

b) Cyfry plastyczności dla próbek wyciętych z rozmaitych płytek, oddzielnie przygotowywanych na prasie, są identyczne w granicach błędu pomiaru; jednak dla ciał o mniejszej plastyczności różnice te są nieco wyraźniejsze.

c) Ważny jest czas uprzedniego ogrzania próbki do 70° (w ciągu 10 min) bezpośrednio przed pomiarem próbki. Szczególnie dla produktów elastycznych nieprzestrzeganie tego czasu przedgrzania wywiera ujemny wpływ na równomierność otrzymywanych wyników.

d) Przedłużanie czasu powrotu (*recovery*) powyżej 3 min w wypadkach ciał więcej plastycznych (cyf. plast.: 0,5 do 0,9) ma nieznaczny wpływ na cyfrę plastyczności, obliczoną z wzoru Karrera. W tych też wypadkach podawany w rosyjskich źródłach czas *recovery*: 15 min można w opisanym przyrządzie skrócić do 3 min.

e) Zmiana grubości próbek w granicach do 2 mm, poddawanych pomiarowi materiałów o średniej plastyczności (0,4 do 0,7), wpływa na zmianę cyfry plastyczności o około 0,1. Wobec tego wszystkie próbki poddawano pomiarom plastyczności po sformowaniu ich w wyżej opisanych płytkach stalowych o grubości 4 mm, przy czym odchylenia między poszczególnymi próbkami nie przewyższały na ogół 0,3 do 0,5 mm, co w średnich wynikach nie wpływało w widocznym stopniu na cyfrę plastyczności.

Aby otrzymać liczby średnie, z każdego rodzaju badanego materiału formowano po dwie płytki, z których wycinano następnie po dwie próbki. W ten sposób średni wynik otrzymywano z czterech pomiarów.

Z wykonanego w wyżej opisany sposób szeregu pomiarów całej serii produktów gumowych i surowców tej produkcji, możemy wnioskować, że opisany plastometr nadaje się w zupełności tak do charakterystyki, jak i do kontroli produkcji w fabrykach produktów gumowych.

Sp. Akc. S t o m i l, interesując się otrzymanymi przez nas wynikami, zakupiła również podobny plastometr, zamierzając przeprowadzić odpowiednie badania w szerokim zakresie swojej produkcji wyrobów gumowych.

ZUSAMMENFASSUNG

Messung der Plastizität von Kautschuk und Gummi.

Es wird ein neues von Tworkowski konstruiertes Plastometer beschrieben und auf Grund durchgeführter Messungen festgestellt, dass die angestrebte zahlenmässige Erfassung der Plastizität mit Hilfe dieses Apparates sehr gut möglich ist und dass die sich ergebenden Plastizitätszahlen und Kurven zur Charakterisierung der genannten Stoffe und zur Kontrolle bei deren Fabrikation dienen können.

Zjawiska cieplne towarzyszące procesom samoulepszenia

Sur les effets thermiques associés aux phénomènes de vieillissement

J. CZOCHRAŁSKI, R. SMOLUCHOWSKI i H. CAŁUS

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Metalurgiczny

Komunikat 91

Nadeszło 30 sierpnia 1937

I. Wstęp.

Zjawisko samoulepszenia się stopów alumiowych stanowi jedno z ważnych zagadnień w dziedzinie badań mechanicznych właściwości tych stopów i ich stosowności w praktyce. Zahartowany blok (n. p. duralowy) wykazuje stopniowy wzrost twardości zależny od różnych warunków termicznych przy czym towarzyszą temu procesowi zmiany szeregu własności fizycznych i chemicznych. Poza właściwościami mechanicznymi, które ulegają najsilniejszym zmianom, barwność wyraźnie efekty wykazuje opór elektryczny i przenikalność magnetyczna, przy

czym na charakter tych zmian i ich szybkość zasadniczy wpływ ma temperatura, w której proces samoulepszenia się odbywa. Badania roentgenograficzne¹⁾ wykazały w początkowej fazie procesu ledwo dostrzegalne zmiany siatki krystalicznej, w dalszej fazie, poza innymi efektami, także pewien nieznaczny wzrost stałej siatki.

¹⁾ E. Schmid, G. Wassermann, Metallwirtschaft, 9, 421, (1930). — W. Stenzel, J. Weerts, tamże 12, 353, 369, (1933). — v. Göler, G. Sachs, 8, 671, (1929). — G. Wassermann, J. Weerts, tamże 14, 605, (1935). — J. Hengstenberg, G. Wassermann, Z. Metallkunde, 23, 114, (1931).

Z licznych badań tego zjawiska²⁾ w różnych temperaturach wynika, że pomiędzy tymi rozmaitymi zmianami istnieje niewątpliwie pewien związek. Pomimo to jednolitego i należyte ugruntowanego wytłumaczenia mechanizmu badanego procesu, a tym bardziej jego ujęcia ilościowego jeszcze nie ma. Proces samoulepszenia rozpoczyna się w chwili, gdy stop, który ma skład odpowiadający obszarowi stałego roztworu granicznego i temperaturę panującą w tym obszarze, zostaje zahartowany przechodząc w obszar niejednorodny, przez co rozpoczyna się wydzielanie kryształów związków (przeważnie $CuAl_2$). Najbardziej prawdopodobne wydaje się przypuszczenie, że mamy tutaj do czynienia z dwoma odrębnymi stadjami procesu: pierwsze stadium jest to okres poprzedzający wydzielanie się miedzi, drugie jest z tym wydzielaniem związane³⁾. O ile w pierwszym okresie zmiany własności metalu są spowodowane dyfuzją atomów rozpuszczonego metalu do pewnych części siatki krystalicznej (przez co n.p. wzrasta opór elektryczny) o tyle w drugim okresie głównym czynnikiem jest powstawanie cząsteczek związku, które z czasem tworzą drobne kryształy. Szybkość z jaką oba te procesy zachodzą jak też ich wzajemne nakładanie się w czasie, a więc i nakładanie się z nimi związanych zmian właściwości metalu, jest w dużym stopniu zależna od temperatury. Zasadniczym zagadnieniem jest więc tutaj zbadanie przebiegu tych procesów w czasie czyli ich kinetyki. O ile jednak zmiany wspomnianych właściwości zostały już dość szczegółowo zbadane, o tyle możliwość wyciągnięcia wniosków co do kinetyki samych procesów jest bardzo mała, z powodu braku dokładnej znajomości związku zachodzącego między tymi właściwościami a przypuszczalnym mechanizmem samoulepszenia.

Powstało zatem zagadnienie znalezienia takiego sposobu analizy badanego efektu któryby może ułatwił bliższe poznanie samego mechanizmu zjawiska. Zwrócono zatem uwagę na efekty cieplne towarzyszące procesowi samoulepszenia przypuszczając, że dadzą one podstawę do termodynamicznego podejścia do zagadnienia. W wyższych temperaturach efekty te były już parokrotnie

zauważone natomiast w temperaturze pokojowej zostały znalezione po raz pierwszy dopiero niedawno przez Świętosławskego i Czochralskiego⁴⁾ i ich współpracowników przy pomocy pomiarów mikrokalorymetrycznych. Pomiar dokonywany był metodą analizy krzywych ogrzewania się bloku badanego metalu, którą w dalszym ciągu dla krótkości będziemy nazywali metodą A. Metoda ta polega na tym, że w termostacie utrzymuje się stałą temperaturę mierząc przyrost temperatury samoczynnie się ogrzewającego bloku duralowego względem termostatu przy pomocy układu różnicowego termopar. Blok, początkowo chłodniejszy od termostatu, ogrzewając się przekracza w pewnym momencie jego temperaturę t_0 i później na skutek strat przez promieniowanie po osiągnięciu maksimum dąży z powrotem do temperatury t_0 . W chwili przekraczania temperatury termostatu w czasie ogrzewania się bloku wymiana ciepła pomiędzy nim a termostatem znika (teoretycznie). Stąd wynika, że szybkość ogrzewania się bloku w tym momencie jest uwarunkowana wyłącznie własnym efektem cieplnym a zatem tangens kąta nachylenia stycznej do krzywej ogrzewania się względem osi czasu w punkcie zrównania się temperatur daje wielkość samego efektu badanego. Robiąc kilka takich pomiarów w pewnych odstępach czasu otrzymano zależność natężenia emisji ciepła od czasu a stąd i całkowite ciepło. Ponieważ pierwszy punkt pomiaru otrzymano dopiero w 22 godziny po zahartowaniu bloku więc zmierzono właściwie tylko koniec samego zjawiska emisji ciepła t.j. jej zanik. Z drugiej strony samą krzywą natężenia emisji ciepła trzeba było wyznaczyć przy pomocy tylko kilku punktów. Z tych względów nasuwała się konieczność zbadania możliwości modyfikacji stosowanej metody, ewentualnie użycia innych.

II. Metody badań.

W celu umożliwienia pomiaru efektu w jak najkrótszym czasie po zahartowaniu bloku należało w wypadku użycia wyżej wspomnianej metody A podać sposób otrzymania danych z całego przebiegu krzywej ogrzewania a nie tylko z jej punktu przecięcia z prostą odpowiadającą temperaturze termostatu. Osiągnięto to w ten sposób, że wyprowadzono odpowiedni wzór umożliwiający obliczanie potrzebnych wielkości przez co jednocześnie otrzymano większą ilość punktów i znacznie zwiększono dokładność wyniku.

⁴⁾ W. Świętosławski i J. Czochralski, Wiad. Inst. Metal. 3, 59, (1936).

²⁾ W. Fraenkel, E. Scheuer, Z. Metallkunde, 14, 49, (1922).—W. Fraenkel, E. Scheuer, Z. Metallkunde, 12, 427, (1920).—G. Masing, Arch. Eisenhüttenwesen, 2, 185, (1929).—G. Masing, Stahl u. Eisen, 48, 1472, (1928).—M. L. V. Gayler, G. D. Preston, J. Inst. Metals, 41, 191, (1929).—P. A. Chevenard, A. M. Portevin, X. F. Waché, J. Inst. Metals, 42, 337, (1929).—W. Fraenkel, Z. Metallkunde, 22, 84, (1930).—G. Tammann, Z. Metallkunde, 22, 365, (1930).

³⁾ C. H. Desch, The Chemistry of Solids, Ithaca N. Y. (1934).—M. L. V. Gayler, G. D. Preston, J. Inst. Metals, 41, 191, (1929).—M. L. V. Gayler, J. Inst. Metals, 60, (1937).

Jeśli przez q oznaczymy ilość ciepła emitowaną przez gram metalu w jednostce czasu, a ciepło właściwe metalu badanego przez c , to przyrost temperatury bloku gdyby nie było wymiany cieplnej z otoczeniem (termostatem) w czasie $\Delta\tau$ wyrazi się

$$(\Delta t)_a = \frac{q}{c} \Delta\tau$$

Jeśli natomiast założymy, że własnej emisji cieplnej nie ma, to zmiana temperatury bloku jest spowodowana wyłącznie ewentualną różnicą temperatur bloku t i termostatu t_0 , i wyraża się:

$$(\Delta t)_i = K(t_0 - t) \Delta\tau$$

gdzie K jest stałą dającą się łatwo dla danych warunków oznaczyć. Zatem całkowita zmiana temperatury bloku w czasie $\Delta\tau$ wyrazi się:

$$\Delta t = (\Delta t)_a + (\Delta t)_i = \left[\frac{q}{c} + K(t_0 - t) \right] \Delta\tau$$

stąd

$$\frac{q}{c} = \frac{\Delta t}{\Delta\tau} - K(t_0 - t)$$

lub wreszcie przyrównując stosunek $\frac{\Delta t}{\Delta\tau}$ do pochodnej w danym punkcie:

$$q = c \left[\frac{dt}{d\tau} - K(t_0 - t) \right] \quad . \quad . \quad (1)$$

Wzór ten umożliwia wykorzystanie całego przebiegu krzywych ogrzewania do obliczenia q przez co uzupełnia w pożądanym sposób metodę A.

W termostadowym pokoju Instytutu zbudowano nową aparaturę do pomiarów mikrokalorymetrycznych, zasadniczo podobną do aparatury używanej w pracy Świętosławskiego i Czochrańskiego i współpracowników. Ponieważ wykonywanie pomiarów przy pomocy metody A było takie same jak w wspomnianej pracy więc w szczególności tutaj wchodzić nie będziemy. W celu upewnienia się o słuszności wyników otrzymanych przy użyciu wzorów (1) wykonano również pomiary inną metodą t.j. adiabatyczną. Polega ona na tym, że od chwili doprowadzenia w jak najkrótszym czasie po zahartowaniu do zrównania się temperatur bloku i termostatu utrzymuje się je nadal jednakowe. Z tego powodu wzór (1) dla tej metody upraszcza się do

$$q = c \frac{dt}{d\tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

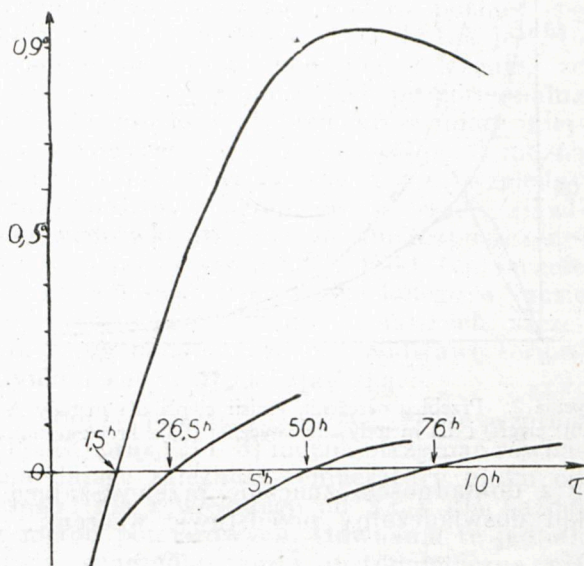
gdyż stale $t_0 = t$. Tutaj zatem również otrzymujemy wielkość q od początku pomiaru, przy czym krzywa ogrzewania daje bezpo-

średnio całkowite ciepło wywiązane w czasie trwania procesu.

III. Wyniki.

a) Metoda analizy krzywych ogrzewania się bloku (metoda A).

Bezpośrednie krzywe ogrzewania się bloku otrzymane w czasie siedmiu pomiarów dokonanych w ciągu dziesięciu dni od chwili zahartowania z temperatury 510° są podane na rycinie 1.



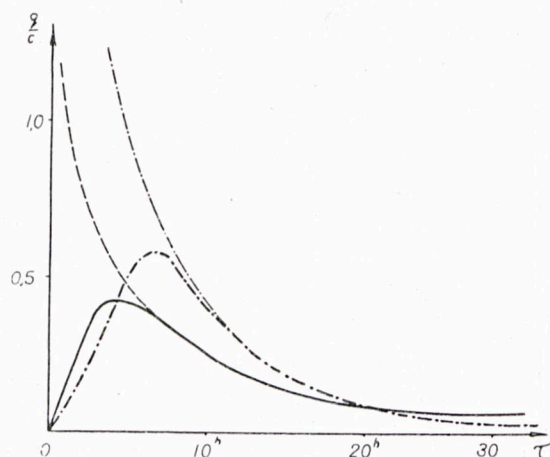
Rycina 1. Przykład krzywych ogrzewania się bloku przy stosowaniu metody A. Oznaczenie godzin na osi czasu odpowiada tylko krzywej I.

Jak widać pierwszy punkt pomiaru uzyskano już w 65 minut a pierwszy punkt przecięcia w 110 minut po zahartowaniu bloku. Ostatni pomiar w 270 godzin po zahartowaniu odpowiada niemal całkowitemu zanikowi emisji ciepła co można zauważyć z asymptotycznego charakteru krzywej. W celu zastosowania wzoru (1) należało oznaczyć wielkość K , którą otrzymano z krzywej dla tego samego bloku w stanie obojętnym. Jeśli mianowicie blok nie jest źródłem ciepła a w danej chwili istnieje różnica temperatur bloku i termostatu wówczas wielkość $\frac{\ln 2}{K}$ jest okresem połówkowym procesu wyrównywania się tych temperatur. Stąd otrzymano wartość $K=0,345$.

Mierząc kąty nachylenia stycznej w różnych punktach otrzymanych krzywych i stosując wzór (1) uzyskano przebieg w czasie natężenia emisji ciepła podany na rycinie 2 (na osi rzędnych odłożono wielkość $\frac{q}{c}$), przy czym część początkową krzywej

ekstrapolowano do zera co jest teoretycznie uzasadnione a stanowić może błąd w czasie rzędu paru minut a w wyniku końcowym jest całkowicie bez znaczenia. Krzywa posiada jak widzimy stosunkowo ostre maksimum w chwili τ_m przypadające w tym pomiarze w czwartej godzinie po zahartowaniu.

Zauważono, że mniej więcej od chwili $\tau = 2\tau_m$ zanik natężenia emisji ciepła daje



Rycina 2. Przebieg natężenia emisji ciepła dla metody A (linia ciągła) i dla metody adiabatycznej (linia kropkowana).

się z dokładnością znacznie przewyższającą błąd doświadczalny przedstawić wzorem:

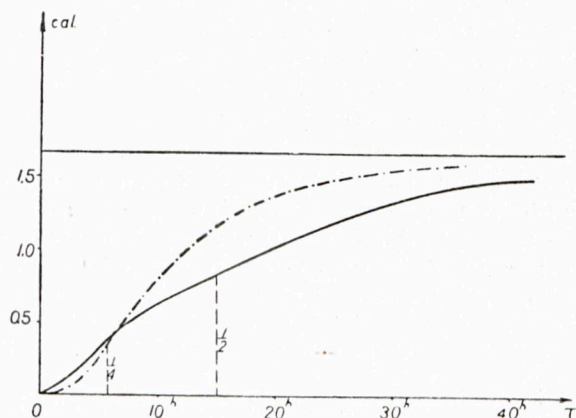
$$\frac{q}{c} = \frac{a}{(\tau + b)^2} \dots \dots (3)$$

gdzie a i b są stałe. Fakt ten sprawdzony dla wszystkich pomiarów okazał się bardzo ważnym dla dalszych obliczeń. Chcąc mianowicie znaleźć ciepło wyemitowane do danej chwili τ_x należy zmierzyć obszar zakresłony krzywą do punktu τ_x . Otóż część do punktu $\tau = 2\tau_m$ zmierzono na drodze graficznej a dalszą część obliczono wprost ze wzoru (3) po scałkowaniu w granicach $2\tau_m - \tau_x$, lub w szczególnym przypadku obliczania ciepła całkowitego, w granicach $2\tau_m - \infty$. Odpowiedni wzór ma postać:

$$\int_{2\tau_m}^{\tau_x} \frac{q}{c} = -a \left[\frac{1}{b + \tau_x} - \frac{1}{b + 2\tau_m} \right] \dots (4)$$

Wykres ilości ciepła wyemitowanego do danej chwili obliczony w ten sposób podaje rycina 3, przy czym jako całkowite ciepło wyemitowane w ciągu pełnego przebiegu zjawiska otrzymano 1,63 cal na gram metalu (przyjmując $c=0,2$). Stałe a i b mają w tym przypadku odpowiednio wartości 100 i 10. Maksimum krzywej na rycinie 2 odpowiada tutaj punktowi przegięcia. Jak widzimy

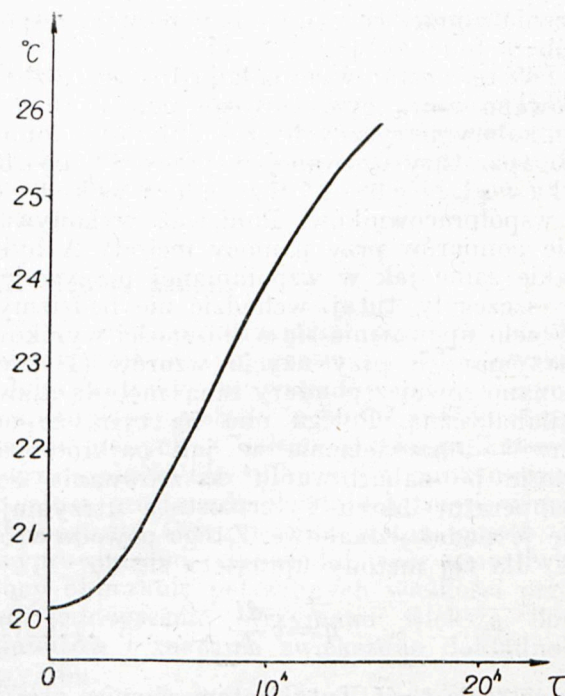
z wykresu, już po $6\frac{1}{2}$ godzinach została wyemitowana ćwierć, a po 15 godzinach połowa całkowitego ciepła.



Rycina 3. Wykres ilości ciepła wyemitowanego jako funkcja czasu dla metody A (linia ciągła) i dla metody adiabatycznej (linia kropkowana).

b) Metoda adiabatyczna.

Warunkiem należytego prowadzenia pomiaru metodą adiabatyczną jest możliwość szybkiego dostosowania temperatury termostatu (około 450 litrów pojemności) do temperatury bloku. Z tego względu musiano uzupełnić aparaturę dodatkowymi grzejnikami oraz urządzeniem do chłodzenia. Typowe krzywe ogrzewania są podane na rycinie 4 dla bloku hartowanego również z 510°C .



Rycina 4. Krzywa ogrzewania się bloku przy stosowaniu metody adiabatycznej.

W celu porównania z pomiarem metodą A zastosowano wzór (2) otrzymując zależność wielkości q od czasu. Jak widzimy z rycin 2, o ile ogólny charakter krzywej jest ten sam, o tyle położenie i wysokość maksimum są inne, a zanik efektu szybszy niż dla krzywej z metody A. Jak okażemy różnicy tej na skutek stosowania odmiennych metod należało się spodziewać. Przebieg czasowy ciepła wyemitowanego, otrzymany na tej samej drodze co poprzednio podany jest na rycinie 3 przy czym posługiwano się również wzorem (3), wstawiając jako wartości stałych a i b odpowiednio 38,8 i 2. Na ciepło całkowite otrzymano $1,70 \text{ cal/g}$, wielkość różniąca się zaledwie o 4% od wielkości otrzymanej metodą A. Pochodzenie tej różnicy jest łatwe do zrozumienia jeśli się uwzględni wpływ temperatury hartowania. Na podstawie innych pomiarów można przypuszczać, że wpływ temperatury hartowania na całkowitą ilość ciepła wyemitowanego jest silny. To też w tym przypadku pewne możliwe różnice w temperaturach hartowania całkowicie tłumaczą drobne różnice efektu cieplnego. Ponieważ zresztą nawet ta różnica mieści się w granicach prawdopodobnego błędu pomiarowego (t.j. błędu przy założeniu idealnej równości warunków hartowania), który określamy na $\pm 0,05 \text{ cal}$, więc możemy przyjąć na ciepło całkowite $1,67 \pm 0,05 \text{ cal}$.

Jeśli chodzi o odmienny charakter obu krzywych, to wynika on z istoty samych metod pomiarowych. Wiadomo bowiem, że szybkość procesu samoulepszenia się jest nadzwyczaj wrażliwa na temperaturę w jakiej się ono odbywa. Otóż w obu tutaj stosowanych metodach warunki termiczne są bardzo różne. Przy metodzie A temperatura bloku zmienia się w granicach co najwyżej jednego stopnia w czasie trwania pomiaru, natomiast przy procesie adiabatycznym z samej zasady pomiaru wynika, że temperatura bloku stale wzrasta. Na przykład dla krzywej podanej na rycinie 4 wzrost temperatury w pierwszym pomiarze wyniósł przeszło $5,5^\circ \text{C}$. Jeśli przy tym uwzględnimy, że proces adiabatyczny rozpoczął się w temperaturze nieco niższej od procesu przy metodzie A, to mamy w zupełności wytłumaczone różnice pomiędzy obu krzywymi na rycinie 2. W początkowym stadium procesu adiabatycznego odbywającego się w temperaturze nieco niższej emisja ciepła była powolniejsza niż przy metodzie A, w miarę ogrzewania się bloku stała się jednak większa przez co też zanik efektu musiał być szybszy. To samo uwydatnia się również na rycinie 3.

IV. Wnioski.

Dotychczasowe wyniki badań termicznych nie pozwalają na wyciągnięcie wielu

wniosek co do samego mechanizmu zjawiska samoulepszenia przede wszystkim ze względu na złożoność zachodzących procesów. Jest jednak zdaje się pewne, że na tej drodze będzie można otrzymać ważne dane o kinetyce tych efektów.

Na podstawie dokonanych w temperaturze pokojowej badań przebiegu zmian różnych właściwości metalu, a w szczególności własności mechanicznych i elektrycznych można sądzić, że w tych warunkach pierwsza część procesu samoulepszenia się jest związana wyłącznie z okresem dyfuzji, a okres wydzielania zaznacza się dopiero później (po kilkudziesięciu godzinach). O ile tak jest, to nasuwa się prawdopodobne założenie, że ilość ciepła wydzielona jest proporcjonalna do ilości procesów dyfuzji, które miały miejsce. Wówczas wykres na rycinie 3 można w tym sensie uważać również za względny obraz ilościowy przebiegu w czasie zjawiska wędrówki atomów metalu rozpuszczonego w siatce krystalicznej. Fakt ten łącznie ze znaną ilością ciepła wydzielonego w czasie tej wędrówki na gruncie dalszych szczegółowych badań może dać podstawę termodynamicznego ujęcia zjawiska.

Należy jeszcze zaznaczyć, że ze wzorów (1) i (3) oraz (2) i (3) można otrzymać równania dające zależność temperatury bloku od czasu (dla τ większego od $2\tau_m$) dla każdej z metod pomiarowych. Równania te jednak mają znaczenie raczej metodologiczne niż teoretyczne, a przy tym dla metody A nie dadzą się w prostej postaci przedstawić. Z tych względów nie są tutaj przytoczone.

Streszczenie.

W celu znalezienia podstawy do termodynamicznego ujęcia zjawiska samoulepszenia stopów aluminium badano przy pomocy mikrokalorymetru efekty termiczne towarzyszące temu zjawisku. W stosowanej dotychczas metodzie analizy krzywych ogrzewania należało zwiększyć dokładność i skrócić czas pomiędzy zahartowaniem a pierwszym punktem pomiaru; osiągnięto to przez wyprowadzenie odpowiednich wzorów, umożliwiających wykorzystanie całego przebiegu krzywych ogrzewania do obliczenia ilości ciepła. Pierwszy punkt pomiarowy otrzymano już w 65 min po zahartowaniu oraz zdołano zmierzyć całkowite wydzielone ciepło. Pomiarów dokonano również metodą adiabatyczną przy czym wyniki otrzymane obiema metodami okazały się w granicach błędu zgodne. Na całkowite wydzielone ciepło dla duralu zahartowanego z 510° otrzymano $1,67 \pm 0,05 \text{ cal/g}$.

SUMMARY.

On the Thermal Effects Associated with the Ageing Processes.

In spite of the numerous investigations of different effects associated with the ageing processes there is no uniform and satisfactory explanation of its mechanism and no quantitative theory of that effect. It can be supposed, however, that there are two stages of the ageing process: the first consists in the diffusion of the atoms of the dissolved metal to certain parts of the lattice and the second is the formation of molecules of the precipitating compound and the actual formation of its crystals. One might hope that the measurements of the heat effects connected with the ageing processes will give a basis for a future theory, their connection with the supposed mechanism being less complicated than it is in case of other properties.

The first measurements of this kind were carried out by Świętosławski and Czochralski with others who used a microcalorimeter. They have used the following method (method A). The temperature t of the block under investigation was originally lower than the temperature of the thermostat t_0 . As a result of the heat exchange and of the internal heat effect the temperature increased becoming even higher than t_0 , and finally after reaching a maximum it decreased approaching asymptotically t_0 . At the moment when the temperature difference between the block and the thermostat disappeared, the derivative of the temperature with respect to the time gave the value of the internal heat effect at that moment. In this way there were obtained only a few points and only the decline of the effect (its end) was measured. It was therefore necessary to improve the method in order to enable the measurements of the first stages of the heat emission (the increase of the effect) and to increase the accuracy. To this end the formula (1) was obtained, which permits the evaluation of the heat effect throughout the course of the me-

asurement and allowing together with some technical improvements to obtain good quantitative results (q —heat emitted in unit of time, c —specific heat, K —a constant characteristic for the calorimeter used). The measurement began 65 minutes after quenching and lasted with intervals for over 10 days. The results have been checked using the adiabatic method in which the temperature of the block and that of the thermostat are kept permanently equal. The corresponding formula simplifies to (2). Fig. 2 shows the heat effect as calculated a.) with the aid of formula (1) from the curves of fig. 1. in the case of the first method (method A) and b.) with the aid of formula (2) from the curves of fig. 4 in the case of adiabatic method. It has been found that the curves of fig. 2. for τ greater than $\frac{1}{2}\tau_m$ where τ_m corresponds to the maximum, are always very well approximated by formula (3) with a and b constant. This was very useful in integrating the curves in fig. 2 i. e. in calculating the diagram of the heat emitted as a function of time. The result is shown in fig. 3. For total heat for Duralumin quenched from 510° C it is obtained $1,67 \pm 0,05$ cal per gram. The difference in the shape of both curves in fig. 2 and 3 is perfectly well understood if we take into account the influence of the temperature of ageing on the speed of the effect and the fact that in the case of adiabatic method the temperature of the block was originally slightly lower and, later on, higher than in the case of method A. Therefore the whole heat emission in the adiabatic method took place quicker and the decline of the curve of the effect was sharper.

It is not yet possible to draw definite conclusions. However, if we assume that the heat emission is proportional to the number of diffusion processes which took place in the lattice, the curves of fig. 3. might be treated as a relative quantitative picture of the diffusion effect.

Warsaw,
Chemical Research Institute
Department of Metallurgy

Warsaw. Polytechnic Institute, Laboratory for Metallurgy and Metallography.

Zachowanie się kazeiny wobec chinhydronu

Sur l'action de la quinhydrone sur la caséine

Dr KAZIMIERZ DUCZKO

Zakład Badania Środków Spożywczych Uniwersytetu Poznańskiego

Nadeszło 13 kwietnia 1937

Wstęp.

Duże ilości mleka odtłuszczonego, które do niedawna uważano za materiał odpadkowy przy produkcji masła, jak również niemal z każdym rokiem, wzrastające zapotrzebowanie w różnych dziedzinach życia na kazeinę, skłoniło wielu badaczy do zajęcia się nie tylko problemem otrzymywania samej kazeiny, ale i jej przeróbką. To też nie dziwnego, że ilość patentów, dotyczących preparatów kazeinowych jest wprost olbrzymia. W Polsce zagadnieniem tym

o tak doniosłym znaczeniu gospodarczym, mimo dużych ilości mleka, mało kto się zajmuje, a mleko odtłuszczone zużywa się przeważnie jako paszę, a tylko nieznaczną jego ilość przerabia się na kazeinę w dodatku podrzędnej jakości.

Chemia kazeiny.

Struktura chemiczna kazeiny jak zresztą wszystkich ciał białkowych do tej pory nie jest dostatecznie wyjaśniona, mimo że zagadnieniu temu poświęcono wiele czasu.