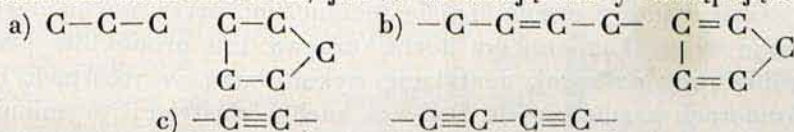


Drugim z tych czynników jest zdolność atomów węgla do łączenia się ze sobą w różny sposób, przez wyzyskanie nie tylko pojedynczych, ale i podwójnych, a nawet potrójnych jednostek wartościowości, jak to wskazują wzory następujące:



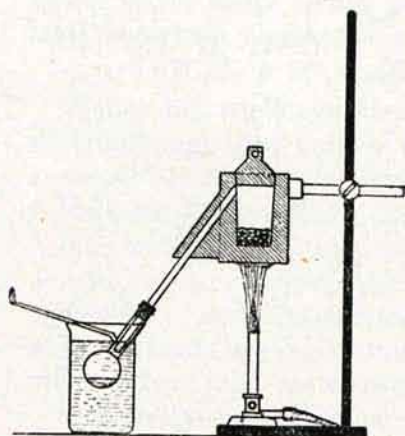
Poza tem istnieją jeszcze inne mniej doniosłe czynniki, o których szczegółowo mówi chemja organiczna.

5. SZTUCZNE GAZOWE MATERJĄŁY OPALOWE. SPALANIE: PŁOMIEŃ.

GAZ ŚWIETLNY.

Wielkie dogodności praktyczne stosowania paliwa gazowego sprawiły, że już z końcem XVIII wieku poczęto naprzód w Anglii, a następnie na kontynencie europejskim wytwarzać palne związki gazowe z węgla kamiennego. Najdawniej i najczęściej stosowanym paliwem gazowym jest zwykły gaz świetlny, otrzymywany drogą suchej destylacji węgla kamiennego, brunatnego, torfu lub odpadków z przeróbki ropy naftowej.

Istotę tego procesu suchej destylacji węgla kamiennego możemy wykazać zapomocą następującego prostego doświadczenia, wykonanego w aparacie Fischera i Schradera (rys. 98),



Rys. 98.

Aparat Fischera i Schradera
do destylacji węgla.

służącym zazwyczaj w laboratorjach do destylacji węgla w niskich temperaturach. Aparat ten składa się z glinowego tygla ze szlifowaną pokrywą, zaopatrzonego w rurkę odprowadzającą. Rurkę tę łączymy ze zwykłą kolbką destylacyjną, chłodzoną wodą, służącą za odbieralnik produktów destylacji. Następnie napełniamy tygiel drobnym węglem, zamykamy pokrywą i ogrzewamy palnikiem. Wydzielające się lotne produkty destylacji skraplają się częściowo w odbieralniku (smoła, woda pogazowa), pozostała zaś część uchodzi

w postaci gazu boczną rurką, u wylotu której można go zapalić. W tyglu natomiast pozostaje półkoks względnie koks, w zależności od temperatury do jakiej destylację doprowadzono.

Gaz świetlny otrzymuje się technicznie przez suchą destylację węgla kamiennego, torfu, drzewa lub produktów przeróbki ropy naftowej, destylację wykonywaną w retortach lub komorach szamotowych. Podczas suchej destylacji wymienionych materiałów otrzymuje się jako produkty zasadnicze: koks, wodę pogazową, smołę pogazową oraz gaz świetlny. Suma wartości handlowej produktów otrzymanych z suchej destylacji węgla kamiennego przewyższa wartość produktu wyjściowego.

Z produktów tych koks przedstawia bardzo cenny stały materiał opałowy (p. str. 283).

Równie cenne są wody pogazowe, zawierające, w zależności od produktu destylowanego, kwas octowy, alkohol metylowy, aceton oraz amonjak, używany do wyrobu nawozów azotowych [np. siarczanu amonowego $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$].

Smoła pogazowa obfituje w wielkie ilości różnorodnych lotnych związków węglowych, z których najważniejsze są: ben-

zen, toluen, ksylen, fenol, naftalen, antracen, substancje bardzo cenne jako materiały macierzyste, służące do wyrobu syntetycznych barwników organicznych, syntetycznych środków leczniczych, substancyj wybuchowych i innych.

Gaz świetlny wreszcie służy do oświetlania ulic oraz pomieszczeń mieszkalnych, a także jako paliwo gazowe, stosowane do poruszania motorów gazowych, ogrzewania pomieszczeń i t. p.

Pod względem chemicznym gaz świetlny jest mieszaniną wodoru z różnemi związkami węglowemi. Węglowy gaz świetlny wykazuje przeciętnie następujący skład procentowy:

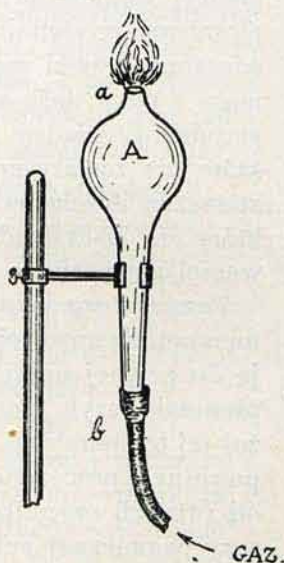
H_2 — wodoru	45 — 54%
CH_4 — metanu	27 — 42%
CO — tlenku węgla	5 — 11%
C_2H_4 — etylenu	2 — 4%
N_2 , CO_2 , C_2H_2 , NH_3 , H_2S i innych	5 — 10%

Wartość kaloryczna (górna) wynosi około 5000 Kal./m³.

Dzięki znacznej zawartości węglowodorów ciężkich pali się on płomieniem jasnym, kopącym. Zmieszany z powietrzem w stosunku 8—25% tworzy mieszaninę wybuchową. Ze względu na zawartość tlenku węgla jest on trujący do tego stopnia, iż obecność 5% gazu świetlnego w powietrzu działa już zabójczo na człowieka.

Wybuchowe własności mieszanin gazu świetlnego z powietrzem można wykazać zapomocą następującego prostego doświadczenia. Zapalny gaz wydzielający się z rurki A u wylotu rozszerzonego jej końca a, a następnie usuńmy rurkę gumową b, łączącą ją z przewodem doprowadzającym gaz. Wskutek tego powietrze zaczyna przenikać od dołu do rurki, a gdy skład jego osiągnie wartość składu mieszaniny wybuchowej, następuje głośnie eksplozja.

Wartość opałowa gazu świetlnego wynosi przeciętnie 4500 — 5500 Kal. na 1 m³ gazu, zatem mniej więcej 17 — 23% wartości opałowej węgla, z którego gaz został otrzymany.



Rys. 99.

Wybuch mieszaniny gazu świetlnego z powietrzem.

Gaz świetlny został zastosowany do oświetlania miast na-
przód w Stanach Zjednoczonych, a mianowicie w r. 1802 w Bal-
timore. Najszybciej rozwinęło się jednak gazownictwo w Anglii,
gdzie w r. 1813—1814 Londyn uzyskał gazowe oświetlenie,
a w r. 1823 posiadało je już 52 miast angielskich. Na konty-
nencie europejskim zaprowadzono gazowe oświetlenie w r. 1818
w Wiedniu, 1819 w Paryżu, 1826 w Berlinie i Hannoverze, 1856
w Warszawie i Krakowie.

PŁOMIEŃ.

Płomieniem nazywamy obraz zewnętrzny procesu gwałtow-
nego palenia się substancyj gazowych, lub też substancyj
stałych oraz ciekłych, które z łatwością zamieniają się na
produkty gazowe. Substancje stałe nietłone, jak np. fosfor,
sód, magnez, żelazo spalają się bez płomienia. Płomień
jest to rozżarzona przestrzeń gazowa, odgraniczona od otacza-
jącego ją powietrza, względnie innego środowiska gazowego,
w której odbywa się proces spalania. Płomień lotnych sub-
stancyj węglowych bywa świecący lub nie świecący. Świecenie
płomienia występuje tylko wówczas, gdy w płomieniu są za-
wieszone cząstki węgla stałego. Tak np. płomień gazu świetl-
nego świeci dość silnie. Jeśli wprowadzimy do niego zimny
przedmiot, osiadzie na nim sadza, czyli cząstki stałego węgla,
które nie zostały spalone w płomieniu. Mieszając gaz ten z do-
stateczną ilością powietrza, otrzymujemy płomień nieświecący,
który nie osadza sadzy na zimnych przedmiotach, gdyż wszystek
węgiel się spala.

Temperatura zapłoniczenia. Chcąc w jakiegokolwiek palnej
mieszaninie gazowej wywołać proces spalania, musimy nagrzać
ją do pewnej najniższej temperatury, w której następuje za-
płoniczenie, czyli gwałtowny przebieg procesu utleniania. Poni-
żej tej temperatury zapłoniczenia mamy do czynienia z względnie
powolnym procesem utleniania. Temperatura zapłoniczenia zależy
od różnych czynników fizycznych, w szczególności zaś od na-
tury chemicznej substancyj palnych. Temperatury zapłoniczenia
różnych gazów w powietrzu są następujące:

CO , CH_4 — 650°	CS_2 — 350°
H_2 — 550°	PH_3 — 100°
C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — 450°	

Wahają się one przeto w dosyć szerokich granicach.

GRANICE WYBUCHOWOŚCI MIESZANIN GAZOWYCH.

Do tego, by mieszaniny gazów palnych z powietrzem lub tlenem po zapaleniu mogły się spalać w sposób nagły, wybuchowy, trzeba, by ciepło, wywiązujące się podczas procesu spalania, podnosiło temperaturę mieszaniny powyżej jej punktu zapłonu. Warunek ten będzie spełniony tylko wówczas, gdy dana mieszanina nie zawiera nazbyt wiele, ani też nazbyt mało ilości procentowych gazu palnego. Palne zatem mieszaniny gazowe są istotnie wybuchowe tylko w pewnych granicach ich składu. Tak np. dla mieszanin różnych gazów z powietrzem granice te są następujące:

dla wodoru H_2 . . .	od 10—70% substancji palnej		
„ tlenku węgla CO . „	16—75%	„	„
„ gazu świetlnego . „	8—25%	„	„
„ metanu CH_4 . . .	6—16%	„	„
„ acetylenu C_2H_2 . . „	3—65%	„	„

Chcąc wykazać wybuchowość mieszanin par palnych cieczy z powietrzem, wlewamy zapomocą pipetki jednocentymetrowej (podzielonej na $\frac{1}{100}$ cm³) określone ilości cieczy palnych, do wysokich cylindrów szklanych pojemności 1 litra, a po ulotnieniu się ich i zmieszaniu z powietrzem cylindra, wprowadzamy zapaloną drzazgę. W warunkach tych następuje silna eksplozja¹⁾.

Kubierschky podaje następujące granice zapalności:

Substancja palna	% gazu	czyli cm ³ cieczy na litr powietrza
benzen	od 1,4%—4,7%	0,052 cm ³ —0,175 cm ³
toluen	„ 1,4%— . . .	0,060 cm ³ —
alkohol etylowy . .	„ 4,0%— . . .	0,094 cm ³ —
alkohol metylowy .	„ 7,8%—(18%)	0,128 cm ³ —0,295 cm ³
eter etylowy . . .	„ 1,8%—5,2%	0,075 cm ³ —0,219 cm ³
dwusiarczek węgla .	„ 4,1%—12,3%	0,101 cm ³ —0,303 cm ³
wodór	„ 9,5%—64,7%	
benzyna	„ 2,6%—4,8%	

¹⁾ Na 1,5 litra powietrza należy wprowadzić do cylindra np. 0,20 cm³ benzenu, 0,15 cm³ toluenu, 0,25 cm³ eteru etylowego i 0,30 cm³ dwusiarczku węgla, aby otrzymać wybuch.

TEMPERATURA SPALANIA.

Materiały opałowe służą przedewszystkiem do ogrzewania, czyli do osiągania wysokich temperatur, koniecznych do wykonywania pewnych procesów. Tak np. do stopienia stali konieczną jest temperatura 1700° , do dokonania procesu suchej destylacji węgla temperatura 1000° i t. p. Wobec tego niezbędną jest znajomość temperatur, jakie dają się osiągnąć podczas spalania różnych materiałów opałowych.

Przy zupełnem spalaniu czystego węgla w powietrzu możemy osiągnąć maksymalną temperaturę 2040° . Jest to jednak temperatura teoretyczna, która w paleniskach węglowych nie bywa zazwyczaj osiągana, ponieważ nadmiar powietrza, zarówno jak niedostateczny jego dopływ temperaturę tę znacznie obniża.

Co się tyczy temperatur spalania mieszanin gazów palnych z powietrzem (wziętych w stosunku stechiometrycznym), to przedstawiają się one jak następuje:

dla H_2 . . .	maksymalna temperatura spalania =	2320°
„ CO . . .	„ „ „	= 2430°
„ CH_4 . . .	„ „ „	= 2150°

Temperatura płomienia dmuchawki tleno-wodorowej dochodzi do 3000° , płomienia zaś dmuchawki tleno-acetylenowej do 4000° . Jest to przeto najwyższa temperatura, jaką możemy osiągnąć środkami chemicznymi. Dlatego też płomień dmuchawki tleno-acetylenowej stosuje się do stapiania metali trudno topliwych, do autogenicznego ich spawania oraz do autogenicznego cięcia płyt metalowych.

SZYBKOŚĆ ROZCHODZENIA SIĘ PŁOMIENIA W MIESZANINACH WYBUCHOWYCH.

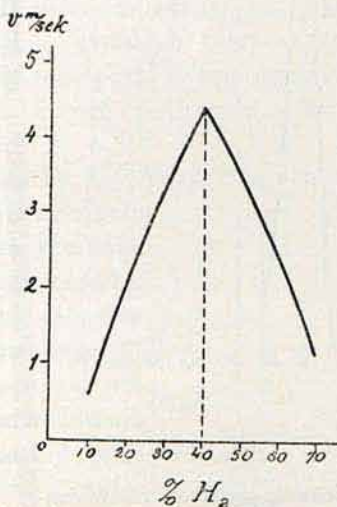
Szybkość rozchodzenia się płomienia w mieszaninach wybuchowych zależy od różnych czynników, a przedewszystkiem od składu mieszaniny wybuchowej i od wymiarów naczynia, w szczególności w rurach metalowych szybkość ta zależy od średnicy rury. Przy zbyt małej średnicy rur, ochładzające ich działanie jest tak wielkie, że szybkość rozchodzenia się płomienia spada do zera czyli, że płomień gaśnie. Przy dostatecznie dużej średnicy (pięć razy większej od tej, przy której płomień gaśnie), szybkość płomienia osiąga maksimum. Tak np. dla mieszanin wodoru z powietrzem, zawierających 30% wodoru, obserwowano następujące szybkości spalania:

średnica rurki d w mm.: . . .	0,25	0,9	3,0	6,0	10,0
szybkość spalania v w metr./sek.	0,0	1,72	3,5	3,5	3,5

Co się tyczy wpływu składu mieszanin wybuchowych na szybkość rozchodzenia się płomienia, to dla mieszanin wodoru z powietrzem zaobserwowano następujące szybkości (w rurach o średnicy odpowiadającej maksymalnej szybkości):

% wodoru w mieszaninie: . . .	10	20	30	40	50	60	70
szybkość spalania v w metr./sek.	0,60	1,95	3,30	4,37	3,45	2,30	1,40

Z powyższych danych liczbowych wynika, że w miarę wzrostu zawartości wodoru w mieszaninach szybkość rozchodzenia się płomienia naprzód wzrasta, a następnie znów maleje do zera. Jeśli te dane doświadczalne wyrazimy graficznie w prostokątnym układzie współrzędnych, to otrzymamy dwie linie zbliżone do prostych, przecinające się w jednym punkcie, odpowiadającym zawartości 40% H_2 oraz maksymalnej szybkości $v = 4,37$ metr./sek. (rys. 100).



Rys. 100.

Dla mieszanin gazu świetlnego z powietrzem otrzymano analogiczne liczby

Zależność szybkości rozchodzenia się płomienia mieszanin wodoru z powietrzem od ich składu.

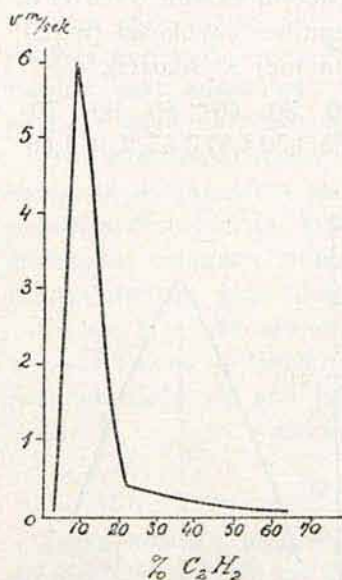
% gazu . . .	8	10	12	14	15	17	20	24
v w metr./sek.	0,30	0,50	0,72	0,93	1,05	1,27	0,80	0,40

Dla mieszanin zaś acetylenu z powietrzem otrzymano nieco odmienne dane:

% C_2H_2 . . .	2,9	5	7	9	15	22	40	60	64
v w metr./sek.	0,1	2,0	4,0	6,0	3,0	0,4	0,22	0,07	0,05.

Szybkości spalania tych ostatnich mieszanin graficznie wyrażają się (rys. 101, str. 298) pod postacią trzech prostych. Dwie pierwsze (strome) odpowiadają płomieniowi nieświecącemu, ostatnia niemal pozioma płomieniowi świecącemu, z którym mamy do czynienia w palnikach acetylenowych.

Fala wybuchowa i jej szybkość. Rozpatrywane dotychczas szybkości rozchodzenia się płomienia w mieszaninach wybuchowych są niezbyt wielkie, są to szybkości wytwarzające się podczas powolnego przebiegu procesu spalania. W pewnych razach wszakże, a mianowicie w przypadkach spalania detonacyjnego — wybuchowego — szybkości te mogą wzrastać do kilku tysięcy metrów na sekundę. Powstaje wówczas t. zw. fala eksplozyjna (Berthelot i Vieille), której istota da się wytłumaczyć w sposób następujący.



Rys. 101.

Zależność szybkości rozchodzenia się płomienia mieszanin acetyleny z powietrzem od ich składu.

Wiadomo, iż skutkiem naglej (adiabaticznej) kompresji gazów, temperatura ich podnosi się bardzo wysoko, aż do temperatury ich zapłnienia, a nawet i powyżej tej ostatniej. Inżynier niemiecki Diesel zużytkował tę własność gazów w celu automatycznego zapalania mieszanin palnych gazów w swym motorze wybuchowym. W tym celu spręża on nagle powietrze do 50 atmosfer, wskutek czego temperatura podnosi się do 1000° , a następnie do tak ogrzanego powietrza wtryskuje ropę naftową, która się sama zapala.

Otóż jeśli w wybuchowej mieszaninie gazowej, zawartej w zamkniętym naczyniu, wywołać zapomocą t. zw. detonatora nagle, lokalne sprężenie adiabaticzne tego gazu do 50 atmosfer, to temperatura mieszaniny gazowej podniesie się w tem miejscu do 1000° , wywołując gwałtowne spalanie, a wskutek tego momentalne sprężenie adiabaticzne dalszych warstw gazów. Innemi słowy tworzy się wówczas fala kompresyjna, która z wielką szybkością przenosi się przez całą masę gazu, powodując momentalnie, eksplozyjne jego spalanie.

Według pomiarów Berthelota i Vieille'a szybkość przenoszenia się tej fali wybuchowej w mieszaninach wodoru z tlenem wynosi:

dla mieszaniny $4\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow = 3530 \text{ metr./sek.}$

„ „ $2\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow = 3270 \text{ „}$

„ „ $\text{H}_2 + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow = 2820 \text{ „}$

„ „ $\text{H}_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow = 1927 \text{ „}$

„ „ $\text{H}_2 + 3\text{O}_2 \rightarrow = 1710 \text{ „}$

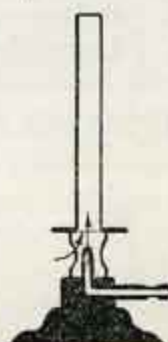
Powstaniu takiej fali eksplozyjnej towarzyszy jednocześnie huk czyli *detonacja*.

Palnik Bunsena. Zjawiskom spalania mieszanin gazowych poświęciliśmy więcej czasu, ponieważ w pracowniach chemicznych posilkujemy się bezustannie płomieniem gazowym, jako najzwyklejszym środkiem otrzymywania wysokich temperatur. Płomień gazu świetlnego wytwarzamy zazwyczaj w specjalnych palnikach, z których na szczególną uwagę zasługuje palnik *Bunsena*.

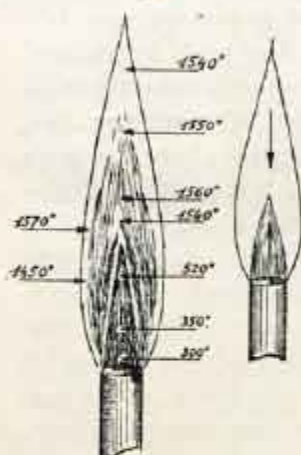
Zasada tego palnika (rys. 102) polega na automatycznym mieszaniu gazu z powietrzem, zanim gaz ten dojdzie do miejsca w którym zachodzi proces spalania.

Gdy zamkniemy zupełnie dopływ powietrza, otrzymamy płomień silnie świecący, a zarazem kopcący, którego temperatura jest niezbyt wysoka. Doprowadzając przez boczne otwory po-

wietrze do strumienia gazu, otrzymamy płomień nieświecący, składający się z dwóch stożków, wewnętrznego barwy niebiesko-zielonawej i otaczającego go zewnętrznego, zupełnie niemal nieświecącego. W stożku wewnętrznym proces spalania prawie nie przebiega, gdyż temperatura jego jest zbyt niska (od 300 do 500°). Właściwe szybkie spalanie zachodzi dopiero w stożku zewnętrznym, którego temperatura wynosi przeciętnie około 1500° (rys. 103).



Rys. 102.
Palnik Bunsena.



Rys. 103.

Budowa i temperatura płomienia palnika Bunsena.

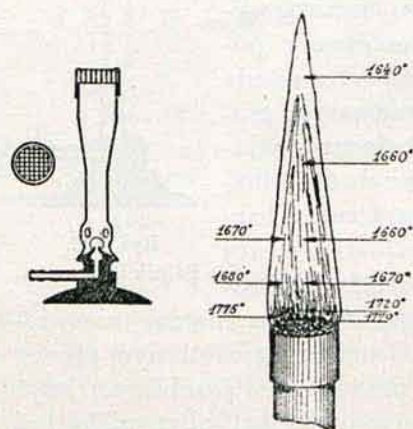
W stożku wewnętrznym przeważa nadmiar gazu palnego, dlatego też jego środowisko wywiera działanie odtleniające—redukcyjne. W stożku zewnętrznym jest nadmiar tlenu powietrza, wobec czego płomień w tym miejscu działa utleniająco.

Wewnętrzny stożek płomienia palnika Bunsena jest w gruncie rzeczy ciągłą, stojącą falą spalania. Stałość jego jest bowiem wywołana tem, że szybkość rozchodzenia się płomienia poprzez stożek zewnętrzny równa się przeciwnej jej szybkości wypływu gazu z wylotu palnika (rys. 103).

Zmniejszając szybkość dopływu gazu świetlnego do palnika, możemy z łatwością doprowadzić do tego, iż będzie ona mniejsza od szybkości rozprzestrzeniania się płomienia, wówczas płomień przeskoczy do wnętrza rurki palnika.

Temu przeskakiwaniu płomienia można zapobiec przez zmniejszenie dopływu powietrza, lub przez zmniejszenie średnicy rury wylotowej palnika, przez co zwiększy się szybkość wypływu gazu, a jednocześnie zmniejszy się szybkość rozchodzenia się płomienia.

Palnik Meckera. Temperatura płomienia palnika Bunsena nie przekracza 1560° , a przytem pewna tylko część tego płomienia posiada tak wysoką temperaturę. Przed 20 laty francuski mechanik Mecker skonstruował inny palnik gazowy, wytwarzający nieporównanie wyższą oraz bardziej równomierną temperaturę. Zasada jego polega na tem, że kominiek palnika został zamieniony na kilkadziesiąt drobnych kominków zapomocą odpowiedniej nasadki. Dzięki temu wewnętrzny zielonkawy stożek płomienia rozpada się na kilkadziesiąt drobnych, bardzo niskich stożków, a zewnętrzny stożek gorący wypełnia całą prawie przestrzeń płomienia. Urządzenie to pozwala znacznie zmniejszyć



Rys. 104.

Palnik Meckera, budowa jego płomienia i rozkład temperatur w stożku płomienia.

szybkość wypływu gazu bez obawy przeskoczenia płomienia oraz zmniejszyć do minimum dopływ powietrza, niezbędnego

do całkowitego spalania gazu. Dzięki tym okolicznościom otrzymuje się ostatecznie płomień o wysokiej, równomiernie rozłożonej temperaturze, dochodzącej u podstawy stożka do 1770° , w górnych zaś jego częściach do 1670° .

6. WĘGLOWODORY CIEKŁE.

W uzupełnieniu tego, co powiedziano o materiałach opałowych stałych i gazowych, wypada poświęcić nieco miejsca również materiałom ciekłym, w szczególności ropie naftowej, zwanej również olejem skalnym.

Ropa naftowa jest to produkt naturalny, ciekły, w mniejszym lub większym stopniu zabarwiony na kolor brązowy do czarnego, o konsystencji mniej lub bardziej gęstej. Wszystkie gatunki ropy naftowej posiadają nieprzyjemną woń bitumiczną. Pod względem swego składu chemicznego są one mieszaninami różnych węglowodorów.

W przyrodzie ropa naftowa oraz inne bitumy, jak wosk ziemny i asfalt, występują wyłącznie niemal w utworach osadowych pochodzenia morskiego, podczas gdy osady słodkowodne zawierają tylko węgle kopalne, ale nie bitumy.

Ropa naftowa występuje w formacjach bardzo różnego wieku geologicznego, stale jednak towarzyszy warstwom, posiadającym pewne wspólne własności litologiczne, zwanym warstwami fliszowymi.

Te utwory fliszowe są to przybrzeżne osady, zawdzięczające swe pochodzenie płytkiej wodzie morskiej, powstałe w odpowiednich warunkach klimatycznych, sprzyjających odparowywaniu wody oraz rozwojowi bujnego życia organicznego.

Wynika stąd, że między owymi warstwami fliszu a naftą zachodzi bardzo ścisły związek genetyczny i że większość złóż ropy naftowej mogła powstać tylko z substancyj organicznych, które brały udział w sedymentacji fliszowej.

W warunkach, w których powstawały i dziś jeszcze powstają utwory fliszowe, jedyną materją organiczną, mogącą się nagromadzać w większych ilościach w tych osadach, mogły być substancje pochodzenia roślinnego, w szczególności błonnik czyli celuloza oraz produkty rozkładu błonnika, zwane humusem. Istotnie też wszystkie utwory fliszowe, niezależnie od swego wieku geologicznego, zawierają bardzo liczne i obfite szczątki roślinne.

Z tej samej przeto organicznej substancji roślinnej, z której w pewnych warunkach wytworzyły się węgle kopalne, mogły powstać w warunkach innych, w okolicznościach odmiennych, bitumy oraz ropa naftowa.

Do ostatnich czasów panowały dosyć sprzeczne zapatrywania

uczonych na pochodzenie i powstawanie ropy naftowej. Najdawniejsza jest hipoteza nieorganicznego jej pochodzenia, głoszona przez dwóch znakomitych chemików Berthelota i Mendelejewa, a uzasadniona następnie przez Moissana. Hipoteza ta tłumaczy powstawanie węglowodorów naftowych działaniem wody na węgliki metali, zwłaszcza ciężkich, występujących we wnętrzu ziemi. Że jednak hipoteza ta nie liczyła się zupełnie z faktami i danymi geologicznymi, najbardziej dla tej sprawy miarodajnymi, przeto nauka przeszła nad nią do porządku dziennego.

Dziś nie ulega wątpliwości, że ropa naftowa jest produktem pochodzenia organicznego, wynikiem rozkładu związków organicznych pochodzenia zwierzęcego, lub roślinnego. Dowodem tego jest chociażby jej czynność optyczna, niemożliwa do wyjaśnienia, w razie przyjęcia pochodzenia mineralnego.

Otóż co do tego, czy ropa naftowa jest pochodzenia zwierzęcego czy też roślinnego, zdania różnych uczonych są dotychczas jeszcze podzielone.

Znany technolog niemiecki prof. Engler wypowiedział się w r. 1888 za zwierzęcem pochodzeniem ropy naftowej i starał się poprzeć słuszność tego twierdzenia danymi doświadczalnymi. Wykazał on mianowicie, że różne tłuszcze zwierzęce, zwłaszcza tran rybi, poddane procesowi powolnej destylacji w wyższych temperaturach oraz pod zwiększonym ciśnieniem, zamieniały się na mieszaninę węglowodorów ciekłych i stałych, składem swym oraz własnościami zbliżoną do naturalnych olejów skalnych. Pod wpływem wyników tych doświadczeń laboratoryjnych, większość chemików skłania się naogół do przyjęcia teorii zwierzęcego pochodzenia nafty.

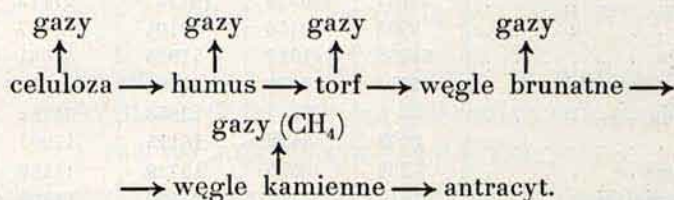
Na 11 lat przed Englerem Br. Radziszewski (1877), profesor chemji w uniwersytecie lwowskim wysunął hipotezę o roślinnem pochodzeniu ropy naftowej. Na zasadzie bezpośredniej obserwacji występowania ropy w Małopolsce południowej, tudzież na zasadzie danych laboratoryjnych, dotyczących przebiegu procesu fermentacji gnilnej celulozy, doszedł on do wniosku, że ropa naftowa jest produktem fermentacji gnilnej szczątków roślinnych, nagromadzonych w mule morskim.

Hipoteza Radziszewskiego, poparta licznymi obserwacjami geologów polskich, nie znalazła podówczas uznania w nauce światowej. Dopiero R. Zuber, uczeń Radziszewskiego,

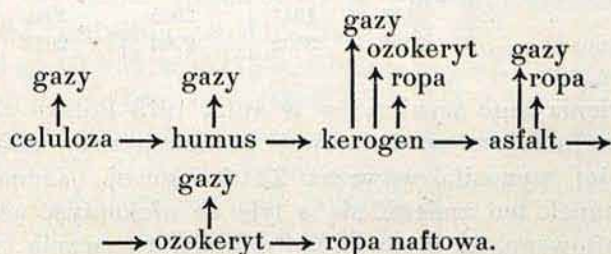
profesor geologii w uniwersytecie lwowskim, dowiódł w r. 1918 jej słuszności w dziele p. t. »Flisz i nafta«, opartem na olbrzymim materiale obserwacyjnym geologicznym i na danych doświadczalnych laboratoryjnych.

Zdaje się nie ulegać wątpliwości, że celuloza oraz humus ulegają w obecności wody słodkiej procesowi karbonizacji, prowadzącemu do powstawania złoża węgla kopalnych, w obecności zaś wody słonej ulegają procesowi bitumizacji, dającemu początek asfaltom, ozokerytowi oraz ropie naftowej.

Kolejność poszczególnych stadiów karbonizacji w wodzie słodkiej można wyrazić następującym schematem:



Porządek zaś stadiów bitumizacji w wodzie słonej jest przypuszczalnie następujący:



Wszystkie te reakcje przebiegają w przyrodzie w temperaturach stosunkowo niskich, w bardzo długich okresach czasu; zdaje się, że w procesie bitumizacji obecność soli kamiennej odgrywa rolę katalizatora, przyspieszającego pomienione procesy.

Ropę naftową poczęto wydobywać na skalę techniczną, najprzód w Pensylwanji w Stanach Zjednoczonych, następnie w Małopolsce, znacznie później na Kaukazie. W krótkim stosunkowo czasie produkcja jej zajęła wybitne miejsce w wytwórczości użytecznych płodów kopalnych. W Małopolsce rozkwit produkcji ropy naftowej przypada na rok 1909, w późniejszych

zaś latach produkcja maleje i daje się wyprzedzić produkcji Rumunii oraz szeregu krajów pozaeuropejskich. Najważniejsze dane z zakresu produkcji ropy naftowej zestawiono w poniższej tabelce.

PRODUKCJA ROPY NAFTOWEJ.

(w tysiącach hektolitrow)

Państwo	1913	1920	1927	1928	% ¹⁾
Stany Zjednoczone	395029	704257	1432795	1424640	68,60
Venezuela	—	727	100383	167745	8,08
Rosja	99906	40434	122459	135150	6,51
Meksyk	40857	260029	101952	77115	3,71
Persja	2953	19446	63104	65667	3,16
Rumunia	21552	11822	41925	47064	2,27
Indje holenderskie	17763	27871	41288	44520	2,14
Kolumbia	—	—	23853	31482	1,52
Peru	3293	4479	16115	17967	0,87
Argentyna	208	2625	13720	14160	0,68
Indje angielskie	12610	13310	12520	12400	0,60
Trynidad	801	3312	9082	9541	0,46
Polska	12430	8915	8494	8824	0,42
Serawak	224	1622	7859	7950	0,38
Egipt	156	1657	2015	2942	0,14
Japonja z Formozą	3084	3532	2703	2623	0,13

Z zestawienia tego wynika, że w roku 1913 Polska zajmowała siódme miejsce w światowej produkcji ropy naftowej, produkcja jej wynosiła wówczas 2% światowej. Jednak od r. 1913 stosunek ten zmienił się o tyle na niekorzyść naszego zagłębia naftowego, że roczna jego produkcja znacznie spadła, jednocześnie zaś wzrosła produkcja Rumunii, a szczególnie Wenezueli, Persji, Kolumbji i Meksyku, wobec czego obecnie Polska zajmuje nie siódme, lecz trzynaste miejsce w światowej wytwórczości ropy naftowej, z produkcją wynoszącą 0,42% światowej.

Z ropy naftowej otrzymuje się drogą frakcjonowanej destylacji szereg cennych produktów, a mianowicie benzynę, naftę, oleje mineralne i pak. Również i parafinę otrzymuje się z ropy naftowej.

¹⁾ Obliczone w stosunku do produkcji światowej z r. 1928, przyjętej za 100.

Z innych bitumów napół ciekłych, względnie stałych, składających się z mieszanin węglowodorów, zasługują na wzmiankę asfalty oraz воск ziemny.

Asfalty, zawierające w swym składzie prócz węglowodorów znaczne ilości siarki (której zawartość dochodzi od 1 do 10%), występują przeważnie w okolicach podzwrotnikowych, najobficiej na wyspie Trynidad, Kubie, w Venezueli, Kalifornji, na wyspach Bermudzkich oraz w Turcji.

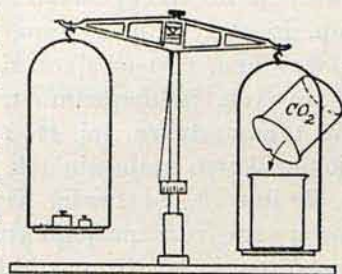
Wosk ziemny, zwany również ozokerytem, występuje głównie w Małopolsce wschodniej, w szczególności w Borysławiu, Wolance, Truskawcu i Staruni. Jest on mieszaniną stałych węglowodorów parafinowych i służy do wyrobu cerezyny. Roczna jego produkcja w Małopolsce wynosiła w r. 1928 775 tonn.

7. DWUTLENEK WĘGLA I JEGO OBIEG W PRZYRODZIE. POCHODZENIE TLENU ATMOSFERYCZNEGO.

DWUTLENEK WĘGLA CO_2 .

Podczas spalania węgla w powietrzu lub w czystym tlenie powstaje związek, zwany dwutlenkiem węgla, którego skład wyraża się wzorem CO_2 . Związek ten odkrył van Helmont już w początkach XVII-go stulecia i nazwał go gazem leśnym. Następnie nieco dokładniej zbadał go Black w r. 1757. Jednakże dopiero Lavoisier wyjaśnił w r. 1781 jego skład chemiczny.

Własności. Dwutlenek węgla jest gazem bezbarwnym, bez zapachu, półtora razy cięższym od powietrza, wobec czego daje się zbierać w otwartych naczyniach i przelewać z naczynia do naczynia (rys. 105). Ciężar jednego litra dwutlenku węgla w warunkach normalnych wynosi 1,9768 gr. Jest on gazem łatwo skraplającym się pod zwiększonymi ciśnieniami. Jego prężności pary wynoszą:



Rys. 105.

Przelewanie dwutlenku węgla z jednego naczynia do drugiego.

w temperaturze:	-125°	$-78,5^{\circ}$	$-56,7^{\circ}$	0°	10°	20°	$31,4^{\circ}$
p atm.	0,007	1,0	5,1	34,25	44,35	56,8	73,0
		temp. sublimacji	temp. topnienia				temp. krytyczna

Z powyższych danych liczbowych wynika, że dwutlenku węgla

nie możemy otrzymać w stanie ciekłym pod ciśnieniem atmosferycznym, ponieważ prężność sublimacji stałego dwutlenku węgla wynosi w temperaturze $-78,5^{\circ}$ jedną atmosferę, a w temperaturze topnienia $-56,7^{\circ}$ dochodzi do 5,1 atmosfer. Ażeby przeto zamienić gazowy dwutlenek węgla na ciecz należy poddać go ciśnieniu co najmniej 5 atmosfer. W temperaturze pokojowej 20° ciśnienie niezbędne do skroplenia dwutlenku węgla wynosi 56,8 atmosfer.

Ciekły dwutlenek węgla przechowywany jest zazwyczaj w butlach stalowych. Jeśli z takiej butli (rys. 7, str. 26), odwróconej na dół wylotem, wylewać ciekły dwutlenek węgla do worka sukienego, będzie on gwałtownie parował, pochłaniając znaczne ilości ciepła parowania (5,9 Kal. na gramocząsteczkę CO_2), wskutek czego temperatura cieczy szybko opada do $-78,5^{\circ}$ (czyli do temperatury sublimacji dwutlenku węgla pod ciśnieniem 1 atmosfery). W temperaturze tej dwutlenek węgla krzepnie na śnieżno-białe płatki, gromadzące się w worku sukienym (por. str. 26).

W ten sposób można otrzymać większe ilości stałego dwutlenku węgla, który dość szybko sublimuje na powietrzu, pochłaniając znaczne ilości ciepła. Jeśli stały dwutlenek węgla wrzucić do cieczy zamarzającej w bardzo niskiej temperaturze, np. do eteru lub acetonu, wówczas można zaobserwować jego parowanie, zaznaczające się obfitem wydzielaniem pęcherzyków gazowych, jednocześnie temperatura cieczy opada do $-78,5^{\circ}$. W temperaturze tej rtęć krzepnie i staje się kowalna, rurki kauczukowe stają się tak kruche i łamliwe, jak szkło.

Z innych własności fizycznych dwutlenku węgla zasługuje na uwagę znaczna jego rozpuszczalność w wodzie, większa bez porównania od rozpuszczalności takich gazów trwałych, jak np. wodór, tlen lub azot. Rozpuszczalność dwutlenku węgla w 100 objętościach wody zmienia się z temperaturą w sposób następujący:

	temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°
100 cm ³ H ₂ O rozp.:		171,1	119	88	66	53	44 cm ³ CO ₂ .

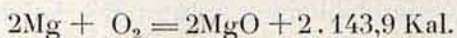
Ta znaczna rozpuszczalność tłumaczy się tem, że dwutlenek węgla reaguje z wodą, tworząc kwas węglowy, istniejący jedynie w stanie roztworu.

Dwutlenek węgla rozpuszcza się również obficie w kauczuku i dlatego dyfunduje bardzo szybko przez ścianki rurek kau-

czukowych, o wiele szybciej od powietrza, wodoru oraz innych gazów. Jeśli przeto balonik gumowy wypełniony powietrzem, pogrążymy do naczynia z dwutlenkiem węgla, będzie się on silnie nadymał.

Pod względem chemicznym dwutlenek węgla jest związkiem nieczynnym. Jako ostateczny produkt spalania węgla jest on niepalny i naogół nie podtrzymuje procesów spalania. Substancje łączące się bardzo energicznie z tlenem, mogą jednak odbierać od dwutlenku węgla jego tlen, zwłaszcza w temperaturach wysokich.

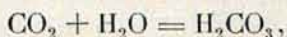
Tak np. wstęga magnezowa, zapalona w powietrzu i wprowadzona do atmosfery dwutlenku węgla, pali się w dalszym ciągu, rozkładając dwutlenek węgla i wydzielając z niego węgiel. Wytlumaczenie tej reakcji można znaleźć w tej okoliczności, że jest ona egzotermiczna, a mianowicie



odejmując równanie drugie od pierwszego otrzymujemy $2\text{Mg} + \text{CO}_2 = 2\text{MgO} + \text{C} + 190,9 \text{ Kal.}$

Uwzględniając czterowartościowość węgla oraz dwuwartościowość tlenu, budowę dwutlenku węgla wyrażamy wzorem $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

Podczas rozpuszczania w wodzie dwutlenek węgla przyłącza jedną cząsteczkę wody, tworząc z nią związek, zwany kwasem węglowym



o budowie wyrażającej się wzorem $\text{O}=\text{C} \begin{matrix} \text{O}-\text{H} \\ \text{O}-\text{H} \end{matrix}$

Związek ten, będący słabym kwasem dwuzasadowym, daje z metalami sole zwane węglanami o ogólnym wzorze Me_2^1CO_3 . Z soli tych tylko sole potasowców oraz sole amonowe są łatwo rozpuszczalne w wodzie, wszystkie inne zaś są trudno rozpuszczalne. Na tej małej rozpuszczalności węglanów, zwłaszcza węglanów wapnia i baru, polega metoda wykrywania stosunkowo nawet małych ilości dwutlenku węgla w powietrzu oraz w cieczach.

Że nie mamy prawa mówić o »nierozpuszczalności« węglanów (i innych trudno rozpuszczalnych soli) w wodzie, a możemy mówić tylko o ich »trudnej rozpuszczalności«, tego dowodzą na-

stepujące dane, wykazujące rozpuszczalność węglanów w wodzie w temperaturze pokojowej (17°).

W 1 litrze wody rozpuszcza się: 140 miligr. PbCO_3

"	"	"	"	"	14,33	"	CaCO_3 (kalcytu)
"	"	"	"	"	15,28	"	" (aragonitu)
"	"	"	"	"	10	"	SrCO_3
"	"	"	"	"	19,6	"	BaCO_3

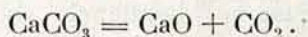
Gdy będziemy przepuszczali wydychane z płuc powietrze przez nasycony roztwór wody wapiennej $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, utworzy się biały osad nierozpuszczalnego węglanu wapnia CaCO_3 , wskazujący na obecność znacznych ilości dwutlenku węgla w wydychanym przez nas powietrzu.

Czyste powietrze atmosferyczne zawiera tylko 0,03% dwutlenku węgla, natomiast powietrze wielkich miast, a zwłaszcza powietrze pomieszczeń zamieszkałych, szczególnie takich, w których przebywa większa ilość ludzi, może zawierać nawet do kilku procent dwutlenku węgla. Powietrze zawierające 20% dwutlenku węgla działa natychmiast zabójczo na człowieka, powietrze zawierające 10% powoduje omdlenia, a po krótkim czasie śmierć skutkiem uduszenia. W powietrzu, zawierającym powyżej 10% dwutlenku węgla, świeca zapalona gaśnie po krótkim przeciągu czasu. Już nawet powietrze, zawierające 1 do 2% dwutlenku węgla wywołuje silne zaburzenia fizjologiczne, objawiające się bólem i zawrotami głowy. Badania higienistów, zwłaszcza *Pettenkoffera*, doprowadziły do wniosku, że dłuższe przebywanie w powietrzu, zawierającym więcej niż 0,06% dwutlenku węgla, jest szkodliwe dla zdrowia. Wobec tego będzie pożyteczne zapoznanie się z metodą *Smitha*, zapomocą której można odręcznie w prosty bardzo sposób oceniać dobroć powietrza pomieszczeń mieszkalnych. Istota tej metody polega na tem, że nasycony roztwór wody wapiennej, wystawiony na działanie powietrza, zawierającego dwutlenek węgla, mętnieje nie natychmiast, lecz dopiero wówczas, gdy ilość powstałego węglanu wapnia przekroczy jego rozpuszczalność w wodzie. *Smith* stwierdził doświadczalnie, że jedna objętość nasyconej wody wapiennej, skłócona z 20 objętościami powietrza, poczyną mętnieć wtedy dopiero, gdy ilość dwutlenku węgla w powietrzu przekroczy 0,06%. W tym celu do kolby litrowej, napelnionej badanym powietrzem, wlewa się 50 cm^3 nasyconego roztworu wody

wapiennej i roztwór ten silnie się wstrząsa. Jeśli woda wapienna mętnieje wskutek tego, to badane powietrze zawiera więcej niż 0,06% dwutlenku węgla, jest zatem szkodliwe dla zdrowia.

Otrzymywanie dwutlenku węgla. Wpominaliśmy już poprzednio, że dwutlenek węgla tworzy z wodą kwas węglowy, kwas bardzo słaby, którego sole, zwane węglanami, są naogół trudno rozpuszczalne. Z soli tych węglan wapnia występuje w przyrodzie w wielkich ilościach i dlatego służy jako materiał wyjściowy do otrzymywania wolnego dwutlenku węgla.

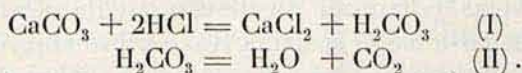
Z węglanu wapnia można otrzymać wolny dwutlenek węgla dwiema różnymi metodami. Jedna z nich polega na tem, że w wysokich temperaturach węglan wapnia rozkłada się na tlenek wapnia i dwutlenek węgla



Tą metodą otrzymuje się w technice wielkie ilości dwutlenku węgla, stosowane w fabrykacji sody, w cukrownictwie do oczyszczania soku buraczanego, jak również i w innych działach przemysłu, np. do gazowania piwa, wina oraz wód mineralnych.

Do celów laboratoryjnych jest to jednak sposób niedogodny, kosztowny i kłopotliwy. Laboratoryjnie otrzymuje się dwutlenek węgla zazwyczaj w aparatach Kippa (rys. 42, str. 116) przez działanie kwasów na marmur (CaCO_3). Sposób ten polega na tem, że kwas węglowy H_2CO_3 jest bardzo słabym kwasem, przeto prawie wszystkie inne wypierają go z jego soli, wydzielając wolny dwutlenek węgla, który jako gaz uchodzi z roztworu.

Jeśli na jakikolwiek węglan, np. na sodę lub marmur nalejemy jakiegokolwiek kwasu, np. azotowego, solnego, siarkowego, albo nawet soku cytrynowego, zauważymy burzenie się i pienienie, wywołane gwałtownem wydzielaniem się gazowego dwutlenku węgla. W wypadku działania kwasu solnego na marmur istota tego procesu wyrazi się wzorami:



Z otrzymanym w ten sposób w aparacie Kippa dwutlenkiem węgla można wykonać szereg doświadczeń, wykazujących, że gaz ten jest cięższy od powietrza, że daje się przelewać z naczynia do naczynia (rys. 105, str. 305) i t. p.