

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

---

ZESZYT 11.

LWÓW, LISTOPAD 1927.

ROCZNIK XI.

---

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

---

JAN NOWAK.

## UWAGI GEOLOGICZNE O FOSFORYTACH NIEZWISKICH.

Fosforyty podolskie czekają tylko na konjunkturę. Należą one do tych naszych kopalni, które od lat 50-ciu są poznane nie tylko pod względem geologicznym, nie tylko co do swego składu chemicznego, ale nawet roli, jaką mogą odegrać w dziedzinie naszego gospodarstwa. Na potwierdzenie słuszności powyższego poglądu wystarczy przytoczyć opinię jednego z pierwszych naszych badaczy geologii Podola, Franciszka Bieniasza, który w r. 1876 i 1877 ze sprawą fosforytów gruntownie się zaznajomił, a w roku 1879<sup>1)</sup> wydrukował: „Byłoby do życzenia, aby ludzie mający środki po temu chcieli pomyśleć także o praktycznem zastosowaniu naszych galicyjskich fosforytów, tem bardziej, że nawet okrzyczana z dobroci gleba, jaką jest podolska, zawiera niedostateczną ilość fosforanów, co nie jest bez ujemnego wpływu na plenność zasiewów. Zastosowanie jest podobne do gipsu, co przecież nie wymaga bajecznych nakładów“.

Czy obecnie, po upływie pół wieku po napisaniu tych słów, po badaniach Tokarskiego i Vorbrodta ogłoszonych w niniejszem czasopiśmie a opartych na współczesnych metodach, choćby jedna myśl z przytoczonych dwóch zdań Bieniasza okazała się niesłuszną? A jednak fosforyty nasze, jak przed pięćdziesięciu laty oczekują na konjunkturę. Jeżeli stawiam to pytanie, to daleki jestem od utyskiwań i biadań. Daleki od wszelkich afektów, chcę w kilku słowach w sposób zupełnie obiektywny rozpatrzyć przyczynę tego zjawiska. Warunki dobrej konjunktury dla fosforytów podolskich

<sup>1)</sup> Sprawozdania Kom. Fیزیogr. Ak. Um. Kraków.

istnieją zapewne tak dawno, jak dawno fosforyty na świecie posiadają popyt, jako materiał nawozowy. Temu zaś już dawniej niż 50 lat. Może trzebaby się tu cofnąć aż o półtora wieku wstecz, aż do czasów nieśmiertelnego odkrywcy tlenu Lavoisiera, którego prace pozwoliły Francji zastosować chemię do rolnictwa, pozwoliły stwierdzić, że fosforany są znakomitemi nawozami i jak one jako takie działają, doprowadziły do tego, że już w latach pięćdziesiątych ubiegłego stulecia mierzwiono sztucznie w Francji przeszło 50.000 mórg dwudziestu milionami funtów sztucznego nawozu, który ponadto zawożono aż do Antyllów.

Żałuję, że w podaniu przyczyn niewyzyskania naszych fosforytów nie mogę być oryginalnym, gdyż z tych przyczyn zdawano sobie u nas bardzo dokładnie sprawę już 68 lat temu. A może nawet dawniej. Przecież Kluk już w 18. wieku gniewa się srodze na rolnika obojętnego na nauki przyrodnicze i w swym żalu porównywa go do szczura w serze holenderskim. W roku 1859 wydało Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk odezwę do Współobywateli zredagowaną przez Karola Karśnickiego, Seweryna Mielżyńskiego i Wolniewicza. Ta odezwa zwrócona przedewszystkiem, jeżeli nie wyłącznie do rolników, określa w sposób jędrny stan owoczesny naszego rolnictwa. Ale czyni to bardzo umiejętnie. Nie karcąc, nie wypominając wad i braków, bo to drażni miłość własną, zaleca spokojnie sposoby bardzo wszechstronne zaradzenia złemu. Z licznych myśli, które tu z cytowanego pisma należałoby przytoczyć dla zwięzłości wybieram tylko jedną. „Bo jakżeż rolnik będzie mógł wymagać, aby ziemia bez fosforanów, potażu rodziła mu pszenicę, żyto, groch? — słomę mieć może, ale ziarno tylko w stosunku do ilości tych pierwiastków, w ziemi jego się znajdujących. Rolnik przeto usiłujący poznać własność gruntów swoich, starać się będzie brak tych pierwiastków zastąpić odpowiednim nawozem“.

I w tem leży sedno rzeczy. Z chwilą, gdy rolnik będzie zastępować brak fosforanów odpowiednimi nawozami, będzie też istniała konjunktura dla eksploatacji fosforytów niezwiskich. Obecnie Tokarski<sup>1)</sup> stwierdza, opierając się na statystyce, że „Państwo wydaje miljarde rocznie na zakup zagranicznych produktów fosforowych“. Jeżeliby te miljarde obecnie były nawet tylko milionami<sup>2)</sup>, oznaczałoby to jednak niewątpliwie, że obecnie fosforyty niezwiskie swej konjunktury się doczekały. Nie przeczę, że odpowiednimi środkami konjunkturę można stworzyć i uświadamiam sobie, że w wielu wypadkach jest obowiązkiem nauki zwracać uwagę społeczeństwa, w jakim kierunku działalność jego powinna się rozwijać. Sprawę tę ujmuje znów znakomicie cytowana odezwa: „Umysł ludzki ciągle robi postępy, a my pracami naszymi świadczym mamy w przyszłości naszym wnukom, jakie myśli

<sup>1)</sup> Przemysł chem. 7. 57. 309 (1923).

<sup>2)</sup> W roku 1925 — 4,160.000 zł., 1926 — 4,169.000 zł. wedle: „Handel Zagraniczny R. P.“ 1926, IV. str. 68.



nas ożywiały, czyśmy pracowali, aby zwiększyć zasób sił moralnych naszego narodu; — niech więc usilność nasza każda wychodzi z nas samych na drodze postępu: bo zostawić tę pracę innym, a wyglądać tylko tego, co zrobi obcy, aby iść za jego przykładem, jestto droga fałszywa i zgubna, gdyż zawsze prawie to, co zrobi obcy, zastosowane było do jego klimatu i miejscowości. Odzwyczajmy się przeciw raz od oglądania się we wszystkim na obcą pomoc, która zatracą samodzielność ducha i usposabia do niedoależności“. Trudno jednakże byłoby przeczyć, iż bezpieczniej jest dla kapitału podejmować jakąś gałąź przemysłu wtedy, gdy istnieją warunki zbytu produktu, niż gdy je dopiero stwarzać potrzeba. Z tego powodu rozpoczynam niniejszy artykuł od stwierdzenia, iż nadszedł moment dogodny dla eksploatacji surowca niezwisekiego.

Chodzi teraz o to, czy ilość surowca jakoteż warunki jego eksploatacji są tego rodzaju, że amortyzacja inwestycji i oprocentowanie włożonego kapitału będzie możliwe. Albowiem brak tego rodzaju przygotowania przed rozpoczęciem dzieła może zamiast spodziewanych korzyści narazić na dotkliwe straty. W tym celu omówię najpierw treściwie warunki geologiczne złoża fosforytowego uzupełniając najpierw ich znajomość temi danymi, które w czasie badania sprawy na miejscu można było zdobyć.

### 1. Podkład formacji fosforonośnej w Niezwisekach i okolicy.

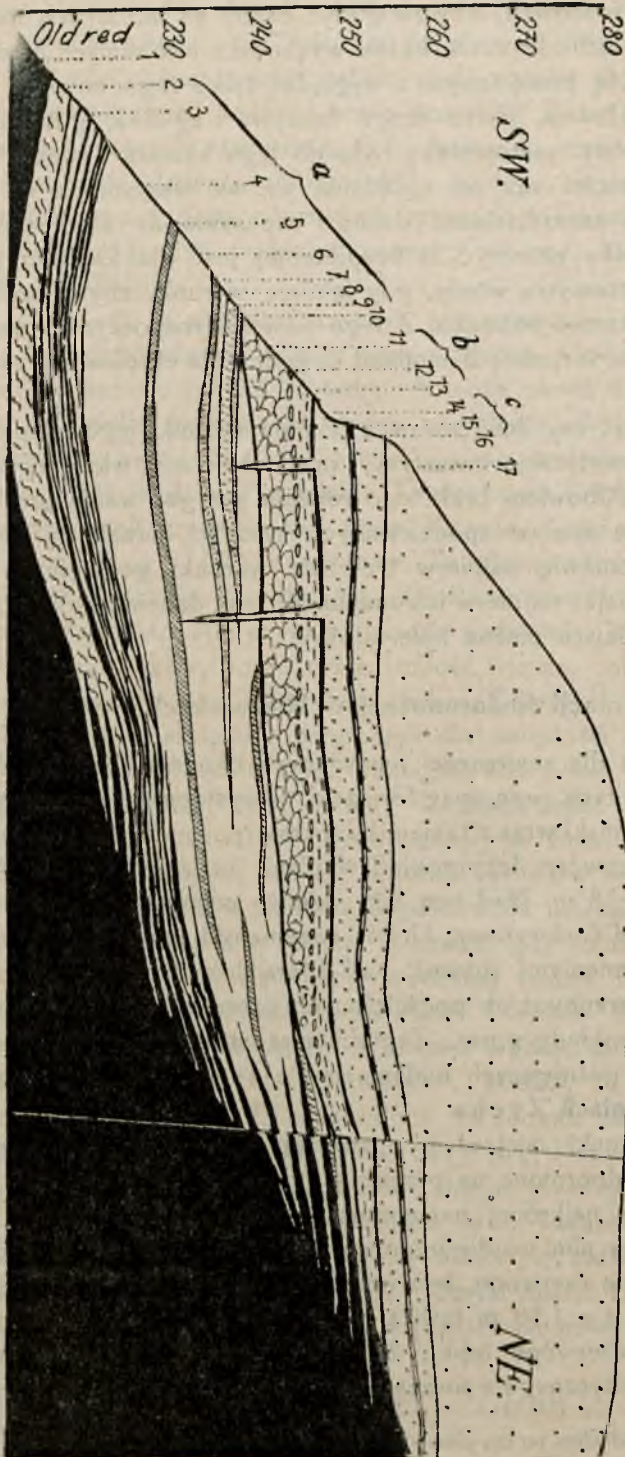
Punktem wyjścia dla znajomości omawianych okolic są badania Altha i Bieniasza. Wedle tych prac spąg formacji tu występujących tworzy czerwony piaskowiec dewoński wraz z takimiż łupkami pochodzenia czysto lądowego. Nad tym piaskowcem leży pokład wapieni jurajskich, wedle Altha miąższości około 17—18 m. Nad jurą leży ogniwo cenomańskie, wśród którego mieści się pokład fosforytowy. Utwór cenomański przechodzi w stropie w białą kredę z krzemieniami (turon), nad którą leży trzeciorząd pod postacią t. zw. warstw baranowskich podścielonych przez warstwy słodkowodne a przykrytych przez pokłady gipsu. Ten schemat stratygraficzny nie doznał zmian zasadniczych w późniejszych badaniach Teisseyre'a i innych ani też w najświeższych badaniach Zycha.

Tymczasem stosunki miejscowe pozwalają na znaczną poprawkę tego schematu, co jest uwidocznione na przekroju ryc. 1 (str. 712).

Podam możliwie najkrócej następstwo warstw tego przekroju wedle liczb porządkowych na nim uwidocznionych wraz z wysokością nad p. m.<sup>1)</sup> (Serja a): 1) przeważnie czerwone, lecz i zielone łupki oldredu z podrzędniemi wkładkami piaskowca i z 1,50 m ławicą piaskowca w stropie, do 215 m od spodu. 2) Zielone i czerwone łupki, 215—218 m. 3) Gruz jasno żółtawo szarego marglu dolomitycznego z soczewkami zielonego i czerwonego, margli-

<sup>1)</sup> Przekrój ten zwiadałem po raz pierwszy w towarzystwie Prof. Dr. J. Tokarskiego.

Ryc. 1. Objaśnienie: Nad oldredem, o materiale pochodzenia czysto lądowego, (1) leży kompleks *a* (2–10): średni dewon morski, na nim kompleks *b* (11–13): jura (kimeryd-tyton), *c*: albien-cenomana (14–16), turon (17).



stego łupku z sześciokrotną wkładką piaskowca typu oldredowego od kilku cm do 30 cm miąższości, 218–224,75 m. 4) Wapienie i margle dolomityczne gruzłowate, jasno żółte, 224,74–231 m. 5) Zielono szare łupki z rozsypliwym piaskowcem w spągu, 231–232 m. 6) Margle dolomityczne, 232–235,75 m. 7) Piaskowiec i łupki zielono szare, 235,75–236,50 m. 8) Wapień i margiel dolomityczny, 236,50–237,50 m. 9) Jak 8, z soczewkami zielonego łupku. 10) 10 cm piasku u dołu, poczem 40 cm ciemno szarego łupku, 238,50 do 239 m. (Serja b): 11) Wapień i margiel dolomityczny spajający otoczaki dolomitu i wapienia dolomitycznego, 239–244,50 m. 12) Warstwa krzemienista z nieregularnymi soczewkami raczej kwarcytowymi niż krzemieniami 244,50 do 245 m. 13) Żółtawo szary



gruzłowaty wapień, 245—247 m. (Serja c): 14) Piaskowce i piaski glaukonityczne, zielonawo szare z dość licznymi gąbkami ku górze, 247—251,50 m. 15) Główna warstwa fosforytowa, gąbki, wraz z marglisto piaszczystym spoiwem, 30 cm. 16) Zwięzły piaskowiec o spoiwie marglistem, 251,8—253 m. Nadto 17) Biała kreda turońska.

Oba zespoły a i b (2—13) zaliczono na podstawie znalezionych tu przez Altha i Bieniasza<sup>1)</sup> skamielin, głównie w Bukównie, Harasymowie i Kutyskach do jury (kimeryd-tyton). W opisanym przekroju poprzecznym przez północne zbocze parowu uchodzącego od głównego potoku niezwickiego poniżej cerkwi a prowadzonym w kierunku sztolni nie podobna warstw 2—10 uważać za co innego niż za morski ekwiwalent oldredu czyli za dewon. Jura może się tu zaczynać dopiero od kompleksu 11, gdzie istnieją otoczaki wapienia dylomitycznego. Podobnie zaczyna się jura w wielu miejscach tej części Podola, opisanych przez Altha i Bieniasza. Nie jest to jednak jedyne miejsce w tej okolicy, gdzie podobne stosunki znalazłem. Wedle mapy Bieniasza „jura“ nie występuje na wschód od dorzecza potoku niezwicko-harasymowskiego. W rzeczywistości jednak występuje ona dalej jeszcze ku wschodowi, gdyż taki sam prawie zespół warstw częściowo jurajskich częściowo jednak dewonu morskiego z wkładkami piaskowca oldredowego u dołu napotkałem w parowie przepływającym przez Woronów, Semenówkę i Rakowiec. Występują one bardzo wyraźnie na wschodniej stronie parowu na południe od cerkwi w Semenówce przy drodze do Rakowca a rozpoczynają się w południowo wschodnim ramieniu potoku na południu Semenówki. Pierwsze odkrywki napotykałem przy tej samej drodze wychodzącej na południe od tej wsi już koło zburzonego młyna, a następnie przy samej drodze, przy jej wejściu na wzgórze Korotnichy. Przy drodze na południe od cerkwi na czerwonych piaskowcach i łupkach widać dość silnie pofałdowane margle dolomityczne z licznymi wtrąceniami czerwonych i białych piaskowców oldredowych, wyżej płasko leżące zwięzłe wapienie jurajskie, na nich już ogniwo środkokredowe i turon.

Na obszarze samych Niezwisk w parowie zaczynającym się na północ od kulminacji Młyniuk (tryanguł 324) obserwowałem na oldredzie, na jednometrowej ławicy piaskowca czerwonego 20 cm zielonych łupków z gruzłami wapiennymi, 1 m piaskowca białego, 20 cm samego prawie gruzu wapiennego z nieco zielonego łupku, piaskowiec biały, kilka metrów brak odkrywki, następnie spód kredy średniej: piaskowiec z otoczkami litytów w spągu. Zdaje się, że jury brak tu zupełny, podobnie jak na zachodniej stronie omawianego wyżej potoku w Semenówce, gdzie średnia kreda leży w regule wprost na dewonie lądowym, lub też na nieznacznym strzępach wapienia, który niewiadomo, czy należy do jury, czy też raczej do dewonu morskiego.

<sup>1)</sup> Pamiętnik Ak. Umiej. Mat. przyr. T. VI., Atlas geol. Galicji zes. 1.

Ryc. 2. Objaśnienie: Podziątka 1:25,000. 1. Oldred, 2. Devon morski, 3. Jura, warstwa kredy średniej: kropkowana, 4. Turon, 5. Miocen górny.



Widzimy tedy, że w tej okolicy, w miarę posuwania się ku północy, nie tylko powierzchnia dewonu się podnosi, ale następuje także zastąpienie typu morskiego dewonu przez dewon typu lądowego, jak to ilustruje schematyczny przekrój ryc. 2.

Skamielin w dewonie morskim nie znalazłem ale też i nie szukałem ich specjanie z braku czasu. Z badań Zycha<sup>1)</sup> wynika, że dewon podolski w facji oldredowej obejmuje stratygraficznie dolną część dewonu i dolną część średniego dewonu w sensie konwencjonalnym. Nad Złotą Lipą w Zawadówce pojawiają się, jak wiadomo, ponad oldredem dolomity, zawierające wedle Szajnochy<sup>2)</sup> *Fascicularia caespitosa*. Dr. Łoziński zebrał tu faunę, z której Frech oznaczył obok tamtego koralu jeszcze *Hallia callosa* Ludw. W ten sposób w Zawadówce istnieje dewon środkowy aż do najwyższej części włącznie (Givétien) rozwinięty jako utwór morski, koralowy, przybrzeżny. Nie ulega wątpliwości, że morze Zawadówki łączyło się z morzem średniodewońskim okolicy Niezwiska, a wydaje mi się wielce prawdopodobnym, że i znaczna część, przynajmniej dewonu dolnego, była na południe od Dniestru pokryta morzem wtedy, gdy na północy osadzały się starszypokłady oldredu typu lądowego.

W każdym razie możemy stwierdzić, iż Podole w tej części nie zapada pod synklinę przedkarpacką w ten sposób, iż pofalowana płyta oldredowa o charakterze na ogół antyklinalnym łamie się ku synklinie przedkarpackiej, lecz ta ostatnia jest już w dewonie, conajmniej średnim, predysponowana jako synklina przez występowanie tu utworów morskich. W ten sposób system antyklinalny zachodnio-podolski, o którym dotychczas było wiadomo, iż był od północnego zachodu (dewon gór pelczańskich) i zachodu oblany morzem średniodewońskim, był również od południa oblany temże morzem, które się łączyło z takimże morzem brzegu północnego Prakarpat, oddzielając system antyklinalny podolski od takiegoż prakarpackiego.

Jura podścielająca na naszym obszarze bezpo-

<sup>1)</sup> Prace P. I. G. II. 1.

<sup>2)</sup> Sprawozdanie Kom. Fiz. T. 25.



średnio fosforonośną kredę średnią jest wedle powyższych wywodów nieznacznej miąższości, która w okolicy Niezwisk nie przekracza 10 m. Na obszarze Niezwisk składa się ten utwór w części dolnej ze zburzonych szczątków dewonu morskiego w części górnej z silnie marglistych wapieni. Jest prawdopodobnym, że ku południowi, t. j. ku Harasymowu miąższość jury się zwiększa, nie przekraczając jednak 20 m a oddział górny tworzą tu wapienie litograficzne.

## 2. Formacja fosforonośna.

Złoże fosforytowe południowego Podola jest zwyczajnie zaliczane wedle dawniejszej literatury geologicznej do cenomanu, gdy w rzeczywistości cenomańską jest tylko górna jego część<sup>1)</sup>. Część dolna należy już niewątpliwie do głębszego piętra zwanego albienem. Warstwa fosforonośna złożona ze szkieletów gąbek znajduje się z reguły w górnej czwartej części całego kompleksu albieńsko cenomańskiego pod około metrowej miąższości ławicą związłego, maglistego piaskowca. Miąższość całego albieno-cenomanu waha się w granicach 4 – 6 m. Podczas gdy normalny nakład warstwy fosforytowej a równocześnie najwyższy oddział cenomanu jest stale wykształcony jako związły piaskowiec o spoiwie wapienno marglistem, ogniwa niższe formacji są rozwinięte dość rozmaicie, co nie jest obojętnem dla eksploatacji ławicy fosforytowej, jeżeli się zważy, że sztolnie muszą mieć większą wysokość, niż miąższość ławicy fosforytowej. Albowiem w tym wypadku trzeba wydobywać również i podkład ławicy. Wtedy oczywista łatwiej się walczy z pokładem lichu spokojnego piaskowca niż z kwarcytem o dużej twardości i znacznej spoiwości. Otóż część zachodniego zbocza odkrywek wzdłuż potoku przepływającego przez Semenówkę posiada w dolnej partji albieno-cenomanu znaczny wkład konkrecji krzemiennych, twardych i ciężkich do wydobywania. Miąższość cenomanu jest tu jednak znaczna tak, że dno sztolni nie potrzebuje wkraczać w twardą warstwę. Tego rodzaju odstępstwa od normy piaskowcowej w dolnej części albieno-cenomanu są wyjątkowemi i jakkolwiek należy przewidywać, że takie miejscowe gniazda w czasie eksploatacji będzie się spotykało, nie wpłyną one na jej tok, gdyż są umiejscowione stale u dna formacji a eksploatacja do nich nie powinna docierać.

## 3. Ukształtowanie powierzchni warstwy fosforytowej.

Tym problemem musiałem się zająć w czasie badań, albowiem od kształtu powierzchni, od jej pochyłu i spadków są zależne w wysokim stopniu warunki eksploatacji. Pierwszy, zasadniczy plan eksploatacji musi być już obecnie ustalony dla całego obszaru tak, aby warunki eksploatacji były stale

<sup>1)</sup> Zob. J. Nowak: Bulletin Ac. sc. Cracov. 1917.

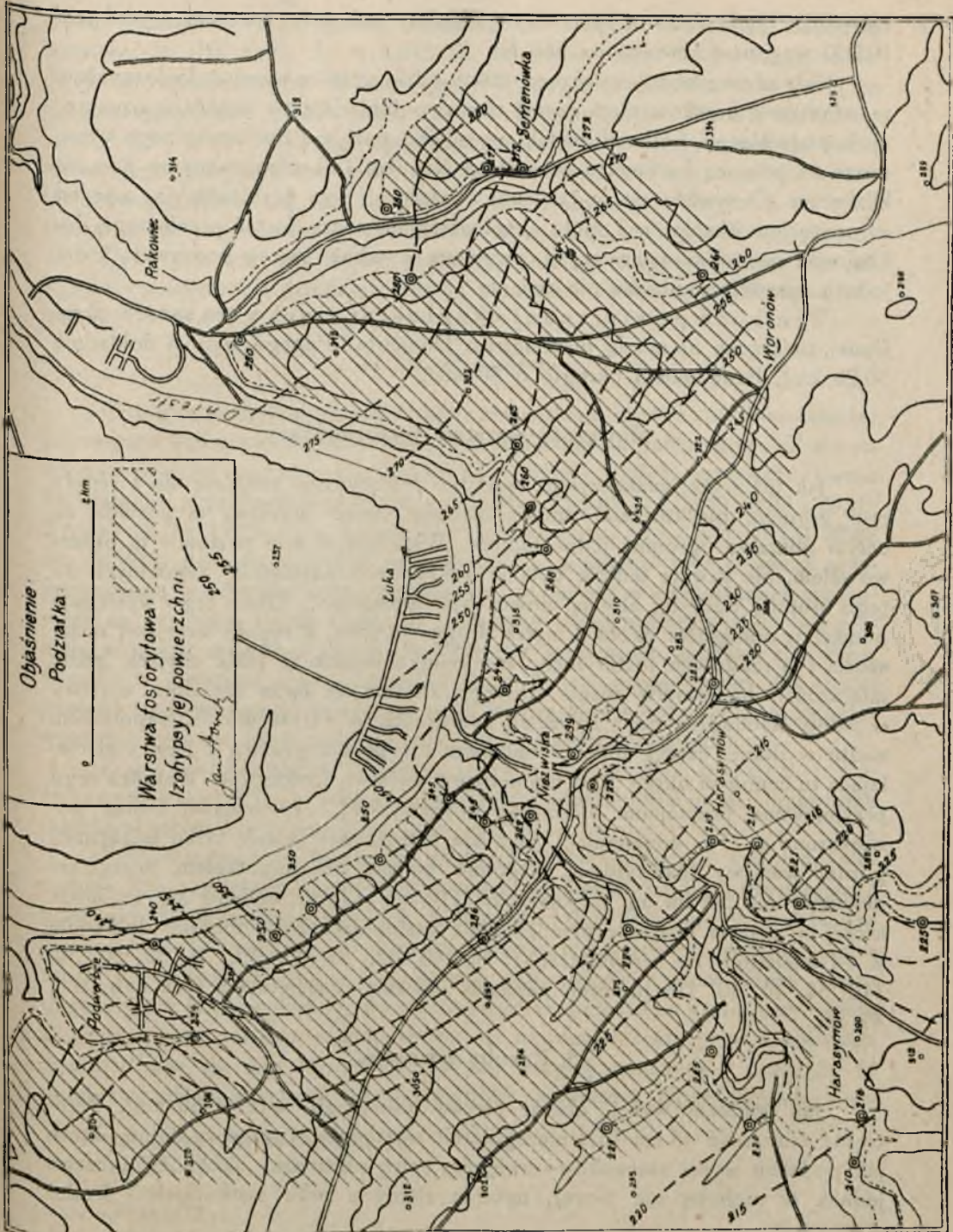
jednolite, aby mieć przy pracy stałe pochyły, aby one nie przekraczały normy z góry ustalonej, najkorzystniejszej. W przeciwnym bowiem razie, w okresie eksploatacyjnym, trzeba by było zwiększać siłę pociągową ponad przyjętą normę, co by oczywiście warunki eksploatacji pogarszało, uczyniłoby ją droższą niż przyjęta kalkulacja.

Ukształtowanie powierzchni warstwy fosforonośnej jest przedstawione na załączonej mapie. Najogólniej biorąc powierzchnia ta posiada bieg, to znaczy rozciągłość warstw w kierunku północny zachód — południowy wschód, upada zaś w kierunku południowo zachodnim. W szczegółach zaś widzimy w odcinku północno wschodnim, na terenie gminy Rakowca i Semenówki wzniesienie powierzchni warstwy fosforytowej do wysokości 280 m n. p. m. stąd zaś ku południowemu zachodowi, aż do Harasymowa następuje stacyczny spadek tej powierzchni aż do 210 m. Spadek ten nie jest jednakże jednostajny, gdyż w południowej części Woronowa i stąd w kierunku północno-zachodnim widzimy zagęszczenie izohyps, czyli spadek znaczniejszy. Podobne zagęszczenie izohyps istnieje również na przestrzeni szosy między Harasymowem a Woronowem.

W obrębie doliny Harasymów - Niezwiska widać sigmoidalne skrócenie wszystkich izohyps równoległe do biegu osi tej doliny. Świadczy to o fakcie, iż obszar położony na zachód od tej doliny jest podniesiony w stosunku do takiegoż wschodniego wzdłuż zaburzenia tektonicznego, które określamy mianem fleksury. Podniesienie to wynosi około 15 m. Na obszarze Podworbic i południowej części Issakowa widać ponowne fleksurowate obniżenie się powierzchni warstwy fosforytowej, oczywista wraz z całym albieno-cenomanem. W południowej części Harasymowa, zarówno po jednej jak drugiej stronie doliny widać ponowne longitudinalne, lekkie wyniesienie się naszej powierzchni do wysokości 225 m, poczem ona opada już stale ku południowemu zachodowi.

Rzecz oczywista, że plan rozbudowy kopalni będzie musiał liczyć się z tem ukształtowaniem powierzchni warstwy eksploatacyjnej, biorąc pod uwagę przedewszystkiem ten obszar, na którym warstwa fosforonośna leży powyżej powierzchni dna erozyjnego okolicy. Jest to obszar zaznaczony ukośnem kreskowaniem na załączonej mapie, który nie może być nigdy w czasie robót zawodniony, względnie, z którego woda, bez pompowania, naturalnym spadkiem może zostać odprowadzona. Dalej, jestto obszar, na którym warstwa fosforonośna wskutek głębokiego rozczłonkowania przez rzeki została stwierdzona. Z tego powodu tylko ten obszar jako eksploatacyjny wziąłem pod uwagę. Warstwa fosforonośna rozciąga się niewątpliwie i poza ten obszar może być jednak stwierdzona realnie tylko za pomocą wierceń, co będzie należało do drugiego, jak zobaczymy, bardzo w czasie odległego stadjum eksploatacyjnego. Już tu zaznaczę, że wydobywając rocznie po 5000 wagonów surowca wy-







czierpanie tego obszaru nastąpi za 720 lat, zaś przy rocznym wydobyciu 10.000 wagonów surowca za 360 lat.

Cały obszar objęty załączoną mapą gdzie granice warstwy fosforonośnej są oznaczone kreskowaniem został zbadany dokładnie, w punktach oznaczonych podwójnymi kółkami została wysokość poziomu fosforonośnego oznaczona za pomocą barometru (aneroidu) Naudeta i skontrolowana za pomocą klizimetru. Oczywiście po podzieleniu obszaru na pola eksploatacyjne a przed rozpoczęciem eksploatacji, pola eksploatacyjne muszą zostać pomierzone dokładnymi metodami mierniczymi, przyczem wyniknie szereg poprawek, które jednak zasadniczo obrazu nie zmieniają.

Wielkość powierzchni eksploatacyjnej w ten sposób określonej zmierzona na mapie planimetrem Dennerta i Papego wynosi dokładnie 30,26 km<sup>2</sup>. Będę mówił okrągło o 30 km<sup>2</sup>.

#### 4. Miąższość warstwy fosforonośnej.

Jak już wyżej zazaczyłem, warstwa fosforytowa znajduje się z reguły pod górnymi piaskowcami podścielającymi turon. Warstwa ta posiada na całym obszarze ogromną jednostajność. Wszędzie w tym poziomie ją obserwowałem, nie zawsze jednak była w odkrywkach najczęściej naturalnych do tego stopnia odkryta, aby ją można było pomierzyć. Obok tego występuje poniżej w odległości około 1 metra druga warstwa, z reguły mniejszej miąższości i o rzadszych fosforytach. Nie rzadko jednak są takie miejsca, gdzie miąższość obu warstw rośnie do tego stopnia, że łączą się obie warstwy w jedną, dochodząc do 1,10 metra miąższości. W Harasymowie, napotkałem nadto w dolnej części albieno-cenomanu tuż ponad granicą z jurą podścielającą tu cenoman około 30-centymetrową warstwę fosforytów. Wskutek tego przyjmowana przezemnie miąższość powinna być, najostrożniej biorąc powiększona o 25% conajmniej, gdyż dla ostrożności podaję tylko miąższości górnej warstwy fosforytowej. Ogólnie biorąc, nie napotkałem miąższości mniejszej niż 30 cm ani większej niż 110 cm. Obraz wahań się tej miąższości na naszym obszarze przedstawiają następujące cyfry zebrane dokładnie w 14 miejscach (w centymetrach): 40, 40, 45, 65, 40, 30, 35, 30, 50, 30, 110, 50, 40, 40. Do obliczeń zapasów używam przeciętnej z tych cyfr, t. j. 45 cm.

#### 5. Zasoby surowca.

Jak podałem wyżej, obszar terenu odkrytego, wynosi 30 km<sup>2</sup>. Przeciętna miąższość 45 cm (bez nieregularnie występującej warstwy dolnej, która jak podałem wyżej szacunkowo zwiększy cyfrę ostateczną około 25%, czego jednak w rachubę nie biorę), ogólnie znany z prac naukowych<sup>1)</sup> średni

<sup>1)</sup> Zob. J. Tokarski, Przemysł chem. 7. 57. 309 (1923) i 11. 58 (1927).



ciężar gatunkowy 2,75, średni stosunek do spoiwa 1:1, więc kubatura warstwy:  $30 \cdot 10^6 \cdot 0,45 \cdot 2,7 = 3,645.000$  wagonów à 10.000 kg z czego łatwo otrzymać wszelkie cyfry kalkulacyjne. Wystarczy podać dla przykładu, że eksploatując rocznie 5.000 wg warstwy starczy materiału na 720 lat, 10.000 wg na 360 lat i t. d. Jeżeli się uwzględni, że spoiwo warstwy piasków miąższości 2-metrowej zawiera wedle analizy Westwalewicza 4,93% kwasu fosforowego, jeżeli się też uwzględni warstwę dolną fosforytową to cyfrę zapasów, jak wspomniałem wyżej można uważać za wyższą o 25%.

Cyfry powyższe nie są ani optymistyczne ani pesymistyczne, lecz jak wynika z powyższego przedstawienia są rezultatem ścisłym przeprowadzonych badań.

## 6. Uwagi ogólne.

O wartości użytkowej fosforytów niezwiskich istnieje zarówno starsza jak nowsza obszerna literatura fachowa, wystarczy tu zatem powołać się na odpowiednie jej pozycje. Pawlewski<sup>1)</sup> (1888) podaje zawartość kwasu fosforowego w gąbkach tego obszaru 32,64%, Jacek<sup>2)</sup> (1922) 28,07 i 28,18, Tokarski<sup>3)</sup> (1923) 26% bezwodnika fosforowego, Jakób<sup>4)</sup> (1923) 28,82 do 28,56%. Nie ulega żadnej wątpliwości, że powyższe wyniki analiz przeprowadzone przez wybitnych specjalistów i ogłoszone w czasopismach naukowych są wszystkie ścisłe a różnice pomiędzy nimi wskazują tylko na granice, w jakich zawartość kwasu fosforowego w naszych gąbkach się waha. Wyniki te świadczą o tem, iż nasze fosforyty zawierają więcej niż średni procent trójfosforanu wapniowego, czyli innymi słowy, byłyby one eksploatowane nie tylko w naszych warunkach ale i wszędzie za granicą.

Z opublikowanych w fachowej literaturze prac Vorbrodta i Tereszczewki<sup>5)</sup> (1927) wynikają następujące dodatnie właściwości praktyczne mączki z gąbek fosforowych użytych jako nawóz:

Prof. Vorbrodt traktował w swych doświadczeniach fosforyty niezwiskie 2% roztworem kwasu cytrynowego albowiem istnieje równoległość pomiędzy zasobnością fosforytów w rozpuszczalny  $P_2O_5$  a ich działaniem nawozowym. Okazało się, że fosforyt niezwiski nie zawiera w sobie fosforanów nierozpuszczalnych w 2% kwasie cytrynowym a przedłużenie czasu dygerowania doprowadziłoby do całkowitego rozpuszczania nawet przy użyciu 1% kwasu cytrynowego. Innymi słowy siła nawozowa fosforytów niezwiskich jest podobna do siły nawozowej bardzo drogiej tomasyny i fosforyty te mogą być użyte jako nawóz bez przeróbki chemicznej. Doświadczenia Vor-

<sup>1)</sup> Pamiętnik Ak. Um. 1888.

<sup>2)</sup> Posiedzenia P. I. G. 1922.

<sup>3)</sup> Przemysł chem. 7. 65.

<sup>4)</sup> Tamże. 7. 65.

<sup>5)</sup> Tamże. 11. 72. 78. 81.

brodta wykazały dalej, że fosforyt niezwiski jest bardzo skutecznym nawozem, nawet przy użyciu ziemi niemal zupełnie obojętnej i bez pomocy fizjologicznie kwaśnego nawożenia. Tereszczenko stwierdza (1927), że przyswajalność  $P_2O_5$  zawartego w mączce fosforytowej precypitacie i tomasynie wynosi 29,35 — 32,72 — 34,71%, zatem mączka fosforowa bardzo niewiele ustępuje pod tym względem łatwo dostępnym dla roślin nawozom fosforowym a o tyle droższym jak precypitat i tomasyna. W ten sposób wartość nawozowa fosforytów niezwiskich została określona zupełnie dokładnie.

Wolno mi zatem na tem miejscu stwierdzić, reasumując powyższe wywody, że:

- 1) Konjunktura dla eksploatacji i przeróbki fosforytów niezwiskich obecnie istnieje, gdy o dawniejszych czasach tego powiedzieć nie można.
- 2) Stwierdzone badaniem zapasy fosforytów w okolicy Niezwisk starczą na setki lat, choćby najintensywniejszej eksploatacji, zatem tworzą one podstawę dla rozwoju ogromnego przedsiębiorstwa.
- 3) Geologiczne warunki eksploatacji są niezmiernie pomyślne.
- 4) Jakość materiału w zupełności odpowiada stawianym przez rynek zbytu wymaganiom.

Nie mogę się jednakże powstrzymać od kilku uwag cisnących się pod pióro, a odnoszących się do zdrowego postawienia przedsiębiorstwa. Oczywiście, że cała sprawa eksploatacji zależy od udostępnienia terenu wydobywania przez budowę kolei normalnotorowej. Tam, gdzie chodzi o podniesienie poziomu najistotniejszej dla Państwa gałęzi wytwórczości byłoby zupełnie niezrozumiałem przewlekanie budowy kolei i nie sądzę, że z tej strony dozna eksploatacja dalszych trudności. Poczuję się jednakże do obowiązku skierować następujące uwagi pod adresem planu organizacyjnego samego przedsiębiorstwa, które tej eksploatacji się podejmie.

Trzeba się z góry z tem liczyć, iż chodzi o przedsiębiorstwa niezmiernie lukratywne, o czem konkurencja zagraniczna jest doskonale poinformowana. Musi się ono zaś stać jeszcze lukratywniejszem z biegiem czasu, gdy w kraju z natury rzeczy będzie się musiało przejść z dzisiejszej gospodarki ekstenzywnej na intensywną. Dlatego już początkowy plan eksploatacji musi być w ten sposób pomyślany, aby w każdej chwili na pewne okresy czasu wzmożonej konkurencji zagranicznej można było produkować najtaniej; dobrzeby było również w zaczątkowym planie myśleć o możliwości gorszej konjunktury wewnętrznej, która będzie wymagała redukcji kosztów eksploatacji do najniższych granic. Jeżeli przedsiębiorstwo nie będzie miało możliwości, przewidzianej z góry takiej elastyczności, może być narażone na bardzo przykre niespodzianki.

Wadą, najczęściej śmiertelną, wszystkich bez mała naszych przedsiębiorstw górniczych w większym stylu jest krótkowzroczność zasadniczego planu. Powstają, jak grzyby po deszczu w czasie chwilowej konjunktury



i upadają zazwyczaj z jej ustaniem. Ileż to razy obserwujemy, że zaledwie po krótkotrwałej pracy następuje coraz bardziej gorączkowe poszukiwanie za surowcem, lub za sposobem tańszej eksploatacji, i to najczęściej bezskuteczne, poczem okazuje się, że trzeba przeprowadzić nową kalkulację, albo też zgoła nowe skapitalizowanie, wśród czego przedsiębiorstwo najczęściej upada.

W konkretnym wypadku fosforytów niezwiązkowych trzeba przyjąć, że kosztą bezpośredniego wydobycia surowca i jego przeróbki na koncentrat gotowy do sprzedaży będą w pewnych granicach wartością stałą. Wartościami zmiennymi, którymi zależnie od konjunktury należy bardzo starannie operować, będą przedewszystkiem odległości przewozu od miejsca wydobycia do miejsca przeróbki, warunki pochyłu powierzchni, wreszcie miąższości warstwy fosforytowej.

Dlatego stanie się jasnym, iż dla umożliwienia ustalenia racjonalnego pierwszego planu eksploatacji, który będzie można zmieniać tylko w szczegółach, zależnie od drobnych a nie dających się w tej chwili przewidzieć wahań lokalnych, zająłem się w czasie mej pracy ustaleniem powyższych momentów natury geologicznej. Jak starałem się wykazać powyżej, od tych warunków jest zależny byt przedsiębiorstwa, jest zależna jakość i ilość maszyn potrzebnych, jakoteż wysokość tej pozycji w kalkulacji ogólnej.

Zapewne, można np. łatwo ułożyć plan eksploatacji, który będzie przewidziany na lat 5 i będzie brał za punkt wyjścia już dziś istniejące sztolnie kopalni. Może się jednak okazać, że już po trzech latach, aby dalsza eksploatacja była możliwa, trzeba będzie wprowadzać maszyny silniejsze, odpowiedniejszego typu, przenosić instalacje z miejsca na miejsce i t. p., co przedsiębiorstwu od razu może nogi podciąć.

Dlatego eksploatację należy z góry w ten sposób zaplanować, aby ona szła średnią linią kosztów. Aby dla wykazania chwilowego świetności interesu, zwłaszcza w czasie korzystnej konjunktury nie prowadzono gospodarki rabunkowej na najmniejszej linii oporu, wśród najkorzystniejszych warunków. Warunki najkorzystniejsze trzeba znać, ale korzystać z nich właśnie w chwilach ciężkich, co zapewni przedsiębiorstwu racjonalność i długowieczną żywotność.

W Krakowie, dnia 30. IX. 1927.

LEONARD BIER.

## W SPRAWIE PRZEMYSŁU WINIARSKIEGO W POLSCE.

(Ciąg dalszy).

Inaczej ma się rzecz z drugim produktem potrzebnym dla przemysłu winiarskiego, obłożonym również opłatą akcyzową, o której zwolnienie przemysł ten również się dopomina — z alkoholem. Dodawanie alkoholu

do win deserowych, które bądź co bądź posiadają charakter wyrobu zbyt-  
kownego nie daje podstawy do żądania dlań uwolnień od opłaty akcyzowej.  
Tem mniej usprawiedliwionem byłoby żądanie zwolnienia od opłat alkoholu,  
którego przeznaczeniem miałyby być wzmacnianie win gatunkowych, stoł-  
owych i konsumcyjnych, bo ten proceder zalicza się już do metod fałszerstwa  
wina. Jedynie alkohol potrzebny do leczenia win chorych — a do tego po-  
trzeba najwyżej tylko 1% dodatku — może liczyć na słuszne uzasadnienie  
zwolnienia od podatku akcyzowego, zwolnienia przyznawanego od wy-  
padku do wypadku poszczególnej wytwórni, która wykaże się koniecz-  
nością zastosowania tego proceduru wobec pewnego, ilościowo określonego  
wyrobu swego.

Bardzo ograniczony u nas wyrób win owocowych o zawartości alko-  
holu do 10% obj. tylko po części wytłumaczyć można upodobaniem w Polsce  
do trunków o większej zawartości alkoholu. Przyczyna tego tkwi — zdaniem  
mojem — raczej w tem, że sporządzanie i przechowanie win tego rodzaju  
wymaga umiejętności i dbałości wiekszej od tej, jaką przy wyrobie wina  
sposobem domowym, a nawet przemysłowym się stosuje. W warunkach prze-  
ciętnej dbałości wino o słabszej mocy łatwiej podlega chorobom — prze-  
ważnie zmianom spowodowanym przez różne rodzaje bakterij pośród których  
najpowszedniejszymi szkodnikami są bakterje kwasu octowego. Potrzeba  
i umiejętność stosowania siarki — tego najpowszechniejszego sposobu konser-  
wowania wina — w polskim przemyśle winiarskim niedostatecznie są  
znane i praktykowane. Stwierdza to również powołany artykuł prof. Iwa-  
nowskiego i zawarte w nim analizy. Manipulację siarkowania uważa się na-  
wet pośród „hodowców“ nieraz nie za środek do konserwowania ale za  
sposób „przyprawiania“ win owocowych, by je upodobnić do win francu-  
skich — czyli za sposób, który zaliczyć-by należało do metod „kiperskich“ —  
nadających się do potępienia w myśl zasad wyrażonych na wstępie wspo-  
mnianego artykułu prof. Iwanowskiego. Nieumiejętności w obchodzeniu  
się z winami w Polsce dowodzi również tak często stwierdzany w nich kwas  
salicylowy — dodatek wzbroniony wszędzie ustawami dotyczącemi wina.

W powyższych uwagach krytycznych zaznaczyłem mimochodem znacze-  
nie, jakie dla jakości wina owocowego, dla jego gatunkowości posiada ja-  
kość owocu — surowca użytego do wyrobu, z jednej strony — oraz dalsze  
postępowanie z uzyskanem winem młodem, z drugiej strony. Nie chcę  
się powtarzać, a jedynie podkreślić pragnę te dwie okoliczności dla zazna-  
czenia, że mają one decydujący wpływ na przyszłość naszego przemysłu wi-  
niarskiego. One zadecydują, czy nasze wina gatunkowe — co dla takich win  
jest charakterystycznym — będą miały charakter jednolity, usprawiedliwia-  
jąc prawo do gatunkowości.

Na konieczność doboru jednolitości owocu przeznaczonego do wyrobu  
win gatunkowych jest już nietylko zwrócona uwaga naszych wytwórców,



ale i ich dostawców — niemniej są już rozwinięte starania około racjonalnego zakładania sadów z owocem „do celów przemysłowych“. Coraz bardziej gruntuje się również zrozumienie, że do wyrobu wina potrzeba szczególnej fachowości i — co zatem idzie — szczególnego pomieszczenia i urządzenia. Stworzenie projektowanej przez prof. Iwanowskiego szkoły połączonej z wytwórnią doświadczalną, wypuszczanie z niej teoretycznie i praktycznie przygotowanych fachowców winiarskich, zapewni temu młodemu przemysłowi dopływ odpowiednich sił, ugruntuje przeto silnej podstawy jego rozwoju, pozbawi go jego dotychczasowego charakteru prowizorycznego.

Zachodzi pytanie, jaka forma przeróbki owoców na wino jest właściwszą — jako przemysł domowy, połączony ze sadownictwem, czy też zorganizowany na większą skalę — na sposób fabryczny, z dowozem surowca — owoców. Jeżeli weźmiemy pod uwagę, że gatunkowość wina zależy od jakości zużytego na ten cel owocu od jednolitości gatunku tegoż, że zależy od tego, by do przeróbki nie dostały się owoce mniej lub więcej uszkodzone a nawet nadpsute, — wyrób wina przez sadownika z techniką i potrzebami tłoczenia wina, z jego hodowaniem od pierwszej chwili powstania obeznanego, dawać będzie gwarancję, że z wytłoczonego wina wyjdzie produkt gatunkowo wartościowy. Fabryczna przeróbka owoców, nadchodzących w rozmaitych gatunkach prawie równocześnie do wytwórni w wielkich ilościach, wtedy tylko zapewni umiejętne przerobienia ich na wina gatunkowe i lepsze stołowe, jeśli organizacja i zaopatrzenie wytwórni w potrzebne pomieszczenie, naczynia i inne konieczne urządzenia, jeśli personel fachowy będą stały na wysokości zadania.

Z uwagi na to, zdaje mi się, że tak jak w krajach uprawiających od dawna winnice, również w Polsce pozostawić się winno tłoczenie i pierwsze wychowywanie wina producentom — sadownikom, dalszem zaś hodowaniem młodego wina skupowanego od sadowników, którzyby bądź dla konieczności rychłego zbywania wina młodego, bądź dla braku odpowiedniego dlań pomieszczenia, naczyń lub innych fachowych urządzeń, bądź wreszcie z innych przyczyn nie mogli się zająć dalszem jego wyszkoleniem, by więc dalszem wychowaniem wina aż do chwili wprowadzenia go do handlu i konsumpcji zajęli się fachowi „winiarze“, rozporządzający odpowiednim pomieszczeniem, urządzeniem piwnic winiarskich, fachowem personelem, a nadewszystko zasobni w potrzebne środki pieniężne nie tylko, by dokonać zakupów wina młodego, ale by przetrzymać okres szkolenia wina, którego ono wymaga by dojrzeć na produkt zdolny do konsumpcji, o właściwym bukacie i swoistym trwałym charakterze. Przy takim podziale ról między producentów owoców, moszczu i młodego wina z jednej strony, a „winiarzy“ sensu stricto z drugiej strony, który w polskim przemyśle winiarskim winien się wytworzyć wzorem starszych krajów winiarskich — rola władz, szczególnie skarbowych, musi być zupełnie

przebudowaną w stosunku do wina i postawioną na zgoła innych podstawach, aniżeli to widnieje w polskiej ustawy o opodatkowaniu wina z r. 1925.

Pozostałaby jeszcze do omówienia rola innych władz powołanych do czuwania nad winem. Że kontrola nad jakością wprowadzanego do handlu wina jest konieczna nie tylko ze względów zdrowotnych, lecz również dla zabezpieczenia konsumentów przed wyzyskiem, to nie może ulegać żadnej wątpliwości. Nie potrzebuje również uzasadniać, że wprowadzenie kontroli nad sposobem wyrobu wina tylko na korzyść wychodzić może przemysłowi, że podnieść musi jego znaczenie, że wyrobom jego nada cechy rzetelności. Wszystkie kraje winiarskie dbały o ten przemysł swój, o zbyt jego produktów w kraju i poza granice państwa, w kontroli tego rodzaju widzą nie wroga, lecz życzliwego opiekuna, który pojawiające się nadużycia umie wykrywać i rzeczywiście winnych przedstawiać do usprawiedliwionej kary. I w Polsce, jeśli się pragnie przemysłowi temu nadać cechy rzetelności, jeśli się pragnie zapobiegać, by produkty wyrabiane niewłaściwie a nawet szkodliwe dla zdrowia nie dostawały się do handlu, nie będzie się można obejść bez wprowadzenia fachowej kontroli przemysłu winiarskiego.

By jednak kontroli tej odjąć cechy, a nawet pozory dowolności, oprzeć ją trzeba o właściwe ustawodawstwo wzorem państw posiadających swój przemysł winiarski: o ustawodawstwo, w którym byłoby określone, co w Polsce przy wyrobie wina owocowego jest dozwolone, co wzbronione, ustawodawstwo określające obowiązki producenta i winiarza-hodowcy, nie mniej jak i organów kontrolnych, ustawodawstwo zawierające postanowienia o postępowaniu władz w razie stwierdzenia nadużyć. Do tego to ustawodawstwa fachowego o winie powinno być dostosowane i na niem oparte ustawodawstwo skarbowe w tej materji, zatem wprost przeciwnie, niżeli to załatwiono u nas.

Streszczając się uważam w interesie naszego przemysłu winiarskiego za niezbędną:

1) ustalenie, że

a. z niedoborowego, niesortowanego owocu uzyskiwanie doborowych win owocowych, zdolnych do skutecznej konkurencji i wyrugowania gatunkowych win gronowych — nie jest możliwym;

b. niesortowane, niegatunkowe owoce najwłaściwiej użyć do wyrobu win stołowych i konsumcyjnych o zawartości alkoholu do 10% obj., oraz do wyrobu zwykłych win deserowych.

2) Stworzenie szkoły fachowej dla kształcenia osób poświęcających się szczególnie winiarstwu.

3) Stworzenie nauczycieli wędrownych dla popierania racjonalnego sadownictwa przemysłowego użytkowania owoców i jagód, ze szczególnem uwzględnieniem racjonalnej produkcji moszczu i wina przez sadowników.



4) Uzyskanie ulg akcyzowych od cukru i spirytusu, potrzebnych w przemyśle winiarskim przy wyrobie lekkich win owocowych i jagodowych.

5) Stworzenie specjalnego ustawodawstwa regulującego wyrób i handel winami owocowymi — ustanawiającego w tej dziedzinie fachową kontrolę dokonywać się mającą przez organa państwowe.

Z Państwowego Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku w Krakowie.

ADAM BARSZCZEWSKI.

## PRZEMYSŁ OLEJARSKI W POLSCE <sup>1)</sup>.

Przemysł olejarski reprezentowany jest w Polsce przez pięć większych olejarni, a mianowicie dwie w Wilnie, Szamotułach, Będzinie i Radomiu oraz szereg mniejszych tłoczni, rozrzuconych po całym kraju, przeważnie zaś na Kresach.

Głównym surowcem dla wszystkich tych zakładów jest siemie lniane, w mniejszym znacznie stopniu (z przyczyn, które podamy niżej) rzepak. Olejarnie w Będzinie i w Radomiu przerabiają poza tym pewne ilości nasion oleistych egzotycznych: Będzin koprę i rycynus, Radom jedynie ten ostatni. Bobu soya nie przerabia dotychczas żadna z polskich olejarni.

Z powyższego wynika, że wśród olejów, dostarczanych przez nasze olejarnie, pierwsze miejsce zajmuje olej lniany, w znacznie zaś mniejszych ilościach wyrabiane są oleje rzepakowy, rycynowy i kokosowy.

Drugim rodzajem produktów wytwarzanych przez olejarnie są t. zw. makuchy lub śruty. Makuchy i śruty lniany i rzepakowy stanowią doskonały karm dla bydła i nierogacizny, śrut rycynowy stosowany jest jako nawóz dla zbóż, okopowizny oraz drzew owocowych. Niestety jednak rolnicy nasi nie doceniają wartości tych produktów i z tego powodu znaczna część produkcji naszych makuchów i cała śrutów lokowane być muszą na rynkach zagranicznych.

Co się tyczy zastosowania głównych produktów naszych olejarni — olejów roślinnych — jest ono w ostatnim 10-leciu nader rozległe dla celów technicznych i dość ograniczone jeżeli chodzi o ich spożycie. Fakt ostatni tłumaczy się spostrzeżeniem, że w czasach ostatnich ludność naszego kraju zbliża się w sposobie odżywiania coraz bardziej do zwyczajów zachodnio-europejskich i z tego względu wymagania stawiane w stosunku do gatunku olejów roślinnych jadalnych stają się stopniowo ostrzejsze, tak, że oleje roślinne prosto z pod prasy, t. j. nieoczyszczone, używane są do celów jadalnych jeszcze tylko przez ludność wiejską mniej kulturalnych dzielnic Państwa.

<sup>1)</sup> Ministerstwo Komunikacji przystąpiło do zbudowania nowej taryfy kolejowej, która — z jednej strony byłaby bardziej dostosowana do warunków gospodarczych Polski — i — z drugiej strony zapewniłaby dostateczne dochody kolei. W związku z powyższem sfery gospodarcze rozpoczęły opracowanie szczegółowych elaboratów, ilustrujących sytuację gospodarczą poszczególnych gałęzi przemysłu, z punktu widzenia taryfowego. W dziedzinie przemysłu chemicznego opracowano również szereg elaboratów; artykuł o przemyśle olejarskim jest pierwszym w tej dziedzinie.

Fakt ten dał asumpt do powstania w ciągu lat ostatnich kilku nowocześnie urządzonych rafinerij, które pozbawiają oleje roślinne surowe nie milego naturalnego ich zapachu, zabarwienia oraz nadmiaru wolnych kwasów. Mimo jednak istniejącego i rozwijającego się w kraju przemysłu, który zdolny jest przerobić całkowitą polską produkcję nasion oleistych, obserwujemy, wysoce nienormalne dla całokształtu życia gospodarczego Polski, zjawiska, polegające:

1) na masowym wywozie nasion oleistych wkrótce po zakończeniu zbiorów, który z kolei wywołuje,

2) przywóz nasion oleistych bądź z odległej La Platy, bądź też z Prus Wsch. i Łotwy. Tutaj należy zaznaczyć, że sprowadzane jest z Łotwy i Prus to samo siemie (w workach z polskimi stemplami), które zostało wywiezione z Polski po zbiorach.

Roczny zbiór siemienia lnianego waha się około 60.000 tonn rocznie, zbiór zaś rzepaku i rzepiku wynosi ok. 50.000 tonn rocznie. 20% nasion idzie na zasiew, ok. 30% na spożycie bezpośrednie, do przeróbki więc pozostaje faktycznie ok. 30 tysięcy tonn siemienia lnianego i ok. 25 tysięcy tonn rzepaku i rzepiku. Stan zapasów do przeróbki ulega wahaniom pod wpływem cyfr importu i eksportu. W oświetleniu Urzędu Statystycznego cyfry te przedstawiają się następująco:

	1923	1924	1925	1926
Przywóz siemienia lnianego	—	162 t.	3.683 t.	6.192 t.
Wywóz siemienia lnianego	1.148 t.	6.703 „	9.399 „	1.414 „
Wywóz siemienia rzepakowego	4.251 „	9.238 „	13.105 „	6.681 „

Cyfry przywozu na rok 1926 nie są charakterystyczne, gdyż urodzaj na nasiona oleiste w tym roku był zły, zaś zebrane siemie mokre, a więc niedające się do eksportu. Faktycznie więc trzeba przyjąć za miarodajne przeciętne cyfry za r. 1924/25, z czego wynika stąd, że wywóz siemienia lnianego waha się ok. 10.000 tonn, import zaś wynosi ok. 6.000 tonn, czyli, że do dyspozycji przemysłu olejarskiego pozostaje ok. 15—16.000 tonn siemienia lnianego. Pomimo tego, że z powodu złego gatunku zebranego w r. 1926 siemienia lnianego wywieźliśmy zaledwie ok. 1.500 tonn, prawie więc cały zbiór pozostał do dyspozycji krajowych olejarni, przemysł olejarski zmuszony był w końcu r. 1926, a zwłaszcza na początku r. 1927 sprowadzać znaczne ilości nasion oleistych przeważnie z La Platy. Dowodzi to wyraźnie, że przy nieco korzystniejszej konjunkturze dla olejarni krajowej, zbiór krajowych nasion oleistych nie wystarcza.

Co do siemienia rzepaku i rzepiku charakterystyczną jest cyfra wywozu od 10—12.000 tonn, czyli pozostaje do przeróbki od 12—15.000 tonn.

Zważywszy, że zdolność przetwórcza olejarni sięga ok. 200 tonn dziennie nasion oleistych, czyli ok. 60.000 tonn rocznie, stwierdzić należy, że polski przemysł olejarski odczuwa bardzo znaczny brak surowca, przytem olejarnie krajowe zmuszone są częściowo sprowadzać, nawet przy najlepszych konjunkturach znaczne ilości siemienia lnianego z zagranicy, przytem rafinerje polskie przerabiają egzotyczny olej soya lub też olej kokosowy, zamiast oleju lnianego lub rzepakowego, wobec braku tego surowca.

Brak dostatecznej ilości nasion oleistych krajowej produkcji oraz utrudnienia w sprowadzaniu niedoboru z zagranicy (cło wwozowe na siemie lniane) przy braku ograniczeń wywozu siemienia i rzepaku w okresie, gdy nasiona te są u nas najtańsze, t. j. po zbiorach, łącznie z wyjątkowo znacznymi



kosztami transportu nasion tych lądem na polskich przestrzeniach sprawiają, że praca w przemyśle olejarskim u nas nie może być nigdy ciągłą, ani też równomierną co do swej intensywności. Faktem też jest, że nasz przemysł olejarski pracuje od lat nieinaczej, jak z kilku przerwami w ciągu roku i w wyjątkowych tylko, nader krótkich sprzyjających okresach wykorzystuje swe instalacje w rozmiarach właściwych. Wszystkie te okoliczności łącznie sprawiają, że koszty własne jednostki oleju muszą u nas być wyższe niż zagranicą. Konkurencja z olejem roślinnym zagranicznym nie może być przeto łatwa.

Większość olejarni polskich zdaje sobie dokładnie sprawę z tego stanu rzeczy oraz również i z zamierzeń światowego przemysłu olejarskiego względem naszego kraju i czyni usilne starania w kierunku obniżenia kosztów własnych, przyczem dąży do osiągnięcia tego celu na dwu drogach jednocześnie, a mianowicie zarówno przez powiększenie ilości przerabianych w ciągu roku nasion oleistych (importując je częściowo z zagranicy), jak również przez coraz dalej idące uwzględnienie wszelkich nowoczesnych wypróbowanych zagranicą ulepszeń technicznych i jest wprost zdumiewające, że znaczne już w obu tych kierunkach zdołano uzyskać rezultaty, nie bacząc na wyjątkowo trudne konjunktury gospodarcze kraju w ostatnich latach. Nie należy jednak zapominać, że sumaryczny rezultat, który może zostać osiągnięty przez zwiększenie produkcji oraz wprowadzenie wszelkich ulepszeń technicznych, posiada szczuple granice i przy najkorzystniejszym wyniku nie może wystarczyć sam przez się dla zniwelowania różnic, wynikających z warunków, w jakich pracuje przemysł olejarski zagranicą, a u nas. W olejarstwie bowiem 72 do 76% kosztów ogólnych stanowi surowiec, na którego cenę olejarnie polskie nie posiadają wpływu, ceny te kształtują się w zależności od konjunktur światowych. Oszczędności w zakładach olejarskich przeprowadzane przeto być mogą jedynie w pozycjach, składających się na pozostałe 28 do 24% ogólnych wydatków, a wśród nich rolę dominującą — bo 25 do 40% — odgrywa przewóz kolejowy za surowiec, t. j. za nasiona oleiste na terytorjum naszego Państwa.

Ten stan rzeczy może być w bardzo znacznym stopniu skorygowany przez ukształtowanie taryf kolejowych. Przedewszystkiem koniecznym jest ustalenie specjalnej taryfy kolejowej dla nasion oleistych, idących do olejarni krajowych, przytem taryfa ta winna być znacznie niższa od ogólnie obowiązującej taryfy kolejowej.

Nasiona oleiste sprowadzane są z odległych miejscowości, wskutek czego, rzecz prosta, koszty przewozu w bardzo znacznym stopniu wpływają na koszty produkcji. Należy wobec tego stworzyć takie taryfy kolejowe wyjątkowe przy których nasiona oleiste otrzymają 10% zniżki od obowiązujących taryf przy przebiegach ponad 450 klm.; 15% zniżki — przy przebiegach ponad 600 klm. i 20% — przy przebiegach ponad 700 klm. Podobne ukształtowanie taryf skompensuje wysokie koszty, wynikające z dalekich przebiegów. Przytem zaznaczyć trzeba, że taryfa wyjątkowa winna obowiązywać w tym wypadku, jeżeli nasiona oleiste wysyłane są do olejarni w Szamotułach, Będzinie i Radomiu. Natomiast ze zniżek tych nie powinni korzystać inni odbiorcy, którzy zakupują nasiona dla celów handlowych, a nie produkcyjnych.

Bardzo gruntowna rewizja taryf kolejowych dla nasion oleistych, zwłaszcza dla olejarni zmuszonych, wskutek odległości od miejsc sprzedaży tych surowców, do transportowania ich na dłuższej przestrzeni, stanowi dla przemysłu

olejarskiego w Polsce sprawę wyjątkowej zupełnie doniosłości, tak, że od stopnia, w jakim obowiązujące obecnie normy przewoźnego za nasiona oleiste, do miejsca ich przerobu u nas zostaną obniżone, zależną jest zdaniem wszystkich dokładniej obeznanych z kalkulacją, zarówno naszego jak i zagranicznego przemysłu olejarskiego, możliwość dalszej ekspansji i działalności naszych olejarni w kierunku uniezależnienia się od importu do Polski wyrobów olejarni zagranicznych. Nie należy przytem zapominać, że od stanu rozwoju przemysłu wytwarzania olejów roślinnych w danym kraju zależny jest cały szereg innych przemysłów chemicznych, jak ceratowy, lakierniczy, mydlarski, farmaceutyczny i rafineryjny. Wojna światowa wykazała, jaką rolę w podobnych okresach spełnić może rozrośnięty i należycie w nowoczesną aparaturę (ekstraktory) zaopatrzonej, zakład olejarski. Sprawa utylizacji wszelkiego rodzaju odpadków staje się wówczas czynnikiem nader ważnym, przypominamy dla przykładu rolę, jaką ostatnio odegrał w Niemczech Koncern Scheidemandell.

Mało również zachęcająco przedstawia się dotychczas przerób w Polsce nasion oleistych egzotycznych. W tym wypadku mamy do czynienia z wyjątkowo wysokimi stawkami taryfowymi na surowce na przestrzeniach polskich. Wielkie olejarnie zagraniczne, przerabiające np. bób rycynusa, położone są w miastach portowych jak Marsylja, Antwerpja, Hull i przewozu lądowego zupełnie unikają. Pozatem zbywają olejarnie te całą swoją produkcję śrutu rycynowego w najbliższej okolicy, gdy u nas wiele lat minąć musi, zanim rolnik nasz da się po przeprowadzeniu kosztownej dla olejarni propagandy przekonać, że śrut rycynowy jest pierwszorzędnym nawozem.

Własności otrzymywanego z przerobu bobu rycynusa oleju rycynowego są tak specyficzne, że oleju tego nie można zastąpić jakimkolwiek bądź innym. Gdyby przeto zaniechano przerobu bobu rycynusa w Polsce, nie wpłynęłoby to bynajmniej na wzrost popytu na oleje jak lniane lub rzepakowy, wyrabiane w kraju z krajowych surowców i zarówno lotnictwo nasze, jak również przemysły włókienniczy i garbarski musiałyby sprowadzać nabywany dotychczas u nas olej rycynowy w dotychczas zużywanej ilości z zagranicy. Rezultat dla całokształtu interesów kraju mógłby być w wypadku podobnym jedynie ujemny.

Opierając się na powyższych rozumowaniach nie znajdujemy uzasadnienia dla faktu, że przewoźne za bób rycynusa jest wyższe niż za siemie lniane lub rzepak. Różnicy w wysokości stawek omawianych nie usprawiedliwia również i stosunek cen bobu rycynusa do siemienia lnianego lub rzepaku, ceny bowiem tych produktów wahają się stale w jednej i tej samej płaszczyźnie. W pewnych nawet okresach cena bobu rycynusa bywa niższa od cen siemienia lnianego i rzepaku.

Zaznaczyć trzeba, że przewoźne na przestrzeni polskiej kalkuluje się dwukrotnie wyżej niż na przestrzeni niemieckiej, przy jednakowych prawie przebiegach.

W warunkach powyższych przemysł olejarski w Polsce ma nader szczupłe szanse w walce konkurencyjnej z przemysłem niemieckim.

Dogodniejsze warunki kosztów przewozu surowców w Niemczech wywołują konsekwentnie zupełnie zbędny przywóz wyrobu gotowego — oleju rycynowego do Polski, którego w r. 1925 wwieziono 158.000 kg., zaś w r. 1926 — 297.000 kg.

Reasumując, należy ustalić na bób rycynusa jednakową stawkę prze-



wozową, jak i dla nasion oleistych, przytem pożądanę jest stworzenie specjalnej ulgowej taryfy przy transportach idących via Gdańsk, celem skierowania ładunków jedynie przez teren Polski z omińnięciem przewozu przez Niemcy.

Śrut rycynowy stanowi pozostałość, jaką się uzyskuje po wylugowaniu oleju z bobu rycynusa w ekstraktorach. W przeciwieństwie do otrzymywanych analogicznie z siemienia lnianego lub rzepaku śrutów lnianego względnie rzepakowego, cenionych jako wartościowa pasza, śrut rycynowy nie nadaje się zupełnie na karmę, a to ze względu na zawarty w śrucie tym silnie trujący ferment zwany rycyną. Fakt ten tłumaczy czemu śrut rycynowy stosowany być może jedynie jako nawóz, dla którego to celu jest on jednak znacznie mniej wartościowy, niż saletra lub azotniak, gdyż zawartość azotu nie dochodzi w śrucie rycynowym nawet do pełnych 5%.

Ze względów wyluszczonej wyżej śrut rycynowy nie może i nie powinien być traktowany inaczej jak odpadek, t. j. pewnego rodzaju balast zjawiający się w trakcie procesu ekstrahowania bobu rycynusa.

W tym stanie rzeczy znika samo przez się uzasadnienie praktykowanego dotychczas taryfowania śrutu rycynowego jako „wytłoczyny z nasion oleistych“, gdyż układający naszą taryfę kolejową, mieli tu w rzeczy samej na myśli bynajmniej nie nawozy, lecz wyłącznie t. zw. makuchy, pod mianem których rozumieją się produkty znacznie cenniejsze, stosowane wyłącznie jako pasza.

Właściwe miejsce dla śrutu rycynowego w naszej taryfie kolejowej jest przeto w grupie nawozów podrzędnych jak pudrety, komposty, wapno do nawożenia i t. d.

Makuchy, sprzedawane przez przemysł olejarski dla potrzeb rolnictwa, przewożone są na bardzo znaczne odległości wahające się od 500 do 800 klm. Ponieważ produkt ten jest nader tani, przeto koszty przewozu odbijają się w znacznym stopniu na cenie sprzedażnej produktu i uniemożliwiają prawie całkowicie rolnictwu możliwość stosowania makuchów, jako racjonalnego środka odżywczego dla bydła. Z uwagi na to należy utworzyć takie same taryfy ulgowe dla przewozu makuchów, jak i dla nasion oleistych, t. j. wskazane jest udzielenie 10%-owej zniżki od normalnej taryfy przewozowej na przestrzeni ponad 450 klm.; 15% na przestrzeni 600 klm. i 20% na przestrzeni ponad 700 klm.

Reasumując stwierdzić należy, że stan przemysłu olejarskiego w znacznym stopniu zależy obecnie od sytuacji taryfowej. Uregulowanie polityki taryfowej w dziedzinie surowców posiada pierwszorzędne znaczenie i stworzy podstawy dla rozwoju tej gałęzi przemysłu.

### KSIĄŻKI NADESŁANE:

Franciszek Szelański: W sprawie stateczności prętów o zmiennym momencie bezwładności. — str. 60. — Nakł. „Przegląd Techniczny“. Warszawa, 1927.

P. K. N. Polski Komitet Normalizacyjny przy Ministerstwie Przemysłu i Handlu: Potrzeba normalizacji wyrobów przemysłowych w Polsce. Odezwa do Przemysłowców Polskich. (w. II). Warszawa, 1927, str. 14. Treść: Korzyści normalizacji. Normalizacja zagranicą. Normalizacja w Polsce. (Wpłaty na rzecz Polskiego Komitetu Normalizacyjnego przyjmuje P. K. O. Warszawa. Rach. bież.: 12210. — Normy P. K. N. do nabycia w biurze Komitetu: Warszawa, Elekoralna 2, po cenie 25 gr. za arkusz).

## DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

## 3. TECHNOLOGJA PALIWA I GAZOWNICTWO.

**Piece gazowe do ogrzewania lokali.** — E. KROPIWNICKI. — „Gaz i Woda“, 7, 78 - 80, 105—110 (1927).

Piec gazowy systemu E. Kropiwnickiego zbudowany jest na zasadzie hydraulicznej teorii gazów. Autor podaje szczegółowe obliczenia będące podstawą konstrukcji. Specjalny, przekształcony palnik bunzenowski wyklucza możliwość uchodzenia gazu w pieca bez zapalenia. Temp. gazów wylotowych wynosi 85—100°, a wyzyskanie ciepła gromadzonego w akumulatorach szamotowych dochodzi do 96—97<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Próby porównawcze z dobrym piecem węglowym okazały, że piec Kropiwnickiego pod każdym względem go przewyższa. Wskutek doskonałego wyzyskania ciepła cena gazu może konkurować z ceną węgla kamiennego. Schematyczny rysunek objaśnia prostotę budowy tego pieca.

J. D.

**Smary z węgla kamiennego.** — H. NIELSEN i S. BAKER. — *Brennstoff-Chem.* 8. 289—291 (1927).

Ważny problem otrzymywania dobrych olejów smarnych z węgla kam. nie został jeszcze rozwiązany. Smary nie wytrzymują wyższych temperatur, a węgle praży się (Schwelung) przy temp. conajmniej 400°. Do produkcji olejów nie nadaje się typ retort ogrzewanych z zewnątrz, odpowiedniejsze są ogrzewane od wewnątrz, przyczem musi się pary olejów usuwać możliwie szybko z retorty, aby nie uległy częściowej kondensacji i krakowaniu.

Autorzy opisują swą metodę oczyszczania i podają fizykalne własności oleju otrzymanego sposobem „L&N“, oraz załączają wyniki porównawczego badania tego smaru i dobrego oleju mineralnego. Badania te wykonano w „National Physical-Laboratory“ (Teddington). Smar otrzymano ze smoły pierwotnej wydobytej z „Shirebrook-Pseudo-Cannelcoal“. Na oleje przerabiano część smoły wracą ponad 370° (45%). Po oczyszczeniu ługiem sodowym i kwasem siarkowym, oddzieleniu części naftowej i parafiny, a w końcu po właściwej destylacji smarów, uzyskano ich około 15% w stosunku do smoły surowej. Do prób porównawczych użyto oleju średniego. Zdolność smarną określano przy pomocy maszyny z kleszczami trącemi, której konstrukcję objaśniono dwoma rysunkami schematycznymi. Wyniki prób porównawczych przedstawiono wykresami. Okazało się, że olej z węgla kam. nie ustępował w dobroci olejowi mineralnemu, istnieją zatem widoki otrzymania tą drogą wartościowych smarów.

J. D.

**O ropach naturalnych, ich chemicznych pokrewieństwach między sobą i z węglowami smolami pierwotnymi.** — RUDOLF KOETSCHAU. — *Brennstoff-Chem.* 8. 273—281 (1927).

Autor zwięźle zestawia, uporządkowuje i krytycznie omawia dotychczasowy bogaty materiał doświadczalny i daje rzut oka na teoretyczne poglądy dotyczące budowy i powstawania rop naftowych oraz smół pierwotnych. Na wstępie zamieszcza krótką fizyczną i chemiczną charakterystykę rop naturalnych i przedstawia podział



ich na grupy. Ustęp ten ilustrowany jest diagramami Robinsona (ropy parafinowe, mieszane i asfaltowe) oraz wykresami Rittmana i Deana ujmującymi fizykalne cechy różnych destylatów ropnych. Dalej omówiono stosunek rop do ciał pokrewnych, gazu ziemnego, ozokerytu i asfaltu. Drugi rozdział poświęcono chemicznym pokrewieństwom rop między sobą, przyczem scharakteryzowano poszczególne grupy związków w nich występujących. Następny rozdział omawia pokrewieństwo rop będących produktami pierwszorzędnymi (primär) do prasmół, które powstają w zupełnie innych warunkach i są produktami wtórnymi (sekundär) destylacji węgla kamiennych. Ostatni rozdział dotyczy teoryj powstawania rop. Autor wspomina o najważniejszych poglądach w tej dziedzinie i specjalną zwraca uwagę na teorię Fischera i Tropscha, którzy otrzymali sztuczną ropę naftową z gazu wodnego pod zwykłym ciśnieniem i w stosunkowo niskiej temperaturze przy działaniu katalizatorów żelaznych, co skłania ich do przypuszczenia, że ten zdumiewająco prosty proces odbywał się i odbywa na wielką skalę w przyrodzie. Warunki do tej syntezy istnieją w głębi ziemi. Nie jest jednak usprawiedliwione sprowadzanie powstawania wszystkich rop do jednego typu. Nowsze badania wskazują, że drogi powstawania mogły być różne. J. D.

**Sposoby prażenia węgla kam. w niskiej temperaturze (Steinkohlenschwelfverfahren).** — A. THAU. — *Stahl u. Eisen*, 46, 1501—1508, 1549—1558 (1927).

Obszerniejsza ta rozprawa omawia aktualny i ważny temat. Od dawna odczuwało się brak podobnego zestawienia metod prażenia węgla (Schwelung) będących dziś w użyciu. Metody do dziś znane, o ile stosowano je do węgla kam. i przeprowadzono w praktyce, zestawili autor w 6 grup, podając ich cechy charakterystyczne. Omówiono zastosowanie ogrzewania z zewnątrz przy ruchu przerywanym i ciągłym, piece obrotowe, stosowanie kąpieli metalowej jako przenośnika ciepła, wypiókiwanie gazami i metodę ruchu ciągłego z ładunkiem w spoczynku. Konstrukcje dotychczas nie opublikowane opisano na podstawie rysunków. Omówiono również jedną godną uwagi metodę wytwarzania gazu wodnego z węgla brunatnego. W treści 16 rysunków. Na końcu podano niemiecką i angielską literaturę przedmiotu.

J. D.

**Wyniki nowszych fancuskich badań węglowych.** — TH. LANGE. — *Kali, Erz u. Kohle*, 24, 91—94, 101—102 (1927).

Autor przedstawia w sposób ścisły, jasny i krytyczny wyniki badacza francuskiego André Duparque'a i porównuje je z poglądami innych, przede wszystkim Thiessena i Potonié'go. Według Duparque'a węgiel warstwowany jest istotnym osadem, którego wyraźne warstwowanie bynajmniej nie powstało pod ciśnieniem leżących na nim pokładów, lecz jest wynikiem sposobu osadzania się. Mikroskopowo składa się węgiel kam. z reszt ukształconych („corps figurés“) wyższych roślin, spojonych kitem („pâte“), powstałym z koloidalnego roztworu pochodzenia roślinnego („substance fondamentale“). Osadzenie się reszt roślinnych następowało w spokojnych wodach w pewnej odległości od lasu węglowego. Cztery mikroskopowe odmiany warstw w węglu, pomijając przyczyny wtórne, które dyslokują lub fałdują pokłady węglowe, mają już od początku różną naturę, o typowych własnościach fizycznych, które zawdzięczają resztom roślinnym współdziałającym w ich powstaniu. Pod względem chemicznym żaden z rodzajów warstw nie ma składu jednolitego, gdyż badania mikroskopowej struktury wykazują wahania się w dużych granicach ilości poszczególnych składników. Na końcu artykułu podano literaturę.

J. D.

**O działaniu stężonego kwasu siarkowego na różne węgle kam. I. — J. W. KREULEN.** — *Brennstoff-Chem.*, **8**, 149—154 (1927).

Autor badał działanie stęż. kwasu siarkowego przez różny czas na cztery zupełnie odmienne typy węgli kam. Wyniki zestawił w 10 tabelkach, obejmujących oznaczenia siarki, wody, części lotnych, popiołu, wartości cieplnej, półkoks, gazu, smoły i wody przy destylacji w niskiej temp. Poza tem, przy jednym węglu oznaczono ilości wyciągu tetraliną i benzenem, oraz ilości wody odpędzane w różnych temperaturach. Okazało się, że stężony kwas siark. działa na węgle utleniająco. Ilość części lotnych przy niektórych węglach nie zmienia się, przy innych nawet wzrasta. Rośnie zawartość wilgoci. Przy utlenianiu powstają kwasy humusowe. Ilość smoły pierwotnej zmniejsza się, a smoła ta zawiera znacznie mniej fenoli, które przedewszystkiem ulegają utlenieniu. Przy coraz dłuższem utlenianiu kwasem siarkowym zwiększa się w smole ilość części nierozpuszczalnych w benzenem. W miarę działania kwasu koksowanie jest coraz gorsze. Charakterystyczne zmiany w koksie omówiono obszerniej i zilustrowano 15 fotografiami koksów i szlifów pod mikroskopem. W dalszej części zamierza autor omówić działanie innych środków utleniających na węgle kamienne.

*J. D.*

#### 4. TECHNOLOGJA BITUMINU NAFTOWEGO.

**Zawartość helu w gazie z szybów naftowych (w Rumunji). — D. BUTESCU i V. ATANASIU.** — *Petroleum* **23**, 391 (1927).

Badania obejmowały gazy wydobywające się z szybów w rejonach Pratova, Bacau i Dambovita. Oznaczenie helu uskuteczniiano metodą Cady i McFarlanda t. j. gaz osuszony i pozbawiony  $CO_2$  chłodzono do temperatury ciekłego powietrza przyczem wykraplały się wszystkie w nim zawarte węglowodory, pozostałość zaś składającą się przeważnie z azotu, gazów szlachetnych i ewentualnie wodoru, absorbowano w tejże temperaturze przy pomocy węgla kokosowego poczem w niezaabsorbowanej pozostałości oznaczano zawartość helu na drodze analizy widmowej.

Wyniki uzyskane wskazywały na zawartość helu wynoszącą przeważnie 0,0001—0,0002‰.

*Em. D.*

#### 8. CERAMIKA, SZKŁO, CEMENT, MATERJAŁY BUDOWLANE.

*JERZY KONARZEWSKI.*

##### POSTĘPY PRAC W DZIEDZINIE CERAMIKI. TEORJA PROCESU WYPALANIA.

Ze wszystkich zagadnień o charakterze chemicznym w ceramice niewątpliwie najważniejszymi są procesy, odbywające się podczas wypalania gliny. Badania w tym kierunku pozwalają nie tylko ustalić, jakie nowe związki powstają w czasie wypalania, lecz także rzucają pewne światło na budowę cząsteczki kaolinitu<sup>1)</sup>, najważniejszego składnika gliny.

Proces wypalania jest procesem bardzo złożonym. E. Orton<sup>2)</sup> dzieli proces wypalania na trzy fazy: rozkład związków nietrwałych w wysokiej temperaturze

<sup>1)</sup> Autor będzie stale używał terminu kaolinit na oznaczenie minerału o wzorze  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ; kaolin na oznaczenie gliny pierwotnej, wypalającej się na białą.

<sup>2)</sup> *Trans. Am. Ceram. Soc.* **5**, 377. (1903).



z wydzieleniem części lotnych; przemiana nielotnych składników z postaci mniej trwałych w postaci trwałe — przemianie tej towarzyszy pochłanianie gazów z atmosfery pieca, reakcje wtórnych związków, powstałych w okresach poprzedzających, prowadzące do utworzenia się mniej lub więcej zdefiniowanych krzemianów.

Fazę pierwszą nazywa Orton okresem dehydracji. W okresie tym odbywają się następujące procesy: odparowanie wilgoci, spalanie części organicznych, destylacja siarki z pirytów, częściowy rozkład węglanów i — najbardziej charakterystyczny dla tego okresu — rozkład kaolinitu, względnie analogicznych glinokrzemianów, z wydzieleniem wody.

Procesy te w zwykłych warunkach kończą się około 700°. Materiał wypalany posiada w tym czasie następujące własności: bardzo dużą porowatość, twardość i wytrzymałość bardzo małe, wymiary prawie nie zmienione.

Po okresie dehydracji następuje okres utleniania w granicach temperatur 700° do 900°. Najważniejszym procesem w tym okresie jest utlenianie związków żelazowych na żelazowe. W końcu tego okresu materiał zaczyna twardnieć oraz kurczyć się nieco; nabiera również właściwej sobie barwy.

Ostatni okres wypalania nosi nazwę okresu wityfikacji. Rozpoczyna się on około temp. 900°. W okresie tym związki powstałe w poprzednich fazach wypalania spotykają się częściowo, dając szereg nowych połączeń — krzemianów. W miarę podwyższania temperatury ilość tych związków rośnie, aż w końcu zbyt dalekie przedłużanie wypalania może doprowadzić do zupełnego stopienia.

Powstający stop łączy poszczególne cząstki, tworzące masę wyrobu ceramicznego, wiążąc je w twardą, podobną do skały masę. W wyrobach takich jak cegły, wyroby fajansowe, stopień wityfikacji jest nieznaczny — skąd też produkty te są porowate. W wyrobach kamionkowych i porcelanowych stopień wityfikacji jest bardzo duży, wyroby te są nieporowate. Z chwilą osiągnięcia właściwego stopnia wityfikacji wypalanie przerywa się. Tak zwana skurczliwość po wypaleniu zaznacza się wyraźnie dopiero po okresie wityfikacji ze względu na częściowe stopienie się masy.

Z powyższego wynika, że proces wypalania jest procesem nadzwyczaj złożonym. To też pomimo licznych badań w tej dziedzinie pozostaje on do dziś dnia niewyjaśniony całkowicie. Rozwiązanie tego zagadnienia możliwe jest tylko na drodze badania przemian, zachodzących w poszczególnych składnikach gliny. Oczywiście, że najwięcej czasu poświęcono kaolinitowi. W okresie lat 1921—1926 ogłoszono następujące prace, dotyczące tego zagadnienia.

G. Tammann i W. Pape<sup>1)</sup> badali krzywe ogrzewania kaolinitu (Oschatzer Erde) oraz mieszanin kaolinitu z tlenkami i węglanami ziem alkalicznych oraz z krzemionką. Wyniki ich pracy są następujące. Kaolinit rozpada się w temp. 550° na wolną krzemionkę, glinę i wodę<sup>2)</sup>. W temp. 930° pozostała glinka ulega przemianie krystalograficznej. Wnioski te opierają się na następujących faktach. 1.  $Al_2O_3$  kaolinitu po stracie wody w temp. 550° jest rozpuszczalny w kwasach. 2. Czysty  $Al_2O_3$  po wyprażeniu w temp. 800°—900° trudno rozpuszcza się w kwasach; to samo daje się zaobserwować z  $Al_2O_3$  kaolinitu. 3. Czysty  $Al_2O_3$  wydziela w temp. 850°—1060° znaczne ilości ciepła; kaolinit wydziela w temp. 930° ilości ciepła, odpowiadające mniej więcej zawartości glinki. 4. Po ogrzaniu do temp. 850°—1060° ciężar właściwy  $Al_2O_3$  zwiększa się; kaolinit zachowuje się podobnie. 5. Obecność  $Al_2O_3$  obniża temperaturę rozkładu węglanów pod ciśnieniem 1 atm. o 220°. Kaolinit wywołuje to samo obniżenie. 6. Podczas ogrzewania mieszanin  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$  następuje wydzie-

<sup>1)</sup> G. Tammann i W. Pape, Z. anorg. allgem. Chem. 127. 43—67. (1923).

<sup>2)</sup> Ten sam pogląd ogłosił J. W. Mellor w Trans. Ceram. Soc. England 10. 94 (1911).

lenie się ciepła w temp. 940° podobnie jak w przypadku kaolinu, przyczem w obu przypadkach rozpuszczalność  $Al_2O_3$  zmniejsza się. Tosamo daje się zaobserwować dla czystego  $Al_2O_3$ .

Niezależnie od tego Tammann i Pape stwierdzili, że rozkład kaolinu jest nieodwracalny, t. j. że wyprażony kaolin nie może być zpowrotem uwodniony.

H. S. Houldsworth i J. W. Cobb<sup>1)</sup> dla wyjaśnienia przemian, zachodzących podczas wypalania, postanowili zbadać następujące zjawiska fizyczne towarzyszące procesowi wypalania: efekty cieplne, zmiany wymiarów — skurczliwość i wydłużanie, straty na ciężarze, zmiany ciężaru właściwego i zmiany porowatości. Z badań swych wyprowadzają poniższe wnioski. 1. Skurczliwość glin nie jest procesem ciągłym, lecz odbywa w kilku okresach; każdy okres ma określoną temperaturę. Dla większości glin temperatury te są jednakowe — 530°, 880°, 950° i 1030°—1060°. 2. Kaolin i gliny ogniotrwałe zaczynają tracić wodę w temp. 420°—450°; jeżeli ogrzewanie jest zbyt szybkie temperatura ta wzrasta dość znacznie (o 80° a nawet więcej). 3. Skurczliwość kaolinu i innych glin, zaobserwowana w temp. 530° jest związana z dehydracją tych substancji. 4. Kaolin i gliny ogniotrwałe wykazują wyraźne pochłanianie ciepła w temp. 500—530° i wydzielanie ciepła w temp. 950°. Czysty  $Al_2O_3$ , przyrządzony przez prażenie  $Al(NO_3)_3$  wykazuje reakcję egzotermiczną w temp. 1060°, boksyt czerwony w temp. 1000°. 5. Przemiany, wywołujące reakcję egzotermiczną w temp. 950° w przypadku glin i w temp. 1060 w przypadku czystego  $Al_2O_3$ , mogą być dokonane przez ciągłe ogrzewanie w temperaturze 900°. 6. Reakcyj egzo- i endotermicznych glin nie można przypisać obecności niewielkich ilości zanieczyszczeń w glinie. Mieszaniny o składzie  $Al_2O_3 + 2 SiO_2$  i  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 + SiO_2$  nie wykazują efektu cieplnego w czasie ogrzewania w temp. 950°.

Houldsworth i Cobb ograniczają się w swej pracy do podania otrzymanych faktów, nie tworząc żadnej teorii rozkładu kaolinitu.

Kwestję przemian chemicznych, zachodzących w glinie podczas wypalania, próbowano wyjaśnić także zapomocą badań rentgenograficznych. W. Bragg, G. Shearer i J. W. Mellor<sup>2)</sup> badali kaolinit wysuszony w temp. 100° i wyprażony w temp. 700°, 900° i 1000°; dwa rodzaje kaolinu, używanego w przemyśle porcelanowym i dwie próbki sylimanitu: naturalny i kawałek porcelany sylimanitowej.

Z badań tych wynika, że 1) gdy glina traci wodę to jednocześnie traci budowę krystaliczną, 2) w glinie wyprażonej w temp. około 1000° zjawia się nowa substancja krystaliczna, 3) sylimanit zjawia się dopiero w próbkach wypalonych w wyższej temperaturze. Pracę tę uzupełnił G. Shearer<sup>3)</sup> przez zbadanie widm rentgenowskich następujących próbek: kaolinu wypalonego w temp. 1200° i 1700°, mieszanin kaolinu i glinki, oraz samej glinki, wypalonych w tych samych temperaturach, wreszcie sylimanitu naturalnego. Okazało się, że sylimanit jest głównym składnikiem kaolinu wypalonego w temp. 1200° i 1700°.

Mieszaniny kaolinu z glinką w stosunku 1 mol.:1 mol. wypalone w temp. 1200° i 1700°, mieszanina kaolinu z glinką 1 mol.: 2 mol. wypalona w temp. 1200° dały bardzo zbliżone widma. Głównymi składnikami są sylimanit i wolna glinka. Mieszanina kaolinu z glinką 1 mol.:2 mol. wypalona w temp. 1700° wykazała obecność nowej substancji krystalicznej. Substancja ta została nazwana później mulitem.

Ciekawe jest, że prawie jednocześnie wykonane badania układu  $SiO_2 - Al_2O_3$

<sup>1)</sup> H. S. Houldsworth i J. W. Cobb. Trans. Ceram. Soc. England 22. 111-137. (1923); 22, 344—348, (1923); 23, 279—292, (1924).

<sup>2)</sup> W. Bragg, G. Shearer, J. W. Mellor. Trans. Ceram. Soc. England 22. 105—110. (1923).

<sup>3)</sup> G. Shearer. Trans. Ceram. Soc. England 23. 314—317. (1924).



przez N. L. Bowen'a i J. W. Greig'a<sup>1)</sup> dały rezultaty niezgodne z pracami Shearer'a. Mianowicie nie udało im się otrzymać kryształów związku o składzie  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , odpowiadającego naturalnemu sylimanitowi. Jedynym związkiem trwałym, występującym w stopach wszystkich mieszanin, jest  $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$  nazwany przez nich mulitem od nazwy wyspy Mull, gdzie wykryto minerał o takim samym składzie.

Układ  $SiO_3 - Al_2O_3$  według Bowen'a i Greig'a posiada tylko jeden punkt eutektyczny w temp.  $1545^{\circ}$ . Składnikami stopu eutektycznego są mulit i chrystobalit.

Kryształy znajdujące się w wyrobach ceramicznych i uważane dotąd za kryształy sylimanitu są według Bowen'a i Greig'a kryształami mulitu.

Prace powyższe stały się niewątpliwie impulsem, który skłonił wielu badaczy do ponownego ogłoszenia swych teorii, wyjaśniających przemiany chemiczne podczas wypalania gliny,

J. W. Mellor i A. Scott<sup>2)</sup> przedstawiają wpływ wypalania na gliny w następujący sposób. Odwodnienie kaolinitu nie zachodzi w pewnej ściśle określonej temperaturze; prędkość rozkładu wzrasta ze wzrostem temperatury; rozkład kończy się całkowicie powyżej  $500^{\circ}$ <sup>3)</sup>. Kaolinit przez ogrzanie do temp. powyżej  $500^{\circ}$  rozkłada się na wolną krzemionkę, glinę i wodę.

W temp. około  $900^{\circ}$  powstała glinka ulega przemianom krystalograficznymi. Przez dalsze ogrzewanie (do  $1200^{\circ}$ ) powstaje sylimanit ( $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ). W kaolinitcie wypalonym w temperaturze  $1700^{\circ}$  powstaje nowy związek. Prawdopodobnie jest to  $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$  — mulit.

J. W. Samoïłow<sup>4)</sup>, powołując się na swe dawniejsze prace<sup>5)</sup>, jest zdania, że kaolinit przez ogrzanie do temp.  $500^{\circ}$  rozpada się na  $Al_2SiO_6$  i  $SiO_2$ . W temp.  $900^{\circ}$  następuje przemiana krystalograficzna  $Al_2SiO_6$ .

W. Wernackij<sup>6)</sup> podaje następującą teorię procesów, zachodzących podczas ogrzewania kaolinitu. Kaolinit, tracąc wodę w temp.  $420^{\circ}$ — $530^{\circ}$ , przechodzi w bezwodnik  $Al_2Si_2O_7$  — leweryt (leverriete). Bezwodnik ten w temp.  $900^{\circ}$ — $1000^{\circ}$  ulega skomplikowanym przemianom, prowadzącym ostatecznie do rozerwania pierścienia kaolinitowego, czemu towarzyszy wydzielenie się ciepła. Produktami tych przemian są zależnie od nieustalonych dziś jeszcze ściśle warunków silimanit ( $Al_2SiO_5$ ) względnie mulit ( $Al_6Si_2O_{13}$ ). Wernackij wreszcie w przeciwieństwie do J. W. Mellora<sup>7)</sup> i J. W. Samoïłowa<sup>8)</sup> jest zdania, że dwie cząsteczki wody w kaolinitcie mają różny charakter. Jedna cząsteczka wody jest związana chemicznie — druga ma według niego charakter reolityczny.

J. F. Hyslop<sup>9)</sup> wykonał badania widm rentgenowskich różnych glin, wypalanych w odstępach co  $100^{\circ}$  w granicach temperatur  $450^{\circ}$ — $1450^{\circ}$ .

Jako widma wzorowe zostały użyte widma kwarcu, chrystobalitu (otrzymanego przez prażenie drobnego piasku w temp.  $1550^{\circ}$  wciągu 5 godz.) i mulitu (otrzy-

<sup>1)</sup> N. L. Bowen i J. W. Greig. J. Am. Ceram. Soc. 7. 238—254. (1924).

<sup>2)</sup> J. W. Mellor i A. Scott. Trans. Ceram. Soc. England 23. 322—329. (1924) Przemysł Chem. 11. 543. (1927).

<sup>3)</sup> J. W. Mellor i A. D. Holderoft. Trans. Ceram. Soc. England 10. 94. (1911) i 11. 167. (1912).

<sup>4)</sup> J. W. Samoïłow. Trans. Ceram. Soc. England 23. 338—339. (1924).

<sup>5)</sup> J. W. Samoïłow. Bull. l'acad. sci. Russie. 1909, 1137; 1914, 779; 1915, 197.

<sup>6)</sup> W. Wernackij (Vernadsky) Trans. Ceram. Soc. England 24. 13—22. (1925). 22. 398—401. (1923); W. Agafonow i W. Wernackij Comp. rend. 178. 1082. (1924).

<sup>7)</sup> J. W. Mellor i A. D. Holderoft Trans. Ceram. Soc. England 10. 94. (1911).

<sup>8)</sup> J. W. Samoïłow ibid. 23. 338. (1924).

<sup>9)</sup> The reaserch staff of the General Electric. C<sup>o</sup>. J. F. Hyslop Trans. Ceram. Soc. England 24. 402—406. (1925).

manego przez prażenie andalazytu w temp. 1550° w ciągu 5 godz., jako druga próbka mulitu została użyta cegła ogniotrwała, ogrzewana w ciągu 12 miesięcy do temp. 1500°). J. F. Hyslop stwierdza następujące. Kaolinit rozkłada się całkowicie w temp. około 600°, tworząc krzemian trwały w granicach temp. 600°—900°. W wyższych temperaturach tworzy się mulit. Widma rentgenowskie naturalnego sylimanitu i mulitu, otrzymanego przez prażenie andalazytu, są różne. Gлина wypalona w temp. powyżej 1000° zawiera mulit a nie sylimanit. Temperatura, w której osiąga się zupełną równowagę t. j. współlistnienie obok siebie tylko mulitu i chry-stobalitu, jest różna dla różnych glin.

L. Navias i W. P. Davey<sup>1)</sup> stwierdzili również, że widma rentgenowskie naturalnego sylimanitu i mulitu otrzymanego przez stopienie glinki i krzemionki są różne. Widma wypalonego kaolinu i gliny plastycznej (ball clay) wykazują obecność mulitu.

P. Rosband<sup>2)</sup> na podstawie badań rentgenowskich starał się wyjaśnić wzajemny stosunek andalazytu, dystenu, sylimanitu i mulitu. Trzy pierwsze minerały posiadają, jak wiadomo, ten sam skład chemiczny  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ; mulit ma mieć skład  $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ . Z badań tych wynika, że sylimanit jest niespolimeryzowanym związkiem, andalazyt jest spolimeryzowany podwójnie, dysten poczwórnice. Co się tyczy sylimanitu i mulitu, to według P. Rosband'a posiadają one bardzo daleko idące podobieństwo. Według niego krystaliczna faza mulitu nie ma składu  $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$  lecz  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ .

G. G. Urasow<sup>3)</sup> w badaniach fizyko-chemicznych licznej grupy glin z Borwitz stwierdził, że „zatrzymanie się“ na krzywej ogrzewania w temp. 600° jest tem mniej nagłe, im glina jest bardziej plastyczna. Przez ogrzanie do temp. 387° mniej plastyczne gliny tracą mniej wody niż plastyczne. Przeważająca część wody wszystkich rodzajów glin wydziela się w granicach temp. 400°—425°. Urasow zwraca uwagę że gdyby wszystka woda konstytucyjna zawarta w glinie miała charakter wody krystalizacyjnej, to wydzielałaby się w ściśle określonej temperaturze; wydzielanie się wody z substancyj koloidalnych jest natomiast stopniowe. Według Urasowa dają się zaobserwować trzy okresy wydzielania wody z gliny (1) 100°—400°; (2) 400°; (3) 400°—600°.

Na zakończenie powyższego przeglądu prac, dotyczących teorii procesu wypalania, sprawozdawca pragnie zwrócić uwagę na szczególny charakter reakcyj chemicznych w ostatnim okresie wypalania. Przez przerwanie wypalania w pewnym jego stadium temperatura spada dość gwałtownie, przez co odbywające się reakcje chemiczne zostają nagle przerywane. Wskutek tego związki, znajdujące się w wypalonych wyrobach nie są w stanie równowagi trwałej, a tworzą układy zahamowane w dążeniu do osiągnięcia stanu równowagi. Ma się tu do czynienia z reakcjami zahamowanymi.

## 10. FARBIARSTWO I DRUKARSTWO.

**Sposób barwienia estrów błonnika.** — *Textilber. Wiss. Ind. u. Handel.* **8.** 388 (1927)<sup>4)</sup>.

Do barwienia estrów błonnika, jak n.p. octanu błonnika, nadają się doskonale połączenia aldehydo-dwusiarczynowe trudno rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych

<sup>1)</sup> L. Navias i W. P. Davey *J. Am. Ceram. Soc.* **8.** 640. (1925).

<sup>2)</sup> P. Rosband. *Z. Elektrochem.* **32.** 317—319. (1926).

<sup>3)</sup> Z. anorg. allgem. Chem. **154.** 152. (1926).

<sup>4)</sup> I. G. Farbenindustrie A. G. pat. niem. 432110.



barwników azowych. Przy obecności wolnej grupy aminowej można zabarwione włókno dwuazować i sprzęgać. T. S.

**Nowe doświadczenia zabijania kokonów gąsienicy jedwabnika za pomocą chloropikryny.** — GABR. BERTRAND. — *Ind. Text*, 1926, 444 i *Textilber. Wiss. Ind. u. Handel.* 8, 465 (1927).

Kokony poddaje się działaniu chloropikryny w zamkniętych naczyniach, przy czem wystarcza przekładać warstwy kokonów grubości 18—20 cm papierem napojonym chloropikryną. Po 1½—2 godzinach naczynie otwieramy. Zużycie chloropikryny jest nieznaczne i wynosi tyle gramów, ile było kg. kokonów. Sposób ten daje lepsze wyniki, niż zabijanie za pomocą pary i gorącego powietrza. T. S.

**Jedwab niemiecki.** *Leipz. Monatsschr. Text. Ind.* 1926, 403.

Hodowla jedwabiu w Niemczech jest ilościowo nieznaczna, lecz jakościowo stoi na bardzo wysokim poziomie. Kokony japońskie dają średnio włókno długości 400 m, włoskie 800 m. niemieckie do 2500 m. Taki wyniki osiąga się w Niemczech krzyżowaniem motyli z japońskimi. Morwa udaje się w Niemczech do 700 m nad poziom morza i daje pożywienie gąsienicom, które znoszą dobrze klimat Niemiec. T. S.

**Sposób utrwalenia barwników zasadowych.** — *Textilber. Wiss. Ind. u. Handel.* 8, 486 (1927)<sup>1)</sup>.

Jako środki utrwalające służą produkty utlenienia fenoli działaniem nadmanganianu i kwasu siarkowego. Produkty te rozpuszczają się w alkaliach i ciągną bezpośrednio na włókno, jednakże nie zabarwiają go. Te nowe produkty mogą być używane zamiast taniny. Zaprawianie bawełny, odbywa się przy 60—70° C w kąpeli, zawierającej sodę i sól kuchenną. T. S.

**Sposób powiększenia mocy jedwabiu sztucznego w stanie wilgotnym.** — H. KARPLUS<sup>2)</sup>. — *Textilber. Wiss. Ind. u. Handel.* 8 488 (1927).

Jedwab sztuczny poddaje się działaniu formaliny z dodatkiem mrówczanu sodu lub szczawianu sodu. T. S.

**O praktycznym zastosowaniu indygosoli w drukarstwie.** — H. RITTNER i GMELIN. — *Textilber. Wiss. Ind. u. Handel.* 8, 530 (1927).

Indygosole wprowadziły się dobrze do drukarstwa i dają dobre wyniki:

I. przy drukowaniu wspólnie z nowymi szybkimi trwałymi barwnikami (Rapidochtfarben),

II. jako ochrony pod czerń anilinową, również

III. dla druku na jedwabiu wiskozowym.

I. Skład farb drukarskich jest następujący:

Niebieska O: 100 g. Indygosolu O — 350 g. Wody gorącej — 550 g. Zagęszczenia krochmalowo-tragantowego. — Niebieska O4 B: 100 g. Indygosolu O4 B — 350 g. wody wrzącej — 550 g. Zagęszczenia krochmalowo-tragantowego. — Żółta: 30 g. Naftolu AS-G — 30 g. Oleju tureckiego — 30 g. roztworu chromianu potasu (1:4) — 150 g. Rapidogenu G w cieście — 260 g. wody ciepłej — 500 g. zagęszczenia krochmalowo-tragantowego. — Oranż I: 30 g. Naftolu AS-

<sup>1)</sup> I. G. Farbenindustrie pat. niem. 432113 (30. 8. 24).

<sup>2)</sup> Pat. amerykań. 1591922 (2. 6. 24).

RL — 30 g. oleju tureckiego — 30 g. roztworu chromianu potasu (1:4) — 180 g. Rapidogenu G w cieście — 230 g. wody ciepłej — 500 g. zagęszczenia krochmalowo-tragantowego. — Oranż II: Jak I z 30 g. Naftolu AS-BG. — Zielona: 400 g. żółtej — 545 g. niebieskiej O — 55 g. roztworu azotynu sodowego (1:2). — Rezeda: 800 g. żółtej — 160 g. niebieskiej O4 B — 40 g. roztworu azotynu sodowego (1:2). — Oliwkowa: 750 g. żółtej — 50 g. oranżu II — 160 g. niebieskiej O4 B — 40 g. roztworu azotynu sodu (1:2). — Brunatna: 600 g. oranżu I — 363 g. niebieskiej O4 B — 37 g. roztworu azotynu sodowego (1:2). — Niebieska: 400 g. niebieskiej O4 B — 300 g. niebieskiej O — 90 g. roztworu azotynu sodowego (1:2) — 100 g. roztworu 50 g. naftolu AS-G i 50 g. ługu sodowego 34°Bé w litrze — 32 g. wody. — Fiolet: 65 g. szybkiego trwałego bordo B w cieście (Rapidechtbordo) — 30 g. roztworu chromianu potasu (1:4) — 30 g. oleju tureckiego — 7 g. ługu sodowego 34°Bé — 600 g. zagęszczenia krochmalowo-tragantowego — 300 g. niebieskiej O4 B — 52 g. roztworu azotynu sodowego (1:2) — 216 g. wody. — Czerń: 14 g. naftolu AS-RL — 10 g. naftolu AS-G — 30 g. oleju tureckiego — 30 g. roztworu chromianu potasu (1:4) — 150 g. Rapidogenu G w cieście — 50 g. wody ciepłej — 400 g. zagęszczenia krochmalowo-tragantowego — 100 g. Indygosolu O — 116 g. wody gorącej — 100 g. roztworu azotynu sodowego (1:2).

Druki suszą się w mansardzie, następnie parują się w parowniku szybkim w ciągu 2—3 minut przy 100°C parą wilgotną, przechodzą na szeroko przez kąpiel z 40 cm<sup>3</sup> kwasu mrówkowego 90%-go i 80 g. soli kuchennej w litrze przy 90°C, następnie dobrze płócą się na gorąco i na zimno, mydła i znów płócą. Otrzymane w ten sposób kolory są żywe i trwałe.

## II. zastosowanie Indygosoli, jako ochron pod czerń anilinową.

Trwałe ochrony barwne	Żółta G δ	Oranż R δ	Fiolet B δ	Czerwień B δ	Różowa R δ	Niebieska B δ	Zieleń B δ	Szara IB δ
Indygosol żółty HGG . . .	100	—	—	—	—	—	—	—
„ oranż HR . . .	—	60	—	—	—	—	—	—
„ szkarłat HB . . .	—	—	—	80	—	—	—	—
„ fiolet AZB . . .	—	—	40	—	—	—	—	—
„ różowy IRcks . . .	—	—	—	—	50	—	—	—
„ O4 B . . .	—	—	—	—	—	50	—	—
„ zielony IB . . .	—	—	—	—	—	—	50	—
„ czerni IB . . .	—	—	—	—	—	—	—	10
Wody . . . . .	305	345	365	325	355	355	355	395
Gliceryny A . . . . .	50	50	50	50	50	50	50	30
Soli solucyjnej B . . . . .	30	30	30	30	30	30	30	20
Zagęszcz. krochm.-trag. . . . .	410	410	410	410	410	410	410	410
Szczawianu amonu . . . . .	40	40	40	40	40	40	40	40
Siarczynu potasu 45 Bé . . . . .	40	40	40	40	40	40	40	40
Octanu sodu . . . . .	25	25	25	25	25	25	25	25

Towar napawa się jak zwykle roztworem dla czerni anilinowej, suszy się, nie za mocno w Hot-flue, drukuje się ochrony, suszy, paruje 4 do 5 minut w szybkim parowniku Mather-Platta przy ok. 98°C, chromuje myje, mydli przy wrzątku



i płócce. Otrzymane kolory są daleko trwalsze, niż ochrony otrzymane za pomocą barwników zasadowych.

III. Zastosowanie Indygosoli dla jedwabiu wiskozowego. Za pomocą indygosoli otrzymujemy bardzo równe wyfarbowanie na towarze z jedwabiu wiskozowego, daleko równiejsze niż za pomocą barwników bezpośrednich, przyczem jedwab zachowuje swój połysk pierwotny.

Roztwór D: 5—10 g. Indygosolu — 25 g. gliceryny — 10 g. soli solucyjnej B — 840 g. wody — 50 g. tragantu (100:1000) — 10 g. rodanku amonu — 5 g. chloranu sodu — 50 wanadań amonowego (1:1000). — Ochrona biała: 500 g. british gum (1:1) — 150 g. Ranglitu C (1:1) — 50 g. Leukotropu W konc. — 100 g. bieli cynkowej (1:1) — 150 g. octanu sodu — 50 g. wody.

Towar napawa się na napawaczu roztworem D, suszy się w Hot-flue, ewentualnie drukuje się ochroną, paruje się w Mather-Platt'cie 2 razy po 5 minut przy 98—100°C, myje dobrze na zimno, następnie na gorąco i suszy. T. S.

**Manilla Kaukaska.** — G. WORONOW. — *Wjěstnik Inianowo djeła* 48—49; *Textilber. Wiss. Ind. u. Handel* 8. 549 (1927).

Na wybrzeżu kaukaskim morza Czarnego rośnie *Dracaena*, z liści której można otrzymać 80—90% włókna długości 1—1½ m., odznaczającego się bardzo znaczną mocą. T. S.

**Badania włókien zawierających Oksycelulozę.** — W. BARZ. — *Z. ges. Text. Ind.* 1925, 692 i *Textilber. Wiss. Ind. u. Handel* 8. 550 (1927).

Oznaczenie oksycelulozy wykonywa się 3-ma metodami. 1-sza zapomocą roztworu Fehlinga, na który oksyceluloza działa redukująco, wydzielając tlenek miedziawy, 2-ga za pomocą miareczkowania części redukujących po wygotowaniu z ługiem sodowym n 10 nadmanganianem, 3-cia przez wyfarbowanie porównawcze błękitem metylenowym, którym oksyceluloza się zabarwia bezpośrednio bez zaprawy. T. S.

**Wywaby kolorowe na wyfarbowaniach Naftolem AS.** — F. STRENG. — *Textilber. Wiss. Ind. u. Handel* 8. 708 (1927).

Z powodu pięknych trwałych odcieni i łatwego wywabiania wycieśnia Naftol AS artykuły β-naftolowe. Tak n. p. czerwien paranitranilinowa ustępuje miejsca pięknej czerwieni z Naftolu AS.

Kąpiel gruntowa: — 15 g. Naftolu AS-D — 30 cm<sup>3</sup> oleju tureckiego — 22 cm<sup>3</sup> ługu sodowego 34°Bé — 2 g. Nekalu BX suchego. — Kąpiel farbiarska: 14,25 g. czerwieni trwałej KB zasady — 100 cm<sup>3</sup> wody wrzącej — 14,25 g. kwasu solnego 20°Bé. Po rozpuszczeniu rozcieńczyć wodą i lodem do 350 cm<sup>3</sup>, dodać przy 12°C 5,7 g. azotynu sodowego, rozpuszczonego w 20 cm<sup>3</sup> wody zimnej, po upływie ½ godziny dodać 10,6 g. octanu sodu, rozpuszczonego w 30 cm<sup>3</sup> wody. Rozcieńczyć do jednego l.

Gruntuje się na napawaczce, suszy na Hot-flue, wywołuje się znów na napawaczce, następnie płócce się, mydli i suszy i drukuje wywaby, zawierające 120—150 g. Rongalitu C na kg. farby drukarskiej. Dla wywabów kolorowych używa się barwników kadziowych. Wywabianie i utrwalenie odbywa się w parowniku Mather-Platta za pomocą obfitej pary wilgotnej. Następuje utlenienie nadboranem sodu, po czem mydli się przy wrzátku, płócce i suszy. T. S.

STANISŁAW TOŁŁOCZKO.

## PODSTAWOWE POJĘCIA O ZJAWISKACH ADSORBCJI.

### 1. Czem jest adsorbpcja, a czem absorbcja?

Adsorbpcja — jest zjawiskiem zagęszczania, wzgl. rozrzedzania materiału  $B$ , rozmieszczonego przedtem jednostajnie w fazie ciekłej lub gazowej, który ogólnie zwiemy adsorbtywem, w granicznej warstwie, przylegającej do powierzchni zetknięcia tych faz z ciałem  $A$ , stanowiącym fazę stałą, której materiał jest chemicznie różny od adsorbtywu. — Ciało adsorbujące np. węgiel drzewny, krzemionka — zwiemy ogólnie adsorbentem lub adsorbensem.

Absorbpcja jest natomiast zjawiskiem wchłaniania materiału  $B$ , który ogólnie nazwać możemy absorbtywem, z przestrzeni (fazy), przezeń pierwotnie zajmowanej, w przestrzeń, którą tworzy ciało absorbujące  $A$ , t. j. absorbent, — zwany inaczej rozpuszczalnikiem.

By różnicę tych obu zjawisk należy zrozumieć, a nadto przewidzieć jakimi ogólnymi cechami będą się wyróżniać produkty wskutek tych przemian powstałe, — należy przedewszystkiem wyróżnić rodzaje energii, które tu działać mogą. Są nimi:

1<sup>o</sup> — Energia kinetyczna, wyrażająca się liczbowo wielkością:  $\frac{mu^2}{2}$ ,

gdzie  $m$  — jest masa, zaś  $u$  — szybkość drobin. Tkwi ona w ruchach, t. zw. cieplnych, poszczególnych drobin (molekuł) ciała  $B$ , które wchodzi w skład fazy ciekłej lub gazowej. Wartość tej energii jest — *ceteris paribus* — proporcjonalna do prężności gazu wzgl. do t. zw. ciśnienia osmotycznego, o ile mamy do czynienia z roztworem ciała  $B$ , w jakiejś cieczy, złożonej z odmiennego niż  $B$  rodzaju drobin.

2<sup>o</sup> — Energia potencjalna adsorbpcji, zwana też powinowactwem adsorbpcyjnym (Polonyi), ograniczona do cienkiej warstewki granicznej na zetknięciu się faz stałej z ciekłą lub gazową. — Tu występować bowiem muszą siły pochodzenia bądź to grawitacyjnego, bądź to elektrostatycznego. Energia ta zależeć musi zarówno od natury ciała  $A$ , tworzącego fazę stałą, jak też od natury ciała  $B$ , znajdującego się w fazie gazowej lub ciekłej.

3<sup>o</sup> — Energia chemiczna czyli t. zw. powinowactwo chemiczne. Jest to energia wewnętrzna (wewnątrz drobinowa), warunkująca możność wiązania się w nowe połączenia atomów, wchodzących w skład zarówno ciała  $A$  jak i  $B$ .

Jeśli w układzie dwufazowym ( $F_a$  faza stała —  $F_b$  faza gazowa wzgl. ciecz), złożonym z dwu odmiennych chemicznie ciał  $A$  i  $B$ , występuje działanie jedynie dwu pierwszych z wymienionych powyżej rodzajów energii, — mamy przed sobą wyłącznie proces fizyczny. — Gdy natomiast w grę wchodzi nadto trzeci czynnik powinowactwo chemiczne ciał  $A$  i  $B$  do siebie — mamy do czynienia z reakcją chemiczną.

Rozważmy, jakimi tu być mogą skutki działania w każdym z obu tych przypadków.

I. — Na granicznej powierzchni ciał  $A$  i  $B$  działają wyłącznie siły fizyczne (energia kinetyczna i potencjalna t. j. powinowactwo adsorbpcyjne). — Tu znów rozróżnić należy dwie następujące możliwości: a) Możliwość przenikania (jednostronnie lub obustronnie) drobin ciała  $A$  z fazy  $F_a$  do wnętrza fazy  $F_b$ , złożonej z drobin ciała  $B$ ; b) Niemożliwość takiego przenikania.



Przypadek (a) — gdy drobiny ciała  $A$  i  $B$  mogą jednostronnie lub obustronnie przenikać z jednej fazy w drugą. Przypadek ten może się zrealizować w następujących zetknięciach:

1.  $A$  ciało stałe —  $B$  ciecz
2.  $A$  „ „ —  $B$  gaz
3.  $A$  ciecz —  $B$  ciecz
4.  $A$  „ —  $B$  gaz.

Wynikiem przesunięć drobinowych w tych warunkach będzie zawsze powstawanie mieszanin jednorodnych: ciała  $A$  w środowisku ciała  $B$  lub odwrotnie ciała  $B$  w środowisku ciała  $A$ . Mieszaniny takie są to roztwory: gazowe, ciekłe i stałe. Proces ich wytwarzania się zwiemy rozpuszczaniem się albo absorbcją. Ciało rozpuszczające wzgl. absorbujące zwiemy rozpuszczalnikiem wzgl. absorbentem. Ciało rozpuszczone wzgl. zabsorbowane — absorbtywem.

Przewidzieć tu można wytwarzanie się następujących rodzajów mieszanin jednorodnych (fizycznych): 1. Ciekły roztwór ciała stałego  $A$  w cieczy  $B$ . — 2. Gazowa jednorodna mieszanina ciał  $A$  w  $B$  lub stały roztwór ciała  $B$  (gazu) w  $A$ . — 3. Ciekły roztwór cieczy  $A$  w cieczy  $B$  lub  $B$  w  $A$ . — 4. Ciekły roztwór gazu  $B$  w  $A$  lub gazowa mieszanina ciał  $A$  i  $B$ .

Przypadek (b) — przenikanie drobin  $A$  z fazy  $F_a$  do wnętrza fazy  $F_b$  lub odwrotnie jest uniemożliwione, lub niezmiernie utrudnione.

Przypadek ten ma miejsce, gdy jedną z faz (np.  $F_a$ ) stanowi ciało stałe  $A$ , o niezmiernie małej prężności pary  $p$ , względnie niezmiernie małej prężności roztwórczej. Wtedy na granicznej przestrzeni obu faz:  $A$  ciało stałe  $B$  ciecz, lub  $A$  ciało stałe  $B$  gaz — pod wpływem sił energii kinetycznej i potencjalnej, nastąpić mogą przesunięcia drobin  $B$  w granicznej warstewce fazy ciekłej lub gazowej, natomiast w fazie stałej, wskutek sztywności jej wewnętrznej budowy, przesunięć tego rodzaju oczekiwać nie należy. Przesunięcia te mogą być albo dodatnie albo ujemne, t. j. skierowane do lub od powierzchni granicznej fazy stałej  $F_a$ . W pierwszym przypadku nastąpi zagęszczenie drobin ciała  $B$  w warstewce (Fig. 1) przestrzeni przylegającej do powierzchni ciała stałego  $A$ , w drugim zaś — przeciwnie rozrzedzenie tychże.

Analogiczny obraz takiego zagęszczenia materiału oglądalibyśmy np. na powierzchni magnesu wprowadzonego do przestrzeni wypełnionej równomiernie zawieszoną paramagnetycznego ciała np. pyłkiem niklu, kobaltu, żelaza. Bieguny magnesu ściągałyby wtedy na swe powierzchnie rozmieszczone w powietrzu cząstki tych ciał. Działanie sięgałoby tym dalej, im potencjał pola magnetycznego, wytworzonego przez magnes, byłby większy. Podobny obraz zagęszczenia wytworzyłby się i w polu elektrostatycznym, np. w polu naładowanej elektrycznie kuli metalowej, umieszczonej w przestrzeni wypełnionej równomiernie zawieszoną pyłku naelektryzowanego przeciwnym rodzajem elektryczności. (Tak powstają np. kropelki mgły, gdy para wodna kondensuje się na elektronach lub jonach.) Odwrotnie mogłoby wystąpić rozrzedzenie tego materiału w przestrzeni dokoła kuli, gdy cząstki powyższej zawiesziny naelektryzowane byłyby tym samym rodzajem elektryczności co i naelektryzowana kula.

Obraz powyższy przeniesiony na każde ciało stałe  $A$ , umieszczone w przestrzeni ciekłej lub gazowej wypełnionej jednostajnie cząstkami ciała  $B$ , przedstawia zjawisko, które zwie się ogólnie adsorbcją. Ciało adsorbowane to adsorbtyw, ciało adsorbujące to adsorbent. Adsorbcja może być dodatnią lub ujemną: i jeden i drugi rodzaj adsorbcji znany jest oddawna.

W przypadku zjawiska adsorbcji, jako zjawiska czysto powierzchniowego, nie

wykluczona jest również i absorbcja, jako proces następczy. Mogłoby to mieć miejsce np. wtedy, gdy zaadsorbowane na powierzchni stałej drobinę adsorbtywu zdolają wnikać wgłąb materiału adsorbenta, czyli wytworzyć w nim roztwór stały.

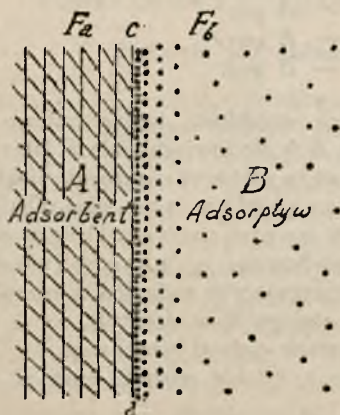


Fig. 1. Schematyczny obraz adsorbpcji dodatniej ciała  $B$  fazy  $F_b$  na powierzchni granicznej  $cd$  ciała  $A$ , tworzącego fazę  $F_a$  adsorbenta.

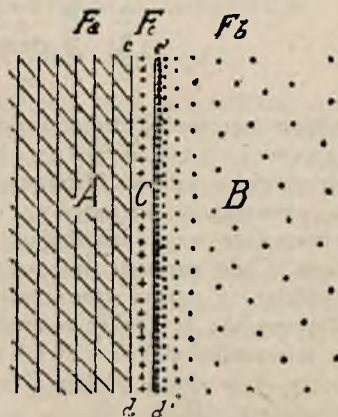


Fig. 2. Schematyczny obraz adsorbpcji złożonej. Powstałe na skutek reakcji chemicznej ciało  $C$  tworzy nową powierzchnię adsorbcyjną  $c'd'$ , t.j. nowy adsorbent na podłożu dawnego.

Istnienia tego rodzaju adsorbpcji złożonej mamy liczne przykłady, np. w pochłanianiu wodoru w gąbce platynowej lub palladowej.

II. — Oprócz działania sił fizycznych na granicznej powierzchni ciał  $A$  i  $B$  występuje nadto powinowactwo chemiczne tych ciał do siebie.

Z licznych możliwości przebiegu przemiany, która tu zajść może w zależności od stanu skupienia (faz) ciała  $A$  i  $B$ , rozważmy najbardziej dla każdej adsorbpcji interesujący przypadek:  $A$  — ciało stałe,  $B$  — ciecz lub gaz.

W chemicznej przemianie, która w tych warunkach odbędzie się, występować muszą obok siebie dwa procesy:

1° — właściwa adsorbpcja ciała  $B$  w granicznej warstewce fazy ciekłej wzgl. gazowej  $F_b$ , stykającej się ze stałą fazą  $F_a$  ciała  $A$ .

2° — reakcja chemiczna, odbywająca się pomiędzy drobinami ciała  $A$ , tworzącymi powierzchnię fazy stałej  $F_a$ , a będącymi z nią w najbliższym sąsiedztwie drobinami ciała  $B$ , zadsorbowanymi w granicznej warstewce fazy ciekłej wzgl. gazowej  $F_b$ .

W wyniku tej reakcji chemicznej pomiędzy drobinami  $A$  i  $B$  tworzy się nowe ciało, nazwijmy je  $C$ , czyli nowy gatunek drobin. Te nowo powstałe drobinę ciała  $C$  mogą albo pozostać w miejscach ich powstania albo je opuścić.

W pierwszym przypadku reakcja chemiczna ustać musi z chwilą, gdy te nowo powstałe drobinę  $C$  pokryją sobą całkowicie powierzchnię ciała  $A$  i odetną sobą w ten sposób styczność z ciałem  $B$ . Wytworzy się wtedy nowa (druga) faza  $F_c$  w postaci warstewki odgraniczającej pierwotną fazę  $F_a$  od fazy ciekłej  $F_b$ . To z kolei pociągnąć może za sobą zmianę w adsorbpcji drobin  $B$ , albowiem na pierwotnym podłożu (pierwotnym adsorbencie), wytworzył się nowy adsorbent ciało  $C$



jako warstewka  $F_c$ , granicząca obecnie bezpośrednio z fazą  $F_b$  (patrz Fig. 2). Przebieg tego rodzaju reakcji chemicznych mamy np. w tworzeniu się na płytkach metalicznych powłoki, złożonej z jej tlenków, siarczków lub węglanów na skutek chemicznego działania odpowiednich składników zawartych w powietrzu. Analogiczne zjawiska obserwować możemy też przy działaniu chemicznym ciał, znajdujących się w roztworze, na ciała stałe, np. w reakcji na powierzchni płytki ołowianej zanurzonej do wodnego kw. siarkowego, gdzie wytwarza się siarczan ołowiu jako warstewka nierozpuszczalnego ciała, albo w powstawaniu „pasywnej“ powłoki na żelazie pod wpływem kw. azotowego.

Gdy natomiast, wytwarzające się na powierzchni fazy stałej  $F_a$ , drobin ciała  $C$  opuszczają miejsca swego powstania, bądźto na skutek swojej rozpuszczalności w fazie  $F_b$ , bądźto na skutek braku adhezji do materiału fazy stałej  $F_a$ , natenczas reakcja chemiczna nie ustaje, gdyż świeżo obnażone drobin ciała  $A$  wchodzi w reakcję z drobinami ciała  $B$  wciąż nanowo.

Wnioski: 1) Istnienie adsorbpcji związanej z chemiczną zmianą natury adsorbenta, wzgl. wtórne powstawanie nowego adsorbenta na podłożu pierwotnego oraz omawiana wyżej możliwość wytwarzania się roztworu stałego wewnątrz masy pierwotnego adsorbenta — prowadzi do wniosku, iż w zjawisku adsorbpcji należy rozróżniać:

1<sup>o</sup> — adsorbpcję czystą, wyłącznie powierzchniową, t. j. wyłącznie fizyczną, ograniczoną do warstewki granicznej pomiędzy dwiema fazami różnych ciał;

2<sup>o</sup> — adsorbpcję złożoną, czyli t. zw. sorbcję (Freundlich: Kap. Chem. III., 143) jako wynik zbiorowy zjawisk: a) adsorbpcji powierzchniowej i następnie b) bądźto adsorbpcji, c) bądźto reakcji chemicznej, t. j. przemian, które z reguły nie ograniczają się do przestrzeni granicznej warstewki, oddzielającej różne fazy dwu różnych ciał  $A$  i  $B$ , lecz sięgać mogą w głąb obu faz.

2) Jeśli zachodzi adsorbpcja czysta, na powierzchni stałego adsorbenta, to produktem adsorbpcji — oznaczymy go symbolem  $A/B$ , — wytworzonym z adsorbenta  $A$  i adsorbtywu  $B$  — nie jest ciało jednorodne, lecz układ złożony co najmniej z 2 faz: adsorbentu w stanie stałym (faza  $F_a$ ) i adsorbtywu w stanie stałym, ciekłym lub gazowym (faza  $F_b$ ). Źródłem powstania takiego produktu zawsze niejednorodnego w najdrobniejszych swych wymiarach, jest wyłącznie energia potencjalna (powinowactwo adsorbpcyjne), związana z naturą fizyczną i chemiczną danego adsorbenta. Napięcie jej spada z oddaleniem od powierzchni adsorbenta i ogranicza się do cienkiej warstewki fazy, w której znajduje się adsorbtyw, bez względu na wymiary (głębokość) tej fazy. W pewnym oddaleniu od powierzchni adsorbenta, oddaleniu, którego rząd wielkości nie wiele wybiega poza wymiary pojedynczych drobin, a więc około  $10^{-7}$  cm, — wartość tej energii jest tak mała, że nie może przewyżżyć kinetycznej energii drobin adsorbtywu. Adsorbpcja jest tedy ograniczona do bardzo nieznacznego oddalenia od powierzchni adsorbenta.

Wyrazem tej energii adsorbpcyjnej jest ciepło oddawane przy procesie adsorbpcji t. j. ciepło adsorbpcji. Z ilości ciepła tego sądzić można o wielkości energii adsorbpcyjnej. Nie można jednak wnioskować, by źródłem tego ciepła była energia chemiczna czyli powinowactwo chemiczne pomiędzy drobinami adsorbenta i adsorbtywu.

Produkt adsorbpcji  $A/B$  pozbawiony więc jest najistotniejszych cech każdego połączenia chemicznego: 1<sup>o</sup> — jednorodności, co wynika z powyższego rozważania, 2<sup>o</sup> — określonego składu, co wynika z rozważań dalszych — i to w granicach rozległych i temperatur i ciśnienia (p. str. 744—747).

Już z powyższego przedstawienia adsorpcji, dotyczącego wyłącznie jakościowej strony zjawiska, możemy ustalić następujące wnioski, oparte na materiale faktów powszechnie znanych:

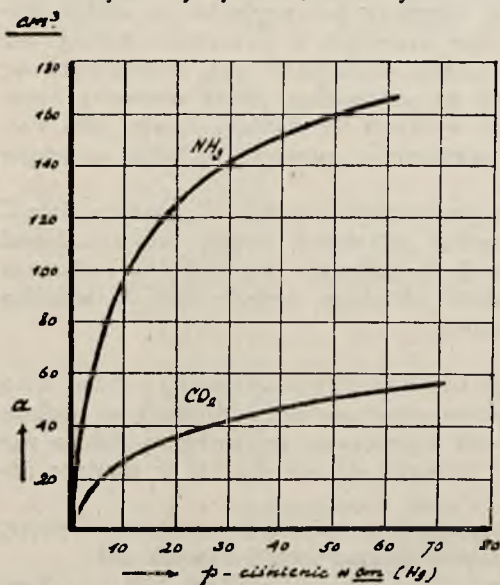


Fig. 3. Izotermny adsorpcji ze środowiska gazowego: na tegoż samego rodzaju węgla aktywno  $C_{akt}$  w  $t=0^{\circ}$ .

1<sup>o</sup> — Adsorpcja jest zjawiskiem fizycznym, ograniczonym wyłącznie do powierzchni ciała, odbywającym się jedynie na granicznych powierzchniach 2-fazowego i co najmniej 2-składnikowego układu fizycznego.

2<sup>o</sup> — Niema możliwości przewidywania istotnej różnicy pomiędzy adsorpcją ze środowiska ciekłego a gazowego, a więc np. pochłanianie fuzlu przez węgiel drzewny z ciekłego roztworu alkoholowego a adsorpcją par fuzlu z mieszaniny gazowej na tymże węglu — jakościowo nie mogą różnić się od siebie <sup>1)</sup>.

3<sup>o</sup> — Stopień adsorpcji czyli ilość adsorbtywu pochłoniętego przez określoną masę np. 1 g adsorbenta, w danej temperaturze zależy będzie: a) od natury adsorbenta, b) od natury adsorbtywu, c) od wielkości powierzchni czynnej adsorbenta a nie od jego masy (ciężaru).

## 2. Ilościowa strona zjawisk adsorpcji.

1. Zależność adsorpcji od ciśnienia wzgl. stężenia adsorbtywu. — Zasadniczą cechą każdego chemicznego połączenia jest stałość jego składu zarówno jakościowego, jak i ilościowego. Wytworzony z 2 ciał  $A$  i  $B$  związek chemiczny  $C$  posiada zawsze, nieraz bardzo rozległe, granice temperatur  $t$  i ciśnienia  $p$ , w których nie ulega żadnej zmianie. W produktach adsorpcji stałości tej niema. Ilościowy skład produktu adsorpcji jest w sposób ciągły zależny od temperatury  $t$  i ciśnienia  $p$ , pod jakimi znajduje się układ:  $A$ -adsorbens /  $B$ -adsorbtyw.

Dla każdego rodzaju adsorbenta  $A$  i adsorbtywu  $B$  w temperaturze niezmiennnej, choć dowolnej ( $t = const.$ ), a przy zmiennym ciśnieniu  $p$ , pod którym znajdują się drobiny adsorbtywu, produkt adsorpcji ma inny skład ilościowy. I tak samo: dla niezmiennego, choć dowolnego ciśnienia ( $p = const.$ ) ze zmianą  $t$  występuje zmiana w składzie produktu czyli zmienność  $B/A$ .

Stosunek:  $\frac{B}{A} = \frac{\text{ilość pochłoniętego adsorbtywu}}{\text{ilość chłonnego adsorbenta}} = a$ , wyrażamy zwykle w % ciężaru adsorbenta.

W maksymalnej swej wartości, t. j. gdy adsorbent nasycony jest adsorbtywem, stosunek ten  $a_{max}$ , liczony na 1 g adsorbenta, wyraża to, co nazywamy chłonnością danego adsorbenta na dany adsorbtyw.

W myśl powyższego przedstawienia stopień adsorpcji dla tegoż samego adsorbenta i adsorbtywu jest zmienny, w zależności od temp.  $t$  i ciśnienia  $p$ . Zależność tę ilustrują najlepiej załączone przykładowo grafiki.

<sup>1)</sup> Tegoż zdania jest i Berl & Andress: Ang. Chem. (1922), 722.



Przykład I. Fig. 3. Przebieg adsorpcji ze środowiska gazowego w stałej temp.  $t=0^{\circ}$ , a mianowicie dla amoniaku  $NH_3$  i bezwodnika węglowego  $CO_2$  na pewnym, lecz tym samym gatunku węgla aktywnego.

Przykład II. Fig. 4. Przebieg adsorpcji z roztworów, w stałej temp.  $t=20^{\circ}$ , a mianowicie dla: fuzlu, fenolu, kwasu bursztynowego, acetonu, w wodnych roztworach na tym samym gatunku węgla (węgla z krwi).

Przebieg wartości adsorpcji przedstawia więc krzywe, które zważają się izotermami adsorpcji. Wszystkie one mają analogiczny przebieg: rosną początkowo gwałtownie, potem powoli, dochodząc każda szybciej lub powolniej do pewnej maksymalnej wartości  $=a_{max}$ , czyli do stopnia nasycenia. Widzimy więc, że zarówno adsorpcja z fazy gazowej, jakoteż z cieczy<sup>2</sup> (z roztworów) ma przebieg jednaki, typowo ten sam. Matematycznie wyraża się też ona tym samym wzorem<sup>1)</sup>:

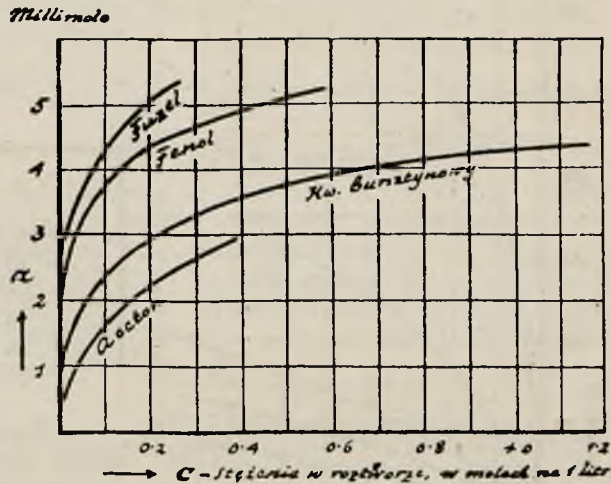


Fig. 4. Izotermy adsorpcji na  $C_{akt}$ . z roztworów w  $t=20^{\circ}$

Wzór ten wyraża się matematycznie następująco:

$$a = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (1),$$

$$a = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (2).$$

We wzorach tych oprócz powyżej omówionych ilości:  $a$  — ilości adsorbowanej (adsorbtywu) na 1 g adsorbenta,  $p$ ,  $c$  — ciśnienia wzgl. stężenia adsorbtywu w przestrzeni gazowej wzgl. w roztworze, występują stałe:

$\alpha$  — współczynnik adsorpcji, czyli ilość adsorbowanego ciała pod ciśnieniem jednostkowym np. ciśn.  $p = 1$  cm słupa rtęci (Hg),

$\frac{1}{n}$  — wykładnik adsorpcji, zmieniający swą wartość od adsorbtywu do adsorbtywu.

Wniosek: Z powyższych znanych powszechnie faktów co do ilościowego przebiegu zjawisk adsorpcji, wynika również niezbicie wniosek poprzednio już również podany (patrz str. 13), a mianowicie: nie ma żadnej istotnej różnicy pomiędzy adsorpcją ze środowiska ciekłego (roztworu) a gazowego.

2. Zależność adsorpcji od temperatury. — Zależność tę ilustruje grafikon (Fig. 5). — Z grafikonu Izoterm adsorpcji tlenku węgla  $CO$  na  $C_{akt}$ .

<sup>1)</sup> Jest to wzór, znany pod nazwą wzoru Freundlieha.

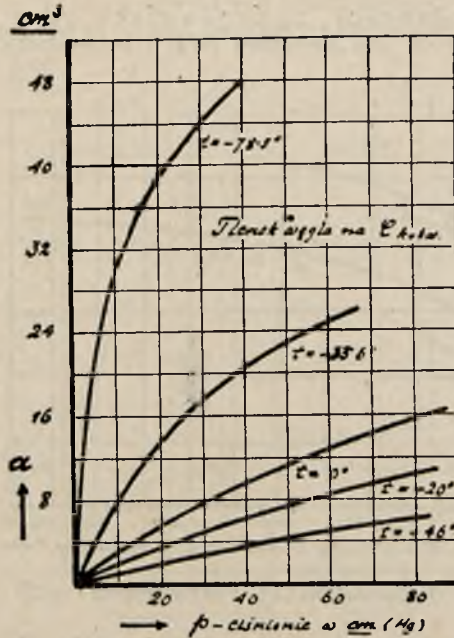


Fig. 5. Izotermy adsorbpcji CO na  $C_{akt}$ . (kokosowym).

bencie dla jakiejś określonej temperatury np.  $t=0^{\circ}$  należy zestawić wartości stałych  $\alpha$  i  $\frac{1}{n}$  dla tej właśnie temperatury. — Następująca tablica zawiera wartości stałych  $\alpha_0$  i  $\left(\frac{1}{n}\right)_0$  dla temperatury  $t=0^{\circ}$  dla kilku typowych gazów:

TABL. II.

Adsorbtyw	$\alpha_0 \text{ cm}^3$	$\left(\frac{1}{n}\right)_0$	Temp. kryt.
$N_2$	0.256	0.868	$-146^{\circ}$
CO	0.559	0.761	$-140^{\circ}$
Ar	0.224	0.881	$-122^{\circ}$
$CH_4$	2.691	0.562	$-82^{\circ}$
$C_2H_4$	23.72	0.229	$+10^{\circ}$
$CO_2$	8.25	0.530	$+31^{\circ}$

Wnioski: 1) Każde ciało, będące bądź to w stanie gazu, czy pary, bądź to w roztworze, jest dla danego rodzaju adsorbenta i tylko dla niego całkowicie scharakteryzowane co do wysokości swej adsorbpcji przez 2 wartości, a mianowicie: przez wartości stałych:  $\alpha$  i  $\frac{1}{n}$ , jego izoterm adsorbpcji.

2) Z liczb zawartych w powyższej tablicy, na podstawie wzoru (1), możemy z łatwością obliczyć stopień adsorbpcji danego adsorbtywu na danym rodzaju adsorbenta, np. etylenu  $C_2H_4$ , wyrażony w procentach ciężaru adsorbenta dla temp.

kokosowym widzimy, że ze wzrostem temperatury maleją ilości  $\alpha$  tlenku węgla CO adsorbowanego na węglu aktywnym. Liczbowo określają to dokładnie wartości stałych  $\alpha$  i  $\frac{1}{n}$ , które są tu:

TABL. I.

$t^{\circ}$	$\alpha \text{ cm}^3$	$\frac{1}{n}$
$-78.5^{\circ}$	11.96	0.384
$-33.6^{\circ}$	2.51	0.560
$0^{\circ}$	0.559	0.761
$+20^{\circ}$	0.287	0.822
$+46.2^{\circ}$	0.151	0.843

Analogiczny przebieg izoterm adsorbpcji wykazują również inne gazy i pary. Zawsze dla tegoż samego adsorbtywu wartości  $\alpha$  — maleją, a wartości  $\frac{1}{n}$  — rosną z temperaturą.

Chcąc więc porównać wielkości adsorbpcji różnych ciał na tym samym adsorbencie



$t=0^{\circ}$ . Wyniesie on dla  $C_2H_4=29,6\%$ , dla  $N_2=0,32\%$ . Ze zmianą ciśnienia  $p$  wzgl. stężenia  $c$  adsorbtywu w fazie gazowej wzgl. w roztworze, wartości te ulegną zmianie zgodnie z przebiegiem izoterm danego ciała (p. grafikon Fig. 3 i 4). — Przy dojściu adsorbpcji do stanu nasycenia wartość obciążenia danego adsorbenta danym adsorbtywem, wyrażona w procentach — jest wielkością, którą, jak już wymieniliśmy (str. 12) przyjęto oznaczać jako chłonność.

3) Pytanie, od jakich fizycznych własności adsorbtywu zależeć może wielkość jego adsorbpcji czyli wartość stałych  $\alpha$  i  $\frac{1}{n}$  na danym rodzaju adsorbenta, nie jest dotąd ostatecznie rozstrzygnięte. Zauważony dla wielu ciał związek pomiędzy stopniem ich adsorbpcji na tym samym adsorbencie a ich zagęszczalnością, której wyrazem częściowo jest np. tak zwana krytyczna temperatura (p. str. 746, Tabl. 2, kolumna 4) — nie jest żadną prawidłowością ogólną, a tylko orientacyjną regułą, wykazującą bardzo znaczne i liczne odstępstwa. Stąd wynika niemożność przewidzenia z góry wysokości adsorbpcji różnych ciał, w zależności od fizycznych cech adsorbtywu.

### 3. Zależność adsorbpcji od fizycznej budowy i natury adsorbenta.

1. Wielkość powierzchni adsorbenta. — Skoro adsorbpcja jest najściślej związana z wielkością powierzchni a nie z masą ciała adsorbującego, należałoby ilość adsorbowanego materiału obliczać nie na jednostkę masy, np. 1 g, lecz na jednostkę powierzchni, np. 1  $cm^2$ , adsorbenta. To jednak nie jest do urzeczywistnienia, gdyż niema dotąd ściślej metody pozwalającej na obliczenie wewnętrznej (czynnej) powierzchni ciała porowatego. Według Meklenburga (Ang. Chem. 37, 875; 1924 r.) powierzchnia ta np. dla wysoce adsorbującego węgla marki „Carboraffin“, preparowanego zapomocą chlorku cynku  $ZnCl_2$  metodą patentu niemieckiego L. 290656, wynosi 600  $m^2$  na 1 g masy! Jest więc ogromna. Oczywiście, że im ona jest większa, tem wyższa będzie wartość liczbowa adsorbpcji na 1 g masy, tem skuteczniejsze będzie działanie chłonne danego adsorbenta.

2. Kształt powierzchni adsorbenta. — Lecz na stopień chłonności materiału porowatego, stanowiącego materiał adsorbentu oprócz wielkości jego powierzchni wewnętrznej, wpływać też musi i kształt tej powierzchni, a więc: wymiary kanalików w ciełe porowatem lub wymiary i kształt poszczególnych cząstek, jeśli ciało adsorbujące przedstawia materiał sypki. Do tych bowiem por albo przestrzeni wolnych w agregacie cząstek adsorbenta musi mieć łatwy dostęp ciało adsorbowane z fazy ciekłej lub gazowej. Dochodzi tam ono głównie przez dyfuzję, poczem dopiero wchodzi w sferę działania sił potencjalnej energii powierzchni stałej (p. wyżej str. 740). Z tego wynika, że nie dość jest wytworzyć materiał wysoce rozdrobniony, czyli przedstawiający wielką powierzchnię w stosunku do jednostki jego masy, by przez to rozdrobnienie samo stał się on dobrym adsorbentem, lecz należy nadto powierzchnię tą uczynić dostępną dla wnikania (dyfuzji adsorbtywu). Wymownym dowodem tego jest np. wysoce rozdrobniona sadza o małej stosunkowo zdolności adsorbpcyjnej w porównaniu do zwykłego węgla drzewnego o zdolności znacznie wyższej lub do węgla kokosowego, wypalanego z twardych łupin owoców kokosu, o jeszcze większej chłonności. Przekonano się już dawno, że właśnie w węglach pochodzenia drzewnego zachowanie pierwotnego szkieletu tkanki roślinnej o wysoce rozwiniętej powierzchni wewnętrznej i odpowiednich wymiarach porowatej przestrzeni — jest czynnikiem decydującym o stopniu ich zdolności adsorbpcyjnych.

3. Jakość materiału, tworzącego powierzchnię adsorbującą.— Wreszcie jakość materiału czyli natura chemiczna, z którego składa się adsorbent, odgrywa niezaprzeczoną rolę w jego zdolności adsorbcyjnej. Dowodem tego są pomiary dokonane z różnemi adsorbentami, a tem samem adsorbtywem. Berl & Waschendorff (Ang. Chem. 37, 747) wykazują tę różnicę zapomocą izoterm ( $20^{\circ}$ ) adsorbcji benzolu na 5 różnych gatunkach węgla chłonnego i krzemionce aktywnej jako różnycy adsorbentach.

Różnice chemicznego składu tych ciał oraz stopień chłonności w nich benzolu określa następująca tablica:

TABL. III.

Adsorbent	Popiół zeń otrzymany	$\Delta t$ podwyższenia temp. prop. do ciepła adsorbcji
Węgiel <i>A</i> (Bayer)	4·0%	5·8 <sup>0</sup>
„ <i>B</i> (inny rodzaj)	2·8%	7·5 <sup>0</sup>
„ <i>C</i> „ „	4·6%	6·0 <sup>0</sup>
„ <i>D</i> (z brun. węgla)	5·1%	5·2 <sup>0</sup>
„ <i>E</i> (z buku)	1·2%	4·0 <sup>0</sup>
Krzemionka (Patr.)	96·8%	3·0 <sup>0</sup>

Z tablicy tej widoczna, że użyte tu gatunki węgla adsorbującego: 1<sup>0</sup> — nie są czystym węglem, lecz są przepojone (impregnowane) różnymi mineralnymi składnikami, które albo wchodziły w skład pierwotnego materiału naturalnego, np. węgle *D* i *E*, albo częściowo dodane zostały przy fabrykacji, jak np. w węglu Bayera *A*, produkowanym zapomocą chlorku cynku  $ZnCl_2$ ; 2<sup>0</sup> — wykazują różne podwyższenia temperatur przy odbytej na nich adsorbcji benzolu (kolumna 3). Podwyższenia temperatur są tu proporcjonalne do wielkości wydzielonego przy adsorbcji ciepła, stanowią więc energetyczną miarę stopnia adsorbcji (p. str. 12).

#### 4. Czy adsorbcja jest zjawiskiem odwracalnem?

Jeśli przez adsorbcję rozumiemy zjawisko, polegające jedynie na fizycznym zagęszczeniu materiału, adsorbowanego na powierzchni ciała adsorbującego, bez wytworzenia się ciała nowego na skutek jakiegokolwiek reakcji chemicznej, — natenczas proces adsorbcji musi być zjawiskiem bezwzględnie odwracalnem. Znaczy to, że w razie zmiany czynników, warunkujących wielkość adsorbcji  $a$ , a więc zmian: ciśnienia  $p$ , względnie  $c$  stężenia, i temperatury  $t$  (p. wykresy Fig. 3, 4, 5) — musi przesuwać się stan równowagi pomiędzy cząstkami adsorbtywu, związanymi na adsorbencie, a cząstkami tegoż (adsorbtywu) w przestrzeni, otaczającej adsorbent (w fazie gazowej lub ciekłej). Innemi słowy przebieg krzywych izoterm adsorbcji musi być jakościowo i ilościowo ten sam, bez względu na to, czy przechodzimy od najmniejszych wartości ciśnienia  $p$  do najwyższych ( $p_{max}$  — ciśnien. nasycenia), czy odwrotnie. Tak samo i przy zmianach temperatur  $t$ .

Tak jest w istocie. Stwierdzono to oddawna (Dewar, Freundlich i t. d.) pomiarami na najrozmaitszych przykładach.

Ponieważ adsorbcja, jako skutek działania energii potencjalnej, umiejscowionej w polu adsorbcji (p. str. 743) przebiega zawsze z wydzielaniem ciepła, przeto przy odwróceniu zjawiska adsorbcji czyli w procesie oddawania po-



branego przez adsorbent adsorbtywu, — ilość ciepła pobrana musi być równoważna pierwotnej ilości oddanej. I tak jest w rzeczywistości.

Wniosek: A więc adsorbpcja, gdy jest czysto fizyczna (nie związana z sorbcją), jest zarówno materialnie i energetycznie zjawiskiem odwracalnym.

### 5. Czy da się przewidzieć możliwość regeneracji adsorbtywu i adsorbenta? W jakich warunkach i jakimi środkami?

Z odwracalności zjawiska adsorbpcji wynika możliwość dania *a priori* odpowiedzi na następujące pytania:

1<sup>o</sup> — Czy możliwym jest całkowita regeneracja adsorbenta *A*, a także adsorbtywu *B*, z ich związku ze sobą *B/A* w naładowanym adsorbencie?

2<sup>o</sup> — W jaki sposób można zadanie to urzeczywistnić i jakimi środkami? Oba te pytania mają niezwykłą doniosłość nie tylko w dziedzinie badań czystonaukowych, lecz również i w dziedzinie techniki przemysłowej, która coraz to częściej posługuje się środkami adsorbpcji dla wydzielenia najrozmaitszych składników z ich mieszanin ciekłych lub gazowych.

Rzut oka na przebieg typowych izoterm, charakteryzujących jakąkolwiek adsorbpcję, np. adsorbpcję tlenku węgla *CO* na węglu aktywnym (Fig. 5, str. 746) lub par eteru na węglu aktywnym (Fig. 6, str. 750) wskazuje nam od razu, że:

1<sup>o</sup> — ze zmniejszeniem ciśnienia t. zw. parcjalnego *p* drobin adsorbtywu w fazie gazowej czy ciekłej albo, co na jedno wychodzi, ze zmniejszeniem jego koncentracji *c* w tej przestrzeni — musi zmniejszać się ilość adsorbtywu *a*, związana na adsorbencie;

2<sup>o</sup> — ze zwiększeniem temperatury *t* również nastąpić musi analogiczne zmniejszenie wartości *a*.

Gdyby oba te czynniki zostały zastosowane jednocześnie lub kolejno jeden po drugim, skutek działania byłby o wiele wydatniejszy.

1. Wydzielanie adsorbtywu z adsorbenta za pomocą obniżania ciśnienia i podwyższania temperatury. — By zdać sobie sprawę, w jakim stopniu oba te środki mogą być skutecznie zastosowane, rozważmy dokładnie na szczegółowych przykładach dwa przypadki: adsorbpcję gazów trwałych i adsorbpcję par cieczy.

(1). Adsorbpcja tlenku węgla *CO* na węglu aktywnym (Fig. 5, str. 746). Z wykresów Fig. 5, przedstawiających przebieg izoterm dla tego układu, od razu stwierdzamy: że schodząc z początkowego ciśnienia, dajmy na to,  $p=80$  cm (Hg) i temp.  $t=0^{\circ}$ , którym odpowiada wartość tlenku węgla  $a=18$  cm<sup>3</sup>, t. j. 0.0225 g czyli 2.25% ciężaru węgla, otrzymujemy dla  $p=10$  cm (Hg) i  $t=46.2^{\circ}$ , wartość dla  $a=1.5$  cm<sup>3</sup>, co odpowiada 0.00187 gr. Innymi słowy: pierwotne obciążenie adsorbenta spadło w tych warunkach 12-krotnie, co stanowi w obciążeniu węgla = 0.19%. Widzimy dalej, że nawet przez samo tylko dostateczne zmniejszenie ciśnienia *p*, np. do  $p=0.1$  cm, a bez zmiany temp.  $t=0^{\circ}$  osiągnąć można jeszcze większy skutek. W tych warunkach spada bowiem wartość adsorbpcji (patrz wykres) tlenku węgla, praktycznie biorąc do  $a=0$  czyli adsorbent zostaje z powrotem zregenerowany, a adsorbtyw oddzielony.

(2). Adsorbpcja par eteru na węglu aktywnym. Nie zawsze jednak przez samo tylko znacznie zmniejszenie ciśnienia *p* i zastosowanie podwyższonej temp. *t* dojść można łatwo do zupełnego uwolnienia adsorbenta z adsorbtywu. W tym celu rozpatrzmy przykład o wyższym stopniu adsorbpcji, a mianowicie adsorbpcję par

eteru na aktywnym węglu, przedstawiony na wykresie (Fig. 6), gdzie przy pełnej adsorbpcji (ads. nasycenia) mamy w  $t=0^{\circ}$  i pod ciśnieniem  $p=6.9 \text{ cm (Hg)}$ ,  $a=0.36 \text{ g}$ , czyli 36% ciężaru adsorbenta, w tym przypadku aktywnego węgla. W porównaniu do poprzedniego przykładu, widzimy tu stosunkowo bardzo znaczną adsorbpcję nawet przy nieznacznem ciśnieniu, gdzie dla  $p$  np.  $p=1 \text{ cm (Hg)}$  wynosi ona jeszcze  $a=28\%$  wagi węgla czyli tylko 1.4 razy mniej, w porównaniu do adsorbpcji maksymalnej (nasycenia). A nawet zastosowanie jeszcze mniejszego ciśnienia, np.

Staż g eteru  
w % C<sub>akt</sub>

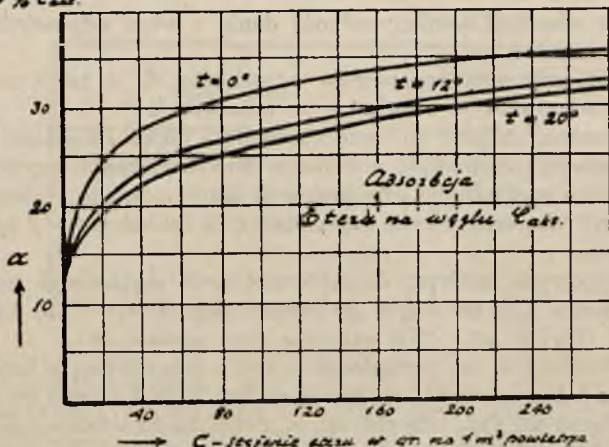


Fig. 6. Izotomy adsorbpcji par eteru  $(C_2H_5)_2O_2$  na  $C_{akt}$ .

przy bardzo małych ciśnieniach stopień adsorbpcji jest jeszcze znaczący.

Z przebiegu izoterm tej adsorbpcji dla różnych temperatur widzimy nadto, że podwyższenie temperatury w granicach kilkudziesięciu stopni również nie wiele zaważać tu może. Trzeba by więc sięgnąć do znaczniejszego, być może z górą 100° wynoszącego podniesienia tejże, czego jednak dla braku w danym przypadku odpowiednich pomiarów szczegółowych, dokładnie przewidzieć nie można.

Wytwarzanie daleko posuniętej próżni oraz stosowanie wysokich temperatur nie zawsze jest jednak możliwe i to z różnych względów:

1° — Usuwanie adsorbtywu zapomocą wysokich próżni przy użyciu sprawnie działających pomp gazowych, w rozmiarach technicznej przeróbki nie jest rzeczą prostą.

2° — Ogrzewanie do wysokich temperatur nie zawsze może być zastosowane, a mianowicie zarówno ze względu na wytrzymałość adsorbenta, jakoteż i adsorbtywu, albowiem: a) adsorbent może w tych warunkach ulec destrukcji, bądź to fizycznej, bądź chemicznej; b) adsorbtyw może przekroczyć granice swej chemicznej wytrzymałości, a więc ulec rozkładowi; c) wreszcie zająć może reakcja chemiczna pomiędzy adsorbentem a adsorbtywem, która w niskiej temperaturze nie miała miejsca. W skutkach swych przypadki takie prowadziłyby do zupełnego lub częściowego zniszczenia adsorbenta oraz adsorbtywu na nim uwięzionego. Tak zwane „zatrucia“ adsorbenta odnieść należy do powyższych przyczyn.

2. Odpędzanie zaadsorbowanych ciał w strumieniu nie reagujących na nie gazów lub par. — Już oddawna znana była i stosowana na wielką skalę w praktyce laboratoryjnej i technicznej destylacja ciał w strumieniu gazów lub par nie działających na te ciała chemicznie.

$p=1 \text{ mm (Hg)}$  nie wiele tu pomóc może: w adsorbpcie wciąż jeszcze pozostają znaczne ilości pochłoniętego przezeń eteru.

Należałoby więc zejść tu do ciśnień jeszcze znacznie mniejszych czyli wytworzyć daleko bardziej posuniętą próżnię, sięgającą być może do 0.1 lub 0.01 mm (Hg). Tak samo rzecz się ma z wieloma innymi parami ciał, które mają wysoką temperaturę krytyczną (p. Tabl. II. str. 746) i wykazują mały

wykładnik adsorbpcji  $\frac{1}{n} =$

ok. 0.25, w zwykłej temperaturze. U tych ciał nawet



(1). Destylacja wolnych cieczy w strumieniu gazów lub par. Metodą tą posługujemy się np. przy otrzymywaniu olejków roślinnych, przy wyodrębnianiu terpentyny z żywicy i t. p., w szczególności wtedy, gdy ciało mające być przekroplone posiada zbyt wysoką temperaturę wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym lub rozkłada się poniżej temperatury wrzenia. Ten sam proces może być użyty również i do wypędzenia adsorbtywu, pochłoniętego w adsorbencie. Z góry można przewidzieć, że jest to wogóle możliwe oraz określić warunki, w jakich proces ten skutecznie zastosować się daje.

W tym celu rozważmy najpierw, jakie czynniki fizyczne, odgrywają decydującą rolę przy destylacji wolnych cieczy w strumieniu gazów lub par. Rozpatrzmy na konkretnym przykładzie np. na oddestylowaniu benzolu  $C_6H_6$  w strumieniu powietrza, przypuścmy w temp.  $20^{\circ}$ .

Uprzytomnijmy sobie najpierw mechanizm zjawiska, które tu zachodzi. Na granicy wolnej powierzchni (Fig. 7) benzolu, pozostającego w zamkniętej przestrzeni, w stałej temperaturze panuje równowaga t. zw. dynamiczna pomiędzy fazami: cieczą i jej parą, znaczy to, że w każdej sekundzie z jednostki powierzchni ( $1\text{ cm}^2$ ) cieczy taka sama ilość drobin benzolu przechodzi w fazę gazową, jak z fazy gazowej w fazę ciekłą. Wyobraźmy sobie, że przez wpuszczenie nagle strumienia powietrza ta para nasycona w gazowej fazie benzolu zostanie raptownie zdmuchnięta. Powierzchnię cieczy obejmie w tym momencie przestrzeń gazowa, w której nie ma wcale drobin benzolu czyli powierzchnia cieczy (benzolu) zetknie się z przestrzenią, stanowiącą dla drobin benzolu absolutną próżnię. W tych warunkach ustaje wzajemna wymiana drobin benzolu na granicy obu faz, a pozostaje tylko jednostronne wyrwanie się drobin benzolu z wolnej powierzchni cieczy czyli w pierwszej chwili parowanie w próżnię. Ilość wyparowanej w tych warunkach cieczy będzie proporcjonalna do prężności  $p_t$  w temp.  $t$ . Warstwa powietrza, stykająca się z wolną powierzchnią cieczy, odrazu wypełnia się jej parą, lecz strumień powietrza wciąż napływającego unosi ze sobą tę parę i proces odbywa się wciąż dalej.

Na podstawie tego kinetycznego obrazu parowania cieczy, w strumieniu przepływającego nad nią gazu, łatwo się wyprowadza wzór do obliczenia ilości (objętości) gazu, którą należy użyć do odparowania danej ilości cieczy, np. benzolu. Wzorem tym jest wyrażenie:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{b - p_t}{p_t} \dots \dots \dots (1),$$

gdzie  $V_1$  oznacza ilość (objętość) gazu, użytego do destylacji,  $V_2$  ilość (objętość) oddestylowanej cieczy,  $b$  — ciśnienie barometryczne,  $p_t$  — prężność pary destylowanego produktu, np. benzolu, w temp.  $t$  — destylacji. Prężność ta jest oczywista w stałej  $t$  wartością stałą.

Zapomocą tego wzoru obliczamy np., że dla przedestylowania  $5\text{ kg}$  benzolu w  $t=20^{\circ}$ , gdzie ma on prężność  $p_t=74.7\text{ mm}$  w strumieniu powietrza, pod barometrycznym ciśnieniem  $b=760\text{ mm}$ , trzeba przepuścić przezzeń objętość powietrza  $V_{20}=14.33\text{ m}^3$  t. j. 14300 litrów.

Ze wzoru tego czytamy dalej, że im  $p_t$  będzie mniejsze, tem większą być musi objętość  $V_1$  użytego gazu, dla oddestylowania tej samej ilości cieczy. I tak np. dla oddestylowania  $5\text{ kg}$  benzolu w temp.  $t=0^{\circ}$ , gdzie ma on  $p_t=26.5\text{ mm}$ , wyniesie ona  $V_0=39600$  litrów.

Ten sam proces zachodzi również, gdy zamiast obojętnego gazu użyjemy do destylacji benzolu pary jakiegokolwiek nie mieszającej się z benzolem cieczy, np. wody. Wynikiem będzie destylat, składający się z 2 niemieszających

jących się ze sobą cieczy: benzol — woda. Stosunek w nim obu składników wyrazi się wzorem:

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{p_1 \cdot M_1}{p_2 \cdot M_2} \dots \dots \dots (2),$$

gdzie:  $p_1$  — prężność pary wodnej,  $p_2$  — prężność par benzolu, w temp. destylacji, która zawsze jest niższą od temperatur wrzenia poszczególnych składników.  $M_1$  i  $M_2$  — liczby wyrażające t. zw. ciężary drobinowe wody, wzgl. benzolu.

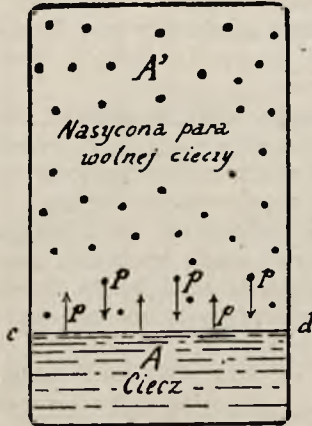


Fig. 7.



Fig. 8.

Wnioski: 1<sup>o</sup> — Destylacja wolnej cieczy w strumieniu gazów lub par jest w zasadzie destylacją pod zmniejszonym ciśnieniem, wytwarzającym się nad tą cieczą.

2<sup>o</sup> — Skład destylatu, t. j. stosunek  $V_1/V_2$ , wzgl.  $G_1/G_2$  pozostaje niezmienny, zmienia się jednak ze zmianą zastosowanej do destylacji temperatury.

3<sup>o</sup> — W ciągu całego przebiegu destylacji temperatura pozostaje niezmienna.

(2). Odpędzanie adsorbtywu z adsorbenta w strumieniu obojętnego gazu lub par. — Równowaga, panująca w stałej temperaturze pomiędzy fazą gazową (lub ciekłą), w której jednostajnie rozmieszczony jest adsorbtyw, a przestrzenią (warstewką), w której zagęszczony jest adsorbtyw  $B$  na adsorbencie  $A$  (jak to szkicowo przedstawia Fig. 8) — nie może być inną jak równowagą dynamiczną. Jest to postulat kinetycznej teorii materji. Na granicy ( $a, b$ ), oddzielającej jednostajnie wypełnioną adsorbtywem przestrzeń, a warstewką ( $a, b, c, d$ ), w której znajdują się związane adsorbentem drobin adsorbtywu, musi w stanie równowagi prężność drobin zadsorbowanych i wolnych być jednaka. Innymi słowy ilość drobin, która w jednostce czasu z jednostki powierzchni ( $a, b$ ) uchodzi, musi być równa ilości drobin, którą adsorbent przyciąga. Z chwilą usunięcia zupełnego lub częściowego wolnych drobin wypełniających równomiernie przestrzeń fazy gazowej  $B'$  — co jak widzieliśmy skutecznie można przeprowadzaniem strumienia gazu lub par — równowaga zostaje zachwiana: drobin powierzchniowe warstwy zadsorbowanej odparowują w całkowitą lub częściową próżnię, którą stanowi dla nich przepływający strumień obojętnego gazu lub par. Dotąd obraz jest zupełnie ten sam, co i przy parowaniu wolnych cieczy.



Lecz w miarę odparowywania wolnych cieczy, w stałej temperaturze (złożonych z jednego tylko gatunku drobin), prężność ich pary nasyconej nie ulega żadnej zmianie. Inaczej rzecz się ma przy odparowywaniu adsorbtywu związanego adsorbentem,

1<sup>o</sup> — Regeneracja adsorbtywu. — Tu w miarę odparowywania obnażają się coraz to głębsze warstwy drobin adsorbtywu, które adsorbent silniej utrzymuje. Wyrazem tego jest właśnie zależność stopnia adsorbcji  $a$  od ciśnienia  $p$  (p. str. 744—5). Im stopień nasycenia adsorbenta adsorbtywem jest mniejszy, tem mniejszą jest prężność pozostających na adsorbencie drobin.

W myśl tego pojmowania procesu odparowywania adsorbtywu z adsorbenta, który to proces jest zupełnie analogiczny do odparowywania wolnych cieczy w strumieniu obojętnego gazu lub par, należy doń odnieść ten sam wzór co poprzednio podany został dla wolnych cieczy (p. str. 751), t. j.

$$V_1 = V_2 \cdot \frac{b - p_t}{p_t} \dots \dots \dots (1),$$

z tą jednak odmianą, iż wartość  $p_t$  nie jest tu wielkością stałą w stałej temperaturze, lecz zmienia się jako funkcja stopnia nasycenia  $a$ , według zależności podanej poprzednio (p. str. 745):

$$a = a \cdot p^n \dots \dots \dots (2),$$

znaczy to, że w miarę posuwania się procesu odpędzania adsorbtywu z adsorbenta, muszą być zużyte coraz to większe ilości  $V_1$  (objętości) gazu wzgl. pary odpędzającej na tą samą ilość oddanego adsorbtywu. W przypadkach, gdy ma się do czynienia z adsorbcją o wysokim stopniu adsorbcji nawet pod bardzo nieznacznymi ciśnieniami, jak tego przykład daje nam przypadek adsorbcji eteru na węglu aktywnym (p. str. 750), gdzie nawet pod ciśnieniem  $p=1 \text{ mm (Hg)}$  znaczny procent adsorbowanego eteru pozostaje związany z adsorbentem — w przypadkach takich musimy z góry przewidywać zużycie nietylko coraz to większych, ale nadto bardzo znacznych ilości gazu (wzgl. par), koniecznych do zupełnego odpędzenia adsorbtywu.

W tych przypadkach mamy jednak możność uciec się jednocześnie i do drugiego czynnika, obniżającego wydatnie stopień adsorbcji, t. j. do temperatury (p. str. 746), czyli przeprowadzać odpędzanie adsorbtywu z adsorbenta w strumieniu nie zimnego, lecz ogrzanego gazu lub gorących par.

Wniosek: Z powyższego widoczna, że w myśl tych teoretycznych wywodów należy stwierdzić: nietylko możność zupełnego odpędzenia adsorbtywu uwięzionego na adsorbencie, lecz nadto przewidzieć z góry warunki, w jakich tego dokonać można.

Uwaga: Wszystkie powyższe rozważania co do możliwości i warunków odpędzania adsorbtywu z adsorbenta w prądzie przepuszczonego nad nim gazu lub par obojętnych, odnosi się również i do wypłukiwania adsorbtywu zapomocą odpowiednich rozpuszczalników ciekłych, w założeniu, że nie działają one chemicznie ani na materiał adsorbenta, ani uwięzionego w nim adsorbtywu. Uzasadnienie tego rozszerzenia wynika z tego samego założenia, co i wniosek, że nie ma istotnej przyczynowej różnicy pomiędzy adsorbcją w środowisku gazowym a adsorbcją w roztworach (p. str. 745). I tu i tam w grę wchodzi równoznaczne czynniki: 1<sup>o</sup> — ciśnienie drobin gazowych względnie ciśnienie osmotyczne drobin rozpuszczonych; 2<sup>o</sup> — prężność parowania wzgl. prężność roztwórcza, wstępująca na granicy odnośnych faz.

2° — Regeneracja adsorbenta. — Stosując zmniejszenie zewnętrznego ciśnienia (np. pompą) oraz podwyższenie temperatury, możemy w sprzyjających warunkach dojść do zupełnego oddzielenia adsorbenta od związanego z nim adsorbtywu, jak to wyjaśniliśmy szczegółowo w ustępie str. 749—50. Najłatwiej da się to wykonać w tych przypadkach, gdzie stopień adsorbcji w niskich ciśnieniach jest tylko drobnym ułamkiem adsorbcji nasycenia, jak to

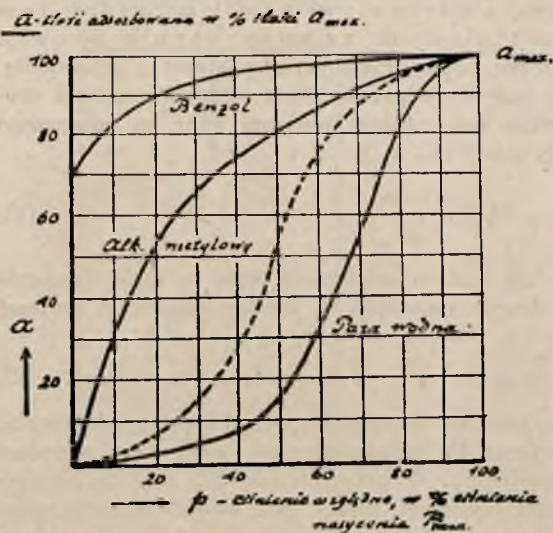


Fig. 9.

ma miejsce dla adsorbcji gazów, w szczególności gazów trwałych: np. tlenku węgla  $CO$  (Fig. 5), bezwodnika węglowego  $CO_2$  (Fig. 3), azotu, argonu (Tabl. II, str. 746) lub niektórych par, np. wody (p. obok Fig. 9)<sup>1)</sup>.  
Tą drogą uzyskujemy jednocześnie i regenerację adsorbowanego ciała  $B$  i adsorbenta  $A$ .  
Inaczej atoli rzecz się przedstawia, gdy do odpędzenia adsorbtywu  $B$ , stosować będziemy metodę przepłukiwania zarówno w strumieniu obojętnego gazu, jak i par, wzgl. w strumieniu ciekłego rozpuszczalnika. W warunkach tej metody nie możemy oczekiwać regeneracji wolnego adsorbenta, stwarza się tu bowiem możliwość nowej adsorbcji, mianowicie: pomiędzy pierwotnym adsorbentem  $A$  a nowym adsorbtywem  $C$ , którym jest gaz lub para, użyta do odpędzenia pierwotnego adsorbtywu  $B$ . Staje się to dlatego, że w miarę uwalniania się aktywnej powierzchni adsorbenta z adsorbowanych na niej drobin ciała  $B$ , powierzchnia ta swą potencjonalną energią oddziałuje coraz to wydatniej na środowisko, wypełnione drobinami ciała  $C$ . W miarę więc usuwania się drobin  $B$  z aktywnej powierzchni adsorbenta  $A$ , wytwarza się na tych miejscach jego powierzchni nowe zagęszczenie, a mianowicie adsorbcja drobin  $C$  na adsorbencie  $A$ . Powstaje więc zamiast pierwotnego układu:  $B/A$  nowy układ:  $C/A$ . Wynik tego procesu przedstawia się więc jako wymiana, którą symbolicznie oddać możemy tak:



Proces ten jest natury czysto fizycznej a nie chemicznej, jeśli zarówno układ  $B/A$ , jak i układ  $C/A$  są produktami czystej adsorbcji.

Powstały tą drogą nowy agregat adsorbcyjny  $C/A$  może w ten sam sposób być wymieniony na produkt następczej, dalszej adsorbcji  $D/A$  i t. d. Innemi słowy:

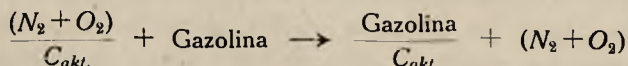
<sup>1)</sup> Para wodna adsorbowana na  $C_{akt}$  impregnowanym  $ZnCl_2$  (węgiel Bayera) wykazuje odmienny od typowego przebieg izoterm adsorbcji. Nadto krzywa adsorbcji (Fig. 9 — krzywa pełna) i resorbcji (kropkowana) nie pokrywają się tu z sobą. Świadczy to razem, że mamy tu przypadek adsorbcji złożonej (p. w. str. 743), na tle działania chemicznego drobin  $ZnCl_2$  i  $H_2O$ .



metodą wypędzania adsorbtywu z adsorbenta w strumieniu gazu, par czy cieczy nie można dojść do zupełnego oddzielenia wolnego adsorbenta.

W praktyce, w szczególności w praktyce technicznej, nie o to jednak chodzi, lecz chodzi o t. zw. regenerację adsorbenta czyli o odzyskanie go w tym stanie, w jakim był użyty do wykonania danej adsorbpcji, np. przy regeneracji węgla aktywnego użytego do pochłaniania par gazoliny — odzyskanie go z powrotem takim, aby chłonność jego na te pary nie uległa zmianie.

Jest rzeczą oczywistą, że adsorbent przechowywany w powietrzu, np. węgiel aktywny, nie jest adsorbentem wolnym; gdyż, znajdując się w kontakcie ze składnikami powietrza, musi z powietrza adsorbować jego wszystkie składniki. Stopień adsorbpcji każdego ze składników powietrza (a więc:  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  — pary) jest inny, ale z góry przewidzieć możemy, że jest on, np. na węglu aktywnym, dla każdego z tych składników różny (p. str. 746). Nadto jest on proporcjonalny do parcjalnych ciśnień tych gazów w powietrzu, a więc do wielkości  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  i t. d. Skoro suma tych parcjalnych ciśnień w powietrzu daje razem ciśnienie atmosfery, wskazywane barometrem:  $p_1 + p_2 + p_3 = b$  (ciśn. barom.), to tem mniejszy będzie udział każdego z tych składników w adsorbowanym produkcie, im mniejszą jest jego zawartość w powietrzu. Stąd widoczna, że np. węgiel aktywny, przechowywany w powietrzu, winien zawierać głównie  $N_2$  i  $O_2$  a w mniejszym daleko stopniu  $H_2O$  i  $CO_2$ , które to gazy razem stanowią w powietrzu poniżej 1%. Przy użyciu tak przechowywanego węgla do adsorbpcji ciał o wysokich współczynnikach adsorbpcji, np. do chwywania par gazoliny, mamy właściwie do czynienia z procesem adsorbpcyjnej wymiany, w szczególności w tym przypadku z procesem:



Skoro adsorbpcja jest zjawiskiem odwracalnem, co udowodniliśmy poprzednio (str. 748), przeto i powyższy proces wymiany adsorbpcyjnej musi być w zasadzie procesem odwracalnym.

Znaczy to, że agregat:  $\text{Gazolina}/C_{akt.}$ , czyli produkt adsorbpcji gazoliny na węglu aktywnym, może być użyciem powietrza: azotu i tlenu ( $N_2 + O_2$ ) z powrotem przeprowadzony w agregat:  $\text{powietrze}/C_{akt.}$ :



a stać się to może w warunkach, jakie mają miejsce przy przepuszczaniu coraz to świeżego strumienia powietrza nad zadsorbowanymi na węglu parami gazoliny.

Wniosek: Metodą przedmuchiwania lub przepłukiwania można więc w zasadzie uwolnić adsorbent (np. węgiel aktywny) od związanego z nim adsorbtywu (np. gazoliny) i przywrócić go do takiego stanu, w jakim był przed odbyciem adsorbpcji. Innymi słowy regeneracja adsorbenta jest zapomocą metody przedmuchiwania tymi gazami lub parami, którymi adsorbent przed użyciem był napojony, całkowicie do przewidzenia.

## 6. Przebieg adsorbpcji w czasie, czyli szybkość adsorbpcji.

Na zakończenie tych ogólnych wywodów o podstawowych cechach zjawisk adsorbpcji, należy jeszcze — choć w najogólniejszych zarysach — rozważyć kwestję: od jakich czynników zależeć może szybkość adsorbpcji.

Z góry należy zaznaczyć, że zagadnienie to, wyodrębnione pod ogólną nazwą kinetyki adsorbpcji, nie jest w obecnym stanie wiedzy w tym stopniu pogłębione, jak zagadnienie poprzednio omawiane, dotyczące równowagi układów adsorbcyjnych, czyli statyki zjawisk adsorbpcji.

Niemniej jednak szybkość adsorbpcji, t. j. przebieg adsorbpcji w czasie, ma pierwszorzędne praktyczne znaczenie, w wielu bowiem razach szybkość adsorbpcji decydować może o użyteczności adsorbenta. Gdyby np. szybkość adsorbpcji na węglu aktywnym dla różnych trujących gazów była za powolna, skuteczność ochronnego działania tego rodzaju węgla w maskach gazowych nie byłaby zabezpieczona.

Czynniki, które decydować mogą o szybkości adsorbpcji dla danego rodzaju adsorbenta i adsorbtywu, nie trudno przewidzieć. Będą nimi: dla danego układu  $B/A$ , pewne stałe, a mianowicie:  $1^0$  — stałe charakteryzujące ten układ w stanie równowagi, a więc wyżej objaśnione współczynniki  $\alpha$  i  $\frac{1}{n}$  (p. str. 745);  $2^0$  — nadto pewna stała charakteryzująca szybkość, z którą ten układ osiąga stan równowagi w czasie, czyli t. zw. stała szybkości adsorbpcji, nazwijmy ją stałą  $k$ . Te trzy stałe wchodzić muszą w wyrażenie, opisujące ilościowo przebieg adsorbpcji w czasie, wzgl. opisujące odwrotny proces — przebieg resorbpcji.

Wyrażenie tej zależności można wyprowadzić dedukcyjnie. Nie wchodząc w jaki sposób, podaję tu tylko wynik, który uzyskałem na wyrażenie do obliczenia stopnia nasycenia  $a_t$  — adsorbenta adsorbtywem w odstępie czasu  $t$  po rozpoczęciu procesu adsorbpcji wzgl. resorbpcji:

$$a_t = \alpha \cdot P^{\frac{1}{n}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{k \cdot t}{n}}\right) \dots \dots \dots (1)$$

$$a_t = \alpha \cdot P^{\frac{1}{n}} \cdot \left(e^{-\frac{k \cdot t}{n}}\right) \dots \dots \dots (2)$$

gdzie  $\alpha$ ,  $n$ ,  $k$  — wymienione wyżej stałe charakterystyczne, a  $P$  — prężność nasycenia,  $e$  — podstawa logarytmów naturalnych = 2.718... Wzór (1) wyraża przebieg adsorbpcji, wzór (2) odwrotny proces, t. j. resorbpcję w próżni.

Stałe  $\alpha$ ,  $n$ ,  $k$  — są zależne wszystkie od natury adsorbenta i adsorbtywu czyli od potencjału adsorbpcji (powinowactwa adsorbpcji). Nadto stała  $k$  zależy:  $1^0$  — od wielkości aktywnej powierzchni adsorbenta,  $2^0$  — od fizycznej własności tej powierzchni (kształtu) i t. d.,  $3^0$  — od warunków dyfuzji.

By z wyrażeń powyższych można było stopień adsorbpcji  $a_t$  dla danego adsorbenta i adsorbtywu liczbowo wyrachować w zależności od czasu trwania procesu, t. j. od momentu jego rozpoczęcia do chwili  $t$ , — trzeba oprócz zmierzonych dla tego układu i znanych już wartości  $\alpha$ , i  $\frac{1}{n}$ , zmierzyć wartości stałej  $k$  z jednoznacznym zdefiniowaniem. Dotąd materiałem takim nie rozporządzamy, bo dotychczasowe pomiary szybkości adsorbpcji dla różnych układów adsorbcyjnych były oparte na bardzo rozmaitych definicjach i wykonywane w najrozmaitszych warunkach.

---

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy“, Warszawa.

Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.

---

Z Drukarni Zakładu Narodowego imienia Ossolińskich we Lwowie  
Pod Zarządem Kazimierza Figwera.