

pierścieniowej, czego dowodzi fakt, że nie tylko grupy zasadowe, lecz i hydroksylowe, jak np. w fenolu, pirokatechinie, kwasie salicylowym i t. p., wywołują działanie przeciwgorączkowe, choć w znacznie słabszym stopniu.

Dalsze prace w kierunku otrzymania środków lekarskich z chinoliny resp. hydrowanych jej pochodnych tymczasowo nie przedstawiają widoków wyniku pożądanego. Po zbadaniu budowy chininy i wyświetleniu powodu jej specyficznego działania bez wątpienia powrócimy do syntezy związków chinolinowych.

Pochodne fenylohydrazyny, jako silne trucizny krwi, nie mogą znaleźć w medycynie zastosowania. Z tego też powodu powinny być właściwie zarzucone pochodne aniliny i chyba tylko taniością antyfebryny wytłumaczyć się daje stosowanie jej w praktyce lekarskiej.

Do zmniejszania własności trujących związków z grupą NH_2 nadają się najlepiej rodniki kwasów tłuszczowych, szczególnie kwasu octowego. Inaczej rzecz się ma z zastąpieniem wodoru w grupie hydroksylowej przez rodniki kwasów tłuszczowych; zmydlanie tych eterów tak szybko się odbywa, że zbyt prędko tworzy się w organizmie trujący p-amidofenol. Dlatego związki, w których hydroksyl jest zamknięty rodnikami kwaśnymi, są znacznie bardziej trujące, niż z hydroksylem alkilowanym. Przez zastąpienie drugiego atomu wodoru w grupie NH_2 rodnikami kwaśnymi lub alkilami nie otrzymuje się ciał z lepszymi leczniczymi własnościami.

W końcu zauważyć należy, że wszystkie związki przeciwgorączkowe są pochodniami benzolu, chinoliny i pirazolu. Z pirydyny, dwufenyly, naftaliny i fenantrenu nie zdołano dojść do ciał z własnościami przeciwgorączkowymi.

(c. d. n.)

Zmiana wzoru Dulonga do oznaczania ciepłotałości paliwa na podstawie jego składu chemicznego.

Przez J. J. Boguskiego.

Trudności bezpośredniego oznaczania ciepłotałości paliwa zostały w znacznej części usunięte przez udoskonalenia w budowie tak zwanych bomb kalorymetrycznych. Główną ich zaletę stanowi to, że produkty spalania nie uchodzą z „bomby“ i nie unoszą ze sobą ciepła, wskutek czego unika się zmudnych i wątpliwych poprawek na ciepło, unoszone przez produkty spalania.

Pomimo tych niezaprzeczonych zalet bomby kalorymetryczne mają dla chemika technika słabe strony, do których należą: 1-o) Wysoka

cena potrzebnych przyrządów, dochodząca do 500 rubli. 2-o) Trudności samego oznaczenia, które potęgują się zwłaszcza wtedy, gdy zamiast gotowego tlenu pod ciśnieniem wypada go samemu przygotowywać, co staje się niemal koniecznością w miejscowościach odległych od komór celnych, na których wypada załatwiać formalności, związane ze sprowadzaniem tlenu. ¹⁾

Przytoczone powyżej trudności sprawiają, że ciepłota paliwa może być oznaczana w fabrykach tam tylko, gdzie zużywa się go olbrzymie ilości, i gdzie wskutek tego oznaczenia jego ciepłota posiada wysokie ekonomiczne znaczenie.

Stary wzór Dulonga daje wyniki nie ścisłe, nie odpowiadają one rzeczywistości, gdyż same zasady, na których oparty jest wzór powyższy ścisłe nie są. Rozpatrzmy je krytycznie:

Wedle Dulonga ciepłota materiału opałowego Q, zawierającego c% węgla, h% wodoru, s% siarki, o% tlenu i w% wilgoci wyraża się wzorem:

$$Q = 81c + 345(h - \frac{1}{8}o) + 25s - 6w$$

W wyprowadzaniu tego wzoru przyjęte są za podstawę następujące niesprawdzone przypuszczenia:

1-o) Że w paliwie węgiel z wodorem i z siarką nie jest wcale połączony, lub – co na jedno wyjdzie, że połączenie ich nastąpiło bez żadnego zjawiska termicznego, to jest bez wydzielienia lub pochłonięcia ciepła.

2-o) Że wodór w paliwie ma ciepłota taką samą, jak wodór gazowy, to jest 34220 jednostek na jednostkę masy wodoru.

3-o) Że tlen, zawarty w paliwie jest całkowicie połączony z wodorem na ostateczny produkt spalania, to jest na wodę, i że wskutek tego tylko wodór nie złączony z tlenem, czyli wodór rozporządzalny, wytwarza ciepło podczas spalania. Ilość tego wodoru z powyższym przypuszczeniem jest oczywiście $(h - \frac{1}{8}o)$.

Wszystkie te trzy przypuszczenia są nie ścisłe technicznie, a zupełnie błędne naukowo. I tak, co do pierwszego przypuszczenia musimy zaznaczyć, że powstanie każdego paliwa musi być związane z wydzielaniem lub pochłanianiem pewnej ilości ciepła, wpływającej oczywiście na ciepłota powstającego związku. Drugie przypuszczenie, że wodór w paliwie ma taką samą ciepłota, jak wodór gazowy, jest zupełnie nieusprawiedliwione wobec tego, że w węglach i drzewie mamy do czynienia z wodorem w stanie stałym, a w nafcie z wodorem

¹⁾ Do dwu powyżej przytoczonych zasadniczych niedogodności „bomb kalorymetrycznych,” należy dodać jeszcze względnie łatwe psucie się kranów śrubowych, zamykających bombę. W bombie z uszkodzonym kranem żadnych oznaczeń robić nie można.

ciekłym. W obu tych razach ciepłota wodoru musi być mniejsza od ciepłota gazu wodorowego o całe ciepło utajone lotności wodoru; jedynie tylko dla gazów, zawierających w sobie wodór, można brać liczbę 34220 za ciepłota wodoru.

Niedokładność trzeciego przypuszczenia bije w oczy, W drzewie mamy do czynienia z tlenem, który związany jest zarówno z wodorem, jak i z węglem, i niemożność stosowania wzoru Dulonga do materyałów, zawierających bardzo dużo tlenu jest dawno dowiedziona.

Przytoczone okoliczności z jednej strony, oraz ekonomiczne znaczenie paliwa z drugiej, skłoniły przed paru laty prof. Mendelejewa ²⁾ do zmodyfikowania wzoru Dulonga w taki sposób, aby otrzymane za pomocą niego dane zbliżały się jaknajściślej do bezpośrednich danych, otrzymywanych za pomocą bomby kalorymetrycznej. Wzór więc prof. Mendelejewa jest w gruncie rzeczy empiryczny. Do wyprowadzenia go służyły liczne dane, dotyczące paliwa, zawierającego wszystkie lub tylko niektóre składniki, a współczynniki stałe zostały tak dobrane, aby różnice danych ze wzoru i z praktyki były jak można najmniejsze. Wzór prof. Mendelejewa ma postać:

$$Q = 81c + 300h - 26(o - s) \quad (M)$$

dla zupełnie suchego paliwa. Dla paliwa o w% wilgoci należy zmniejszyć otrzymaną liczbę o 6w.

Mendelejew wyprowadził wzór przytoczony powyżej na podstawie następujących danych:

1) Ciepłota czystego bezpostaciowego węgla przyjął równą 8100 jednostek ciepła. Wtedy $c=100$, a h , o i s równają się zeru i

$$Q = 100 \times 81 = 8100$$

2) Ciepłota 79 gatunków węgla kamiennego z oznaczeń najlepszych eksperymentatorów:

Przeciętny skład tych węgli wykazał:

węgla 77,21%, wodoru 4,5%, azotu 0,83%, siarki 1,03%, popiołu 5,31%, tlenu 7,81%, wilgoci 3,3%,

a przeciętna ciepłota 7413 jednostek.

3) Ciepłota suchego drzewnika, z oznaczeń Stohmana, przyjęta za 4190 jednostek.

4) Ciepłota nafty z siedmiu oznaczeń Mahlera, które dały przeciętnie 10888 jednostek wobec zawartości

węgla 84,47%, wodoru 13,62%, popiołu, wilgoci i azotu 0,33%, tlenu 1,58%.

Wzór (M) czyni zadość wszystkim tym danym z dokładnością, wystarczającą dla techniki. Wedle zapewnień autora można go stosować

²⁾ D. Mendelejew „Osnovy promyslenosti,” zeszyt I, Petersburg.

do koksu, antracytu, węgla kamiennego, lignitu, torfu, drzewa a nawet słomy.

Nie należy zapominać, że Q jest obliczone, że woda produktów spalania skrapla się, co w praktyce, jak wiadomo nie ma miejsca, gdyż uchodzi kominem w postaci pary. Chcąc otrzymać liczby techniczne, należy Q zmniejszyć o ciepło utajone lotności pary wodnej, zawartej w produktach spalania. Wtedy ciepłotażność techniczna będzie $Q_1 = Q - l \cdot aq$, gdzie aq jest zawartością pary w produktach powstających ze spalania 1 masy paliwa, a l —jest ciepłem utajonym lotności pary wodnej i może być przyjęte jako równe 600.

Rzecz prosta, że zawartość siarki we wzorze Mendelejewa (s) dotyczy tylko tak zwanej lotnej siarki. Siarka z siarczanów, mogących się znajdować w popiele nie wchodzi w rachubę.

Dla dobitego zaznaczenia różnicy między wzorami Mendelejewa (Q_M) i Dulonga (Q_D) przytaczam tu ciepłotażność suchego drzewnika, która według oznaczeń Stohmana równa się 4190 jednostkom. Drzewnik zawiera

węgla	44,44%
wodoru	6,17%
tlenu	49,39%

Podstawiawszy te dane we wzór Dulonga, otrzymamy

$$Q_D = 81 \times 44,44 + 345 \left(6,17 - \frac{49,39}{8} \right)$$

$$Q_D = 3600.$$

Różnica więc 590 jednostek, czyli dochodzi do 14%.

Wzór zaś Mendelejewa daje

$$Q_M = 81 \times 44,44 + 300 \times 6,17 - 26 \times 49,39$$

$$Q_M = 4166,5 \text{ jednostek.}$$

Różnica więc wynosi $4190 - 4166,5 = 23,5$ jednostek, to jest około 0,8%.

Powyższe wiadomości podaję z tego względu, że wykonywane obecnie częściej niż kiedykolwiek badania węgla mogą dostarczyć nowych i licznych danych do tem dokładniejszego sprawdzenia, o ile wzór Mendelejewa jest dobry. Dokładne faktyczne uzasadnienie tego wzoru może być tylko dziełem bardzo obszernych i licznych badań, lecz gdy się sprawdzi—może oddać bardzo poważne usługi, gdyż sądzę, że po dziś dzień jeszcze kompletna analiza paliwa, wraz z oznaczeniem siarki i azotu, daje się łatwiej przeprowadzić, aniżeli oznaczenie bezpośrednio ciepłotażności.

Gruntowne uzasadnienie wzoru Mendelejewa wymagałoby jedynie przeprowadzenia znacznej liczby oznaczeń równoległych, to jest dokładnych analiz paliwa badanego kalorymetrycznie. Zwrócenie uwagi na doniosłość takiego ustalenia i dowiedzenia dokładności wzoru Mendelejewa jest celem niniejszej wzmianki.