PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XIV — 5 PAŹDZIERNIK 1930 — ZESZYT 19

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING — SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Z badań fizyko-chemicznych nad mieszankami spirytusowemi V

Contribution aux recherches physico-chimiques des carburants liquides contenant l'alcool

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI i H. STARCZEWSKA

Badania ebuljoskopowe i tonometryczne benzyny i mieszanek spirytusowych

Études ébullioscopiques et tonométriques de l'ésence et des carburants contenant l'alcool

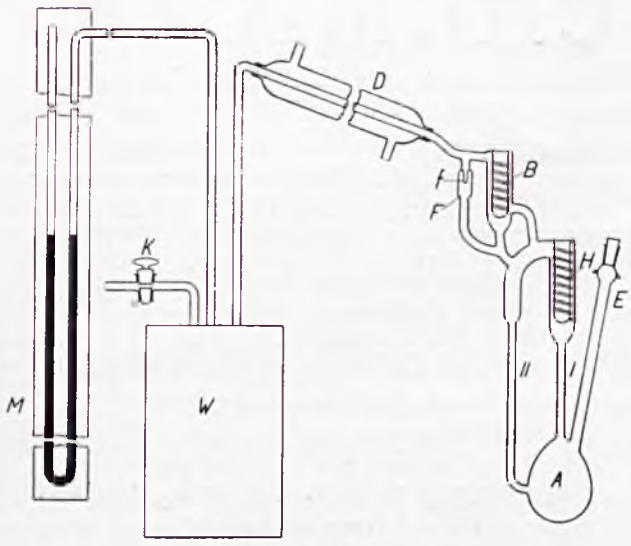
Komunikat 27

Aczkolwiek w codziennej praktyce laboratoryjnej punktami wrzenia cieczy nazywamy temperatury flegmy, utworzonej w postaci cienkiej warstewki na kulce termometrycznej, umieszczonej w parze, należy rozróżniać w gruncie rzeczy punkty wrzenia cieczy i punkty kondensacji oparów. O ile oznaczenie punktów kondensacji (skraplania) tworzącej się flegmy nie nastręcza trudności, o tyle oznaczenie punktów wrzenia cieczy, szczególnie, gdy faza ciekła składa się z mieszaniny wieloskładnikowej, nastręcza znaczne trudności. Istnieje cały szereg aparatów i przyrządów do oznaczania punktów wrzenia cieczy[1]). W ostatnich czasach jedno z nas skonstruowało nowy typ ebuljoskopu różnicowego, przystosowanego do jednoczesnego oznaczenia punktów wrzenia cieczy i kondensacji tworzącej się pary. Aby wyjaśnić działanie tego przyrządu, wspomnieć należy o trudnościach technicznych oznaczania punktu wrzenia cieczy. Umieszczając termometr we wrzącej cieczy odczytujemy zazwyczaj temperaturę wyższą od rzeczywistej dla powodów następujących: 1-o ciecz ulega przegrzaniu tem większemu, im gładsza jest powierzchnia naczynia, ogrzewanego od spodu palnikiem lub ogrzewaczem elektrycznym, 2-o temperatura wrzenia cieczy w różnych jej poziomych warstwach zależy nietylko od ciśnienia atmosferycznego, lecz także od nadciśnienia słupa cieczy od jej warstwy górnej do danego poziomu. Istnieją sposoby zmniejszania stopnia przegrzania cieczy, które w pewnych przypadkach sprowadzić mogą to przegrzanie do zera. Jednym z nich jest t. zw. aktywacja powierzchni[1]), drugi zaś polega na oddaleniu i oddzieleniu za pomocą wąskiego przejścia dna naczynia, gdzie się para wytwarza, od miejsca, gdzie się mierzy temperaturę jej wrzenia. Usunięcie trudności dokładnego obliczenia teoretycznego nadciśnienia, panującego w miejscu, gdzie znajduje się termometr, zanurzony we wrzącej cieczy, nie jest łatwe do uskutecznienia, gdyż nie jest znana ani średnia gęstość cieczy, ani też nie można oznaczyć właściwego poziomu cieczy wskutek ciągłego ruchu cieczy i pary.

Przyrząd używany w badaniach naszych,

[1]) Brown. J. Chem. Soc. **37**, 49, (1880), **39**, 517, (1881).
Zawidzki, Z. physik. Chem. **35**, 129, (1900).
Young, J. Chem. Soc. **81**, 768 (1902).
Wrewski, Z. physik Chem. **81**, 1 (1913).
E. Beckmann i C. Faust. Z. physik. Chem. **89**, 255 (1915).
W. Świętosławski, Roczniki Chem. **5**, 96 (1925), **7**, 30 (1927), **7**, 516 (1927).
Bull. Acad. Sci. Pol. 1924 wspólnie z Romerem 59, Bull. soc. chem. [4] **41**, 717 (1927). Z. physik. Chem. Cohen Festb. 286 (1927).

[1]) Aktywację przeprowadzamy sposobem Daniewskiego, bądź też W. Świętosławskiego. Pierwszy polega na zmaczaniu dna roztworem szkła wodnego, odparowaniu wody, wyprażeniu do czerwonego żaru, następnie na wygotowaniu ze stężonym *HCl* i później z wodą. Drugi polega na ogrzaniu do czerwoności dna naczynia i przytopieniu doń rozpylonego drobnego proszku z tego samego gatunku szkła, co i naczynie poddawane aktywacji.



Rysunek 1.

(rysunek 1) usuwa z jednej strony przegrzanie cieczy, z drugiej umożliwia wprowadzenie poprawki na nadciśnienie, o którem była mowa. Przyrząd ten składa się z naczynia jajowatego A, w którym umieszczamy mieszaninę cieczy, połączonego z dwiema rurkami I i II, posiadającemi rozszerzenie w górnych swych częściach. W jednem z nich — *H* nawprost naczynia *A* umieszczona jest próbówka, wtopiona do górnego brzegu rozszerzonej rurki. Rozszerzenie rurki II połączone jest w swej górnej części z przestrzenią *H*, oraz z przestrzenią *B*, znajdującą się z boku nad rurką II. W przestrzeni *B* znajduje się druga próbówka, wtopiona w podobny sposób do brzegów rozszerzonej rurki *B*. Przestrzeń *B* połączona jest dalej z chłodnicą *D*, posiadającą w dolnej swej części boczną rurkę *F*, wtopioną, jak to wskazuje rysunek, do rurki II. W rurce tej znajduje się t. zw. kroplomierz *f*, umożliwiający liczenie kropel cieczy, spływającej z chłodnicy, a więc dający możność prowadzenia kontroli intensywności wrzenia oraz ilości pary, wytwarzanej w jednostce czasu.

Do próbówek, znajdujących się w przestrzeniach *H* i *B*, nalewamy rtęci i zanurzamy dwa termometry, służące do oznaczania temperatury wrzenia cieczy t_H oraz temperatury skroplenia oparów (kondensacji) t_B. W przypadku cieczy indywidualnej mamy możność bezpośredniego oznaczenia różnicy pomiędzy temperaturą t_H i t_B, a więc oznaczenia tą drogą poprawki na temperaturę wrzenia cieczy, znajdującej się na poziomie kulki termometru. Ponieważ w przypadku cieczy indywidualnej temperatury kondensacji i wrzenia pod ciśnieniem jednakowem muszą być sobie równe, z zaobserwowanej różnicy $t_H - t_B$ oznaczyć możemy poprawkę na temperaturę wrzenia cieczy pod ciśnieniem atmosferycznem, zwiększonem o wartość nadciśnienia, spowodowanego słupem cieczy od jej poziomu aż do miejsca przelewu cieczy z przestrzeni *H* do rurki II. Działanie przyrządu jest następujące: ciecz doprowadzona do wrzenia porywana jest stale przez parę, wytwarzającą się w pobliżu dna naczynia, ku górze i przesuwana do rurki *I*, skąd wraca przez przelew, ściekając po rurce II do naczynia *A*. Wytworzona para wchodzi do przestrzeni *B*, kondensując się w niej częściowo, a następnie do chłodnicy *D*, gdzie ulega ostatecznemu skropleniu. Ciecz wreszcie skondensowana w chłodnicy *D*, ścieka po rurce *F*, przez kroplomierz *f* zpowrotem do rurki II. Z opisu działania przyrządu widać, że dzięki przewężeniu rurki *I* i oddaleniu przestrzeni *H* od naczynia *A*, usiłowano usunąć szkodliwy wpływ przegrzania cieczy w miejscu jej wrzenia.

Łatwo spostrzec, że w przypadku mieszaniny ciekłej wieloskładnikowej występują nowe trudności dokładnego oznaczenia temperatury wrzenia i kondensacji cieczy. Trudności te są tem większe, im większa jest rozpiętość pomiędzy temperaturami wrzenia składników wrzących najwyżej i najniżej; przyczem procentowy udział substancyj nisko i wysokowrzących może również wpływać niekorzystnie na dokładność oznaczenia. Komplikacje te polegają na tem, że podczas wrzenia składniki niżej wrzące wydystylowują z przestrzeni *A*, kondensują się w przestrzeni *B*, gromadzą się w chłodnicy *D* i w rurkach *F* i II. Występują tu więc wpływy szkodliwej przestrzeni przyrządu. Istnieją sposoby[1]) wprowadzania poprawki na tę szkodliwą przestrzeń, przekonaliśmy się jednak, że w badaniach naszych, gdzie nie chodziło nam o różnicę paru setnych stopnia, poprawka ta zasadniczej roli nie odgrywa i dlatego poprawki tej nie wprowadzaliśmy. Zaznaczyć musimy wreszcie, że to, co w tablicach oznaczać będziemy jako punkt kondensacji (temperatura t_B) jest właściwie temperaturą kondensacji flegmy, tworzącej się w na-

[1]) W. Świętosławski: Roczniki Chem. 9, 281 (1929).

czyniu *B*. Oczywiście, że temperatura ta zależna jest od wymiarów przyrządu i dlatego nie można jej uważać za zdefinjowaną stałą fizyczną danej mieszaniny. W badaniach naszych chodziło raczej o pomiary porównawcze z jednej strony, a z drugiej zaś o oznaczenie temperatury wrzenia różnych mieszanek spirytusowych pod ciśnieniem jednej atmosfery, celem uzupełnienia izoterm prężności par, o których była mowa w innej części cyklu badań nad mieszankami spirytusowemi. Badania nasze miały również na celu przeprowadzenie pomiarów temperatury wrzenia mieszanin ciekłych wieloskładnikowych dwojakiego typu. Jedne z nich utworzone były z wielu cieczy indywidualnych, nie tworzących ze sobą zespołów azeotropowych, drugie zaś składały się z mieszaniny zespołów azeotropowych z jednej strony, z drugiej zaś ze zwykłej mieszaniny cieczy, nie tworzących takich zespołów. W tem znaczeniu otrzymane przez nas wyniki muszą być bezpośrednio porównane z przebiegiem krzywych dystylacyj cząstkowych. Mieszaniny, należące do kategorji pierwszej, tworzą, jak o tem wspominaliśmy w innej części cyklu badań nad mieszankami spirytusowemi, grupę układów wieloskładnikowych ciekłych, których przebieg dystylacji może być przedstawiony za pomocą linji ciągłej bez występowania jakiegokolwiek raptownego przeskoku. Mieszaniny należące do grupy drugiej odznaczają się tem, że podczas dystylacji wykazują istnienie raptownego przeskoku, oddzielającego dystylację zespołów azeotropowych od dystylacji zwykłej (zeotropowej). W badaniach naszych chodziło o wykazanie, jak się zachowują podczas wrzenia pod ciśnieniem jednej atmosfery oba typy mieszanin. Równocześnie zatem przeprowadziliśmy badania porównawcze spółczynników $\frac{dp}{dt}$ poszczególnych mieszanin, aby i z tego punktu widzenia móc je scharakteryzować. W tym celu ebuljoskop różnicowy łączyliśmy z manostatem i manometrem i oznaczaliśmy punkty wrzenia mieszanin kolejno pod dwoma różnemi ciśnieniami. Ogrzewanie prowadziliśmy na łaźniach olejowych, ogrzewanych elektrycznie, przyczem we wszystkich pomiarach intensywność ogrzewania kąpieli regulowano tak, aby przez kroplomierz *f* ściekało 120 kropel kondensatu w ciągu minuty. Jak wspomnieliśmy, termometry zanurzone były w próbówkach *H* i *B*, napełnionych rtęcią. Niewątpliwie odbijało się to niekorzystnie na prędkości wskazań temperatury i pod tym względem przyrząd wykazywał znaczną bezwładność, tembardziej, że kondensaty większości mieszanek składały się z cieczy niskowrzących, posiadających stosunkowo niskie ciepło kondensacji. Z drugiej jednak strony cały przyrząd nie posiadał żadnych korków i był zupełnie szczelny.

Wyniki pomiarów.

Zbadane zostały punkty wrzenia, punkty kondensacji oraz spółczynniki $\frac{dp}{dt}$ następujących paliw ciekłych[1]): benzyny technicznej, użytej następnie do różnych mieszanek, benzyny normalnej firmy Kahlbaum, oraz szeregu mieszanek alkoholowo-benzynowych, spirytusowo-benzynowych, eterowo-spirytusowych, i eterowo-alkoholowych, oraz innych kombinacyj spirytusu lub alkoholu z benzyną i benzolem lub eterem, W tablicy 1-szej podane są punkty wrzenia (termometr umieszczony w przestrzeni *H*)

TABLICA I.

Mieszanka	t_H	t_B	$\Delta = t_H - t_B$	Granice wrzenia
Bz.	80,1—82,0	—	21—12,5	46°—178°
Bzn.	64,4	—	—	66° — 88°
KP.	64,8	62,6	2,2	55°—80°—176°
PA.	64,2	63,2	1,0	56°—80°—165°
PB.	66,8	65,75	1,05	56°—78°—165°
PC.	55,8	53,9	1,9	46° — 79°
PD.	62,9	62,0	0,9	53°—79°—162°
DA.	52,8	51,1	1,7	47° — 81°
DB.	68,2	67,5	0,7	63° — 78,5°
JA.	69,7	68,0	0,8	64°—79,5°—192°
JB.	68,9	67,4	1,0	57°—80,2°—165°
S.	69,6	69,0	0,6	63° — 98°

1) Zbadano ogółem następujące 10 mieszanek:
PA 50 spiryt. 94° + 30 benzyny + 20 benzolu + 3 eteru
PB 50 alk. abs. + 40 benzyny + 10 benzolu
PC 50 spiryt. 92° + 20 gazoliny + 30 benzolu
PD 50 spiryt. 92° + 20 benzyny + 30 benzolu + 5 eteru
DA 70 spiryt. 92° + 30 eteru
DB 90 alk. abs. + 10 eteru
KP 30 alk. abs. + 70 benzyny
S 86 spiryt. 85° + 10 benzyny + 2 benzolu + 2 eteru
JA 40 spiryt. 96° + 50 benzolu + 10 solvent nafty + + 0,5 oleiny
JB 30 spiryt. 96° + 25 benzyny + 45 benzolu + 0,5 oleiny

*) według Landolta.

oraz punkty kondensacji (termometr umieszczony w przestrzeni *B*) poszczególnych mieszanek cieklych. W przedostatniej kolumnie podane są różnice pomiędzy temperaturą wrzenia i temperaturą kondensacji każdej z tych mieszanek. Wreszcie ostatnia rubryka podaje granice temperatur wrzenia poszczególnych mieszanin na początku i przy końcu dystylacji, środkowa zaś liczba podaje punkt przeskoku, oddzielającego dystylacjęzespołów azeotropowych, od dystylacji zwykłej zeotropowej. Jak wskazuje tablica przeskok od dystylacji azeotropowej do zwykłej posiadają następujące mieszanki: *PA*, *PB*, *KP*, *JA* i *JB*. Jednakże w zależności od składu poszczególnych mieszanin, przeskoki te znajdują się w różnych miejscach krzywych dystylacji. Następujące zestawienie podaje procentowe ilości zespołów azeotropowych, oddystylowanych do momentu przeskoku, oraz różnice temperatur wrzenia mieszaniny, oraz kondensacji pary, tworzącej się podczas dystylacji.

Mieszanka	% dystylatu azeotropowego przy dyst. w aparacie W. Świętosławskiego	$t_H - t_B$
KP.	57,2	2,2
JB.	79,7	1,0
PB.	82,2	1,05
JA.	84,9	0,8
PA.	90,9	1,0
PD.	94,0	0,9

Z zestawienia tego wynika, że różnica pomiędzy temperaturą wrzenia i temperaturą kondensacji oparów, jest tem mniejsza, im większa ilość dystylatu odpędza się azeotropowo. Wyjątek stanowią mieszanki *JA*, *JB*, które ze względu na obecność wysoko wrzących węglowodorów, zawartych w benzolu technicznym i solventnafcie dają pewne odchylenia w przebiegu dystylacji.

Mieszanka *PC* składa się z samych zespołów azeotropowych, dystylacja więc tej mieszanki zachodzi w temperaturach nieprzekraczających temperatury wrzenia alkoholu, będącego czynnikiem azeotropującym. W tym przypadku ze względu na obecność gazoliny dystylacja zaczyna się bardzo nisko (46°), i dzięki temu właśnie osiąga się dość znaczną różnicę pomiędzy temperaturą dystylacji i kondensacji oparów (1,9°). Szczególnie ciekawą właściwość posiada benzyna. Odznacza się ona nietylko wysokim punktem wrzenia (80,1 — 82°), ale także tem, że wskutek ciąglych wahań temperatury wrzenia niepodobna dokladnie oznaczyć ani jej temperatury wrzenia, ani temperatury kondensacji oparów. Temperatura, odczytywana na termometrze umieszczonym w przestrzeni *B*, wahała się stale w tak szerokich granicach, że w tablicy mogliśmy tylko podać granice (od 12,5—21°), w których wahała się różnica pomiędzy temperaturą wrzenia i temperaturą kondensacji.

Jeżeli zaś chodzi o same temperatury wrzenia różnych mieszanek, to jak wspomnieliśmy najwyższą temperaturę wrzenia, przytem oznaczaną niezbyt dokladnie, posiada benzyna (80,1—82°), co w znacznym stopniu zależy od zawartości węglowodorów wysokowrzących. Następnie, przechodząc do mieszanek, wykazujących raptowny przeskok od dystylacji zespołów azeotropowych do dystylacji zwykłej, stwierdzić należy, że wszystkie te mieszanki, a więc *KP*, *PA*, *PB*, *PD*, *JA*, i *JB* posiadają względnie niskie, różniące się mało między sobą, punkty wrzenia. Punkty te leżą w granicach 62,9° (*PD*) i 69,7° (*JA*), przyczem niewielkie te różnice zależeć mogą nietylko od mniejszej lub większej zawartości benzolu (mieszanka *KP*, o temperaturze wrzenia 64,8° benzolu nie zawiera wcale), lecz także od mniejszej lub większej zawartości eteru jak np. mieszanka *PD*, w której zawartość eteru dosięga około 5% objętościowo. Na uwagę zasługuje fakt, że przejście od spirytusu do alkoholu nie wpływa na podwyższenie punktu wrzenia, gdyż mieszaniny alkoholu, węglowodorów i niewielkich ilości wody tworzą zespoły azeotropowe trójskładnikowe (jak np. benzen+alkohol + woda, heksan + alkohol + woda i t. p.). Zespoły takie posiadają z reguły punkty wrzenia niższe, aniżeli zespoły azeotropowe poszczególnych par składników (np. benzen+alkohol). Ze względu na zmienny skład wielu składowych części, wyraźnych prawidłowości w punkcie wrzenia tych mieszanin dopatrzeć się niepodobna.

Punkty wrzenia wyraźnie niższe posiadają mieszanki *DA* (52,8°) i *PC* (55,8°). Pierwsza z nich *DA* zawiera dużo eteru, *PC* zaś 20% gazoliny. Ta ostatnia nie okazuje wogóle przeskoku od dystylacji azeotropowej do zwykłej, a więc temperatura jej wrzenia (55,8°) zbliża się zapewne do średniej temperatury wszyst-

kich zespołów azeotropowych, utworzonych przez alkohol, wodę, gazolinę i benzen. Punkty wrzenia pozostałych mieszanek *DB* (68,2°) i *S* (69,6°) są średniemi punktami wrzenia składowych części, gdyż w mieszankach tych inne zespoły azeotropowe, prócz tworzonego przez alkohol i wodę, powstawać nie mogą.

Spółczynniki $\frac{dp}{dt}$ i $\frac{dt}{dp}$

Jak wspomnieliśmy, równorzędnie z oznaczeniami punktów wrzenia, przeprowadzone zostały oznaczenia spółczynników przyrostów prężności pary w zależności od przyrostu temperatury $\frac{dp}{dt}$, oraz oznaczenia przyrostów temperatury wrzenia w zależności od ciśnienia, $\frac{dt}{dp}$. W załączonej tablicy podane są te spółczynniki, pozatem dla porównania przytoczone są w kolumnie ostatniej stosunki pomiędzy spółczynnikami $\frac{dt}{dp}$ dla danej mieszanki w odniesieniu do wartości $\frac{dt}{dp}$ alkoholu. Jak wskazuje tablica, najniższą wartość tego stosunku posiada mieszanka *KP*, najwyższą benzyna zarówno techniczna, jak i normalna. Po benzynie normalnej następuje *PB* i *PA*. Inne mieszanki różnią się mało między sobą.

TABLICA II.

Rodzaj paliwa	dp/dt	dt/dp	$\frac{dt}{dp} : \left(\frac{dt}{dp}\text{alk.}\right)$
Benz.techn.	22,28	0,0449	1,458
„ norm.	25,80	0,0388	1,260
KP.	33,61	0,1298	0,968
PA.	29,80	0,0336	1,091
PB.	29,38	0,0340	1,104
PC.	30,58	0,0327	1,062
PD.	31,05	0,0322	1,045
DA.	30,87	0,0324	1,052
DB.	31,02	0,0322	1,045
JA.	32,91	0,0304	0,990
JB.	31,93	0,0313	1,016
S.	31,16	0,0321	1,042
Alk. etyl.	—	—	1,000

RESUMÉ.

Dans le présent travail on a étudié les points d'ébullition, les points de condensation et les facteurs $\frac{dt}{dp}$ et $\frac{dp}{dt}$ pour la benzine normale de Kahlbaum, la benzine technique, ainsi que pour une série de mélanges alcooliques, alcool-benzine, éther-alcool et d'autres mélanges d'alcool avec la benzine, le benzéne ou l'éther. Nous donnons, ci-dessous la désignation et la composition (en volume) pour chacun des ces dix carburants.

PA 50 d'alcool à 94° + 30 de benzine + 20 de benzene + 3 d'ether
PB 50 d'alcool absolu + 40 de benzine + 10 de benzéne
PC 50 d'alcool à 94° + 20 de gazoline + 30 de benzéne
PD 50 d'alcool à 92° + 20 de benzine + 30 de benzéne + 5 d'éther
DA 70 d'alcool à 92° + 30 d'éther
DB 90 d'alcool absolu + 19 d'éther
KP 30 d'alcool absolu + 70 de benzine +
S 86 d'alcool à 85° + 10 de benzine + 2 de benzéne + 2 d'éther
JA 40 d'alcool à 96° + 50 de benzéne + 10 de solventnaphtha + + 0,5 d'acide oleique
JB 30 d'alcool à 96 + 25 de benzine + 45 de benzéne + 0,5 d'acide oleique

Wpływ aparatu odpędowego i innych czynników na jakość spirytusu

L'influence et l'appareil de distillation et des autres facteurs sur la qualité et les propriétes de l'alcool

T. CHRZĄSZCZ i J. RESZETNIAK

Z Zakładu technologji rolniczej Uniwersytetu Poznańskiego, oraz Naukowej Organizacji Gorzelnictwa, Ośrodek — Poznań, w Poznaniu.

Widocznie, podobnie, jak przy aparatach miedzianych, na jakość spirytusu muszą mieć wpływ inne czynniki, niż typ aparatu odpędowego, a zwłaszcza materjał, z jakiego jest sporządzony. Rozważając według tablicy 3 spirytusy różnego pochodzenia, które określiliśmy jako najlepsze z aparatów miedzianych, gorsze z żelaznych, a najgorsze z aparatów kubłowych, stwierdzamy jednocześnie, że w tym samym stosunku spada ich przeciętna stopniowość spirytusu; jest ona najwyższa z aparatów miedzianych, a najniższa z kubłowych. Wobec tego wysuwa się pytanie, czy na jakość spirytusu nie wpływa przedewszystkiem jego moc, zatem w tym sensie konstrukcja aparatu, która decyduje, jaka może być najwyższa stopniowość pędzonego z tego aparatu spirytusu? Stężenie pędzonego spirytusu jest bowiem zależne od konstrukcji aparatu, która określa, ile razy i jak często będą skroplone pary spirytusowe, a otrzymana ciecz spirytusowa doprowadzona ponownie do wrzenia, zanim te pary spirytusowe przejdą cały aparat odpędowy.

Celem wyjaśnienia tego pytania dzielimy badane spirytusy na cztery grupy, zależnie

TABLICA 4.

Zawiera	Spirytus z aparatów					
	jednosłupowych			dwusłupowych		
	najwięcej	najmniej	średnio	najwięcej	najmniej	średnio
moc w °Tr.	95,13	89,48	91,55	95,47	84,15	90,07
ocena degustacyjna	1	10	3,7	2	6	3,5
P_H	4,79	6,78	5,65	4,94	6,00	5,53
kwasowość w *mg* kwas. octow.	83,3	13,8	39,4	71,8	15,0	39,3
eterów *mg.*	512,8	217,9	353,5	515,0	217,9	428,5
fuzlu % obj.	2,316	0,047	0,434	0,576	0,126	0,339
aldehydów % obj.	0,014	0,001	0,007	0,014	0,002	0,007
furfurolu % obj.	0,002	0,0	0,00026	0,0005	0,0	0,00007
alkoholu metylowego	3,0	0,0	1,3	3,0	0,0	1,35
siarkowodoru	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
czas odbarwienia $KMnO_4$ w *sek.*	1470	120	780	1110	140	463

TABLICA 5.

Zawiera	Spirytus z aparatów					
	żelaznych emaljowanych			żelaznych nieemaljowanych		
	najwięcej	najmniej	średnio	najwięcej	najmniej	średnio
moc w °Tr.	92,78	83,90	90,04	93,72	82,92	89,62
ocena degustacyjna	1	7	3,4	1	10	4,6
P_H	4,53	6,36	5,33	4,00	6,80	5,33
kwasowość w *mg* kwasu octow.	108,5	13,9	47,5	157,6	20,7	52,8
eterów *mg.*	942,1	227,0	392,1	1192,6	180,3	407,6
fuzlu % obj.	0,564	0,226	0,411	0,732	0,079	0,392
aldehydów % obj.	0,018	0,002	0,0058	0,020	0,002	0,0083
furfurolu % obj.	0,001	0,0	0,00004	0,001	0,0	0,00014
alkoholu metylowego	3,0	0,0	1,5	3,0	0,0	1,5
siarkowodoru	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
czas odbarwienia $KMnO_4$ w *sek.*	1850	40	534	1640	15	572

od ich stopniowości, a mianowicie: wyżej 92° Tr., 92—90°TR., dalej 90 — 88°Tr. i niżej 88° Tr. (tablica 6 str. 439).

Zestawienie powyższe daje nam wreszcie pierwsze wyjaśnienie, od czego zależy jakość otrzymanego spirytusu, więc jego własności degustacyjne, oraz jakość i ilość zanieczyszczeń, a mianowicie:

1) jest ona zależna wogóle od stopniowości spirytusu w tym sensie, że im moc pędzonego spirytusu jest wyższa, tem jego jakość jest lepsza, a ilość zanieczyszczeń mniejsza.

2) dopiero spirytusy o mocy powyżej 92°Tr. są conajmniej dostatecznej jakości.

Aparaty odpędowe, których konstrukcja pozwala na pędzenie spirytusu mocy powyżej 92° Tr., będą dostarczały spirytusy należytej jakości. Im dopuszczalna moc pędzonego spirytusu będzie wyższa, niż 92° Tr., tem większa

TABLICA 6.

Zawiera	Spirytus mocy: wyżej 92° Tr.			92 — 90° Tr.			90 — 88° Tr.			niżej 88° Tr.		
	najwięcej	najmniej	średnio	najwięcej	najmniej	średnio	najwięcej	najmniej	średnio	najwięcej	najmniej	średnio
moc w °Tr. . .	95,47	92,0	93,01	92	90	90,94	90	88	89,18	88	81,17	85,79
ocena degustacyj.	1	5	2,6	1	10	3,8	2,0	10,0	5,0	4,0	10,0	6,6
P_H	4,53	6,60	5,57	4,04	7,0	5,50	4,00	6,37	5,38	4,16	6,02	5,02
kwasowość *mg* kw. octow. .	90,5	16,9	44,20	157,6	13,8	41,95	121,5	13,9	48,40	128,5	22,3	75,20
eterów *mg* . . .	474,5	227,5	347,6	588,0	180,3	370,2	942,7	182,8	441,8	1192,6	250,5	476,0
fuzlu % obj. .	0,576	0,047	0,331	2,316	0,063	0,416	0,732	0,181	0,406	0,631	0,170	0,405
aldehydów % obj	0,014	0,001	0,008	0,020	0,002	0,007	0,018	0,002	0,008	0,016	0,002	0,0077
furfurolu % . .	0,0008	0,0	0,00006	0,030	0,0	0,00104	0,008	0,0	0,00055	0,0095	0,0	0,00095
alkohol metylow.	3,0	0,0	1,7	3,0	0,0	1,5	3,0	0,0	1,45	3,0	0,0	1,2
siarkowodór . .	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
czas odbarwiania $KMnO_4$ w *sek*	1850	210	969	1520	15,0	635,0	1010	40,0	394,5	970,0	30,0	264,0

gwarancja, że aparat dostarczy spirytusu dobrej jakości.

Okazuje się, że zanieczyszczenie towarzyszące spirytusowi, a wpływające na obniżenie jego wartości degustacyjnej, można podzielić na dwie kategorje:

a) na takie, które podczas dystylacji można łatwo od spirytusu oddzielić, względnie ilość ich zmniejszyć,

b) oraz drugie zanieczyszczenia, które dają się odddzielić ze spirytusu tylko z wielkim trudem. Te ostatnie można usunąć i to tylko częściowo w aparatach, dostarczających spirytusu powyżej 92° Tr. mocy.

Jeżeli pędzony spirytus zawiera łatwo oddzielające się składniki, to jego oczyszczenie następuje już na aparatach konstrukcyjnie prostszych. Dlatego też spotykaliśmy spirytus o mocy nawet niżej 90° Tr., który był zupełnie dobrej jakości. Natomiast jeżeli w spirytusie była druga kategorja zanieczyszczeń, to ich usunięcie, a nawet zmniejszenie nastręcza wielkie trudności, tak dalece, że mogą tego dokonać dopiero aparaty, dostarczające spirytus powyżej 92° Tr. Im więcej tych zanieczyszczeń, tem spirytus jest gorszy, a wówczas nawet aparaty dające spirytus 95° Tr. nie są w stanie całkowicie ich usunąć i mogą tylko ilość ich zmniejszyć. W każdym razie otrzymamy na tych aparatach spirytus conajmniej dostatecznej jakości.

Powyższe tłumaczy także, dlaczego aparaty kubłowe, o prymitywnej konstrukcji nie mogą usunąć nawet łatwo oddzielających się zanieczyszczeń i dlaczego zawsze dostarczają spirytusu złej jakości.

Stwierdzenie decydującego wpływu mocy pędzonego spirytusu na jego jakość, wysuwa pytanie, czy w świetle tego nie wystąpią różnice w zależności od materjału użytego na sporządzenie aparatu? (tablica 7 str. 440).

Z porównania powyższego wynika przedewszystkiem potwierdzenie wpływu mocy pędzonego spirytusu na jego jakość.

Dalej stwierdzamy jeszcze raz złą jakość spirytusu z aparatów kubłowych. Co się tyczy wpływu aparatów miedzianych z jednej, a żelaznych z drugiej strony, to przy aparatach, dających spirytus powyżej 90° Tr. wpływ materjału, z którego aparat jest zbudowany, nie występuje dostatecznie wyraźnie. Natomiast przy aparatach pędzących spirytus mocy 90° Tr., dają aparaty miedziane spirytus lepszej jakości, niż aparaty żelazne.

Celem uzyskania odpowiedzi, które aparaty, czy emaljowane, czy nieemaljowane dają

lepszy spirytus, rozdzieliliśmy je stosownie do pochodzenia, czego obraz jest następujący (tablica 8):

Zgodnie z tabelką 5 dają aparaty emaljowane spirytus lepszy, niż aparaty nieemaljowane. Próby, zmierzające do wyjaśnienia pytania, której konstrukcji aparaty żeliwne dają spirytus lepszy, względnie gorszy, nie dały jasnego obrazu. Prawdopodobnie wpływ konstrukcji jest bardzo mały i dlatego trudno go ustalić.

Pozostaje jeszcze pytanie, jaki jest wpływ aparatu jednosłupowego w stosunku do dwusłupowego na jakość pędzonego spirytusu? Odpowiedź znajdujemy w zestawieniu podanem w tablicy 9 (str. 441).

TABLICA 7.

Spirytus	mocy 95,47—92° Tr.			mocy 92—90° Tr.			mocy 90—88° Tr.			mocy 88—81,2° Tr.		
Z aparatów	miedzianych	żelaznych	różnych	miedzianych	żelaznych	różnych	miedzianych	żelaznych	różnych	miedzianych	żelaznych	różnych
konstrukcji	1 i 2 słupowe	emal. i bez em.	kubłowe	1 i 2 słupowe	emal. i bez em.	kubłowe	1 i 2 słupowe	emal. i bez em.	kubłowe	2 słupowe	emal. i bez em.	kubłowe
Ilość badan. apar.	10	11	0	16	38	3	4	27	2	3	17	3
moc w °Tr. . .	93,43	92,63	—	90,94	90,98	90,51	89,00	89,20	89,20	86,05	85,91	84,87
ocena degustacyj.	2,1	2,5	—	4,5	3,2	7,6	3,3	5,1	6,5	5,3	6,5	8,7
P_H	5,60	5,55	—	5,69	5,42	5,50	5,47	5,32	5,95	5,42	4,96	4,71
kwasowość *mg* kw. octowego	44,4	44,1	—	32,5	46,5	33,7	49,1	48,1	56,4	45,6	78,0	89,8
eterów *mg*. . .	374,7	322,9	—	365,9	374,5	340,6	410,5	430,0	634,6	407,0	471,0	539,4
fuzlu % obj. . .	0,298	0,362	—	0,499	0,382	0,376	0,352	0,416	0,379	0,267	0,419	0,488
aldehydów % obj.	0,0079	0,0083	—	0,0075	0,0071	0,0157	0,006	0,008	0,013	0,004	0,0077	0,0113
furfurolu % obj.	0,00005	0,00007	—	0,00031	0,00005	0,01683	0,0	0,00019	0,0065	0,0001	0,00012	0,0065
alkohol. metylow.	1,7	1,9	—	1,2	1,6	1,0	0,5	1,6	1,5	1,0	1,1	2,0
siarkowodoru	0,0	0,0	—	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
czas odbarwienia $KMnO_4$ w *sek*	882	1048	—	666	667	147	425	394	340	250	391	120

TABLICA 8.

Spirytus mocy	95,47—92° Tr.		92—90° Tr.		90—80° Tr.	
z aparatów żelaznych	emaljowan.	nieemaljow.	emaljowan.	nieemaljow.	emaljowan.	nieemaljow.
liczby aparatów	2	9	13	25	8	19
moc spirytusu w °Tr. . . .	92,59	92,64	90,96	90,99	89,04	89,33
ocena degustacyjna	1,5	2,8	3,1	3,3	4,2	5,2
P_H	5,36	5,59	5,31	5,48	5,30	5,33
kwasowość w *mg* kwasu octow.	59,5	40,6	52,2	43,6	49,7	47,4
eterów % obj.	337,9	319,6	387,2	367,9	406,9	445,4
aldehydów % obj.	0,004	0,0092	0,0047	0,0083	0,0082	0,0079
furfurolu % obj.	0,0	0,00009	0,0	0,00008	0,00012	0,00022
alkoholu metylowego	2,0	1,7	1,8	1,6	1,5	1,6
siarkowodoru	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
czas odbarwienia $KMnO_4$ *sek*	1530	941	506	740	388	397
fuzlu % obj.	0,350	0,365	0,430	0,361	0,372	0,434

TABLICA 9.

Spirytus mocy	95,47 — 92° Tr.		92 — 90° Tr.		90 — 88° Tr.	
z aparatów miedzianych	1-słup.	2-słup.	1-słup.	2-słup.	1-słup.	2-słup.
liczby aparatów badanych	7	3	12	4	2	2
moc w °Tr.	93,23	93,88	90,88	91,10	89,68	88,33
ocena degustacyjna	2,0	2,3	5,0	2,5	2,0	4,5
P_H =	5,70	5,34	5,67	5,75	5,37	5,56
kwasowość w *mg* kwasu octow.	44,8	43,5	34,7	25,9	48,0	50,15
eterów % obj. 358,5	358,5	412,6	352,0	407,8	345,3	475,7
aldehydów % obj.	0,0073	0,0093	0,0073	0,0082	0,0070	0,0050
furfurolu % obj.	0,0	0,00017	0,00042	0,0	0,0	0,05
alkoholu metylowego	1,7	1,7	1,3	1,0	0,5	1,5
siarkowodoru	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
czas odbarwienia $KMnO_4$ w *sek.*	1153	250	611	832	490	360
fuzlu	0,274	0,354	0,538	0,379	0,361	0,343

TABLICA 10.

Spirytus wykazał	Z ziemniaków			
	zdrowych	zmarzniętych	zgniłych	zraczałych
ocenę degustacyjną	3,1	3,8	5,6	4,0
P_H =	5,62	5,46	3,30	5,28
kwasowość w *mg* kwasu octow.	39,2	42,5	55,5	48,8
eterów	407,5	377,7	424,0	449,5
fuzlu % obj.	0,389	0,411	0,420	0,315
aldehydów % obj.	0,0070	0,0080	0,0080	0,0040
furfurolu	0,00005	0,00010	0,00028	0,00010
alkoholu metylowego	1,3	1,6	1,7	1,0
siarkowodoru	0,0	0,0	0,0	0,0
czas odbarwienia $KMnO_4$ w *sek*	700	544	601	545

Przy aparatach, dostarczających spirytus mocy wyżej 92° Tr., oraz niżej 90° Tr., okazuje się jego jakość lepszą z aparatu jednosłupowego, natomiast przy aparatach dających spirytus mocy 90 — 92° Tr. lepsza jest z aparatu dwusłupowego. Ta niezgodność tłumaczy się tem, że na jakość spirytusu wywierają wpływ nietylko konstrukcja aparatu odpędowego, a więc moc pędzonego spirytusu, lecz także i szereg innych czynników, o których mówimy niżej. Równocześnie na podstawie powyższego zestawienia twierdzić można, że wpływ aparatu jednosłupowego w stosunku do dwusłupowego na jakość spirytusu przy jego jednakowej mocy jest bez istotnego znaczenia.

Wpływ zdrowotności surowca i jego przerobu w gorzelni na jakość spirytusu.

W dotychczasowych rozważaniach wpływu aparatu na własności spirytusu, oraz ilości i jakości towarzyszących mu zanieczyszczeń stwierdziliśmy, że zanieczyszczenia spirytusu są dwojakiego rodzaju, z których jedne łatwiej, drugie trudniej dają się usuwać. Na to usuwa-

nie zanieczyszczeń wywiera wpływ konstrukcja aparatu, która decyduje o mocy pędzonego spirytusu. Należy tu jeszcze wspomnieć o jednym wpływie, a mianowicie o przypalaniu się zacieru podczas odpędu, co prawdopodobnie następuje w aparatach żeliwnych i co zapewne wpływa na trochę gorszą jakość spirytusu z tychże aparatów (str. 441).

Celem wyjaśnienia jaki wpływ wywiera zdrowotność surowca, zestawiamy w tablicy 10 spirytusy otrzymane z różnej jakości ziemniaków:

Na podstawie powyższej tabeli widzimy, że jakość, a raczej zdrowotność przerabianych ziemniaków wywiera duży wpływ na własności otrzymanego spirytusu. Najlepszy spirytus otrzymujemy z ziemniaków zdrowych, gorszy z ziemniaków zmarzniętych, najgorszy ze zgniłych. Ziemniaki chore na raka, dają lichy spirytus, jednak lepszy niż ziemniaki zgnile.

Jeżeli spirytus otrzymany z ziemniaków o różnej zdrowotności, rozdzielimy według jego stopniowości, to obraz ten przedstawi nam tablica 11.

Zależnie od mocy pędzonego spirytusu, jego jakość przy tej samej zdrowotności okazuje się rozmaita. Im zdrowotność ziemniaków jest gorszą, a równocześnie niższą jest moc pędzonego spirytusu, tem jego jakość jest gorsza, a ilość zanieczyszczeń większa. Pewne odchylenia w ilości poszczególnych zanieczyszczeń spirytusu, należy tłumaczyć stopniem uszkodzenia ziemniaków, który może być różny, oraz tem, że na jakość otrzymywanego spirytusu wpływają jeszcze inne dalsze czynniki.

Co się tyczy innych produktów, to na uwagę zasługuje spirytus z wycierki. W roku poprzednim próby spirytusu otrzymane z wycierki okazały się bardzo złe, charakterystyczne szczególnie wielką ilością fuzlu. Obecnie badane próby spirytusu z wycierki nr. 75 i 116 przedstawiają się znacznie lepiej, a w każdym razie ich zawartość fuzlu nie okazała się zbyt wielka. Ponieważ mieliśmy obecnie tylko dwie próby spirytusu z wycierki, i nie znajdujemy wyjaśnienia powyższej sprzeczności, przeto sprawę tę odkładamy do dalszego badania. Jest ona jeszcze z tego powodu ciekawa, że obecnie otrzymaliśmy jedną próbę spirytusu, z ziemniaków zdrowych, przy normalnej robocie, która wykazuje wyjątkową wysoką zawartość fuzlu (nr. 3).

Ponieważ postępowanie techniczne, oraz wyniki roboty w gorzelni mogą być rozmaite, przeto nasuwa się pytanie, jaki mogą mieć wpływ na jakość otrzymanego spirytusu? Celem uzyskania odpowiedzi podzieliliśmy spirytusy wed'ug stopnia odfermentowania i kwa-

TABLICA 11.

Przy aparatach dostarczających spirytusu mocy	Spirytus wykazał z ziemniaków								
	zdrowych			zmarzniętych			zgniłych i częściowo zmarzniętych		
	wyżej 92°	92—90°	90° i niżej	wyżej 92°	92—90°	90° i niżej	wyżej 92°	92—90°	90° i niżej
moc przec. °Tr.	93,05	91,00	88,38	92,94	90,13	88,06	92,99	90,97	87,72
ocena degustacyjna .	1,5	3.0	4,3	2,25	3,7	4,5	3,1	4,6	6,9
P_H	5,84	5,62	5,48	5,56	5,54	5,43	5,34	5,47	4,95
kwasowość *mg.* kw. oc.	39,3	32,4	49,2	37,5	42,3	45,8	52,1	51,5	69,4
eterów	340,3	380,0	488,0	337,8	404,4	364,4	350,2	346,3	477,0
fuzlu % obj. . . .	0,284	0,434	0,385	0,367	0,390	0,402	0,358	0,440	0442
aldehydów % obj. .	0,008	0,007	0,007	0,009	0,0083	0,007	0,0075	0,0082	0,,083
furfurolu % obj. .	0,0	0,0005	0,00010	0,0	0,00020	0,0	0,00015	0,00023	0,00025
alkoholu metylowego:	1,7	1,4	0,7	1,7	1,4	2,1	1,9	1,6	1,3
siarkowodoru: . . .	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
czas odbarwienia $KMnO_4$ w *sek.* . .	1198	690	413	515	708	374	878	580	325

sowości zacieru, z którego otrzymano spirytus. Jako dobrą robotę przyjęliśmy zaciery odfermentowane niżej 1,5° Ball, przy kwasowości nie przekraczającej 1,0° Del. Lichą robotę określamy przy odfermentowaniu 1,5—2,5° Ball., względnie przy dobrym odfermentowaniu, lecz wysokiej kwasowości, wreszcie złą robotę określamy odfermentowaniem wyżej 2,5° Ball. Równocześnie wyłączyliśmy z zestawienia spirytusy otrzymane z aparatów kubłowych i spirytus z wycierki. Obraz wpływu jakości roboty przedstawia się następująco (tablica 12):

Liczby powyższe wskazują na dalszą przyczynę jakości spirytusu. Stopień odfermentowania, oraz kwasowość zacieru oddziaływują na jakość spirytusu w tym kierunku, że im wyniki roboty w gorzelni są gorsze, tem zanieczyszczenie spirytusu jest większe, a jego własności degustacyjne gorsze.

Jeżeli spirytusy, stosownie do ich mocy

TABLICA 12.

Spirytus otrzymany przy robocie	dobrej	lichej	złej
wykazał ilość wypadków	51	21	48
moc w °Tr.	90,45	90,86	89,60
ocena degustacyjna	3,4	3,7	4,8
P_H=	5.55	5,39	5,28
kwasowość w *mg* kwasu octow.	42,5	50,9	53,4
eterów *mg*	378,0	417,5	397,0
fuzlu % obj.	0,410	0,358	0,370
aldehydów % obj.	0,0066	0,0075	0,0079
furfurolu „	0,00012	0,00010	0,00014
alkoholu metylowego	1,6	1,6	1,3
siarkowodoru	0,0	0,0	0,0
czas odbarwienia $KMnO_4$ w *sek*	638	581	552

TABLICA 13.

i mocy spirytusu	Przy ziemniakach zdrowych				przy ziemniakach zgniłych			
	wyżej 90°Tr.		90°Tr. i niżej		wyżej 90°Tr.		90 Tr. i niżej	
robocie w gorzelni: wykazał spirytus	dobra dostat.	licha zła	dobra dostat.	licha zła	dobra dostat.	licha zła	dobra dostat.	licha zła
moc °Tr. przeciętna.	91,60	91,41	88,50	88,41	91,67	91,39	87,85	87,31
ocena degustacyjna.	2,0	3,4	4,1	4,4	3,9	4,3	6,0	7,4
P_H=	5,64	5,56	5,95	5,28	5,56	5,13	4,96	4,95
kwasowość w *mg* kw. oct.	35,9	36,6	38,5	56,3	48,8	65,8	69,0	69,6
eterów *mg*	360,0	336,5	419,5	510,6	357,6	346,5	375,7	452,8
fuzlu % obj.	0,395	0,344	0,368	0,378	0,360	0,326	0,440	0,410
aldehydów „	0,0062	0,0083	0,0047	0,0082	0,0076	0,0080	0,0090	0,0080
alkoholu metylowego	1,6	1,2	0,8	1,0	1,8	1,9	0,9	1,3
furfurolu % obj.	0,0	0,00008	0,00008	0,00009	0,00025	0,00020	0,00010	0,00022
siarkowodoru	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
czas odbarwienia $KMnO_4$ *sek.*	904	791	432	393	597	628	244	372

podzielimy w zależności od zdrowotności ziemniaków, oraz stopnia odfermentowania i kwasowości zacieru, to otrzymamy obraz tablicy 13 (str. 443).

Powyższa tabelka, do której nie wprowadziliśmy spirytusu z aparatów kubłowych, oraz otrzymanego z wycierki, potwierdza wyraźnie trzy źródła wpływu na skład spirytusu i jego własności degustacyjne, a mianowicie:

1) stopniowości pędzonego spirytusu,
2) zdrowotności użytych ziemniaków,
3) stopnia odfermentowania i kwasowości zacieru dojrzałego.

Ta ostatnia zależność nasuwa pytanie, jaki wpływ na jakość spirytusu wywierają inne czynniki przerobu technicznego w gorzelni, a więc odmiana i skrobiowość ziemniaków, jakość wody i słodu, temperatura gotowania ziemniaków, cukrowanie zacieru i przebieg jego fermentacji.

Starania nasze, by wyjaśnić wpływ tych czynników, nie dały nam żadnego obrazu. Prawdopodobnie oddziaływania tych czynników na jakość spirytusu nie są wielkie, a sumują się tylko wpływem, jaki stwierdzamy w oddziaływaniu wyniku roboty w gorzelni, a to stopnia odfermentowania i kwasowości zacieru.

Ogólne uwagi o poszczególnych składnikach i własnościach degustacyjnych spirytusu.

Skład i własności degustacyjne spirytusu zależą przedewszystkiem od jakości surowca, oraz sposobu jego przerobu, zatem dobrej roboty w gorzelni. Im robota jest lepsza, oraz surowiec jest zdrowszy, tem własności i skład spirytusu będą lepsze. Największy wpływ wywiera zdrowotność surowca. Gnijący surowiec nie jest w stanie dać dobrego spirytusu. Duży wpływ ma także jakość roboty w gorzelni. Jeżeli ta robota, więc przerób surowca, jest wadliwa, prowadząca do złego odfermentowania i zakwaszenia, to otrzymany w tych warunkach spirytus będzie miał dużo zanieczyszczających składników, a jego własności degustacyjne będą liche. Naturalnie, jeżeli do przerobu przyjdą gnijące ziemniaki, a robota będzie zła, to w takich warunkach tworzący się spirytus będzie miał jeszcze gorsze własności.

Aparat dystylacyjny, odpędzający spirytus z zacieru przez zasadę swej konstrukcji ciągłej kondensacji i gotowania, posiada możność usuwania, a raczej stopniowego zmniejszania towarzyszących spirytusowi składników. Jest rzeczą zrozumiałą, że im częstsze będą te deflegmacje i gotowanie cieczy spirytusowej, czyli im konstrukcja aparatu odpędowego będzie pozwalała na otrzymanie wyżej procentowej surówki, tam więcej będą usuwane jej zanieczyszczenia, tem lepszej jakości będzie spirytus. Rzeczywiście im wyżej procentowe są surówki, tem ogólnie biorąc, jakość ich jest lepsza. Można przyjąć jako zasadę, że dopiero surówki wyżej 92° Tr. mocy przedstawiają materjał pozbawiony większej ilości zanieczyszczeń, wpływających na jakość spirytusu. Jednak należy sobie jasno uprzytomnić, że samą dystylacją, choćby otrzymaniem 96° Tr., spirytusu, nie zdołamy uzyskać dobrej jakości surówki. Ona jest lepszą w stosunku do słabszych, lecz zasadniczo jest zależną przedewszystkiem od zdrowotności surowca i jakości roboty w gorzelni.

To stwierdzenie upoważnia nas do wypowiedzenia poglądu, że z lichej surówki, zawierającej wiele zanieczyszczeń, nie otrzyma się rektyfikatu dobrej jakości. Rektyfikacja jest przecież tylko dalszym ciągiem procesu czyszczenia spirytusu, rozpoczętego na aparatach odpędowych. Jeżeli to wstępne czyszczenie będzie liche, wskutek stosowania źle działających aparatów odpędowych, lub co jest znacznie ważniejsze, jeżeli mimo najlepiej działającego aparatu odpędowego, spirytus, jako pochodzący ze zgniłych produktów, lub złej roboty, będzie zawierał dużo składników, trudno dających się oddzielić, to rektyfikacja nie zdoła usunąć z takiego spirytusu wszystkich zanieczyszczeń. Na aparat dystylacyjny gorzelniczy trzeba zatem patrzeć, jako na bardzo ważny aparat, przygotowujący oczyszczenie spirytusu. Stosownie więc do żądania, stawianego jakości spirytusu rektyfikowanego, musi być również postawione żądanie co do jakości spirytusu surowego, a więc także co do aparatu odpędowego. Z tego też powodu aparaty kubłowe, jako dające spirytus złej jakości, powinny być z naszego gorzelnictwa usunięte. Spirytus z aparatów dwuslupowych, chociaż pozornie powinien być lepszej jakości, niż z aparatów jednoslupowych, to przecież wskutek rozwoju technicznego tych ostatnich, okazuje się równej jakości.

Materjał, użyty na budowę aparatu odpędowego, nie okazuje znacznego wpływu na

jakość pędzonego spirytusu. Z aparatów miedzianych i żeliwnych emaljowanych o konstrukcjach, dających jednakową moc spirytusu, jego jakość jest prawie jednakowa, natomiast gorszy jest spirytus z aparatów żeliwnych nieemaljowanych. Różnica ta nie jest wielka, lecz wyraźnie dostrzegalna. Prawdopodobnie przy tych aparatach następuje łatwiejsze przypiekanie się zacieru, co daje produkty obniżające jakość spirytusu. W poprzedniej pracy nad tem zagadnieniem znaleźliśmy znacznie mniejsze różnice w jakości spirytusu, które skłoniły nas do wypowiedzenia poglądu, że praktycznie rzecz biorąc materjał aparatu odpędowego niema wpływu na jakość spirytusu. Obecnie, w świetle liczniejszych prób spirytusu z aparatów żeliwnych, widzimy, że ta różnica istnieje, jakkolwiek jest niezbyt istotna.

Zapach i smak teru i nafty, pochodzące z kadzi świeżo terowanych, lub olejów naftowych umyślnie lub przypadkowo dodanych do zacierów, utrzymują się trwale w spirytusie i są trudne do usunięcia nawet działaniem aparatu rektyfikacyjnego. Do tego z dawna znanego zjawiska, dodajemy, że również zapach zgnilizny, pochodzący od gnijących ziemniaków, oraz złe własności degustacyjne spirytusu otrzymanego przy złej robocie, zwłaszcza z lichego surowca, utrzymują się uparcie w spirytusie. Surówka tego rodzaju nie powinna być używana na rektyfikat, gdyż zdaniem naszem nie może dać go dobrej jakości. Również mieszanie takiej lichej surówki ze spirytusem o normalnych własnościach będzie obniżało w wysokiem stopniu jakość otrzymanego następnie rektyfikatu.

Już w poprzedniej pracy zauważyliśmy, co teraz potwierdzamy, że w wypadkach wydzielania się siarkowodoru z zacieru, nie udało się nam stwierdzić jego obecności w spirytusie. Z zacierów takich, spirytus był tylko gorszej jakości. Występujący w zegarach mierniczych, często w dużej ilości osad, zawiera siarczki i tlenki metali. Ich tworzenie tłumaczymy przedewszystkiem działaniem kwasów i aldehydów, znajdujących się w spirytusie, na ściany aparatu odpędowego. Powstają w tych warunkach tlenki, sole żelaza, względnie miedzi z kwasami organicznemi, na które działa następnie siarkowodór, wydzielający się z zacieru, lub powstały wtórnemi procesami. Siarkowodór zostaje tą drogą usunięty ze spirytusu, lecz równocześnie nagryzione są ściany aparatu odpędowego. Spirytusy, zawierające dużo kwasów, aldehydów, oraz furfurolu będą silniej nagryzały, a zatem i niszczyły aparaty odpędowe. Ponieważ te składniki występują w większej ilości przy złej robocie w gorzelni, przeto im gorsza robota, tem równocześnie będzie szybsze zużywanie aparatu odpędowego.

Jedna z ważnych ocen spirytusu opiera się na jego własnościach degustacyjnych. Celem zbadania, w jakim stosunku pozostają własności degustacyjne spirytusu do jakości i ilości zanieczyszczających go składników, oraz jaki wpływ wywierają one na te własności degustacyjne, podzieliliśmy badane spirytusy na trzy grupy: Do pierwszej zaliczyliśmy spirytusy o ocenie degustacyjnej bardzo dobrej, określonej klasyfikacją 1—3. Do drugiej grupy spirytusy dostateczne i mierne, objęte klasyfikacją punktową 4—7. Wreszcie trzecią grupę obejmują spirytusy złe, ujęte klasyfikacją punktową 8—10. Obraz w ten sposób zszeregowanych spirytusów przedstawia tablica 14 (str. 446).

Na ocenę degustacyjną wpływają, jak wynika z przedstawionego zestawienia, prawie wszystkie składniki. Najostrzej akcentuje się furfurol. W dobrym spirytusie znajduje się tylko w śladach, zaś w złym, w stosunku do miernego spirytusu, jest go przeszło o 300% więcej. Podobnie ostro rysuje się czas odbarwienia, gdzie przy dobrym spirytusie potrzeba cztery razy, zaś przy miernym spirytusie dwa razy dłuższego czasu w stosunku do spirytusu złego. Prawie równie wyraźnie okazuje się zależność dobroci spirytusu od ilości aldehydów, czego nie stwierdziliśmy w poprzedniej pracy. W spirytusie złym spotykamy prawie dwa razy więcej aldehydów, niż jest go w spirytusie dobrym. Natomiast stosunkowo małą różnicę widzimy między spirytusem dobrym, a miernym. Wcale wyraźnie występuje kwasowość aktywna i mianowana. W tym kierunku jest duża różnica między spirytusem dobrym a złym, zaś stosunkowo mała między dobrym a miernym. Mniej ostre, choć wyraźne stopniowanie widzimy w zależności dobroci spirytusu od ilości fuzlu i eterów. Stosunkowo mały wpływ na jakość spirytusu zdaje się mieć alkohol metylowy. Prawdopodobnie przyczyną jest tu niedość ostre stwierdzenie wypadków

TABLICA 14.

Spirytus wykazał:	ocenę degustacyjną		
	1 — 3	4 — 7	1 — 10
moc °Tr.	92,34	89,02	88,12
ocena degustacyjna	2,3	5,0	8,0
P_H —	5,52	5,42	4,60
kwasowość w *mg* kwasu octow.	43,1	48,9	68,2
eterów *mg*	368,7	414,0	474,9
fuzlu % obj.	0,357	0,391	0,435
aldehydów % obj.	0,0066	0,0074	0,0015
alkoholu metylowego	1,45	1,5	1,7
furfurolu % obj.	0,00003	0,00078	0,00243
siarkowodoru	—	—	—
czas odbarwienia $KMnO_4$ w *sek*	824,0	428,0	209,0
stosunek ziemniaków zdrowych, zgniłych, zmarzł.	31:13:11	17:21:17	7:11:6
stosunek aparatów miedzianych, emalj., żel., kubł.:	20:12:23:0	10:11:32:2	2:2:13:6
ilość badanych prób	55	55	23
ilość analiz które zawierały furfurol	3	21	16

gdzie rzeczywiście jest obecny, a gdzie są go tylko ślady, lub całkiem go brak.

Bardzo charakterystyczną jest także zależność dobroci spirytusu od jego mocy, która dla spirytusów dobrych wynosi 92,34° Tr., miernych 89,0° Tr., a 88,1° Tr. dla złych.

Wreszcie wpływ aparatów odpędowych na jakość spirytusu przedstawia się następująco:

Badane aparaty odpędowe	ilość	dały spirytus jakości najlepszej	średniej	złej
miedziane	32	62,5%	31,2%	6,3%
żeliwne-emaljowane	25	48,0%	44,0%	8,0%
żeliwne-nieemaljowane	68	33,9%	47,1%	19,0%
kubłowe	8	0,0%	25,0%	75,0%

Ponieważ w powyższem zestawieniu nie uwzględniamy mocy spirytusu, jaką dają poszczególne aparaty, a która jak wiemy, wywiera wielki wpływ na jego jakość, przeto w tym wypadku dla oceny wartości aparatu najmiarodajniejszą będzie procentowa ilość aparatów, dających zły spirytus. Okazuje się, że w tym kierunku między aparatami miedzianemi a żeliwnemi-emaljowanemi prawie niema różnicy, nieduża jest ona w stosunku do aparatów żeliwnych nieemaljowanych, zaś jest bardzo wielka w stosunku do aparatów kubłowych, co jeszcze raz stwierdza ich małą wartość.

Również wcale charakterystyczną dla jakości spirytusu jest jego zdolność odbarwiania nadmanganjanu potasowego. Jeżeli spirytusy podzielimy zależnie od czasu potrzebnego do odbarwienia na następujące trzy grupy:

1) odbarwiające nadmanganjan potasowy w czasie dłuższym niż 800 *sek*,

2) odbarwiający w czasie 300 — 800 *sek*,

3) odbarwiający w czasie krótszym, niż 300 *sek*, to obraz analityczny tych spirytusów przedstawi nam tablica 15 (str. 447).

Najostrzej akcentuje szybkość odbarwienia ilość furfurolu, dalej stopień oceny degustacyjnej, oraz moc spirytusu i ilość eterów, słabiej kwasowość, małą zaś różnicę dają aldehydy i fuzel.

Jeżeli w podobny sposób rozdzielimy spirytus w zależności od towarzyszących mu zanieczyszczeń, to z wyjątkiem furfurolu, inne składniki nie dają wyraźnego i charakterystycznego obrazu jakości i czystości spirytusu. Widoczne z tego, że oceny degustacyjne i szybkość odbarwienia spirytusu są wypadkową tych różnych w zmiennej ilości występujących składników zanieczyszczających spirytus.

TABLICA 15.

Szybkość odbarwiania $KMnO_4$ przez spirytus, który wykazał:	wyżej 800 *sek*	300 — 800 *sek*	niżej 300 *sek*
moc °Tr.	91,43	89,82	88,77
ocena degustacyjna	2,4	4,3	5,7
P_H	5,60	5,41	5,23
kwasowość w *mg* kwasu octow.	43,3	46,5	57,0
eterów *mg*	345,5	408,0	467,1
fuzlu % obj.	0,353	0,407	0,385
aldehydów % obj.	0,0071	0,0073	0,0090
furfurolu % obj.	0,00005	0,00025	0,00182
alkoholu metylowego	1,5	1,5	1,3
siarkowodoru	0,0	0,0	0,0
czas odbarwienia $KMnO_4$ w *sek*	1155	464	176
ilość badanych prób	36	51	46

WNIOSKI:

Badania nasze nad jakością 144 spirytusów, otrzymanych ze 132 gorzelń, określoną własnościami degustacyjnemi, oraz ilością zanieczyszczeń, przy uwzględnieniu warunków pracy w gorzelni, a które są rewizją i rozszerzeniem poprzednich w tym kierunku badań[1]), prowadzą nas do następujących wniosków:

1) Jakość spirytusu, więc jego czystość oraz własności degustacyjne zależą zasadniczo od trzech warunków, a to: a) jakości i zdrowotności surowca użytego do wyrobu spirytusu, b) dobroci i czystości robót w gorzelni, i c) mocy pędzonego spirytusu.

2) Tylko z ziemniaków zdrowych, przy należytej robocie w gorzelni można otrzymać dobrej jakości spirytus, który następnie może dać najwyższej dobroci rektyfikat.

3) Zła robota w gorzelni, charakteryzująca się złem odfermentowaniem i zakażeniem, powoduje gorszą jakość spirytusu, oraz szybsze zużycie i niszczenie aparatu odpędowego.

Wszelkie przejawy, charakteryzujące nienormalny przebieg fermentacji, jak wydzielanie się siarkowodoru podczas fermentacji, fermentacja pienista i t. d. wpływają obniżająco na jakość spirytusu.

4) System aparatu dystylacyjnego, dający wyższą koncentrację spirytusu, zapewnia także i jego lepszą jakość. Jednak dopiero aparaty odpędowe, dające spirytus mocy powyżej 92° Tr., zapewniają dostateczną czystość surówki.

5) Aparaty kublowe powinny być usunięte z gorzelnictwa, gdyż dają stale zły spirytus.

6) Aparaty dwuslupowe nie zapewniają lepszej jakości spirytusu.

7) Rodzaj materjału użytego na budowę aparatu jest na jakość spirytusu małego znaczenia.

8) Własności degustacyjne spirytusu są wypadkową wpływów wszystkich zanieczyszczających go składników. Najsilniejszy wpływ na jakość spirytusu ilość furfurolu, dalej moc spirytusu, ilość aldhydów i kwasowość. Inne składniki zdają się mieć mniejszy wpływ.

9) Szybkość odbarwienia nadmanganjanu potasowego przez spirytus zależy przedewszystkiem od ilości furfurolu. Inne składniki akcentują się mniej wyraźnie.

Der Einfluss des Destillationsapparates und anderer Bedingungen auf die Qualität und Eigenschaften des Spiritus.

Unsere vorliegenden Untersuchungen über die Qualität des Spiritus, ausgeführt an 144 Proben aus 132 Brennereien, welche gleichzeitig eine Nachprüfung und Ergänzung unserer vorherigen Arbeit[1]) über dieses Thema darstellen, führen uns zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Zusammensetzung und die Degustationseigenschaften des Spiritus sind im Grunde genommen von drei Bedingungen abhängig:

[1]) l. c.

[1]) l. c.

a) Von der Art und Güte des Rohmaterials, welches zur Spiritusverarbeitung verwendet wurde.
b) Von Reinlichkeit und richtiger Verarbeitung des Rohmaterials in der Brennerei.
c) Von der Höhe des Prozentgehaltes des destillierten Spiritus.

2. Nur aus gesunden Kartoffeln und bei richtig durchgeführter Arbeit kann man einen Spiritus guter Qualität erhalten, der später auch ein Rektifikat erster Güte ergeben kann.

3. Schlechte Arbeit in der Brennerei, die sich durch schlechte Vergärung und Infektion äussert, ergibt schlechten Spiritus, und führt auch zu vorzeitiger Abnutzung des Destillationsapparates.

Jeder Ausdruck eines annormalen Verlaufs der Vergärung, wie z. B. Ausscheidung von Schwefelwasserstoff während der Gärung, Schaumgärung u. s. w. beeinflusst die Qualität des Spiritus ungünstig.

4. Die Konstruktion des Destillationsapparates beeinflusst die Qualität des Spiritus in dem Sinne, dass je höher die Spirituskonzentration ist, welche der betreffende Apparat ergeben kann, desto besser auch der Spiritus. Jedoch erst Apparate, welche höhere Spirituskonzentration als 92° Tr. ergeben, sichern einen Rohspiritus genügender Qualität.

5. Periodische Apparate ergeben immer schlechten Spiritus, deshalb sollen sie in der Brennereiindustrie keine Verwendung finden.

6. Zweisäulenapparate sichern keinen Spiritus besserer Qualität.

7. Die Art des Materials, welches zur Herstellung des Destillationsapparates verwendet wurde, hat nur geringen Einfluss auf die Qualität des Spiritus.

8. Die Degustationseigenschaften des Spiritus sind der Ausdruck des Einflusses der Summe der verunreinigenden Substanzen, die im Spiritus vorhanden sind.

Der grösste Einfluss auf die Qualität des Spiritus steht im Zusammenhang mit der vorhandenen Menge an Furfurol, weiter dem Prozentgehalt des Spiritus, drittens der Menge der Aldehyde und der Säuren. Andere Bestandteile scheinen geringeren Einfluss zu besitzen.

9. Die Schnelligkeit der Entfärbung des Kaliumpermanganats durch den Spiritus ist deutlich abhängig von der Furfurolmenge. Andere Bestandteile stehen damit in weniger deutlichem Zusammenhang.

Dział sprawozdawczy.

Documentation.

15. Diversa.

Dr. inż. Zygmunt KLONOWSKI.

Nowsze poglądy na istotę i przyczyny rdzewienia.

Les idées nouvelles sur la nature et les causes du phénomène de la rouille

Lata ostatnie cechuje m. in. wzrost zainteresowania się zjawiskiem korozji metali, a w szczególności procesem rdzewienia żelaza i środkami skutecznej walki ze rdzą.

W związku z tem stoi założenie w kilku krajach instytutów, lub powołanie komitetów, technicznonaukowych wyłącznie dla następujących celów: stwierdzenia przyczyn i poznania mechanizmu zjawiska korozji, oraz określenia najwłaściwszego sposobu konserwacji żelaza i innych metali w różnych warunkach otoczenia.[1]).

Doniosłość zadania drugiego uwypukla się sama przez się, gdy się zważy, że według najostrożniejszych wyliczeń rdza pożera rocznie 10 miljonów tonn żelaza[2]). Stwierdzenie rozmiarów tej straty spowodowało zaliczenie akcji obronnej przeciw rdzy w państwach kulturalnych do jednego z zadań gospodarstwa narodowego.

Poniżej wymienione zostaną fakty, których poznanie przyczyniło się w znacznej mierze do obmyślenia skutecznych sposobów ujęcia w karby rozmiaru szkód, mogących powstawać samorzutnie we wszelkich wyrobach z metalu.

Pojęcia ogólne. — Pod mianem korozji ustalila nauka pojęcie niszczenia ciała stałego na skutek niezamierzonego działania czynników natury chemicznej, lub elektrochemicznej, postępujące od powierzchni ku wnętrzu. Istota zjawisk korozji, a przedewszystkiem procesu rdzewienia, zajmuje chemję od końca XVIII stulecia. Na wspomniane tematy opublikowano dotychczas do 10 000 przyczynków[1]). Z ich treści wynika, że zapatrywania na powód i istotę zjawisk korozji i rdzewienia zmieniały się z biegiem czasu niejednokrotnie, zostając zazwyczaj przystosowywane do najpopularniejszego w danym okresie z poglądów chemicznych. Należytego pogłębienia doczekały się badania z omawianej dziedziny dopiero w ostatnich dziesiątkach lat po oparciu ich o podłoże zaczerpnięte ze sfery elektrochemji przy należytem uwzględnieniu chemji właściwej. Wiedza o korozji stała

[1]) Najpoważniejsze z nich są: w Ameryce: National Research Council, w Anglji: Corrosion Commitee, w Niemczech: Reichsausschuss für Metallschutz E. V. Specjalnie wyróżniany jest poza tem instytut kierowany przez H. A. Gardnera w Washingtonie.

[2]) E. Maass, Odczyt wygłoszony na zjeździe Reichsausschuss für Metallschutz w Wiedniu w grudniu 1929 r.

[1]) Wyliczenie główniejszych z tych prac posegregowanych na działy podaje załącznik do tomu I nowego dzieła O. Kröhnke, E. Maassi. D. W. Beck p. t. Die Korrosion.

się równocześnie poważnym samodzielnym i doniosłym praktycznie działem chemji. Zupełnie specjalne zainteresowanie wzbudzają prace dążące do poznania korozji żelaza, zwanej w mowie potocznej rdzewieniem, ze względu na wyjątkowe rozpowszechnienie wspomnianego metalu w obecnym stanie techniki.

Teorji, ujmującej przebieg zjawiska rdzewienia w sposób zadowalniający, dotychczas jeszcze nie wygłoszono. Wobec znacznej ilości i różnorodności czynników wchodzących tu w grę, wydaje się to zadaniem bardzo trudnem. Nie brak jednak dążeń do sformułowania tez zasadniczych i uogólniających w oparciu o dotychczasowy empiryczny dorobek w tej dziedzinie. Upraszczając i idealizując warunki, w jakich zachodzić może zjawisko rdzewienia i odrzucając wszelki balast reakcyj drugorzędnych oraz finezyj teoretycznych, dochodzą Heyn i Bauer do wzoru:

$$V_t = f\,(T : p\ c),$$

który wyraża stopień zrdzewienia po upływie czasu t przy ciśnieniu stałem V_t, jako funkcję temperatury T, ciśnienia cząsteczkowego p rozpuszczonego w korodującym płynie tlenu, oraz stężenia obecnych w danych warunkach i czynnych jonów żelaza c.

Według dzisiejszych poglądów, zjawisko rdzewienia składa się z dwóch różnych co do swej natury etapów. Pierwszy z nich, polegający na rozpuszczeniu się metalu, wzbudzany zostaje zawsze przez proces natury elektrochemicznej, wymagający dla swego przebiegu obecności wody na powierzchni metalu i wyrażający się w wymianie ładunku elektrycznego pomiędzy jonem wodoru, a żelazem:

$$Fe + 2H^{\cdot\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + H_2$$
$$(Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + H_2).$$

O ile w sferze reakcji obecny jest tlen, następuje proces drugi, a mianowicie strącenie rozpuszczonego żelaza przez przeprowadzenie go w związek trudno rozpuszczalny, w którym żelazo występuje jako trójwartościowe:

$$2\,Fe(OH)_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O = 2\,Fe(OH)_3$$

i mówi się wówczas o rdzewieniu w związku z tem, że produktem stanowiącym ostateczny wynik korozji jest w podobnym wypadku połączenie żelaza, zwane powszechnie rdzą.

Że z reakcyj wyżej wymienionych, składających się na całość zjawiska rdzewienia, jedynie pierwsza ma podkład elektrochemiczny, a druga zasadniczo czysto chemiczny, daje się wywnioskować m. in. z zestawienia straty na wadze rdzewiejącej elektrody połączonej w ogniwo z elektrodą platynową i siły prądu pomiędzy niemi w danym elektrolicie. Rachunek wykazuje, że żelazo wchodzi do roczynu jako dwuwartościowe, dalsze jego utlenienie jest przeto w danym wypadku procesem czysto chemicznym.

Do niedawna jeszcze mniemano, że przy tworzeniu się rdzy specyficzną rolę odgrywa kwas węglowy. W rzeczywistości wspomniane połączenie jedynie ułatwia przebieg rozpuszczania żelaza, jak to czyni każdy kwas, powodując swoją obecnością w wodzie zwiększenie stężenia jonów wodoru. W kierunku odwrotnym działają, jak wiadomo, ługi. Wpływ ich na żelazo jest też m. in. z tego powodu konserwujący. Inny powód hamowania procesu rdzewienia przez alkalja tkwi w małej rozpuszczalności tlenu w tej grupie połączeń. W powietrzu bardzo suchem żelazo nie rdzewieje nawet po upływie dłuższego okresu czasu, pokrywa się tylko warstwą tlenku. Nie zauważa się rdzy również w atmosferze tlenu wilgotnego, o ile temperatura jest normalną i stałą. Stwierdzono natomiast, że skoro tylko wskutek wahań ciepłoty woda pocznie skraplać się na powierzchni żelaza metalicznego lub utlenionego, rdza zjawia się niezawodnie i szybko.

Z podanych wyżej dwóch reakcyj, składających się na zjawisko rdzewienia, o rozmiarach postępu zrdzewienia stanowi w praktyce prawie wyłącznie reakcja druga, w której bierze udział tlen jako taki. Gdyby bowiem nie obecność tego czynnika, reakcja pierwsza mogłaby trwać jedynie tak długo, póki stężenie jonów żelazawych w warstwie wilgoci pokrywającej żelazo nie doszłoby do punktu nasycenia, poczem korozja musiałaby zupełnie ustać. W razie dostatecznie łatwego dostępu tlenu, jony żelazawe przechodzą w miarę zjawiania się ich w rozczynie w żelazowe, a połączenie trójwartościowego żelaza, jako trudno rozpuszczalne, zostaje strącone (względnie ulega koagulacji), co umożliwia rozpuszczenie dalszych ilości żelaza. Specjalną rolę tlenu w zjawisku rdzewienia tłomaczyć można również dodatnim wpływem, jaki obecność jego wywiera na depolaryzację u katody ogniw lokalnych, gdzie gromadzi się wodór po oddaniu ładunku przez jony wodoru. Sprawa ta będzie omówiona obszerniej niżej.

Wzrost temperatury wpływa na szybkość postępu rdzewienia tak długo dodatnio, póki przyśpieszające działanie tego czynnika nie zostaje skompensowane równoczesnem zmniejszaniem się rozpuszczalności tlenu w rozczynie wywołującym korozję. Fakt ten potwierdza ponownie specjalnie ważną rolę, jaką obok wpływu wody posiada tlen na przebieg i postęp zjawiska rdzewienia.

Według B. N. Friend a[1]) i innych zwolenników koloidalnej teorji rdzewienia, działanie tlenu zostaje przy omawianym procesie ułatwione w związku z tem, że dostarczany przez pierwszy etap przebiegu rdzewienia związek żelaza występuje pod postacią koloidalną i odznacza się jako taki łatwością reagowania, względnie aktywowania tlenu. Opierając się na spostrzeżeniu faktu przyśpieszenia przebiegu niektórych reakcyj w razie obecności w ich sferze koloidalnych związków żelaza, można przypuścić, że rdzewienie należy do procesów katalitycznych, w których rolę katalizatora spełnia związek żelaza. Powstały przez utlenienie galaretowatego $Fe(OH)_2$ koloidalny $Fe(OH)_3$ miałby od-

[1]) Trans. Am. Electr. Soc. 40. 63.

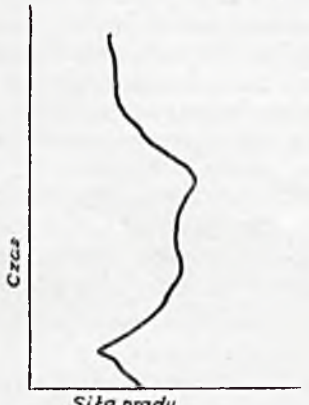
dawać swój tlen metalicznemu żelazu, przechodząc z powrotem w wodzian żelazawy:

$$2\,Fe(OH)_3 + Fe = 3\,Fe(OH)_2$$

Reakcji tej nie udało się jednak odtworzyć dotychczas doświadczalnie. Z tych, oraz z innych względów wspomniana t.zw. teorja koloidalnej autokatalizy rdzewienia nie przedstawia chwilowo większego zainteresowania. Również wielu dawniejszym teorjom rdzewienia przypisuje się obecnie wręcz tylko historyczne znaczenie[1]) i tego względu nie omawiam ich tutaj. Należytą powagą, oraz popularnością cieszy się obecnie jedynie elektrochemiczna teorja rdzewienia, której stopniowe pogłębianie daje coraz cenniejszą orjentację dla praktyki.

Reasumując, należy stwierdzić, że nieodzownym, lecz i wystarczającym warunkiem do powstania rdzy jest wspólna obecność na powierzchni żelaza skroplonej wody i tlenu, przyczem tlen stanowi czynnik normujący szybkość postępu interesującego nas zjawiska i określa jego rozmiar. Wszelkie inne czynniki wydają się odgrywać przy procesie korozji rolę, aczkolwiek nieraz ważną, lecz nie zasadniczą i same przez się bez obecności wody i tlenu rdzewienia wywołać nie mogą.

Sposoby określania rozmiarów korozji. Dawne metody polegały na stwierdzaniu straty metalu na wadze po usunięciu z jego powierzchni powstałej rdzy. Zastąpiono je z czasem pomiarem ilości tlenu pochłoniętego podczas korozji. Szybkość rozpuszczania się metali i nierównomierność działania na nie różnych elektrolitów można według J. Czochralskiego i E. Schmidta[2]) określać również przy pomocy oznaczania wytrzymałości mechanicznej metalu ulegającego korozji. W wypadkach, gdy chodzi o określenie raczej tylko stopnia rozpuszczalności i gdy tlen niema dostępu, można posługiwać się w celach orjentacji pomiarem potencjału elektrycznego, który przyjmuje dany metal po ustaleniu się równowagi elektrolitycznej pomiędzy nim, a danym płynem. Potencjał zależnym jest jednak, jak wiadomo, stale od wszystkich czynników łącznie mogących mieć wpływ na jego znak lub wielkość, wyraża on przeto nie zawsze ściśle to, co stanowi cel danego pomiaru. Prawidłowy i wygodny sposób określania szybkości rdzewienia wszedł w użycie od niedawna. Polega on na wykreślaniu krzywej, wyrażającej zależność pomiędzy czasem, a siłą prądu wzbudzanego przez ogniwo, składające się z platyny i rdzewiejącego metalu, zanurzonych w badanym płynie i połączonych nazewnątrz przez znaczny opór i miliamperomierz. F. Tödt[3]) wykazał świeżo, że jest to najsłuszniejszy i najściślejszy sposób oznaczania rozmiarów korozji, gdyż powstający w tych warunkach prąd, zależny jest zawsze i dokładnie tylko od ilości atomów metalu wstępujących do roztworu. Gdy chodzi o poznanie całego przebiegu zjawiska rdzewienia, t. j. od pojawienia się pierwszych śladów rdzy, do chwili pokrycia szczelną jej warstwą całej powierzchni, pracuje się zazwyczaj pod zwiększonem ciśnieniem cząsteczkowem tlenu, by skrócić przez ten zabieg czas trwania badanego procesu. Typ krzywej, otrzymywanej w podobnych wypadkach, podaje rysunek 1.



Rys. 1

Pierwszy punkt zwrotny krzywej odpowiada początkowi rdzewienia, drugi chwili, w której cała powierzchnia rdzewiejącej elektrody została pokryta rdzą[1]).

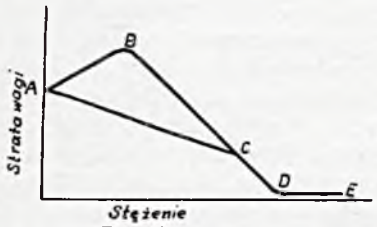
Wpływ elektrolitów. Badania, wykonane przy pomocy opisanych wyżej metod, pozwoliły wyciągnąć kilkanaście wniosków natury ogólnej poza stwierdzeniem, że szybkość rdzewienia jest linijną funkcją ciśnienia cząsteczkowego tlenu.

Według Maassa i Wiederholta[2]), wpływ korodujący soli suchych, w obecności powietrza i w temperaturze normalnej, jest zależny od stopnia ich hygroskopijności, przyczem chlorki działają zawsze silniej niż siarczany, a obecność zanieczyszczeń w metalu sprzyja i w tych warunkach jego rdzewieniu. B. Garre[3]) badał działanie soli na metale w temperaturach poniżej ich punktu topliwości, stwierdzając wzrost wpływu korodującego w miarę podnoszenia temperatury. Zarówno tlenki, jak chlorki i siarczany okazały się czynne znacznie poniżej swych punktów topliwości. Specjalnie silnem działaniem na żelazo, ołów, glin, mosiądz i czystą cynę odznaczają się według S. W. Parra i F. G. Straubа[4]) stopy alkaliczne w temperaturach wyższych, w grę tu wchodzą poza czynnikami chemicznemi również fizyczne i mechaniczne.

Zachowanie się elektrolitów obojętnych w roztworze wodnym daje się scharakteryzować jak następuje. Koncentracje bardzo małe działają na metale słabiej, niż czysta woda. Przy dalszym wzroście stężenia stopień działania zwiększa się wyraźnie,

[1]) E. Maass, odczyt l. c.
[2]) Z. Metallkunde **20**, (1928).
[3]) Korr. u. Metallsch. **5**, 169 (1929).
[1]) Der Rostapparat, Farben-Z. **34**, 614, (1929).
[2]) O. Kröhnke, E. Maass, D. W. Beck. Die Korrosion str. 76.
[3]) Korr. u. Metallsch. 4 53/55 (1928).
[4]) Chem. Metall. Eng. **33**, 60 (1926).

dochodzi do szczytu, poczem już stale maleje, aż wreszcie osiąga stężenie, które przestaje wywoływać korozję. Omówioną zależność wyraża krzywa *A B D E* wyjęta z prac Friendа i Barnetta, rysunek 2.



Rys. 2

Stężenie, odpowiadające wspomnianemu maksymum *B*, zostało nazwane stężeniem krytycznem, stężenie, od którego począwszy korozji się już nie zauważa *D*, przyjęto nazywać stężeniem granicznem. Punkt *E* odpowiada stężeniu roztworu nasyconego, punkt *A* korozji w czystej wodzie. Zdarza się, że przed osiągnięciem stężenia granicznego roztwór staje się nasyconym. Przebieg według *ACD* stwierdza się zazwyczaj w wypadkach, gdy elektrolit odznacza się własnością wzbudzania bierności badanego metalu. Stopień korodującego wpływu anjonów jest tem znaczniejszy, im wartościowość ich jest mniejsza.

Ruch elektrolitu, zupełnie wolnego od tlenu, zwiększa korozję, usuwając jony żelaza, które wstąpiły do roztworu. Natomiast zwiększenie szybkości przebiegu wody o pewnej zawartości tlenu w sieci wodociągowej działa na rury żelazne ochronnie, co jest zgodne z teorją Evana, która zostanie omówiona niżej.

Z pośród gazów działają korodująco przedewszystkiem te, które po rozpuszczeniu w wodzie nadają jej odczyn kwaśny, lub zwiększają przewodnictwo elektryczne. Amonjak działa specjalnie na miedź i mosiądz. Wpływy te badał szczegółowo U. R. Evans[1]).

Wpływ koloidów. Działają one na postęp korozji i rdzewienia przeważnie wyraźnie hamująco. Zachowaniem podobnem odznaczają się przedewszystkiem krochmal, dekstryna, albumina, agar-agar. Spostrzeżenia podobne zużytkowano przy fabrykacji płynów odrdzewiających w celu ograniczenia ich działania możliwie tylko do rozpuszczania rdzy z wykluczeniem wpływu na sam metal. Względną długowieczność metalowych naczyń kuchennych, które znajdują się podczas używania ich w warunkach wyjątkowo sprzyjających korozji, tłumaczy się również wpływem ochronnych koloidów, zawartych w środkach żywności. Prace Centnerszwera i Straumanisa[2]) pozwoliły stwierdzić ograniczenie przyśpieszenia rozpuszczalności cynku w kwasach, wywoływanego przez nikiel, w wypadku obecności w elektrolicie koloidów ochronnych. Działanie hamujące koloidów organicznych maleje z wzrostem temperatury i bywa bądź częściowo, bądź całkowicie niweczone w wypadku obecności w roztworze połączeń utleniających.

Wpływ produktów organicznych.— Praktykę interesuje specjalnie działanie na metale ropy naftowej i jej dystylatów, oraz benzolu i spirytusu, jako produktów masowego zużycia. Sprawa nabrała aktualności z chwilą zastosowania wszystkich tych artykułów do napędu silników samochodów i samolotów.

Prace R. E. Wilsona i H. N. Balcke[1]) wykazały specjalnie zgubne wpływy chlorku magnezu, dostającego się do ropy wraz z wodą zaskórną, oraz związków siarki. Pierwszy przechodzi przy dystylacji z parą wodną w kwas solny, drugie zwłaszcza podczas krakowania, w siarkowodór który rozpuszcza się w benzynie i nafcie. Silniej od siarkowodoru działa według A. E. Wooda[2]) i współpracowników merkaptan, natomiast wpływ korodujący tiofenu, siarczku węgla i estrów jest słabszy. Zarówno wzrost temperatury, jak zawartości wilgoci, wzmaga działanie wspomnianych połączeń rozpuszczonych w dystylatach ropy, lub benzolu na metale. Gdy się ma do czynienia ze spirytusem, miarodajną jest przedewszystkiem zawartość w nim wody i kwasów. Korozję metali, używanych w automobilizmie przez różne materjały pędne, zbadał ostatnio szczegółowo K. R. Dietrich[3]), wykazując m. in. wyjątkowo małą odporność żelaza w porównaniu z miedzią i jej stopami, oraz silny wzrost stopnia korozji z ciśnieniem.

Chloropochodne acetylenu działają na żelazo w stopniu zależnym od rozmiaru hydrolizy, jakiej ulegają. Czterochlorek metanu działa silniej, niż trójchlorek etylenu.

Oleje i tłuszcze jadalne korodują żelazo naogół słabiej niż glin, który pomimo to jest używany do wyrobu aparatury stykającej się z tymi produktami wobec bezbarwności soli glinu i nieszkodliwości ich dla organizmu.

Kalafonja działa i jako taka i w roztworze benzynowym na żelazo dosyć wyraźnie już w temperaturach poniżej 100°, zwłaszcza w razie dostępu tlenu. Wpływ dokładnie odkwaszonej i odwodnionej terpentyny jest nikły.

Ogniwa lokalne.—Metale używane w technice nie są w swej masie jednolite. Odchylenia zauważa się zarówno co do ich składu, jak i własności fizycznych. Wskutek tego z chwilą, gdy dany metal zostaje pokryty warstwą wilgoci, poszczególne miejsca jego powierzchni przybierają odmienne potencjały. W wyniku powstaje szereg t. zw. ogniw lokalnych, dla których miejsca powierzchni mniej szlachetne stanowią anody i wysyłają jony metalu do roztworu, u pozostałych miejsc powierzchni metalu, zachowujących się jak katoda, skupia się

[1]) Korrosion der Metalle str. 170.
[2]) Z. physik. Chem. 118, 415 (1925).
[1]) Ind. Eng. Chem. 355 (1925).
[2]) Ind. Eng. Chem. 798 (1925).
[3]) Korr. und Metallsch. 5, 101, (1929).

wodór po oddaniu swego ładunku. Uwolnione elektrony przepływają wewnątrz masy metalu w kierunku jego miejsc anodowych i przyczyniają się tam do rozpuszczania nowych ilości metalu. Powstającym w ten sposób prądom lokalnym przypisuje się obecnie w zjawisku korozji metali wyjątkowo ważną rolę. Istnienie wspomnianych prądów daje się łatwo stwierdzić przy pomocy roztworu, zawierającego żelazocjanek potasu i fenolftaleinę, ewentualnie z domieszką agaru. Miejsca katodowe zabarwiają wskaźnik wspomniany na czerwono, w punktach anodowych, gdzie żelazo przechodzi do roztworu, zauważa się zabarwienie niebieskie. Wskaźnik omówiony nosi nazwę feroksylu[1]).

Działanie prądów lokalnych jest z natury rzeczy tem zgubniejsze, im siła ich jest większa. Wpływa na nią dodatnio wielkość różnic każdego rodzaju, zachodzących pomiędzy miejscami metalu stanowiącemi katody i anody poszczególnych ogniw, oraz zmniejszenie oporu elektrycznego warstwy wilgoci pokrywającej metal, a przedewszystkiem depolaryzująca czynność tlenu, która rośnie równolegle do szybkości dyfuzji tlenu w danych warunkach, zależnej przedewszystkiem od jego ciśnienia cząsteczkowego.

O wpływie tlenu u anody, wyrażającym się w usuwaniu powstających tam jonów żelazawych, była już mowa wyżej. Nie mniejszą jest doniosłość roli, jaką spełnia tlen u katody ogniwa lokalnego. Gdy ogniwo działa w warunkach wykluczających dostęp tlenu do katody, wyładowujący się tam wodór ulega rozpuszczeniu w elektrolicie, lub nasyca stopniowo powierzchnię katody. W obu wypadkach wyładowywanie jonów wodoru staje się coraz trudniejsze, co wpływa na stałe obniżanie się siły prądu ogniwa, a tem samem i zmniejszanie się stopnia korozji metalu. Uchodzenie wodoru w postaci gazowej utrudnia zjawisko nadnapięcia wodoru, stwierdzone dla większości metali. Z powyższego wynika, że siła prądu ogniwa, a temsamem i wywoływana nią korozja, mogą być wówczas tylko mniejwięcej stałe i względnie znaczne, gdy w miarę zjawiania się wodoru u katody takiego ogniwa cała jego ilość zostaje szybko usunięta. Rolę tę spełnia tlen w rozmiarze, na jaki pozwala szybkość jego dyfuzji w danych warunkach. Ponieważ każdy atom wodoru, usunięty przez tlen u katody, wprowadza u anody ogniwa lokalnego do roztworu równoważnik elektryczny żelaza, staje się jasnem, że stopień korozji odpowiada ściśle rozmiarom depolaryzacji wywoływanej przez tlen.[2]).

Powody powstawania ogniw lokalnych nie muszą tkwić wyłącznie w różnorodności metalu w poszczególnych jego miejscach. Zjawienie się prądu lokalnego może mieć swą przyczynę również i w każdej niejednolitości składu elektrolitu, natężenia czynników zewnętrznych, działających na poszczególne miejsca powierzchni metalu. Tak np. wieloletnie szczegółowe prace U. R. Evansa[1]) wykazały, że jedynym z najczęstszych powodów występowania różnic potencjału w poszczególnych miejscach powierzchni metalu jest nierównomierność w łatwości dostępu do nich tlenu, względnie różnorodność jego ciśnienia cząsteczkowego. Twierdzenie to wywołało ostatnio wyjątkowe interesującą polemikę pomiędzy E. Maassem i E. Liebreichem[2]) z jednej, a twórcą omawianej teorji, U. R. Evansem[3]), z drugiej strony i wykazano w wyniku, że tezy Evansa dają się uzasadnić eksperymentalnie.

Z prac Evansa okazuje się również, że bywają okoliczności, w których tlen może występować nie jako czynnik wpływający na korozję ale w roli zupełnie odmiennej, a mianowicie przejawiającej dążność chronienia żelaza przed rdzewieniem i to niezależnie od znanej ogólnie własności tlenu wywoływania w pewnych warunkach bierności niektórych metali.

Uszlachetniający, ochronny wpływ tlenu polega na tem, że utlenia on roztwór wodoru w żelazie, jakim zdaniem wielu badaczy korozji, pokryta jest powierzchnia każdego objektu żelaznego, przebywającego w niezupełnie suchem powietrzu[4]). Jeżeli warunki działania tlenu są takie, że proces utlenienia dochodzi tylko do punktu, w którym otrzymuje się czyste żelazo, a więc nie ma się do czynienia z tlenkami żelaza, odporność podobnych miejsc na rdzewienie zostaje temsamem spotęgowana, gdyż czyste metaliczne żelazo ulega znacznie trudniej rdzewieniu, niż pokryte powierzchniowo tlenkami lub roztworem wodoru w żelazie[5]). Z innej strony oswobodzenie żelaza w pewnych miejscach jego powierzchni od wodoru eliminuje jeden z powodów powstawania korodujących ogniw lokalnych, dla których przejawu wodór, względnie roztwór jego w żelazie, stanowią silny bodziec. Na potwierdzenie teorji Evansa powstawania ogniw lokalnych z powodu nierównomierności w zaopatrywaniu różnych miejsc powierzchni żelaza w tlen, służyć może fakt, że przy kolejnem wyjmowaniu z roztworu elektrolitu dwóch połączonych ze sobą w ogniwo jednakowych płyt metalowych zauważa się między niemi prąd, którego kierunek jest zawsze taki, że płyta ostatnio zanurzona staje się katodą, rozpuszczaniu zaś ulega płyta, która nie była wystawiona świeżo na działanie powietrza. Ochronnym wpływem tlenu można tłumaczyć również i zjawisko spostrzegane w kopalniach, polegające na rdzewieniu przedewszystkiem wnętrz lin stalowych, dokąd dostęp tlenu jest trudniejszy, niż do warstw położonych bliżej powierzchni liny. W zgodzie z teorją Evansa jest dalej spostrzeżenie, że o ile niektóre miejsca powierzchni żelaza zostają pokryte drzewem, paku-

[1]) W. von Wullen Scholten, Korr. und Metallsch. 5, 62 (1929).

[2]) F. Tödt, Korr. Metallsch. 5, 169 (1929).

[1]) The problem of corrosion.

[2]) Korr. Metallsch. 6, 49 (1930).

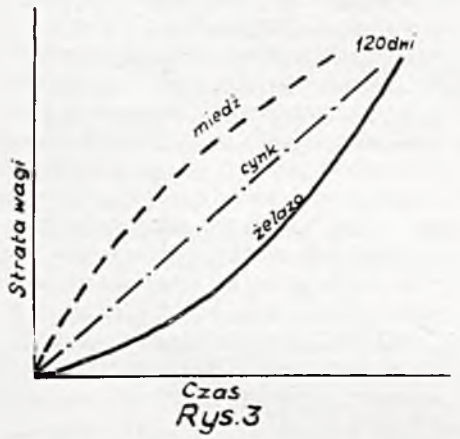
[3]) Korr. Metallsch. 6, 74 (1930).

[4]) M. Ragg, Vom Rost und vom Eisenschutz, str. 19.

[5]) Dto,

lami albo rdzą, miejsca te rdzewieją silniej i szybciej niż pozostałe, do których dostęp tlenu nie jest utrudniony. W razie wykluczenia tlenu, lub znacznego zredukowania jego ciśnienia cząsteczkowego, rdza zachowuje się w obecności elektrolitu względem żelaza jak elektroda szlachetniejsza, co wpływa przyśpieszająco na postęp korozji żelaza, tym razem jednak w miejscach rdzą nie pokrytych.

Opisane wypadki doprowadzają do wniosku, że bez względu na warunki poboczne, rdza zjawiająca się na powierzchni żelaza wywołuje zawsze z tych lub innych przyczyn powstawanie dalszych ilości rdzy. W. Vernon[1]) wykazał pozatem, że o ile żelazo przebywa w powietrzu nasyconem wilgocią, postęp rdzewienia staje się w miarę upływu czasu coraz szybszy. Spostrzeżenie to potwierdza Evans, co uwidocznia krzywa na rysunku 3, wyjęta z jego prac. Produkty korozji miedzi chronią podłoże od dalszego niszczenia, tlenek cynku zachowuje się pod tym względem obojętnie.



Rys.3

Teza Evansa o wpływie na postęp rdzewienia nierównomierności w zaopatrzeniu w tlen różnych miejsc powierzchni żelaza, pozwoliła wyjaśnić niejeden wypadek korozji blach kadłubów okrętów. Do ciekawszych spostrzeżeń zaliczyć można opisane przez M. Rudolpha[2]) w którem chodziło o bardzo nieraz głębokie wżarcia w miejscach, w których blacha posiadała pierwotnie pęcherze napełnione gazami. Po zniszczeniu pod wpływem wody morskiej i powietrza cienkiej skorupy tych pęcherzy od zewnątrz, zjawiały się w blachach statku wgłębienia, do których dostęp tlenu musiał być trudniejszy, niż do reszty powierzchni. Miejsca te stawały się anodami ogniw lokalnych i ulegały wskutek tego wzmożonemu rdzewieniu. Umiejscowianie się korozji żelaza głównie w pewnych tylko punktach zauważa się nieraz i w innych okolicznościach na lądzie, n. p. na ścianach zbiorników żelaznych. Zjawisko to znane jest w literaturze fachowej pod angielską nazwą pitting i niemiecką Lochfrass i może mieć swą przyczynę pierwotną również w niejednolitości składu danej blachy żelaznej.

[1]) Trans. Faraday Soc. 19, 893. (1924).
[2]) Korr. Metallsch. 5, 246 (1929).

Prądy błądzące. Oddzielną grupę wśród prac nad korozją metali stanowią te z pośród nich, które zajmują się wpływem na metale t. zw. prądów błądzących. Podstawowe są tu prace F. Habera[1]) i jego współpracowników. Całość dotychczasowego dorobku w tym zakresie zobrazował świeżo F. Besig[2]). Powód do zjawiania się prądów błądzących daje najczęściej sieć tramwajów elektrycznych. Dopływ prądu z dodatniego bieguna prądnicy elektrowni do wagonów tramwajowych następuje zazwyczaj przez przewód powietrzny, odpływ do ujemnego bieguna na miejsce przez szyny tramwaju. Jeżeli szyny nie są dokładnie zaizolowane względem ziemi i zjawia się w dodatku nieprzewidziany opór w miejscach przejścia prądu z jednej szyny do drugiej, część prądu powracającego do elektrowni odbywa drogą powrotną poprzez ziemię. O ile w odległości do 250 *m* od szyn znajdują się rury żelazne, linje siły skierowują się przeważnie ku tym ostatnim i wychodzą z nich dopiero w okolicy elektrowni. Z natury rzeczy wynika, że miejsca, do których wchodzi do rur prąd, stają się skupieniami zawartych w ziemi jonów dodatnich, zaś do miejsc wyjścia prądu z rur dążyć będą anjony i wskutek tego powstać tam musi uszkodzenie rury.

Rozmiar korozji, spowodowanej przez prądy błądzące, zależnym jest w stosunku prostym od siły tych prądów i wielkości równoważnika elektrochemicznego metalu ulegającego rozpuszczeniu α, oraz czasu działania prądu t i w stosunku odwrotnym od ciężaru gatunkowego metalu γ i rozmiaru powierzchni f, na którą rozkłada się działanie prądu. Zależność omówioną wykazuje wzór poniższy, w którym rozmiar korozji w czasie t oznaczony został literą d. K jest stałą, zależną od wyboru jednostek.

$$d = K \frac{\alpha}{\gamma} \frac{it}{f}$$

Na siłę prądu błądzącego wpływa poza spadkiem napięcia pomiędzy szyną, a rurą, opór ziemi i opory przy przejściach prądu z szyn do ziemi i z ziemi do rur. Według pomiarów dokonanych przez Bureau of Standards, przewodnictwo ziemi maleje wyraźnie ze spadkiem temperatury, zwłaszcza po przekroczeniu punktu topliwości lodu i rośnie w miarę zwiększania się zawartości wody w glebie.

Ogólnie zauważa się, że korozji ulegają przedewszystkiem części rur zwrócone ku szynom oraz, że rury o średnicy mniejszej, w warunkach równych są silniej nadgryzane, niż rury szersze, co tłumaczy się różnicą gęstości prądu u powierzchni rur.

Zjawienie się prądów błądzących zauważono niejednokrotnie i w okolicy statków[3]). Wzbudzenie tych prądów może być spowodowane przez instalacje elektryczne znajdujące się na pobliskiem wybrzeżu, lub też na statku, któremu wyrządzają szkodę.

[1]) Z. Elektrochem. roczniki 1906 do 1909 r.
[2]) Korr. Metallsch. 5, 99, (1929).
[3]) M. Ragg. Die Schiffsboden- und Rostschutzfarben, str. 49.

Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Association des Ingénieurs - Chimistes de la République Polonaise

Statut „Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej".

IV.

Fundusze Związku.

§ 21. Fundusze Związku tworzą się z:
a) wpisowego wnoszonego przez członków nowowstępujących w wysokości 10 zł.
b) składek miesięcznych w wysokości 2 zł.
c) z dochodu od majątku i odsetek od kapitału,
d) z wpłat nadzwyczajnych, jak darowizny, zapisy, dochody z imprez, zebrań, odczytów i t. p.

§ 22. Wpisowe, jak również składki członkowskie nie podlegają zwrotowi.

§ 23. Członkowie, zmieniający miejsce pobytu, przechodzą automatycznie w ewidencję swego nowego Okręgu.

§ 24. O sposobach administrowania funduszami Związku decyduje Zjazd Delegatów, uchwalając odpowiedni regulamin.

V.

Władze Związku.

§ 25. Władze Związku dzielą się na: A. Główne, B. Okręgowe.

A.

Zjazd Delegatów.

§ 26. Najwyższą instancją Związku jest Zjazd Delegatów.

§ 27. Zjazd Delegatów zbiera się każdego roku w ciągu marca na sesję zwyczajną zwoływaną przez Zarząd Główny.

§ 28. Zarząd Główny zwołuje nadto Zjazd Delegatów na sesję nadzwyczajną:
1) mocą własnej uchwały,
2) na żądanie ⅓ Zarządów Okręgowych,
3) na żądanie Głównej Komisji Rewizyjnej i to w terminie najpóźniej trzydziestodniowym od daty doręczenia odpowiednich uchwał Zarządowi Głównemu.

§ 29. Zjazd Delegatów jest prawomocny w pierwszym terminie przy obecności 2/3 ogólnej liczby Delegatów, w drugim terminie bez względu na ilość obecnych. Data sesji w drugim terminie winna być podana w zawiadomieniach.

§ 30. Zawiadomienia o zwołaniu Zjazdu Delegatów zwyczajnego lub nadzwyczajnego z podaniem porządku dziennego winny być rozesłane najpóźniej na 20 dni przed terminem.

§ 31. Uchwały na Zjeździe Delegatów zapadają zwykłą większością głosów z wyjątkiem uchwały o przyjęciu członków honorowych, wymagającej 2/3 głosów obecnych, uchwały o zmianie statutu, wymagającej ¾ i uchwały o likwidacji Związku, wymagającej 4/5 głosów obecnych.

§ 32. Do atrybucyj Zjazdu Delegatów należy:
a) zatwierdzanie rachunków kasowych, sprawozdań Zarządu Głównego i Głównej Komisji Rewizyjnej,
b) wybór członków Zarządu Głównego i Głównej Komisji Rewizyjnej,
c) powoływanie członków honorowych,
d) uchwalanie preliminarza budżetowego dla Zarządu Głównego,
e) ustalanie programu i ogólnych wytycznych działalności Związku jako całości i jego oddziałów.
f) decyzja ostateczna we wszystkich sprawach Związku,
g) uchwalanie regulaminu dla sądów koleżeńskich,
h) zmiany statutowe,
i) likwidacja Związku.

§ 33. W skład Zjazdu Delegatów wchodzą:
a) delegaci od Zarządów Okręgowych po dwóch od każdego,
b) delegaci walnych Zebrań Okręgowych po jednym od każdej pełnej dwudziestki członków zwyczajnych i nadzwyczajnych,
c) członkowie Głównej Komisji Rewizyjnej,
d) trzech Delegatów Zarządu Głównego.

§ 34. Każdy delegat rozporządza jednym głosem. Głosy z upoważnienia lub akumulatywne są dopuszczalne, o ile zostały zgłoszone pisemnie wraz z upoważnieniem na ręce Zarządu Głównego przed rozpoczęciem obrad Zjazdu.

§ 35. Protokoły Zjazdu Delegatów podpisują: przewodniczący sesji oraz sekretarz i dwóch asesorów, wszyscy wybierani raz na każdą sesję.

Zarząd Główny

§ 36. Organem reprezentującym Związek jako całość w sprawach ogólnych oraz organem, koordynującym działalność poszczególnych Okręgów w granicach uchwał Zjazdu Delegatów, jest Zarząd Główny, składający się z Prezesa, dwóch Wiceprezesów, Sekretarza, Skarbnika, czterech członków Zarządu i trzech Zastępców.

§ 37. Cały Zarząd Główny jest wybierany przez Zjazd Delegatów na przeciąg dwu lat. Wybory są tajne. Prezes, Wiceprezes, Sekretarz, Skarbnik wybierani są kolejno i indywidualnie, członkowie Zarządu Głównego i Zastępcy wybierani są łącznie według ilości uzyskanych głosów. W skład Zarządu Głównego może być wybrany każdy członek Związku zwyczajny (nawet nie Delegat).

§ 38. W razie wyjścia z Zarządu Głównego któregokolwiek z członków przed upływem kadencji skład Zarządu Głównego jest uzupełniany przez zastępcę idącego w kolejności liczby głosów. Jeżeli ubywa którykolwiek z członków Prezydjum Zarządu, to Zarząd uzupełnia Prezydjum z pośród członków Zarządu w głosowaniu tajnem.

§ 39. Zebrania Zarządu Głównego odbywają się w miarę potrzeby, ale conajmniej sześć razy w roku i są prawomocne, gdy bierze udział conajmniej pięciu członków, a w tej liczbie Prezes lub jeden z Wiceprezesów. Uchwały zapadają zwykłą większością głosów i są spisywane w księdze protokołów za podpisem dwóch członków Zarządu w tym jeden prezesa lub wiceprezesa.

§ 40. Obowiązki i prawa Zarządu Głównego są następujące:
a) reprezentowanie Związku jako całości na zewnątrz oraz wprowadzanie w życie jego celów i zadań,
b) wykonywanie uchwał Zjazdu Delegatów,
c) zarządzanie majątkiem Związku i prowadzenie rachunkowości zgodnie z przepisami prawa i przyjętemi zwyczajami,
d) zwoływanie zwyczajnych i nadzwyczajnych Zjazdów Delegatów,
e) przedstawianie Zjazdowi Delegatów sprawozdań z działalności, bilansów, preliminarzy i wniosków,
f) informowanie członków Zarządu o swych poczynaniach i zamierzeniach,
g) koordynowanie działalności Zarządów Okręgowych,
h) kierowanie instytucjami i agendami podległemi bezpośrednio Zarządowi Głównemu,
i) stawianie wniosków o powołaniu członków honorowych.

§ 41. Korespondencja zewnętrzna winna być zaopatrzona w dwa podpisy w tem jeden Prezesa lub Wiceprezesa, a drugi Sekretarza lub jego zastępcy.
Wszelkie fundusze Związku lub dla Związku, wpływające za pośrednictwem Zarządu Głównego, podnosi i kwituje Skarbnik lub osoba do tego przez Prezydjum upoważniona.
Czeki wymagają dwu podpisów, a mianowicie Prezesa lub Wiceprezesa, oraz Skarbnika lub osoby do tego przez Prezydjum upoważnionej.
Wszelkie akty prawne w imieniu Związku zawiera Zarząd Główny przez delegowanych dwóch członków Zarządu, z których jeden musi być prezesem lub wiceprezesem. Zarządowi Głównemu przysługuje prawo przelewania pełnomocnictw na Zarządy Okręgowe w formie jaką uzna za stosowną.

Główna Komisja Rewizyjna.

§ 42. Do kontrolowania czynności Zarządu Głównego Zjazd Delegatów wybiera na okres dwuletni Główną Komisję Rewizyjną, złożoną z 5-ciu członków, nie wchodzących w skład Zarządu Głównego. Wybory odbywają się tajnie.

§ 43. Główna Komisja Rewizyjna ma wolny dostęp do ksiąg i korespondencji Związku.
Sprawdzenie działalności Zarządu Głównego przez Główną Komisję Rewizyjną odbyć się musi przynajmniej raz na rok, najpóźniej na dwa tygodnie przed terminem Zjazdu Delegatów.

B.

§ 44. Członkowie Zarządu według terenu zamieszkania lub pracy zbierają się raz do roku w styczniu na Zwyczajne Okręgowe Walne Zebranie celem:
a) wyboru Zarządu Okręgowego,
b) „ Delegatów na Zjazd,
c) „ Okręgowej Komisji Rewizyjnej,
d) „ Sądu Koleżeńskiego,
e) udzielenia instrukcji delegatom na Zjazd,
f) przyjęcia sprawozdań z działalności Zarządu Okręgowego i Okręgowej Komisji Rewizyjnej, zatwierdzenia bilansów i preliminarzy budżetowych w zakresie przewidzianym przez regulamin,
g) decydowania we wszystkich sprawach, dotyczących działalności Zarządu Okręgowego.

§ 45. W razie potrzeby są zwoływane Nadzwyczajne Walne Zebrania na skutek:
a) decyzji Zarządu Okręgowego,
b) na żądanie Zarządu Głównego,
c) na żądanie Okręgowej Komisji Rewizyjnej,
d) na żądanie $^1/_3$ członków zwyczajnych, zarejestrowanych w danym Okręgu.
Nadzwyczajne Walne Zebranie winno się odbyć nie później jak w ciągu dni dwudziestu od daty powzięcia przez Zarząd Okręgowy odpowiedniej decyzji lub zgłoszenia żądania ze strony Zarządu Głównego, Komisji Rewizyjnej lub $^1/_3$ członków zwyczajnych danego okręgu.

§ 46. O terminie Zwyczajnych i Nadzwyczajnych Walnych Zebrań Zarząd Okręgowy winien powiadomić swych członków oraz Zarząd Główny przynajmniej na dziesięć dni przedtem.

§ 47. Walne Zebranie jest prawomocne w pierwszym terminie przy obecności połowy członków zwyczajnych w danym Okręgu, w drugim terminie bez względu na ilość obecnych. Uchwały zapadają zwykłą większością głosów obecnych z wyjątkiem wniosku o zmianie statutu, likwidacji Związku lub Okręgu, co wymaga 2/3 głosów obecnych, przyczem w razie likwidacji Okręgu majątek przechodzi do dyspozycji Zarządu Głównego.

§ 48. Walne Zebranie wybiera z pośród siebie przewodniczącego i sekretarza, przez nich też winien być podpisany protokół Walnego Zebrania.

§ 49. Organem, reprezentującym Związek na terenie danego Okręgu, jest Zarząd Okręgowy, składający się z Prezesa, Wiceprezesa, Skarbnika, Sekretarza, trzech członków i dwóch zastępców.

§ 50. Cały Zarząd Okręgowy jest wybierany przez Okręgowe Walne Zebranie na przeciąg jednego roku.
Poza tem §§ 37, 38, i 39 niniejszego statutu według analogji mają zastosowanie do Zarządów Okręgowych, z tem, że Zebrania Zarządu Okręgowego są prawomocne, gdy bierze

udział conajmniej czterech członków w tej liczbie prezes lub wiceprezes.

§ 51. Obowiązki i prawa Zarządu Okręgowego są następujące:
a) reprezentowanie Koła Okręgowego na zewnątrz oraz wprowadzanie w życie celów i zadań Związku według instrukcji Zarządu Głównego, zaś w sprawach dotyczących wyłącznie dany Okręg według własnej decyzji i uchwał Walnych Zebrań,
b) administrowanie tą częścią majątku Związku, która znajduje się w danym okręgu, według regulaminu przyjętego przez Zjazd Delegatów,
c) przyjmowanie członków i ich rejestrowanie,
d) inkasowanie składek i wpisowego,
e) zwoływanie Zwyczajnych i Nadzwyczajnych Walnych Zebrań,
f) prowadzenie agend powołanych do życia w danym Okręgu lub też powierzonych przez Zarząd Główny,
g) utrzymywanie stałego kontaktu z Zarządem Głównym oraz informowanie Zarządu Głównego i Zjazd Delegatów o swej działalności,
h) składanie sprawozdań Zarządowi Głównemu na dwa tygodnie przed Zjazdem Delegatów ze swej całorocznej działalności i gospodarki finansowej.

§ 52. Wszelka korespondencja winna być zaopatrzona w dwa podpisy, w tem jeden prezesa lub wiceprezesa oraz sekretarza lub jego zastępcy. Wszelkie akta prawne w imieniu Związku Zarząd Okręgowy podpisuje po uzyskaniu ogólnych bądź specjalnych pisemnych pełnomocnictw od Zarządu Głównego.

§ 53. Do kontrolowania czynności Zarządu Okręgowego Walne Zebranie wybiera na okres jednego roku Okręgową Komisję Rewizyjną, złożoną z trzech członków, nie wchodzących w skład Zarządu Okręgowego. Wybory odbywają się tajnie.

§ 54. Okręgowa Komisja Rewizyjna ma wolny dostęp do ksiąg i korespondencji Zarządu Okręgowego.
Sprawozdanie działalności Zarządu Okręgowego przez Okręgową Komisję Rewizyjną odbyć się musi przynajmniej raz na rok, najpóźniej na dwa tygodnie przed terminem Walnego Zebrania.

§ 55. Walne Zebranie każdego Okręgu wybiera w głosowaniu tajnem lub przez aklamację na przeciąg jednego roku Sąd Koleżeński, składający się z trzech członków i jednego zastępcy.

§ 56. Sąd Koleżeński wybiera z pośród siebie przewodniczącego, jego zastępcę i sekretarza.

§ 57. Zakres działania i kompetencji sądów koleżeńskich ustala specjalny regulamin, uchwalony przez Zjazd Delegatów.
Od orzeczeń sądu koleżeńskiego niema odwołania do innych władz.

§ 58. Likwidację Związku uchwala większością 4/5 obecnych Zjazd Delegatów na sesji, która przy zwoływaniu miała w programie obrad załatwienie tej sprawy. Wnioski o likwidację Związku muszą być zgłoszone najmniej na trzy miesiące przed Zjazdem Delegatów.

§ 59. Likwidatorem Związku może być Zarząd Główny lub też specjalnie wybrana przez Zjazd Delegatów Komisja Likwidacyjna.

§ 60. Fundusze Związku winny być przekazane do dyspozycji Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Statut Związku Inżynierów Chemików R. P. został w dniu 16 czerwca 1930 r. (Nr. B. P. 4765/30) zatwierdzony przez Komisarjat Rządu m. st. Warszawy.

Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

Instytut Gazowy S-ka z o. o. założony świeżo we Lwowie rozpoczął w sierpniu b. r. swoją działalność.

Celem Instytutu jest: 1) przeprowadzanie badań nad gazami wszelkiego rodzaju i nad urządzeniami służącemi do wytwarzania, transportu i zużytkowania gazów, — 2) wykonywanie projektów i urządzeń służących do wytwarzania, transportu i zużytkowania wszelkiego rodzaju, gazów, — 3) dostawa takich urządzeń z własnych lub cudzych fabryk, — 4) organizowanie spółek oraz przystępowanie w charakterze wspólnika do istniejących spółek o podobnych celach, — 5) nabywanie patentów z dziedziny gazownictwa i eksploatacja ich we własnych lub cudzych przedsiębiorstwach.

Rada Nadzorcza Instytutu składa się z pp. Prof. Dr. Romana Witkiewicza, jako prezesa, Dr. Inż. Stanisława Jamroza, Inż. Brunona Szymańskiego, Inż. Marjana Wieleżyńskiego, jako członków. Zawiadowcą Instytutu jest Inż. Stefan Sulimirski. Biura Zarządu Instytutu mieszczą się we Lwowie przy ul. Leona Sapiehy 3.

Ugoda fabryk celofanu w Belgji, Francji i Niemczech w bieżącym roku kładzie kres długotrwałym procesom patentowym i licencyjnym i stwarza wspólną organizację obrony patentów posiadanych przez wymienione organizacje.

ZAKŁ. GRAF. E. I D-RA K. KOZIAŃSKICH W WARSZAWIE, KRAK.-PRZEDMIEŚCIE 66.