiednio do ilości zalegającego antymonilotaninianu. Ponieważ barwniki zasadowe przedstawiają w roztworze molekularne rozmieszczenie, za wyjątkiem błękitu nocnego, więc roztwór barwnika przenika do włókna i pigment tworzy z antymonilotaninianem lakier barwny i zostaje utrwalony w środku włókna w stanie trwałym na pranie. W zasadzie jest zatem wyfarbowanie zasadowe niczem innym, jak utrwaleniem lakieru tanino-antymonobarwnego między przedziałami micelarnymi w połączeniu z takim samym uwarstwieniem na zewnętrznej powierzchni włókna.

Przy barwnikach zaprawowych spotykamy zupełnie inne stosunki. Tutaj barwnik nie odgrywa rozstrzygającej roli, gdyż barwniki zaprawowe, jako takie, są w wodzie nierozpuszczalne lub bardzo mało rozpuszczalne. Również skonstatowano, że zaprawa, jako pośredniczka w tworzeniu pigmentu, musi znajdować się w stanie koloidalnym na włóknie, aby wystąpić jako ciało, tworzące lakier barwny. Autorowi udało się to udowodnić eksperymentalnie.

Lichti i Suida nadaremnie starali się połączyć alizarynę z gliną na alizarynian.

Nawet w ciśnieniowej rurze nie udało się tego osiągnąć. Z okazji badania zachowania się suspensyj alizaryny wobec składników czerwieni alizarynowej, soli glinowapiennych i oleju tureckiego, udało się autorowi przypadkowo pod ultramikroskopem zauważyć połączenie glinki i alizarynianu, a mianowicie przy glince koloidalnej. W próbówce wykonane doświadczenia wykazały zupełnie wyraźnie, że koloidalna glinka i alizaryna w rozcieńczonej suspensji przy zwykłej temperaturze łączą się na czysty czerwono-purpurowy alizarynian, a znacznie szybciej przy wysokiej temperaturze. Tak samo powstaje alizarynian na włóknie, gdy je zaprawione octanem glinu i wysuszone włożymy do zawiesiny alizarynowej. To samo ma też miejsce w praktyce, gdy wprowadzimy włókno, zaprawione gliną, do zawiesiny wapiennej alizaryny, spostrzegamy wtedy już przy zwyczajnej temperaturze coraz silniej występujące różowe zabarwienie, t. j. tworzenie się alizarynianu. Późniejsze ogrzewanie kąpieli farbiarskiej powoduje zakończenie procesu tworzenia się lakieru.

Gdy badamy wyfarbowania barwników kadziowych pod mikroskopem, to szczególnie przy zastosowaniu amonjakalnego tlenku miedzi spostrzegamy, że pigment przylega tylko do zewnętrznej powierzchni włókna, czyli, że został utrwalony tylko przez absorpcję. W rzeczywistości badanie całego szeregu roztworów kadziowych wykazało, że posiadają one charakter koloidalny, przez błonę tylko w wyjątkowych wypadkach i wtedy niezupełnie przenikają. Dyspersja leukozwiązków jest jednak w zależności od barwnika różna, nawet, jak to ma miejsce przy indygu, mogą istnieć różnice w zależności od sposobu kadziowania.

Co się tyczy barwników do wywoływania, to już G n e h m uważał je za zwyczajne osady na włóknie przedzalnem. Jednak rzecz ta nie jest tak prosta, gdyż zwyczajne osady nie posiadają tak wielkiej trwałości, za wyjątkiem trwałości na tarcie, jaką spotykamy u tych barwników. Przed laty zainteresowałem się tym problemem i udało mi się stwierdzić, że olej turecki, dodawany przy preparowaniu naftolem, wywiera nadzwyczajny wpływ na odcień otrzymywanego wyfarbowania, szczególnie przy czerwieni paranitroanilinowej. Bez dodatku oleju tureckiego otrzymuje się przy działaniu roztworu dwuazowanej paranitroani-

liny na rozezyn naftolu plamisty osad, w obecności zaś oleju tureckiego otrzymuje się, o ile nie zastosowano zbyt wysokiej koncentracji, zupełnie klarowne koloidalne roztwory. Olej powoduje zatem znaczne powiększenie stopnia dyspersji i w związku z tem, z powodu powstania optymalnego rozdrobnienia, większą absorbcję na włóknie. W łączności z większym rozdrobnieniem idzie również znaczne przesunięcie odcienia barwnego z czerwieni żółtawej w stronę czerwieni niebieskawej. Z powodu molekularnego rozdrobnienia tak naftolu, jak i roztworu dwuazowanego, można przy zastosowaniu amonjakalnego tlenku miedzi skonstatować na włóknie pod ultramikroskopem, że również w rdzennym kanale włókna bawełny powstały duże ilości pigmentu z powodu dyfuzji składników roztworów przez ściankę komórkową do kanału rdzennego włókna. Przy badaniu barwników do wywoływania udało nam się wspólnie z moim asystentem uczynić ważne spostrzeżenie, które wyjaśniło różne zjawiska w dziedzinie farbiarstwa, do tej pory nie wyjaśnione. Spostrzegliśmy, że, jeśli np. wyfarbowanie czerwieni paranitroanilinowej lub bordo naftyloaminowego ogrzewać w wodzie, to następuje wyraźne przesunięcie odcienia barwnego, a mianowicie w kierunku niebieskiego barwnego odcienia w kole barw. Pod mikroskopem widoczne było zgrubienie warstwy barwnika na włóknie. Można było tę zmianę warstwy przy zastosowaniu ciśnienia około 4—5 atm w wodzie tak daleko posunąć, że barwnik przy tych warunkach w kanale rdzennym włókna bawełny znajdował się w formie pięknych kryształów. Ponieważ barwniki te były przeważnie umieszczone na powierzchni włókna, przeto przesuwanie się najdrobniejszych części z powierzchni do kanału rdzennego musiało następować z konieczności przez ścianę samej komórki. Tego samego spostrzeżenia dokonano również przy dużej ilości barwników kadziowych, lub bezpośrednich, a nawet przy pigmentach mineralnych, jak np. przy żółcieni chromowej. Nie była to pod żadnym względem sublimacja, lecz przesunięcie i wędrówka cząsteczek barwnika pod pewnymi warunkami.

Na podstawie tych spostrzeżeń łatwo było dać wyjaśnienie, dlaczego np. przez mydlenie na gorąco w przeciągu  $\frac{1}{2}$  godziny większość wyfarbowań naftolem AS otrzymuje odcień więcej niebieskawy. Również znane utrwalanie

barwników kadziowych przez mydlenie oparte jest na tem zjawisku. Badania w tym kierunku wykazały słuszność tego przypuszczenia. Opierając się na tych faktach, należy stwierdzić, że ogólnie w praktyce kolorystycznej używane wyrażenie „utrwalenie barwnika” tylko *cum grano salis* można stosować i że utrwalenie pigmentów właściwie jest tylko pojęciem względem.

Gdy badamy jednak inny barwnik, utrwalany na włóknie, t. j. czerń anilinową, to znajdujemy tutaj przy badaniu pod ultramikroskopem, że po rozpuszczeniu włókna w amonjakalnym tlenku miedzi wogóle nie daje się skonstatować obecności barwnika. Znajduje się on zatem w stopniu bardzo wysokiej dyspersji, co jednak jest zadziwiające wobec wielkości drobiny, jaka wynika z wzoru *Willstädtera* dla czerni anilinowej. Z drugiej strony musimy jednak zważyć, że barwnik ten jest zbudowany ze względnie bardzo prostych ciał, które bez wątpienia przed utrwaleniem jego na włóknie znajdują się w rozdrobnieniu molekularnem. Rezultat badania ultramikroskopowego potwierdza wyniki zwyczajnego badania mikroskopowego, t. j. wykazuje całkowite przefarbowanie i gładkie wyfarbowanie powierzchni bez widocznego uwarstwienia barwnika; dlatego przy dobrem wykonaniu otrzymuje się wyfarbowania absolutnie trwale na tarcie.

Również indygosole dają odpowiednie wyfarbowania, gdyż same przenikają do włókna jako ciała molekularnej dyspersji, tutaj w podobny sposób, jak czerń anilinowa, zostają wywołane przez środki utleniające i z tego powodu wykazują daleko większe rozdrobnienie, aniżeli odpowiednie barwniki kadziowe, farbowane w kąpeli koloidalnej kadziowej.

Przechodząc do drukarstwa, spotykamy się z oddawna znaną domeną chemika koloidalnego. Już sam zagęstnik, nieodłączny środek drukarza katunowego, wskazuje nam, że tu bez pomocy pracy chemiczno-koloidalnej zginemy. I w rzeczywistości można stwierdzić na niewielu, lecz bardzo dobitnych przykładach, że zupełnie analogiczne zjawiska całkiem inny przebieg mają w farbiarni, aniżeli w drukarni. Jeżeli przedewszystkiem rozpatrzmy utrwalenie barwników zasadowych, to widzimy, że przebieg procesu tego jest następujący: najprzód poddajemy towar działaniu taniny,



potem działaniu winianu potasowoantymonilowego i dopiero po wykonaniu tych przygotowań przypada rola barwnikowi. W druku dzieje się zupełnie inaczej: łączymy tutaj barwnik wspólnie z zaprawą, taninę zawsze w środowisku kwaśnym, w zagęstniku, wzmacniamy barwnik przez parowanie i dopiero teraz dodajemy winianu potasowoantymonilowego. I faktycznie stwierdzono, że istnieją dwa lakiery u barwników zasadowych: z jednej strony barwny lakier, przy którym barwnik łączy się z taniną i antymonem na antymonilotaninian, a z drugiej strony powstające przy druku połączenie antymonu i związku barwnika z taniną.

Wiadomem jest dalej, że do tej pory nadalremnie starano się w farbiarni alizaryn zastosować sposób jednokąpielowy, to znaczy farbować jednocześnie w tej samej kąpieli barwnik wspólnie z zaprawą. W drukarni natomiast przy stosowaniu zagęstnika jest to rzeczą zupełnie powszednią, łączymy tutaj barwnik, zaprawę, nawet olej w jednej i tej samej farbie drukarskiej bez obawy, aby przedwcześnie utworzył się lakier. Świadczy to o tem, że wśród masy zagęstnika pewne procesy posiadają inny przebieg, aniżeli w roztworze wodnym. Ta skłonność zagęstnika do zwalniania pewnych reakcyj chemicznych, lub nawet zupełnego ich wstrzymania, jest bezwzględnie skutkiem wewnętrznej budowy masy zagęstnika. Moje szczegółowe badania w tym kierunku wykazały, że wewnętrzna budowa naszych zwykłych zagęstników może być porównana z gąbką i że jej najważniejszą właściwość, jak przy gąbce stanowi specjalna porowata struktura, która jej pozwala wchłonać pewne ilości cieczy, w której są rozpuszczone lub zawieszane substancje, adsorbowane przy pomocy sił kapilarnych porów. Gdy zostanie przekroczona granica pojemności, to płyn częściowo znowu wypływa. Siły kapilarne są tak znaczne, że przewyższają odpowiednie siły tkaniny, dlatego udaje się w zagęstniku utrzymać pewne ilości płynu z rozpuszczonymi w nim substancjami na pewnych miejscach tkaniny bez obawy, aby płyn wystąpił z przestrzeni, zajętej przez zagęstnik. Na tem polega nadzwyczajnie ważna rola zagęstnika przy druku; oprócz tego lepkość zagęstnika, o ile nie jest on obciążony zbyt wielkimi ilościami płynu, pozwala na utrzymanie farby drukarskiej w grawjurach walca drukarskiego.

Ogólnie dla utrwalenia barwnika koniecznie potrzebny proces parowania nie tylko uskutecznia powstanie lakieru, jak np. przy barwnikach zaprawowych przez rozszczepienie zaprawy, lecz na skutek następującego silnego rozkładu substancyj zagęstnika odbywa się wędrówka barwnika przez błonę włókna.

Inaczej kształtują się stosunki przy ochronach i tutaj może nam służyć jako przykład sposób, pozwalający rezerwować żółcień Cibanonu *GV* wśród błękitu Cibanonu *RS*. Wydaje się to poprostu paradoksem, jeśli środkami rezerwowymi, jak chlorek cynku z chlorkiem manganawym, chcemy rezerwować barwniki kadziowe wśród barwników kadziowych, jednak zwyczajny przykład już nam wyjaśnia możliwość tego procesu. Jeżeli napełnimy gilzę ekstrakcyjną Soxlet'a zawieszoną żółcień Cibanonu *GV*, do wnętrza damy białą szmatę, zanurzymy tę gilzę do prawidłowo przygotowanego roztworu kadziowego z błękitu Cibanonu *RSN* (przyczem należy nadmienić, że we wnętrzu gilzy nie znajduje się ani ług, ani wodorosiarczyn) to po pewnym czasie skonstatujemy, że również zawartość gilzy została wyfarbowana na niebiesko. Może to mieć dwie przyczyny: albo zewnętrzny roztwór błękitny dostał się do wnętrza gilzy, lub tylko dyfundował wodorosiarczyn i ług przez ścianę gilzy do wnętrza i odtlenił znajdujący się tam barwnik, żółcień Cibanonu *GV* do leukozwiązku błękitnego tego barwnika. Zanurzając w zewnętrznym roztworze kadziowym również białą szmatkę możemy szybko ustalić przebieg tego zjawiska. Przy wyjęciu szmatek z zewnętrznego naczynia i z gilzy, okazuje się, że szmatka z gilzy przy wymyciu staje się żółtą, natomiast szmatka z zewnętrznego naczynia pozostaje błękitną. Do wnętrza gilzy zatem przeniknął tylko wodorosiarczyn z ługiem, lecz żadne ślady barwnika. Względne pulchne uzwojenie gilzy Soxlet'a wystarczająco wstrzymuje tak zewnętrzny jak też znajdujący się w gilzie barwnik. Jest to dowodem, że roztwory kadziowe obu zastosowanych barwników antrachinonowych przedstawiają systemy dyspersyjne z koloidalnymi cząstkami ciał.

Z tego widzimy, że osiągnięcie pstrych kolorów barwnikami kadziowymi wśród wyfarbowań, otrzymanych barwnikami kadziowymi jest możliwe. Gdy drukujemy na tkaninie ochronę, składającą się z chlorku cynku i chlor-

ku manganawego w obecności łatwo odtleniającego się barwnika kadziowego i zanurzymy w ten sposób drukowany towar do gorącego roztworu kadziowego, to szybko przenika tak wodorosiarczyn, jak też i ług do zagęstnika i przez powstanie osadów wodorotlenków metali we wnętrzu masy zagęstnika powiększa się gęstość tejże.

W jej wnętrzu odtlenia się barwnik kadziowy, może się utrwalić wśród ochrony na miejscach wydrukowanych, gdy pigment roztworu kadziowego jest trzymany zdala od miejsc drukowanych.

Są to tylko niektóre łączności między chemją koloidalną a drukarnią, ilość ich jednak może się znacznie powiększyć.

Chciałbym przy tej okazji poruszyć sprawę parowania, które prawdopodobnie doprowadza włókno do osobliwego stanu pęcznienia, który szczególnie jest bardzo dogodny dla przyswojenia barwnika. Niestety bezpośrednim spostrzeżeniami tych tak ważnych, jak wszyscy wiemy, procesów, przeciwstawiają się do tej pory nieprzezwyciężone trudności.

Apretura tkanin z jej niezliczonymi operacjami, z których wszystkie tak do siebie są podobne, a pomimo to powodują różne efekty, jest tą dziedziną naszej wiedzy, po której my kolorysty jeszcze błądzimy, jako prawie kompletni empirycy.

Jest to dziedzina, godna szlachetnych wysiłków naszych badaczy, chociaż każdy rozumie, że tutaj mamy przed sobą dziedzinę, której bez udziału chemji koloidalnej nigdy nie potrafimy rozplątać.

Widzimy, jakie wszechstronne zastosowanie znajduje chemja koloidów w naszym zawodzie i godnem jest pożałowania, że na uczelniach wyższych za mało poświęca się uwagi wiadomościom z chemji koloidalnej, która stanowi niezbędne narzędzie przedewszystkiem chemji tekstylnej.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

##### Kolloidchemie und Textilveredlung

In seinem Vortrage berührt der Verfasser die Wichtigkeit der Kolloidchemie für die Aufklärung der Vorgänge in der Färberei und in der Druckerei. Der Verfasser betrachtet als wichtige physikalische Eigenschaft der Textilfasern die Quellbarkeit, die allen Textilfasern mit Ausnahme der Acetatseide eigen ist. Mit dieser Fähigkeit der Faser steht das

Färbevermögen der Textilfaser im Zusammenhang. Die Hypothese von Naegeli gab eine Aufklärung über das Verhalten der organisierten Körper bei der Quellung. Einen weiteren Umstand zur Erklärung der Färbeporgänge bilden die Oberflächenverhältnisse. Es muss zwischen relativer und absoluter Oberfläche unterschieden werden und beide spielen bei den Färbeporgängen eine wichtige Rolle.

Wertvolle Aufschlüsse ergaben die Untersuchungen von gefärbten Fasern mit dem Mikroskop, besonders aber mit dem Ultramikroskop. Wir erfahren in welcher Weise Farbstoff und Substrat miteinander verbunden sind und ersehen, dass die Verbindung Faser-Farbstoff bei Baumwolle als ausgesprochen physikalisch bezeichnet werden muss.

Der Verfasser schenkt seine Aufmerksamkeit im weiteren ausschliesslich den Baumwollfärbungen. Er berührt vor allem die Färbungen mit substantiven Farbstoffen auf Baumwolle. Die ultramikroskopischen Untersuchungen belehren uns, dass man in den Lösungen dieser Substanzen es mit ausgesprochenen kolloiden Systemen zu tun hat. Die Kolloidteilchen sind in verschiedener Grössenordnung vorhanden und dadurch werden die verschiedenen Vorgänge des Färbens aufgeklärt.

Bei den basischen Farbstoffen werden die Verhältnisse bei der Entstehung des Tannin-Antimon-Farbstoff-Lackes geschildert.

Bei den Beizenfarbstoffen spielt nicht der Farbstoff eine Rolle, sondern die Beize, die sich im kolloiden Zustand auf der Faser befinden muss. Dies erklärt der Verfasser durch seine experimentellen Untersuchungen betreffend die Entstehung der Alizarate.

Die mikroskopische Untersuchung erwies bei den Küpenfärbungen, dass das Pigment durch Adsorption fixiert wird. Die Küpen besitzen kolloiden Charakter. Die Dispersität der Leukoverbindungen ist je nach dem Farbstoff verschieden, kann sogar mit der Methode der Verküpfung wechseln.

Bei den Entwicklungsfarbstoffen finden wir den Standpunkt, von Gnehm, der dieselben als einfache Niederschläge bezeichnet. Dies kann mit Rücksicht auf die erhebliche Echtheit dieser Farbstoff-Gruppe nicht zutreffend sein. Der Verfasser weist auf die Wichtigkeit der Türkischrotöle hin, die der Naphtholpräparation zugesetzt werden. Sie tragen zur Entstehung von klaren kolloiden Lösungen bei und verursachen eine Verschiebung des Tones der Ausfärbungen.

Der Verfasser schildert noch die ultramikroskopischen Untersuchungen bei Anilinschwarz und die Vorgänge bei Indigosolen.

Grosse Aufmerksamkeit schenkt der Verfasser den Vorgängen in der Druckerei und weist auf die grosse Rolle der Verdickung in der Druckerei hin. Wir ersehen, dass in der Färberei und in der Druckerei vollkommen verschiedene Verhältnisse obwalten. Der Aufbau der Verdickung ist nach Anschauung des Verfassers mit einem Schwamm vergleichbar.

Weiter betrachtet der Verfasser die Verhältnisse bei den Reserven und erläutert den Vorgang durch einen anschaulichen, in einer Soxlet'schen Extraktionshülse ausgeführten, Versuch, woraus hervorgeht, dass das Buntilluminieren von Küpenfarbstoffen unter Küpenfärbungen möglich ist.

Zum Schluss wird der Vorgang der Dämpferei

berührt und auf die Appretur als ein Gebiet hingewiesen, in welchem die Koloristen noch nahezu vollständig als Empiriker herumentasten.

Die Kolloidchemie greift tief in die Berufsarbeit des Koloristen und kolloidchemische Kenntnisse bilden ein unentbehrliches Rüstzeug der Textilchemie.

## Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Asociacion des Ingénieurs-Chemistes de la République Polonaise

**Zarząd Główny.** W sprawie ochrony tytułu inżyniera.

Tytuł inżyniera, którym tak pospolicie u nas w życiu potocznym szafujemy oraz którego wiele osób niepowołanych<sup>1)</sup> nadużywa do celów osobistych, — jest prawnie chroniony „Ustawą w przedmiocie tytułu inżyniera z dnia 21 września 1922 r.”, ogłoszoną w Dzienniku Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej z 1922 r. Nr. 90 poz. 823.

Ustawa ta określa ściśle tytuł inżyniera, ustanawia (współ z „Ustawą o Szkołach Akademickich z dnia 13 lipca 1920 r.” — D. U. R. P. Nr. 72, poz. 494), jakie instytucje nadają ten tytuł, jakim kwalifikacjom winny odpowiadać osoby, pragnące tytuł uzyskać, dalej wskazuje kto ma prawo do korzystania z tytułu i wreszcie ustanawia odpowiedzialność za bezprawne używanie tytułu inżyniera.

Ustawa jest jednak tylko ramowa, nie określa ona ściśle praw i obowiązków osób, korzystających z tytułu, zapowiada jednak w art. 2 wydanie specjalnej ustawy, która określi warunki, uprawniające inżyniera do wykonywania zawodu. Należy zaznaczyć, iż dotychczas ustawa taka ani też przepisy wykonawcze do ustawy z dnia 21. IX. 1922 r. nie wyszły; jedynie tylko „Prawo budowlane z dnia 16. II. 1928 r.” (D. U. R. P. Nr. 23, poz. 202) określiło warunki pewnej kategorii inżynierów, mianowicie powołanych do technicznego kierownictwa robót budowlanych.

Jak całe nasze ustawodawstwo, które powstało w pierwszych latach odbudowy Rzeczypospolitej, tak i omawiana ustawa musiała liczyć się ze stanem dotychczasowym w poszczególnych dziedzinach i uprawnić do korzystania z tytułu inżyniera te osoby, które przed 1. XI. 1918 r. uzyskały już dyplomy inżynierskie państw zaborszych (art. 5), bądź zostały uprawnione do korzystania z tytułu inżyniera (art. 6).

W Polsce tytuł inżyniera nadają następujące Wyższe Uczelnie:

1) Politechnika Warszawska, 2) Politechnika Lwowska, 3) Wydziały Górniczy i Hutniczy Akademii Górniczej w Krakowie, 4) Studium rolnicze Wydziału Filozoficznego Uniwersytetu Jagiellońskiego, 5) Wydziały Rolniczy i Leśny Uniwersytetu Poznańskiego, 6) Szkoła Główna Gospodarstwa Wiej-

<sup>1)</sup> Do tych należą również osoby, które nieprawnie używają tytułu inżyniera, nadawanego przez różne zagraniczne kursy korespondencyjne i t. p.

skiego w Warszawie. (Art. 3 omawianej ustawy oraz art. 111 ustawy z dnia 13 lipca 1920 r. o Szkołach Akademickich).

Osoby, posiadające zagraniczne dyplomy inżynierskie nie mają prawa do korzystania z tytułu inżyniera, o ile nie nostryfikują go na właściwym wydziale polskich szkół akademickich (art. 4).

Ustawa daje możliwość osiągnięcia tytułu inżyniera także i osobom, które ukończyły tylko średnią szkołę techniczną, lecz odznaczyły się wybitną działalnością techniczną (art. 7).

Tytuł inżyniera jest prawnie chroniony (art. 8), jak każdy stopień akademicki (art. 96, ustawy z dnia 13. VII. 1920 r. o szkołach akademickich). Za bezprawne używanie tytułu inżyniera przewidziana jest odpowiedzialność sądowa (art. 8); przy czym wysokość kary oznaczono do 500.000 Mk, co według § 19 Rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 21. I. 1924 r. (D. U. R. P. Nr. 9, poz. 89) wynosi do 1.000 zł. Ustawa ta weszła w życie w dniu 25. X. 1922 roku (art. 11) i w tym dniu straciły moc prawną dawne przepisy, niezgodne z nią.

Poniżej przytacza się dosłowny tekst ustawy, jako przedruk z Dziennika Ustaw R. P. Nr. 90, poz. 823 z 1922 r., wydanego w dniu 25. X. 1922 r.

### U S T A W A

z dnia 21 września 1922 r.

#### w przedmiocie tytułu inżyniera.

(Dziennik Ustaw R. P. Nr. 90, poz. 823).

**Art. 1.** Tytuł inżyniera jest stopniem akademickim, nabywanym w wydziałach technicznych szkół akademickich z ewentualnym oznaczeniem specjalności, zależnie od rodzaju wydziału akademickiego, jak np.: „inżynier dróg i mostów”, „inżynier hydrotechnik”, „inżynier górniczy”, „inżynier wojskowy” i t. d.

**Art. 2.** Szczegółowe warunki, pod którymi inżynier uprawniony będzie do wykonywania samodzielnej praktyki zawodowej, określi osobna ustawa.

**Art. 3.** Prawo nadawania tytułu inżyniera przysługuje radom wydziałów technicznych w szkołach akademickich, a wydziałowi filozoficznemu Uniwersytetu Jagiellońskiego dla studjum rolniczego w mieście tytułu magistra.

**Art. 4.** Rady wadziałowe nadają tytuł inżyniera osobom, które ukończyły studia na odnośnym wydziale akademickich szkół krajowych w charakterze studentów i złożyły przepisane egzaminy,

tudzież osobom, które, posiadają warunki do imatrykulacji w charakterze studentów, nostryfikowały na odnośnym wydziale zagraniczny dyplom inżynierski.

**Art. 5.** Dyplomy inżynierskie (świadectwa złożonego drugiego egzaminu państwowego), uzyskane w szkołach akademickich państw zaborczych przed 1 listopada 1918 r., nie są uważane jako zagraniczne, nie potrzebują nostryfikacji i uprawniają do używania tytułu inżyniera.

**Art. 6.** Absolwenci wydziałów technicznych w szkołach akademickich b. monarchji austriackiej, którzy ukończyli studia przed wprowadzeniem egzaminów państwowych w tych szkołach, osoby, które nabyły prawo do tytułu inżyniera na podstawie § 5 rozporządzenia cesarskiego z 14 marca 1917 r. (austr. Dz. Ust. Nr. 130), wreszcie dotychczasowi autoryzowani inżynierowie i geometrzy cywilni w b. zaborze austriackim będą i nadal uprawnieni do używania tytułu inżyniera.

Kto ukończył przed upływem roku 1918 przynajmniej średnią szkołę techniczną w Rzeszy Niemieckiej i do dnia wydania niniejszej ustawy nosi tytuł inżyniera, będzie mógł wyjątkowo zachować go nadal po stwierdzeniu przez Ministerstwo Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego, że tego tytułu używał legalnie.

**Art. 7.** Rady wydziałów technicznych w szkołach akademickich mogą wyjątkowo nadawać tytuł inżyniera osobom, które ukończyły średnią techniczną szkołę zawodową, a przytem:

- 1) odznaczyły się wybitną działalnością w zawodzie technicznym.
- 2) wykazały się praktyką conajmniej pięcioletnią po otrzymaniu ostatecznego stopnia zawodowego w średniej szkole technicznej,
- 3) wykazały się w odnośnej szkole akademickiej dowodami ukończenia średniej szkoły zawodowej, przedstawiają sprawozdanie z prac, dokonanych w czasie praktyki zawodowej, oraz wykazały na egzaminie, nawiązującym do złożonego sprawozdania, że poziom ich wiedzy

dorównywa temu, jaki jest wymagany od absolwentów akademickich szkół lub wydziałów technicznych.

**Art. 8.** Tytuł inżyniera z jakimkolwiek określeniami, lub bez tych określeń, doznaje ochrony prawnej stosownie do art. 96 ustawy o szkołach akademickich z dnia 13 lipca 1920 r. (Dz. U. R. P. Nr. 72, poz. 494).

Nadawanie lub używanie tytułu służbowego, w skład którego wchodzi słowo „inżynier”, czy to w służbie publicznej, czy prywatnej, jest wzbronione, o ile funkcyjnarzuszowi nie przysługuje prawo do tytułu inżyniera w myśl niniejszej ustawy.

Bezprawne używanie tytułu inżyniera podlega grzywnie do wysokości 500.000 mk. o ile w tem bezprawnym używaniu niema czynu zagrożonego karą wyższą.

Właściwemi są sądy pokoju (sądy powiatowe).

**Art. 9.** Przepisy prawne niezgodne z tą ustawą, a w szczególności rozporządzenie cesarskie z 14 marca 1917 r. (austr. Dz. Ust. Nr. 130) tracą moc obowiązującą z dniem wejścia w życie niniejszej ustawy.

**Art. 10.** Wykonanie tej ustawy poleca się Ministrowi Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego w porozumieniu z interesowanymi ministrami.

**Art. 11.** Ustawa niniejsza wchodzi w życie z dniem ogłoszenia.

Marszałek: *Trampeczyński*

Prezydent Ministrów: *Juljan Nowak*

Minister Wyznań Religijnych  
i Oświecenia Publicznego: *Dr. Kumaniecki*

**Okręg Warszawski.** Wspomnienie pośmiertne. W dniu 12 lipca r. b. zmarł ś. p. inż. Stefan Linda, adjunkt Zakładu Chemji Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej, członek-założyciel Związku Inżynierów Chemików R. P. Zmarły całe życie swoje poświęcił nauczaniu młodzieży, udzielając jej wiedzy chemicznej. Cześć Jego pamięci.

## Książki i czasopisma nadesłane do redakcji

Livres et journaux envoyés à la rédaction

**Prof. Dr. W. Świętosławski.** Chemja Fizyczna t. IV. Elektrochemja.

Niezwykle ubogą naszą literaturę naukową, bardzo poważnie wzbogacił w ostatnich miesiącach prof. Świętosławski, wydając czwarty tom swojej „Chemji Fizycznej”. Tom ten poświęcony został całkowicie elektrochemji.

W ten sposób jedna z bardzo dotkliwych luk w naszym piśmiennictwie została wypełniona.

Jak wszelkie dzieła prof. Świętosławskiego tak i świeżo wydana „Elektrochemja” cechuje niezwykle jasny sposób wykładu pomimo, że poruszane są tutaj zagadnienia nie tylko wielokrotnie przedyskutowane i należycie oświetlone, lecz i zagadnienia związane

z najnowszymi wynikami badań, oraz dociekaniami teoretycznymi ostatniej niemal doby.

W całości, obejmującej około 285 stron druku, poruszono wszystkie istotniejsze problemy i rozważania z dziedziny procesów i stanów chemicznych w zależności od działań elektrycznych. Jedynie może tylko za mało miejsca poświęcone zostało takim działom jak elektrotermja, czy to układów płynnych lub stałych, czy też gazowych, jak dalej zjawiska cichych wyładowań elektrycznych i ich wpływ na układy chemiczne, jak wreszcie elektroliza stopionych soli i charakterystyczne zjawiska przy tem zachodzące, a nie spotykane przy innych elektrolizach. Te zjawiska ze względu na ich olbrzymie zna-

czenie praktyczne dla techniki, może byłoby celowe uwzględnić w wydaniach następnych.

Z zalet dydaktycznych książki należy podkreślić to, iż czytelnikowi staje się jasnym, że w nauce nie może być i nie ma żadnych teorii, które należałoby przyjąć jako nienaruszalny dogmat. Natomiast służyć mogą teorie tak długo, jak długo pozwalają na prawidłowe przewidywanie, eksperymentem dających się potwierdzić zjawisk, lub procesów, pozwalających na głębsze i dokładniejsze poznawanie przyrody.

Omawiając tedy teorię Arrheniusza, która wywarła niezwykle silny wpływ nie tylko na sposób wyjaśniania zagadnień elektrochemicznych naukowych, ale przyczyniła się przedewszystkiem w potężnej mierze do rozwoju techniki przemysłu elektrochemicznego, wykazuje prof. Świętosławski, że dzisiaj już wobec zaistnienia nowych zagadnień, oraz stwierdzenia nowych zjawisk, teoria Arrheniusza nie wystarcza w swej dotychczasowej formie i nie zawsze daje możność przewidywania i wyciągania praktycznych wniosków. Omówione tedy zostały obszernie dalsze próby i usiłowania postawienia nowych teorii i nowych wyjaśnień, pozwalających na lepsze i dokładniejsze rozwiązywanie, stawianych przez życie i doświadczenie, zadań.

Nowe te poglądy prof. Świętosławski rozwinął w sposób nadzwyczaj jasny i interesujący, i to jest między innymi jedną z wielkich zalet książki.

Trudną u nas sprawę słownictwa, szczególnie trudną właśnie w dziale elektrochemii, prof. Świętosławski rozwiązuje bardzo szczęśliwie, mianowicie podaje obok wybranego przez siebie jako najstosowniejszego wyrazu, inne polskie wyrazy, używane przez różne szkoły dla określenia tego samego pojęcia.

Jeśli chodzi o życie przemysłowe, to metody elektrochemiczne są dzisiaj już tak obszernie stosowane i tak coraz bardziej wypierają dotychczasowe czysto chemiczne sposoby pracy, że zapoznanie się z podstawami elektrochemii jest obowiązkiem nie tylko ścisłego grona elektrochemików, lecz wogóle każdego chemika, pragnącego sobie jasno zdawać sprawę z obecnego stanu możliwości technicznych, oraz starającego się jako tako przynajmniej nadażyć za postępek naukowym w swojej dziedzinie. Dla wszystkich tedy tych pracowników, czy to naukowych, czy to technicznych, którzy stykają się z zagadnieniami chemicznymi, podręcznik prof. Świętosławskiego przyniesie z pewnością bardzo duże korzyści.

Ze strony młodzieży należy się prof. Świętosławskiemu w szczególności wdzięczność za to, że włożył tyle pracy na napisanie podstawowego podręcznika, nie licząc się zupełnie, z ogólnie znanymi u nas bardzo poważnymi trudnościami, związanymi z drukiem jakiegokolwiek dzieła. W ten sposób bowiem ogromnie ułatwił studjantom opanowanie jednej z najważniejszych dzisiaj dziedzin wiedzy.

L. Wasilewski.

**Inż. L. Miller.** Własności i analiza mydeł oraz proszków mydlanych. Nakładem autora, Warszawa 1931, str. 118, 16<sup>o</sup>, 8 rys.

Jest to już trzecia z rzędu monografia tegoż autora z zakresu analizy technicznej. Przemysł mydlarski jest w Polsce rozwinięty na dużą skalę, wyroby takich firm, jak „Fr. Puls”, „Warszawskie Laboratorium Chemiczne” i t. p. znane są w kraju i zagranicą jeszcze z czasów przedwojennych. Ukazanie się więc niniejszej pracy jest bardzo na czasie, gdyż wypełnia jeszcze jedną lukę naszego fachowego piśmiennictwa.

Książeczka składa się z trzech części. W części pierwszej w sposób zwięzły i jasny zostały ujęte własności i gatunki handlowe mydeł i proszków mydlanych. W części drugiej (głównej, bo obejmującej 72 str.) podane są szczegółowo, przyjęte i stosowane dzisiaj w pracowniach analitycznych, metody analizy mydeł oraz proszków mydlanych, z uwzględnieniem sposobu pobierania próbek, oznaczania składników głównych mydeł i proszków oraz domieszek i środków wypełniających (w metodach analizy proszków mydlanych zawierających składniki utleniające, jak nadborany i nadsiarczany została pominięta bodaj że najdokładniejsza metoda objętościowego oznaczania tlenku wg. Bossharda i Zwickya, przez rozkład nadboranów np. braunsztynem lub nadmanganianem potasowym w kwaśnym roztworze). W końcu części trzecia ujmuje oceny mydeł oraz proszków mydlanych.

Autor celowo przytacza w wielu miejscach przykłady obliczania wyników poszczególnych oznaczeń, sposoby zestawienia analizy i t. p., co z praktycznego punktu widzenia bezwzględnie posiada zalety i powinno się przyczynić do popularyzacji wydawnictwa.

Jasny sposób ujmowania tematów i wyraźny druk dopełniają całości tej pożytecznej książeczki.

J. P.

**Mark W. Bray i J. Wiertelak.** Metody analizy chemicznej drewna i masy celulozowej stosowane w amerykańskim instytutcie leśnym. Odbitka z „Roczników Nauk Rolniczych i Leśnych” t. XXV. Poznań 1931. brosz. str. 32.

Celem pracy było selektywne zestawienie metod analizy drewna i masy celulozowej, znanych w literaturze i stosowanych w przemyśle, w taki sposób, ażeby na podstawie opisanych metod można było unormować i umożliwić chemiczną ocenę tych materiałów. Zaznaczyć też należy, że zestawienie to w pierwszym rzędzie przeznaczone jest dla pracowników amerykańskiego instytutu Forest Products Laboratory w Madison, Wisconsin. Autorowie przytaczają 21 metod analitycznych (z których zresztą niewielką tylko część można zaliczyć do metod ścisłych i precyzyjnych), które bezwarunkowo dają możność oszacowania drewna z punktu widzenia chemicznego, a także mogą dać wytyczne w sprawie dalszej technologicznej przeróbki.

Żałować należy, iż na wstępie, ze względów praktycznych, nie podano spisu poszczególnych metod.

Broszurka ta odda usługi zarówno pracownikom analitycznym, w których zakres ten dział analizy technicznej wchodzi, jak również odnośnym laboratorjom fabrycznym.

J. P.

## Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour.

**Synthoporit** czytaj: „syntetyczny materiał porowaty” wypuszczony na rynek przez I. G. F. jest to bardzo lekki materiał budowlany, można powiedzieć sztuczny pumeks. Otrzymuje się go bowiem z krzemianów wapniowych, roztopionych w ogniu, które w tym stanie przerabia się na pianę. Bloki takiego materiału, zawierającego w objętości tylko 20% substancji stałej, podczas gdy resztę zajmują „pory” raczej pęcherzyki, zamknięte, więc i nie nasiąkające wodą, rozbija się na łamaczach na ziarna różnej wielkości służące do wyrobu różnych części obiektów budowlanych.

u. 35,379

**Straty nawozów sztucznych pozostających w glebie na skutek długotrwałych deszczy** badał Schloesing sen. w Paryżu, podczas wylewów Sekwany i znalazł średnio 5 mg azotanów w m<sup>3</sup>. Daje to w wodach przepływających w tym okresie przez Paryż 900 t azotanu sodu na dobę. W pięciu miesiącach obfitości wód, przyjmując, co zdaje się być zgodne z doświadczeniem, wystarczającą stałość zawartości azotanów w wodach, Sekwana unosiła ze swego zlewiska powyżej Paryża 135000 t azotanu sodu. Potas oraz kwas fosforowy, łatwiej absorbowane w glebie nie wypłukują się w tej ilości, natomiast wapno spływa z wodami w wielkiej obfitości. W naszym klimacie hektar ziemi uprawnej traci rocznie 500—600 kg wapna, 30—60 kg azotanu, 4—18 kg potasu i 5—6 kg kwasu fosforowego. Jest więc rzeczą oczywistą, że te ilości w każdym razie, bez względu na taką czy inną sytuację gospodarczą, muszą być glebie powrócone. Rolnictwo prędzej czy później będzie musiało wzbogacić znów glebę w utracone sole.

ci 25,541

**Powierzchnia szkła nie jest oporna na działanie kleju stolarskiego, rybiego, a nawet dekstryny** Kleje te waikają w niewidoczne nierówności powierzchni szkła, a schnąc i kurcząc się, wrywają z niej większe lub mniejsze kawałki. Właściwość tę można nawet wyzyskać do celów dekoracyjnych. Jeśli natomiast chodzi jedynie o przyklejenie przedmiotów do szkła, należy stosować kleiki skrobiowe lub także roztwory kleju, do których dodano substancji zapobiegających wysychaniu.

ci 772,31

**Srebro jako materiał do budowy aparatury chemicznej przemysłowej.** Wobec spadku ceny srebra, metal ten przechodzi coraz bardziej do metali użytkowych. Podług referatu Mac Donald'a, wygłoszonego na posiedzeniu Society of Chemical Industry buluje się już dla fabrykacji np. kwasu octowego aparaty o walze 3—4 centnarów. Srebro odznacza się szczególnie korzystnie odpornością wobec kwasów organicznych, co jest ważne dla przemysłu spożywczego, także ze względu na kwasy zawarte w barwnikach. Również np. przemysł sztucznego jedwabiu octanowego może skorzystać z tego metalu.

ci 25,776

**Battelle Memorial Institute** w Columbus w Ameryce Północnej jest to instytut badawczy oparty

na fundacji Gordona Battelle'a przeznaczony na miejsce badań problemów metalurgicznych oraz z technologii paliwa. Legaty wystarczają na prowadzenie badań na skalę półfabryczną. Instytut nie jest obliczony na zysk, jednak przemysłowcy zwracający się do instytutu z żądaniem rozwiązania problemu ponoszą poważną część kosztów badania, poczem rozwiązanie staje się ich własnością. Instytut spełnia więc również rolę laboratorium handlowo-przemysłowego, tem się jednak od tego typu różniąc że nie chodzi utartymi drogami analizy i doświadczenia, lecz stosuje rzeczywiście badawcze studia. Następujące sześć problemów znajduje się tam obecnie w opracowaniu: 1. Zachowanie się materiałów do konstrukcji samolotów przy niskich temperaturach. 2. Zastosowanie centryfugi do analizy hutniczej. 3. Spalanie się pyłów palnych. 4. Badania nad stopami żelaza (głównie dokumentacje). 5. Koksowanie w niskich temperaturach. 6. Działanie popiołu węgla na cegły ogniotrwałe. Rozważa się pozatem podjęcie następujących tematów. 1. Opracowanie podreżnika o metalach i ich stopach. 2. Badanie materiałów do krycia dachów metalami. 3. Badanie nad termicznymi własnościami metali. 4. Badanie nad stopami do wyrobu cienkich płatków metalicznych, oraz 5. Rozszerzenie zużycia metali w listkach. 6. Badanie metali łożyskowych. 7. Badania z odlewnictwa. 8. Badania nad własnościami korzystnymi minerałów o małej zawartości żelaza. 9. Własności stali specjalnych przy hartowaniu. 10. Badanie nad kruchością stali po galwanizacji.

ci 5 E 177

**Nowe zastosowanie stałego bezwodnika węglowego** zastrzegł sobie patentem franc. 698178 Bregéat, mianowicie do zabezpieczenia eteru, alkoholu, acetonu, benzyny, benzolu, terpentyny i t.p. od ognia. W celu transportu lub magazynowania dodany w kawałkach stały CO<sub>2</sub>, ułatwiając się powoli, uniemożliwia dostęp powietrza a temsamem i wszelkie powstanie ognia.

u. 484,31

**Alumilit** jest to warstwa ochronna dla naczyń i urządzeń glinowych, którą wypuściła na rynek Metals Protection Co. Warstwa ta tak silnie złączona jest z glinem że nie łuszczy się i wytrzymuje nawet procesy obróbki takie jak prasowanie, stancowanie i gięcie. Na atmosferilja oraz szczególnie wobec korrodującego działania wody morskiej jest bardzo odporna. Da się ciąć i ogrzewać bez topnienia i nie tracąc spistości nawet powyżej temperatur w których leżący pod nią glin już się topi. W przeciwieństwie do glinu na warstwie tej trzymają się bardzo dobrze laki i oleje. Alumilit można wyrabiać we wszystkich kolorach od srebrno białego do czarnego po przez czerwoną, niebieską, żółtą, brązową, zieloną i purpurową. Metoda ta znalazła już zastosowanie przy hydroplanach i podwodnikach, do różnych przyrządów naukowych, optycznych, elektrycznych oraz w gospodarstwie domowym przez zastosowanie czarnej powłoki na dnie garnków celem lepszego wyzyskania ciepła promienistego.

u. 260,31

**Wybuchowe spalanie się pyłów metali** (Al. Mg.) lub także cienkich platków tych metali i bronzów (farb) z nich przyrządzonych może nastąpić także na skutek naświetlania t. zw. światłem magnezjowem, co w fabrykach odnośnych

winno być brane pod uwagę. Jak się okazało jest to działanie promieni cieplnych, które jeszcze w odległości 15 cm mogą stopić listki glinu. Poczernione listki ulegają działaniu z większej jeszcze odległości.

ci 24. E 291

## Wychowanie chemiczne

Enseignement chimique

**Przykład zadania maturalnego z chemji.** R. Winderlich (Nat. wiss. Monh. 10. 200) podaje w ciągu obszerniejszej pracy następujące zadanie maturalne wraz z jego rozwiązaniem przez ucznia, które doskonale oświetla poziom wykładu chemji w szkole średniej w Niemczech. Uczeń miał 5 godzin czasu na wykonanie doświadczeń oraz opis ich wyników. Zadanie brzmiało: Szczałian cynku rozłożyć na drodze termicznej i oznaczyć jakościowo i ilościowo powstające produkty. Oto odpowiedź ucznia, w której opuszczono obliczenia:

Szczałian cynku jest białym proszkiem o wzorze  $ZnC_2O_4$ . Nasamprzód ogrzewam małą próbkę proszku w próbówce. Rozkład przebiega spokojnie. Pozatem wynika z tego doświadczenia, że szczałian cynku zawiera wodę krystalizacyjną. Odważoną ilość szczałianu cynku ogrzewam ostrożnie tak, że uchodzi tylko woda krystalizacyjna a ciało się pozatem nie rozkłada. Doświadczenie: 0,89 g soli dało 0,17 g straty; pozostałość 0,72 g. Ciężar drobinowy szczałianu cynku jest 153. Z 1 gramdrobiną połączonych było  $\frac{0,17 \cdot 153}{0,72}$  wody = 36,12 g  $\approx$  2 gramdrobin wody. Stąd wnoszę, że dany mi do doświadczeń szczałian cynku miał wzór  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ; teoretycznie więc winniem był otrzymać przy ogrzewaniu następującą stratę:  $\frac{36 \cdot 0,89}{189} = 0,1695$  g. Teraz badam jakie ciała powstają jeszcze przy rozkładzie prócz wody. Mogą powstać  $CO_2$  i  $CO$ . Ogrzewam znowu małą próbkę substancji w próbówce. Powstający gaz wprowadzam do wody wapiennej, która mętnieje. uchodzi więc  $CO_2$ . Teraz gaz przepuszczam przez ług sodowy, który zatrzymuje  $CO_2$ . Przechodzące banieczki gazu chwytam pod wodą w cylindrach. Gaz otrzymany jest lżejszy od powietrza. Pali się on słabym niebieskawym płomieniem. Powstaje więc także  $CO$ . Powstający przy ogrzewaniu proszek jest na gorąco żółty, po ostudzeniu biały. Prawdopodobnie jest to tlenek cynku  $ZnO$ . Ogrzewam oznaczoną ilość substancji celem zbadania pozostałości.

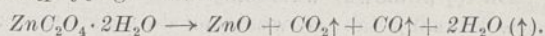
Doświadczenie 1. 0,91 g soli. Pozostałość 0,39 g. Teoretycznie winno pozostać:

$$\frac{ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O}{189} \rightarrow \frac{ZnO}{81} + CO_2 \uparrow + CO \uparrow + 2H_2O \uparrow,$$

$$\frac{81 \cdot 0,91}{189} = 0,3899 \text{ g.}$$

Doświadczenie 2. 0,46 g soli. Pozostałość 0,19 g. Powinienem był otrzymać  $\frac{81 \cdot 0,46}{189} = 0,197$  g pozostałości.

Przy rozkładzie otrzymuję  $H_2O$ ,  $CO_2$  i  $CO$ , pozostaje  $ZnO$ . Substancja rozkłada się więc podług następującego równania:



Przy ogrzewaniu 189 g szczałianu cynku powinno się więc nazbierać 44,81 l gazu. Doświadczenia dały następujące ilości:

Doświadczenie 1. (z solą bezwodną). Ogrzewam 0,72 g i chwytam 220  $cm^3$  gazu. Ta ilość odpowiada objętości normalnej  $v_0 = \frac{v \cdot p \cdot 273}{760(273 + t)}$ . Ciśnienie = 760 temperatura = 170°.  $v_0 = \frac{220 \cdot 760 \cdot 273}{760 \cdot 290} = 207,1 \text{ cm}^3$ .

Powinienem był otrzymać  $\frac{44,8 \cdot 0,72}{153} \text{ l} = 210,8 \text{ cm}^3$ .

Różnica pochodzi stąd, że  $CO_2$  jest w temperaturze pokojowej rozpuszczalny w wodzie.

Doświadczenie 2. (sól z wodą krystalizacyjną). Ogrzewam 0,81 g soli i chwytam 240  $cm^3$  gazu. Odpowiada to normalnej objętości  $v_0 = \frac{240 \cdot 760 \cdot 273}{760 \cdot 290} =$

226  $cm^3$ . Powinienem zaś był otrzymać  $\frac{44,8 \cdot 0,81}{189} \text{ l} =$

192  $cm^3$ . Różnica ta pochodzi stąd, że w obecności tlenków metali zachodzi następujący rozkład pomiędzy  $CO$  i  $H_2O$ :



Schwytna objętość gazu musi więc być nieco większa aniżeli teoretyczna.

Tyle odpowiedź ucznia na zadanie. Autor dodaje do niej następujące uwagi:

Nie uwzględniono prężności pary wody; miałyby ona w danych warunkach na wyniki wpływ nieznaczny. Brak dowodu, że istotnie powstaje  $CO$ , palność bowiem gazu nie wystarcza jako charakterystyka. Brak również dowodu na powstawanie wodoru, jak na końcu podano. Brak ilościowej absorbcji oraz oznaczenia  $CO_2$ . Słowem brak niejednego co chemikowi wydaloby się oczywistym. Jednak wypracowanie zawiera tyle ile sprawiedliwie można żądać od ucznia...

**Wprowadzenie zasady Archimedesesa** jako ćwiczenie szkolne. Tę samą flaszkę dobrze zakorkowaną waży się raz w powietrzu a raz w wodzie, powtarzając to trzykrotnie. Za każdym razem flaszkę obciąża się innym napelnieniem (np. śrutem lub lepiej grubszymi kulkami metalowymi, które łatwiej jest w razie potrzeby osuszyć). Uczniowie znajdują za każdym razem ten sam pozorny ubytek ciężaru. Następnie

oznacza się w naczyniu przelewowym ilość wypartej przez zanurzoną flaszkę wody, przyczem okazuje się, że ciężar tej wody równy jest pozornemu ubytkowi ciężaru flaszki ważonej w powietrzu i wodzie.

Doświadczenia te można ewentualnie powtórzyć z innymi cieczami zamiast wody.

#### Oznaczenie ciężaru właściwego bez ważenia.

Najpierw należy wykalibrować próbkę objętości 25—30  $cm^3$ , nalewając 10  $cm^3$  i dolewając dalsze 10  $cm^3$  wody, przyczem poziomy znaczymy w obu wypadkach, dzielimy ich odstęp na 10 równych części i przedłużamy ten podział poniżej dolnego znaku dla 10  $cm^3$ .

Do tej próbki wkładamy duży kawałek cynku (w laskach), tak, że wsadzona do większego naczynia z wodą próbka zanurzy się dość głęboko. Miejsce, do którego zanurzyła się próbka z cynkiem zaznaczamy, poczem nalewamy tyle wody do próbki bez Zn, aż zanurzy się ona do tego samego znaczka. Objętość wody dolanej odczytujemy.

Objętość cynku oznaczamy w tejże próbce z podniesienia się poziomu wody do której wpuściliśmy ten sam suchy kawałek cynku. Wtedy ciężar właściwy  $s$  równa się objętości wody dolanej po wyjęciu Zn podzielonej przez objętość użytego cynku.

Oba powyższe ćwiczenia podał W. Siebeling. *Z. phys. chem. Unt.* **44**. 267.

*In statu nascendi* działają ciała intensywniej aniżeli w stanie drobinowym. Ładnym przykładem, na którym można w bardzo prosty sposób okazać tę różnicę, jest następujące doświadczenie: Z cynku i kwasu wywiązujemy w próbce wodór, który rurką wprowadzamy do roztworu nadmanganianu potasowego, przyczem nie zauważamy żadnego działania.

Do drugiej próby tego samego roztworu nadmanganianu dodajemy wprost cynku i kwasu: następuje niemal natychmiastowe odbarwienie. (Herz na 33 zjeździe D. Ver. z. F. d. mathem. u. naturwiss. Unterrichts).

Podstawową reakcję procesu komorowego można najprostszymi środkami okazać spalając w słoju kawałek siarki. Dodając do powstałego bezwodnika siarkowego nieco kwasu azotowego możemy zdemontować powstawanie kwasu siarkowego oraz dwutlenku azotu. (Herz tamże).

Redukcja tlenku miedzi gazem świetlnym da się łatwo wykonać podczas wykładu w następujący sposób: W koniec węża gazowego wsadza się nieco zwężoną, szeroką, mniej więcej 15  $cm$  długą rurkę szklaną i trzymając ją w lewej ręce zapala się u jej końca przy słabo otwartym kurku gazowym płomień długości palca. Prawą ręką ujmuje się stosownie przyciętą 25  $cm$  długą błyszczącą blaszkę miedzianą, (najcieńszą, używaną do szablonu i do radjoodbiorników) i utlenia się ją w płomieniu.

Po dokonaniu tego rozżarza się blaszkę na nowo w zewnętrznej strefie płomienia i spokojnie wprowadza do wewnętrznej stożka gazów płonących, a dalej powoli wsuwa do wnętrza rurki szklanej, uważając, by płomień palił się spokojnie. Przy przejściu przez wewnętrzny stożek płomienia ginie powłoka tlenku miedzi i pojawia się znowu czysta, jasno-czerwona powierzchnia czystej miedzi. Po zgaszeniu płomienia i ostygnięciu można wydobyć nienaruszoną blaszkę. Doświadczenie to dowodzi obecności w gazie świetlnym gazów o sile redukcyjnej nie mniejszej aniżeli u wodoru. Wykonanie tego doświadczenia polecieć można także uczniom. (E. H. J. Mager. *Z. f. d. phys. u. chem. Unterr.* **44**, 25).

**Redukcja wody do wodoru zapomocą pyłku cynkowego.** Eksperyment ten wykonywany zwykle przez przeprowadzanie pary wodnej nad silnie rozgrzanym w rurze do spalań pyłkiem cynkowym, można, jeśli jest do dyspozycji dosyć czasu, przeprowadzić również w temperaturze 100°.

Do kolby litrowej napełnionej do połowy wodą wsypujemy łyżkę pyłku cynkowego, zamykamy korkiem z rurką odprowadzającą i wypędziwszy powietrze przez gotowanie, gdy uchodzi już tylko para wodna nakrywamy wylot rurki odprowadzającej w wanienecie pneumatycznej zapomocą próbki wypełnionej wodą. W próbce zbierają się maleńkie pęcherzyki gazu, które ją po mniej więcej 1/2 godzinie wypełniają. Gaz okazuje się wodorem. (E. H. J. Mager l. c.).

**Chlorek miedziany z chlorku miedziowego** przez redukcję miedzią łatwo można otrzymać w roztworze stężonego kwasu solnego. Do 3—4  $cm^3$  kwasu w próbce dodajemy szczyptę chlorku miedziowego.  $CuCl_2$  rozpuszcza się w kwasie solnym barwą ciemnobrunatną, z powodu tworzenia się sprzężonych jonów  $CuCl_4^{2-}$ , podczas kiedy rozcieńczone roztwory wodne zawierające przeważnie jony  $Cu^{++}$  są niebieskie, a średnio stężone są zielone od wodzianu. Do brunatnego roztworu dodajemy zwitek cienkich wiórów miedzi (wełny miedziowej) wielkości orzecha laskowego i gotujemy silnie potrząsając dla uniknięcia wypryskiwania kwasu. Po dwu minutach dość nagle znika ciemnobrunatne zabarwienie i roztwór staje się prawie bezbarwny, zawiera on wtedy  $CuCl$ . Miedzianym drutem zgiętym na końcu w haczyk wyciągamy zwitek wiórów i zaraz odlewamy kilka kropli roztworu do wielkiej zlewki z wodą, gdzie powstaje biały osad  $CuCl$ . Resztę roztworu w próbce chłodzimy wstawiając do wody przyczem krystalizują silnie błyszczące czworościany chlorku miedzianego. Biała barwa i nierozpuszczalność w wodzie upodabnia  $CuCl$  do  $AgCl$  co służyć może za poparcie pokrewieństwa pierwiastków w układzie perjodycznym analogicznie położonych. Także i wrażliwość na światło posiada wilgotny  $CuCl$  barwiąc się jak chlorek srebra na fiołkowo aż do czarno-niebieskiej barwy.