

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADA WCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO  
WYDAWANY Z ZASIĘKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XV

20 MAJ 1931

ZESZYT 10

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

## Przyczynek do poznania szybkości hydrolizy roztworów różnych szkieł wodnych

Contribution à la connaissance de la vitesse de l'hydrolyse des solutions de divers verres solubles

L. WASILEWSKI i W. BĄDZYŃSKI

Dział Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego

Nadeszło 7 stycznia 1931

Komunikat 39.

Przy procesie krzemianowania wapniaków szkłem wodnym, w sposób w jaki się to wykonuje w praktyce drogowej, należy przypisać bardzo poważną rolę szybkości hydrolizy szkła wodnego w roztworze. Z jednej bowiem strony okazuje się, że w analogicznych warunkach (rozcieńczenie roztworów szkła i ich temperatura) różne szkła hydrolizują z niejednakową szybkością, chociaż skład chemiczny tych szkieł nie jest w sposób widoczny różny.

Z drugiej zaś strony stwierdzone zostało, że szkła wodne, które wykazują zbyt wielką skłonność do hydrolizy, dają o wiele gorsze rezultaty przy krzemianowaniu wapniaków, niż szkła wolno hydrolizujące. Jest to zresztą jasne, jeżeli się uwzględni, że przy zbyt wielkiej szybkości hydrolizy, wytrącająca się krzemionka zalepia wkrótce otwory włoskowatych naczyń w wapniaku tuż przy powierzchni i uniemożliwia tem samem przenikanie roztworu szkła wodnego w głąb kamienia, wyłączając go właściwie z procesu krzemianowania.

Mając te przesłanki na względzie, przeprowadziliśmy szereg prób nad szybkością hydrolizy różnych gatunków szkła wodnego i usiłowaliśmy wypośredkować sposoby oceny szkła wodnego w zależności od cyfry charakteryzującej wspomniany proces.

Wytyczną przy badaniu hydrolizy roztworów szkła była konieczność zachowania warunków mniej więcej podobnych do tych, jakie

miały miejsce przy próbach krzemianowania wapniaków.

Do badań sporządziliśmy cały szereg szkieł o różnym składzie i wytapianych w różnych temperaturach, ażeby móc zbadać zależność szybkości hydrolizy od tych dwóch najważniejszych czynników.

Zastosowano następującą numerację stopów: numery rzymskie I, II, III, IV i V oznaczają stopy o różnym składzie, t. zn. o różnym stosunku  $SiO_2:Na_2O$ , numery zaś arabskie 1, 2, 3 i 4 oznaczają stopy wytapiane w różnych temperaturach, a mianowicie:

1	2	3	4
1200°	1300°	1400°	1500°

oraz

	I	II	III	IV
$\frac{SiO_2}{Na_2O}$	2,9	3,5	4,2	5,3

Stopy zostały przygotowane przez topienie odpowiednich mieszanin piasku z sodą w piecu elektrycznym, przyczem temperatura wytapiania była dokładnie mierzona przy pomocy pirometru optyczno-elektrycznego.

Ze stopów przyrządzono roztwory szkła przez uwodnienie w autoklawie pod ciśnieniem 8 atm, we wszystkich wypadkach jednakowem.

Szklą oznaczone numerami I, II i III otrzymane zostały ze stopów o stosunkach  $SiO_2:Na_2O$  równych kolejno I—2,9, II—3,5 i III—4,2. Roztwory jednak otrzymane z powyższych stopów posiadały stosunek  $SiO_2:Na_2O$  niższy, niż odpowiednie stopy.

Sporządzono prócz tego trzy stopy szkła IV o temperaturze topienia  $1300^{\circ}$ ,  $1400^{\circ}$  i  $1500^{\circ}$ , a z nich trzy roztwory szkła oznaczone numerami IV. 2, IV. 3, i IV. 4. Ponieważ mieszanina piasku i sody o tak dużej zawartości piasku topiła się trudno nawet w  $1300^{\circ}$ , więc trzeba było zrezygnować z topienia jej w  $1200^{\circ}$  i poprzestać tem samem na 3-ch stopach, t. j. w  $1300^{\circ}$ ,  $1400^{\circ}$  i  $1500^{\circ}$ . Szkło V posiadaliśmy do dyspozycji w postaci jednej tylko próbki roztworu o stosunku  $SiO_2:Na_2O=4,29$ , który otrzymany został ze stopu o nieznannej temperaturze topienia.

Tabela I-sza podaje stężenia i stosunek  $SiO_2:Na_2O$  roztworów szkła I, II, III, IV i V.

TABLICA I.

Nr. porządkowy.	°Bé	stężenie w % wag.	$\frac{SiO_2}{Na_2O}$	$\frac{SiO_2}{Na_2O}$ w stopie
I. 1.	23	18,81	2,29	2,9
I. 2.	23	19,11	2,32	
I. 3.	25	21,64	2,33	
I. 4.	30	26,13	2,34	
II. 1.	22	19,41	2,97	3,5
II. 2.	21	18,02	2,91	
II. 3.	28	24,35	2,83	
II. 4.	32	29,13	2,99	
III. 1.	28	25,53	3,42	4,2
III. 2.	26	23,55	3,41	
III. 3.	25	23,59	3,77	
III. 4.	23	23,42	3,42	
IV. 2.	27,5	24,50	3,25	5,3
IV. 3.	21		3,51	
IV. 4.	20		3,44	
V.	26		4,29	

Jak widać z tablicy I-szej, szkła IV.2, IV.3 i IV.4 posiadają stosunek  $SiO_2:Na_2O$  mniejszy od 4 i naogół niższy, niż szkło III-cie pomimo, że stop IV ma stosunek 5,3, a więc wyższy niż stop III (4,2). Fakt ten zgodny jest z poprzednimi obserwacjami, które stwierdziły,

że jeżeli stosunek  $SiO_2:Na_2O$  w stopie przekracza 5, wówczas przy uwadnianiu stopu otrzymuje się roztwory o znacznie niższym stosunku wskutek już równocześnie przebiegającej w autoklawie hydrolizy.

Porównanie szybkości hydrolizy, wymienionych w tablicy I szesnastu roztworów szkła wykonane zostało na mieszaninach szkła z rozdrobnionym wapniakiem, gdyż chodziło o zachowanie warunków mniej więcej podobnych do tych, jakie zachodzą przy krzemianowaniu wapniaków. Wiadomo, że szybkość hydrolizy szkieł jest w obecności wapniaka również przyspieszona, dzięki zwiększeniu czynnej powierzchni.

Do prób hydrolizy użyto rozdrobnionego ziarnistego wapniaka. Próby wykonano w ten sposób, że do 12 probówek wsypano do  $\frac{1}{4}$  wysokości suchego ziarnistego wapniaka, poczem do każdej probówki wiano jednakową ilość ( $8\text{ cm}^3$ ) roztworu 16 szkieł, które uprzednio rozcieńczono do  $16^{\circ}\text{Bé}$ . 16 probówek umieszczono w statywie i wstawiono do wrzącej łaźni wodnej ( $100^{\circ}$ ) na przeciąg 60 min. Początkowo zawartość wszystkich probówek w warstwie ponad wapniakiem była mętna z powodu pyłu, który towarzyszy zawsze rozdrobnionemu wapniakowi, względnie tworzy się w nowych ilościach przy najłżejszym skłóceniu cieczy w probówce z warstwą wapniaka. Pył ten nie utrudnił jednak wcale doświadczenia, gdyż już po 15 min został sklejonny działaniem szkła w bryłki i osiadł na warstwie wapniaka na dnie każdej probówki.

Ilość wydzielonej przez poszczególne szkła, krzemionki mierzono przez odwirowywanie w ciągu 5 min w kalibrowanych probówkach. Cyfry odpowiednie stanowią miarę szybkości hydrolizy, gdyż wszystkie doświadczenia zostały wykonane w jednakowym czasie.

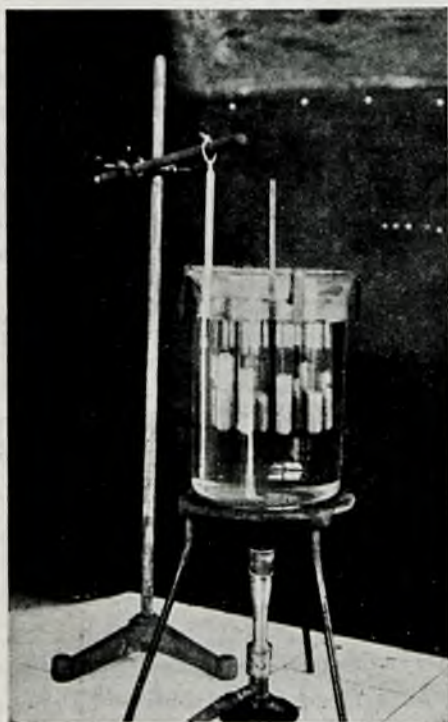
Rysunki 1 i 2 (str. 187) przedstawiają sposób wykonania doświadczenia.

TABLICA II.

	1	2	3	4
I	4	2,5	7	3
II	9	11	10	13
III	12	16,5	24	26
IV		24	0,5	1
V		26		

Cyfry podane w tablicy II oznaczają objętość krzemionki odwirowanej w dziesiątych częściach  $cm^3$ .

Rdzeń doświadczenia stanowią szkła I, II i III-cie, ponieważ są one uporządkowane według wzrastającej temperatury topienia mieszanki, oraz według wzrastającego stosunku  $SiO_2:Na_2O$ .



Rysunek 1.

Widać z tablicy II, że naogół im wyższy jest stosunek  $SiO_2:Na_2O$  w szkłe otrzymanem ze stopu wytapianego w tej samej temperaturze, tem szybciej ulega ono hydrolyzie. Np.

szkło	I.4	szybkość hydrolyzy	3
„	II.4	„	13
„	III.4	„	26.

Mniej wyraźnie zaznacza się wpływ temperatury topienia mieszanin piasku z sodą na hydrolyzę otrzymanych roztworów szkła.

U szkła I-go nie widać tu ciągłości, natomiast w wypadku szkła II-go i III-go widać, że w miarę wzrostu temperatury topienia, szybkość hydrolyzy odpowiednich roztworów jest coraz większa.

Np. szkło III.1—12; III.2—16,5; III.3—24; III.4—26.

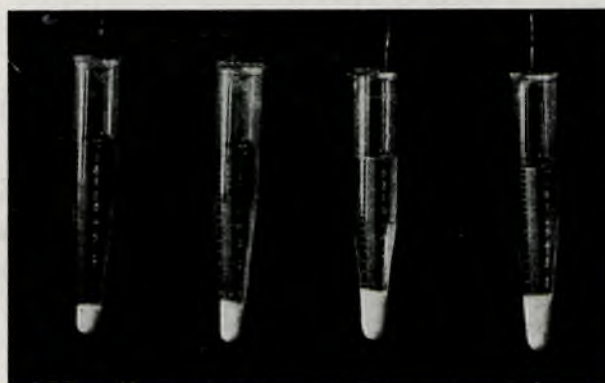
Szkło IV.2 wykazuje dużą szybkość hydrolyzy w porównaniu do IV.3 i IV.4, było ono jednak topione wyjątkowo długo (16 *godz*),

a następnie powoli chłodzone, co mogło spowodować zmiany w budowie krystalicznej stopu. Wymienione szkło wykazuje większą zdolność rozpuszczania się w wodzie, niż szkła IV.3 i IV.4. Przy rozpuszczaniu stopu IV.2 w autoklawie udało się po 8 *godz* przy 8 *atm* ciśnienia uzyskać od razu stężenie 27,5° *Bé*, gdy stopy IV.3 i IV.4 w tych samych warunkach pozwoliły otrzymywać roztwory o stężeniach najwyżej 12° *Bé*.

Szkło V o wysokim stosunku  $SiO_2:Na_2O$  wykazuje dużą szybkość hydrolyzy.

Doświadczenia powyższe zostały powtórnie wykonane, przyczem osiągnięto te same wyniki.

Wnioski ogólne: Badania nasze wykazały, że istotnie różne szkła wodne w wa-



Rysunek 2.

runkach zbliżonych do tych, jakie panują przy krzemianowaniu wapieniaków, przy podniesionych temperaturach, wykazują bardzo duże różnice w szybkości hydrolyzy.

Szklą wodne, wykazujące według naszych pomiarów cyfry na hydrolyzę niższe od 10 (patrz tabl. II-ga), odpowiadałyby tym szklom, które przy zachowaniu odpowiednich warunków krzemianowania powinnyby dać dobre rezultaty w terenie.

Szklą, charakteryzujące się szybkością hydrolyzy wyższą niż 10 już mniej nadawałyby się do pracy, a widzimy, że takie szkła nie są rzadkością. Oczywiście, ostateczny sąd o granicy dopuszczalnej szybkości hydrolyzy szkła dla oznaczonego celu, możnaby wydać po przeprowadzeniu systematycznej obserwacji zachowania się nawierzchni drogowej i danych odnoszących się do hydrolyzy.

Próby nasze w kierunku ustalenia czynników, wywierających wpływ na taki, lub inny sposób hydrolizy szkła wodnego nie dały dotychczas zbyt pewnych rezultatów. Można tylko stwierdzić, że im wyższy mamy stosunek  $SiO_2:Na_2O$  w szkłe, tem trudniej jest otrzymać szkło wolno hydrolizujące i odwrotnie. Następnie są pewne dane, które wskazywałyby, że im wyższą temperaturę stosujemy przy wytapieniu szkła, tem większa jest zdolność hydrolizy. To jednak spostrzeżenie w pewnych wypadkach nie potwierdza się.

Faktem niezbitym jest natomiast to, że niektóre szkła w pewnych warunkach hydrolizują tak szybko, że wkrótce cała masa roztworu zamienia się w nieruchliwy żel, gdy inne szkła w identycznie tych samych warunkach, przedstawiają jeszcze dłuższy czas dość rzadko płynny i ruchliwy roztwór.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es ist bekannt dass Wassergläser von übermässiger Neigung zur Hydrolyse bei der Silikatisierung von Kalksteinen im Wegebau weit schlechtere Resultate geben, als langsam hydrolysierende Wassergläser. Die Verfasser haben es sich deswegen angelegen sein lassen die Abhängigkeit der Schnelligkeit der Hydrolyse des Wasserglases von seiner chemischen Zusammensetzung, sowie von der Temperatur, bei welcher es aus den Rohmaterialien bereitet worden war. Es gelang ihnen festzustellen, dass im allgemeinen mit dem Steigen des Verhältnisses  $SiO_2:Na_2O$  auch die Schwierigkeit wächst, ein langsam hydrolysierendes Wasserglas zu erhalten. Des weiteren war es möglich gewisse Hinweise dafür zu erhalten, dass je höher die Temperatur bei der Schmelze des Wasserglases ist, desto grösser auch seine Fähigkeit zu hydrolisieren. Die Unterschiede in der Schnelligkeit des Verlaufes der Hydrolyse können so gross werden, dass die einen Wassergläser in sehr kurzer Zeit in den Zustand eines unbeweglichen Geles übergehen, während andere unter denselben Verhältnissen noch eine dünnflüssige Lösung darstellen.

## Miareczkowa metoda oznaczania małych ilości tlenu w gazach

Une méthode de titrage pour déterminer de petites quantités d'oxygène dans les gaz

JAN WIERCINŚKI.

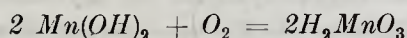
Chorzów. Laboratorium analityczne Państwowej Fabryki Związków Azotowych

(Nadeszło 31 grudnia 1930 r.)

W gazie, ze składników którego syntezuje się  $NH_3$ , znajdują się małe ilości  $O_2$ , niemożliwe do oznaczenia zwyczajnymi metodami analizy gazowej. Wskutek tego wypracowano metodę oznaczania małych ilości  $O_2$  w gazach, w której  $O_2$  redukuje się roztworem amonjakalnym  $Fe(OH)_2$  i oznacza produkt utlenienia  $Fe(OH)_3$  oksydometrycznie.

### CZĘŚĆ TEORETYCZNA.

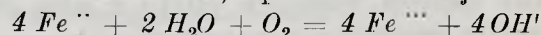
Zarówno  $Mn^{II}$  jak i  $Fe^{II}$  w roztworze alkalicznym łatwo ulegają utlenieniu tlenem gazowym dzięki bardzo ujemnym ich potencjalom oksydacyjno-redukcyjnym. Zjawisko to wyzyskał do oznaczenia  $O_2$  rozpuszczonego w wodzie Winkler<sup>1)</sup> oznaczając takowy na podstawie reakcyj:



$2H_2MnO_3 + 4HJ = 2MnJ_2 + 6H_2O + J_2$ .  
Z metody tej skorzystał Lubberger<sup>2)</sup>, którego metodę miareczkową zmodyfikował

H and<sup>1)</sup>, opracowawszy metodę kolorymetrycznego oznaczania małych ilości tlenu w gazach, gdzie redukuje  $O_2$  zapomocą roztworu  $Mn(OH)_2$ , zawierającego  $KJ$ , spreparowanego w pipecie gazowej specjalnej konstrukcji, do której badany gaz wprowadza po dokładnem wypompowaniu z pipety powietrza. Badany gaz trzyma w zetknięciu z redukującą cieczą przez 48 godz, poczem po dodaniu  $HCl$  i skrobi kolorymetrycznie oznacza wydzielony  $J_2$ .

Oprócz miareczkowej metody Winklera oznaczania  $O_2$  w wodzie istnieje także metoda Mohra<sup>2)</sup> oparta na reakcji:



w której przez odmiareczkowanie oksydometrycznie nadmiaru  $Fe^{++}$  nieutlenionego oznacza się zawartość  $O_2$  w danej wodzie. Albery i Marboutin<sup>3)</sup> stwierdzają, że  $O_2$  rozpuszczalny w wodzie prawie natychmiast ulega redukcji przez  $Fe(OH)_2$  i że temperatura wody nie wywiera wpływu na tę reakcję.

<sup>1)</sup> Traudwell, Kurzes Lehrbuch d. anal. Ch. Bd. II. 649. 7. 1913.

<sup>2)</sup> Dennis, Gasanalysis. (1929).

<sup>1)</sup> Chem. Zentr. I. 365. (1924).

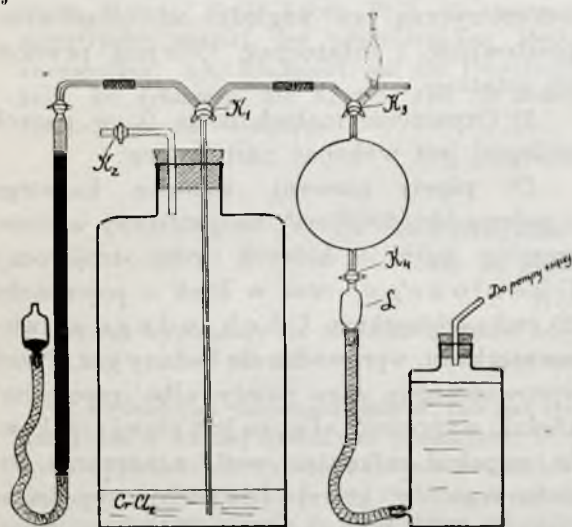
<sup>2)</sup> Classen. Massanalyse 1912. 395.

<sup>3)</sup> Classen. Massanalyse 1912. 403.

W niżej opisanych doświadczeniach w odmiennej od H a n d a (a prostszej) aparaturze, umożliwiającej wykonanie oznaczenia w krótszy i pewniejszy sposób, wypróbowano redukcję  $O_2$  zarówno w alkalicznym roztworze  $Mn(OH)_2$ , jak i w amonjalkalnym  $Fe(OH)_2$ . Na podstawie tych doświadczeń opracowano stosunkowo szybko i prostą metodę oznaczania  $O_2$  w gazach.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

**Aparatura.** Aparatura uwidoczniła na szkicu składała się z biurety rてciowej o pojemności  $50\text{ cm}^3$ , skalibrowanej co  $0,05\text{ cm}^3$ , flaszki 20-to litrowej, zamkniętej korkiem kauczukowym z rurką włoskowatą sięgającą do dna flaszki, zaopatrzoną u góry w kurek trójdrożny U b e h l o d e g o  $K_1$ , oraz rurką z jednodrożnym kurkiem  $K_2$ . Z flaszką łączono kulistą pipetę gazową o pojemności około  $1000\text{ cm}^3$ , zaopatrzoną w lejek  $L$  o pojemności około  $30\text{ cm}^3$ .



Rysunek 1.

**Sporządzanie  $N_2$  wolnego od  $O_2$ .** Dla preparowania gazu o różnej zawartości  $O_2$  musiano sporządzać gaz wolny stuprocentowo od tlenu. Wykonywano to w ten sposób, iż do wyżej opisanej flaszki 20-to litrowej, na dnie której znajdował się silny środek redukcyjny, wprowadzano  $N_2$  lub  $H_2$  z bomby stalowej i wytrząsano z reduktorem. Z początku używano jako takiego reduktora fosforu, lecz gdy okazało się, iż pary fosforu dostawały się wraz z gazem do wyżej opisanej pipety gazowej, w której uskuteczniao redukcję  $O_2$  za pomocą  $Fe(OH)_2$  względnie  $Mn(OH)_2$

i wpływały bardzo wydatnie na wynik, zastąpiono go roztworem  $CrCl_2$ . Roztwór ten preparowano w ten sposób, iż do około  $n/1$  roztworu  $CrCl_3$  silnie zakwaszonego  $HCl$  w ilości około  $500\text{ cm}^3$  wlewano w atmosferze azotu około 2%-owy amalgamat sodowy.

**Pomiary z  $Mn(OH)_2$ .** Roztwory: 1) 4%-owy roztwór  $MnCl_2$ ; 2) 45%-owy roztwór  $NaOH$  z dodatkiem  $10\text{ g KJ}$  na każde  $100\text{ cm}^3$  roztworu; 3) Stężony roztwór  $HCl$ .

**Wykonanie pomiaru:** Pipetę gazową napelnioną wodą, połączoną z flaszką poziomą, zestawiono z flaszką z czystym azotem, jak na rysunku. Po napelnieniu wodą kapilary między  $K_3$  i  $K_1$  i puszczeniu w ruch pompki ssącej, wprowadzano azot do pipety gazowej, poczem odmierzano w biurecie powietrze, które następnie wprowadzano do pipety kulistej. Po odłączeniu pipety kulistej od reszty aparatury wprowadzono do pipety przez lejek  $L$   $10\text{ cm}^3$  roztworu 1 i  $1\text{ cm}^3$  roztworu 2, poczem wytrząsano wprowadzoną do pipety ciecz z gazem przez określony czas.

Następnie do pipety wprowadzano stężony kwas solny w dużym nadmiarze, a wydzielony z reakcji  $J_2$  odmiareczkowany za pomocą  $n/100\text{ Na}_2S_2O_3$  potencjometrycznie.

**Wyniki pomiarów z  $Mn(OH)_2$ .** Średnie wyniki tak przeprowadzonych pomiarów zestawiono w poniższej tabelicy.

Lp.	Czas wytrząsania	$\text{cm}^3$ $O_2$ obl.	$\text{cm}^3$ $O_2$ znal.	Różnica
1	3 godz	1,77	1,52	-0,25
2	4 godz	1,78	1,81	+0,03
3	Zostawiono przez noc poczem jeszcze wytrząsano 1 godz	1,78	1,75	-0,03

**Pomiary z  $Fe(OH)_2$ .** Początkowo przeprowadzano te pomiary podobnie jak z  $Mn(OH)_2$ , a wytworzony z reakcji  $Fe^{III}$  oznaczano jodometrycznie. Ponieważ w trakcie pomiarów wyniki tychże wypadaly bardzo niedokładnie, zbadano jodometryczną metodę oznaczania  $Fe^{III}$  w obecności  $Fe^{II}$ , w wyniku czego stwierdzono następujące fakty:

1) Nadmiar  $Fe^{II}$  nie wpływa na wynik oznaczenia  $Fe^{III}$ .

2) Roztwór  $Fe^{III}$ , odpowiednio zakwaszony i zadany jodkiem, powinien stać godzinę ze

względnie na małą szybkość reakcji redukcji  $Fe^{III}$  do  $Fe^{II}$  zapomocą  $HJ$ .

3) Zresztą należy przestrzegać warunków kwasowości i nadmiaru  $KJ$  podanych przez *K o l t h o f f a* w *Massanalyse II.* na str. 406.

4) Błąd oznaczeń przeprowadzanych w tych warunkach waha się w granicach  $\pm 0,2 \text{ cm}^3 n/100 Na_2S_2O_3$ , przyczem potencjometryczna metoda nie daje żadnych korzyści, ze względu na stosunkowo mały skok potencjału i powolne ustalanie się potencjału pod koniec miareczkowania.

N a d m a n g a n j a n o m e t r y c z n e o z n a c z e n i e  $Fe^{III}$ . Ze względu zatem na uciążliwość metody jodometrycznej oznaczenia  $Fe^{III}$  oraz jej kosztowność, zwrócono się do oznaczenia  $Fe^{III}$  przez nadmanganjanometryczne oznaczenie nadmiaru stosowanego  $Fe^{II}$  do redukcji  $O_2$ . Dla precyzyjnego odmierzenia roztworu  $Fe^{II}$  przylutowano do pipety gazowej lejek, zaznaczony kreskowaną linią na schemacie aparatury, zaopatrzony w dwie marki, o pojemności około  $10 \text{ cm}^3$ . Nadmiar  $Fe^{II}$  odmiareczkowany potencjometrycznie zapomocą  $n/20 KMnO_4$ , posługując się mikrobiuretą na  $10 \text{ cm}^3$  kalibrowaną co  $0,02 \text{ cm}^3$ , zaopatrzoną w zbiorniczek o pojemności około  $70 \text{ cm}^3$ , której wreszcie dolny koniec kapilarny zanurzano w miareczkowanym roztworze, przez co umożliwiono dokładne dawkowanie nadmanganjanu po  $0,01 \text{ cm}^3$ . Pomiary wykazały, że zarówno dokładność oznaczenia, jak i czas wytrząsania powyżej 5-cio krotnego nadmiaru  $Fe^{II}$  nie zależą już w zupełności od dalszego nadmiaru  $Fe^{II}$ .

W y n i k i z p o m i a r ó w z  $Fe(OH)_2$

L. P.	Czas wytrząsania	$\text{cm}^3 O_2$ obl.	$\text{cm}^3 O_2$ znal.	Różnica
1	$\frac{1}{2}$ godz	1,85	0,77	+1,08
2	2 godz	0,92	0,62	-0,30
3	3 godz	0,86	0,854	-0,006
"	"	0,86	0,868	+0,008

Widzimy zatem, że w tym przypadku 3-godzinne wytrząsanie wystarcza do uzyskania wyników dobrych. Przy oznaczeniu  $0,1 \text{ cm}^3 O_2$  na tej drodze znaleziono  $0,116 \text{ cm}^3 O_2$ ,  $0,106 \text{ cm}^3 O_2$  i  $0,115 \text{ cm}^3 O_2$ , czyli osiągnięto

wyniki za wysokie o  $0,015$ ,  $0,016$  i  $0,006 \text{ cm}^3$ . Ponieważ  $0,1 \text{ cm}^3 O_2$  było rozcieńczone azotem, względnie wodorem do  $1000 \text{ cm}^3$ , więc oznaczano  $O_2$  w gazie zawierającym go  $0,01\%$  z błędem  $0,0016$  —  $0,0006\%$ . Ze względu na to, jak trudno jest sporządzić ściśle taką mieszaninę, oraz zachować szczelność w aparaturze, można przyjąć, iż granica pomiarowa tej metody nie przekracza  $0,001\%$ . Nie badano wpływu większych ilości  $CO$  na dokładność tej metody (pomiar przeprowadzone z gazem z oddziału syntezy  $NH_3$ , jako gazem rozcieńczającym, zawierającym nie więcej  $CO$  nad  $0,06 \text{ cm}^3 CO$  w  $1000 \text{ cm}^3$  gazu, nie wykazały żadnego wpływu tegoż na wynik oznaczeń).

Z powyżej omawianych pomiarów możemy wysnuć następujące wnioski:

1) W krótszym czasie przebiega reakcja między  $Fe(OH)_2$  i  $O_2$ , aniżeli między  $Mn(OH)_2$  a  $O_2$ .

2) Jest rzeczą korzystniejszą posługiwanie się metodą nadmanganjanometryczną, aniżeli jodometryczną, ze względu na uciążliwość, kosztowność i ostatecznie mniejszą pewność tej ostatniej.

3) Oznaczenie małych ilości  $O_2$  w gazach najlepiej jest wykonać następująco:

Do pipety gazowej, kształtu kulistego o pojemności  $2000 \text{ cm}^3$ , zaopatrzonej w duże, szczelne kurki, z których jeden trójdrożny *U b e h l o d e g o*, oraz w lejek o pojemności  $20 \text{ cm}^3$  nad kurkiem *U b e h l o d e g o* z dwiema markami, wprowadza się badany gaz. Przed wprowadzeniem gazu należy albo pipetę dokładnie wypróżnić, albo, co jest mniej ryzykowne, napelnić całkowicie wodą z naczynia poziomowego, z której powietrze wypędzono azotem,  $CO_2$  lub wodorem. Dla dogodnego i precyzyjnego wprowadzenia  $20 \text{ cm}^3 n/20$  roztworu  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , powinien gaz w piecu znajdować się pod ciśnieniem o  $20 \text{ mm}$  słupa rtęci niższym od otoczenia, co łatwo skutecznie, posługując się drugim sposobem wprowadzania gazu do pipety. Po wprowadzeniu roztworu  $Fe^{II}$ , wprowadza się do pipety z badanym gazem wodę amonjakalną w nadmiarze i wytrząsa w ciągu  $3 \text{ godz}$ . Następnie wodorotlenki  $Fe$  rozpuszcza się w stężonym kwasie solnym (o ile rozpuszczenie przebiega zbyt powoli, można je przyspieszyć przez podgrzanie na łaźni wodnej), splókuje do zlewki i po dodaniu roztworu  $MnSO_4$ , odmiarecz-

kuje potencjometrycznie nadmiar  $Fe^{II}$  zapomocą  $n/20 KMnO_4$ , zużywając takowego  $a cm^3$ .

$$\frac{20-a}{2} \cdot 0,56 = x cm^3 O_2 \text{ w war. norm.}$$

W oznaczeniach tak wykonanych nie popełniamy błędu większego od 0,001%  $O_2$ .

W ciągu dalszych pomiarów tą metodą w sposób wyżej opisany okazało się, że w ten sposób można jeszcze oznaczyć 0,0002%  $O_2$  w gazach. Prowadzi się w dalszym ciągu badania nad uczuleniem metody,

Chorzów, Laboratorium Anal. P. F. Z. A.  
dnia 15 grudnia 1930.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Eine massanalytische Bestimmungsmethode geringer Mengen von Sauerstoff in Gasen.

1) Die Oxydation von  $Fe(OH)_2$  in Ammoniakwasser mit  $O_2$  verläuft schneller als die Oxydation von  $Mn(OH)_2$  mit  $O_2$ .

2) Es empfiehlt sich zur Bestimmung der geringen Mengen  $Fe^{III}$  neben  $Fe^{II}$ , die permanganometrische anstatt der jodometrischen Methode anzuwenden, mit Rücksicht auf die Umständlichkeit, die grösseren die Kosten und die geringere Genauigkeit der letzteren.

3) Die Bestimmung geringer Mengen  $O_2$  in Gasen ist am besten in folgender Weise auszuführen:

Das Gas wird in eine kugelförmige Gaspipette von 2000  $cm^3$  Inhalt eingeführt. Die Pipette hat grosse, dichte Hähne, einen davon nach Ubehloide über dem sich ein Trichter mit zwei Marken und 20  $cm^3$  Inhalt befindet. Vor der Einführung des Gases ist die Pipette genau zu evakuieren, oder was vorteilhafter ist, mit luftfreiem Wasser aus einer Niveauflasche zu füllen. Zwecks genauer und bequemer Einführung von 20  $cm^3$   $n/20$  Lösung von  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  soll sich das Gas in der Pipette in einem um 20 mm Quecksilbersäule niedrigeren Unterdruck befinden, was leicht auszuführen ist, wenn man die zweite Art der Gaseinführung anwendet. Nach Einführung der  $Fe^{II}$  — Lösung lässt man Ammoniakwasser im Überfluss zulaufen und schüttelt 3 Stunden lang mit dem zu untersuchenden Gase. Die Eisenhydroxyde werden in konzentrierter Salzsäure gelöst (falls die Auflösung zu langsam von statten geht, kann man sie durch Erwärmen auf einem Wasserbade beschleunigen). Die Lösung wird in ein Becherglas gespült und nach Zugabe einer  $MnSO_4$  — Lösung der Überschuss von  $Fe^{II}$  mit  $n/20$  —  $KMnO_4$  potentiometrisch titriert. Beim Verbrauch von  $a cm^3$  der  $KMnO_4$  — Lösung erhält man:

$$\frac{20-a}{2} \cdot 0,56 = x cm^3 O_2$$

Bei dieser Methode wird die Fehlergrenze von 0,001%  $O_2$  nicht überschritten.

## O wybuchach mieszanin gazów

Sur les explosions de mélanges de gaz

Witold HENNEL

Referat wygłoszony na zebraniu Związku Inżynierów Chemików R. P. w Katowicach dnia 21. X. 1930 r.  
Nadeszło 14 listopada 1930

Z wybuchami mieszanin gazów, lub par spotykamy się w każdej dziedzinie przemysłu. W jednych wypadkach mamy do czynienia ze zjawiskiem pożądanym, naprzykład w cylindrach silników spalinowych, w innych ze zjawiskiem szkodliwym i niebezpiecznym. Wybuchy gazów zdarzają się w kopalniach, w zbiornikach, opróżnionych z materiałów palnych, w kanałach zakładów przemysłowych i w wielu innych miejscach, chociażby w piecykach do pieczenia ciasta, lub do kąpeli. Wszystkie te zjawiska podlegają prawom częściowo zbadanym, których choćby najogólniejsza znajomość jest niezmiernie pożyteczna. Niestety jednak nauka o wybuchach gazów nie wchodzi do przeciętnego kursu chemji i fizyki, a i chemja fizyczna ją pomija. Nie też dziwnego, że dziedzina ciekawa jest stosunkowo mało znana, mimo że historia jej sięga początków chemji współczesnej. Rozmaite jej zagadnienia do dziś dnia nie są wyczerpane i podlegają ciągłym badaniom.

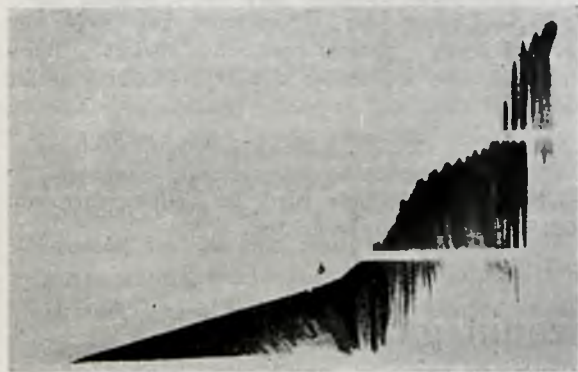
Celem niniejszego referatu jest wprowadzenie słuchaczy do tej dziedziny wiedzy, z uwzględnie-

niem jej najważniejszych zdobyczy zarówno dawnych, jak i najnowszych. Szczególnie rozwijaną w ostatnich czasach naukę o wybuchach w silnikach spalinowych i o bardzo modnych dzisiaj kwestjach środków przeciw stukaniu, pomijamy celowo w tym referacie o treści ogólnej.

Ponieważ najczęściej używany w mowie potocznej jest wyraz „wybuch” dla określenia wszelkich zjawisk z tej dziedziny, umówmy się, iż tym wyrazem będziemy określali każde zjawisko, polegające na tem, że w mieszaninie gazów zachodzi reakcja silnie egzotermiczna, która raz zapoczątkowana odbywa się samorzutnie i rozchodzi się, obejmując coraz szersze sfery gazu. Wybuchowi towarzyszy chwilowa zdolność wykonania pracy, względnie wzrost ciśnienia z powodu wzrostu temperatury i rozszerzania gazów. W wielu wypadkach po wyrównaniu temperatury z otoczeniem następuje kontrakcja, gdyż produkty reakcji mogą mieć mniejszą objętość, niż mieszanina przed reakcją. Wybuchowi towarzyszy płomień, który jest sferą gazów silnie rozgrzanych, oraz może towarzyszyć

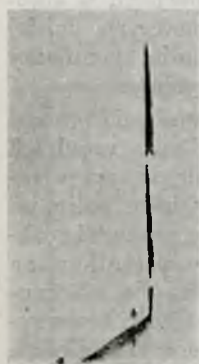
luk. Z pośród wybuchów tak najszerszej pojętych dają się wyosobnić dwie grupy zjawisk: w pierwszych reakcja rozprzestrzenienia się z prędkością jednostajną o wiele niższą, niż prędkość głosu, w drugich prędkość rozchodzenia się wybuchu jest wielkością tego samego rzędu, co prędkość głosu, czyli wyraża się w centymetrach na sekundę razy  $10^5$ . Dla pierwszych proponują nazwę „spłonienie”, drugie określa się nazwą „detonacja”.

Zanim dokładniej omówimy różnice, istniejące między temi grupami zjawisk, musimy wspomnieć o metodach, służących do badania rozchodzenia się wybuchów w gazie i o wynikach tych badań. Istnieją w zasadzie dwie metody: fotograficzna i elektryczna. Fotograficzna polega na tem, że obraz płomienia, który towarzyszy wybuchowi utrwalamy na filmie fotograficznym, poruszającym się z prędkością jednostajną. Jeżeli kierunek fali wybuchu jest prostopadły do kierunku filmu i leży w płaszczyźnie do niego równoległej, otrzymany fotogram jest wykresem ruchu w osiach czas i droga.



Rysunek 1.

Rysunki 1 i 2 przedstawiają wybuchy mieszanin  $CS_2$  i  $NO$  fotografowane przez Le Chatelliera i Mallarda, którzy wprowadzili tę metodę.



Rysunek 2.

Rysunek 3 przedstawia fotogram wybuchu mieszanin  $C_2H_4$  i  $O_2$  podany w jednej z nowszych prac (Bone Fraser i Winter). Ponieważ oś pozioma oznacza ruch filmu, czyli czas, a oś pionowa ruch płomienia, prędkość równa jest tangensowi kąta pochylenia. Poziome białe pasy są to cienie rzucane przez złączenia rur szklanych, w których odbywała się eksplozja. We wszystkich trzech wypadkach widać wyraźnie, że spłonienie odbywa się najpierw z prędkością jednostajną, w pewnym jednak momencie prędkość raptownie wzrasta: spłonienie przechodzi w detonację. Na rysunku 1 widać, że przejście w detonację odbywa się poprzez periodyczne falowanie.

Ponieważ nie wszystkie naczynia wybuchowe dają dość jasny płomień, działający na kliszę fotograficzną, wiele pomiarów zostało wykonane metodą elektryczną. Urządzenie do takich pomiarów jest następujące: rura posiada wewnątrz w równych odstępach umieszczone folje metalowe, z których każda włączona jest do innego obwodu elektrycznego. Zerwanie folji przez eksplozję przerywa prąd w danym obwodzie — fakt ten notowany jest przez chronograf.



Rysunek 3.

W innych urządzeniach rura posiada w równych odstępach pary biegunów wysokiego napięcia. Powstawanie prądu w obwodach, w które włączone są bieguny, jest notowane przez chronograf i oznacza przejście między biegunami w fali eksplozyjnej, w której gazy są zjonizowane. Temi metodami pomierzono prędkości detonacji, stosując odpowiednio długie rury i odpowiednio czułe chronografy.

Na podstawie bardzo obfitego materiału doświadczalnego stwierdzono, że wybuch składa się z trzech okresów:

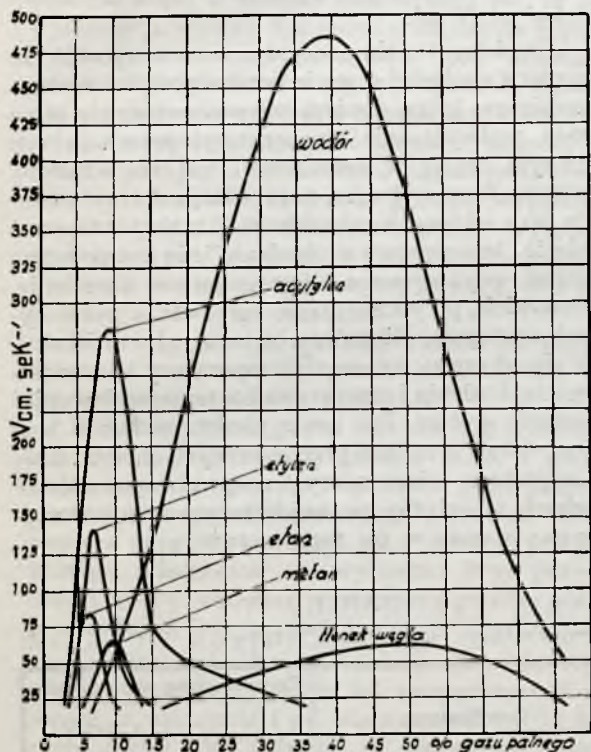
- 1) „okres początkowy” czyli „okres spłoniczenia” zwany przez niektórych autorów „okresem początkowego ruchu jednostajnego”.
- 2) „okres pośredni”, czyli „okres ruchu oscylującego lub wibrującego”.
- 3) „detonacja”.

Spłonienie i detonacja stanowią odrębne zjawiska; posiadają prędkość, której pomiary w jednakowych warunkach są ściśle reproduktywne. Prędkość ich zależy głównie tylko od składu gazu. Natomiast okres środkowy jest wynikiem ruchu gazu i dlatego zależy w wysokim stopniu od wymiarów naczynia, kierunku wybuchu i innych czynników, od których spłonienie i detonacja, albo nie zależą wcale, albo też zależą w znacznie mniejszym stopniu. Okres środkowy może prowadzić nie tylko do detonacji, lecz przeciwnie i do wygaśnięcia. Cechą charakterystyczną tego okresu jest periodyczność, która uwidoczniła się na licznych fotogramach, wykonanych przez różnych badaczy.

Istota zjawisk spłoniczenia i detonacji różni się zasadniczo, o czem świadczy luka w ciągłości między temi zjawiskami. Istotę spłoniczenia tłumaczymy sobie w ten sposób, że warstewka gazu reagującego w danym momencie ogrzewa sąsiednią do tempera-



tury jej zaplonienia. Przy detonacji natomiast odbywa się kolejne komprimowanie warstewek gazu, które powoduje ogrzanie gazu do temperatury zaplonienia. Przy splonieniu mamy przeniesienie płomienia, przy detonacji przeniesienie fali detonującej. Ztąd pochodzą wszelkie różnice, a głównie różnica w prędkości od 100 do 1000-krotna. Oczywiście, że takie ujęcie przedstawia nam istotę zjawisk tylko w najgrubszym przybliżeniu. Przedewszystkiem powyższe, czysto termiczne wytłumaczenie splonienia, postawione przez Le Chatellera, ściśle biorąc, zostało już obalone. Przekonano się bowiem, że splonienie nie jest zjawiskiem wyłącznie termicznym i że prędkości jego nie da się wyliczyć ze stałych fizycznych gazu. Mianowicie okazało się przy badaniu zależności prędkości od kierunku i od średnicy rur, że na zjawisko to wpływają i inne czynniki, a zwłaszcza, że turbulencja gra tu pewną rolę. W pierwszym jednak przybliżeniu ujęcie to jest najtrafniejsze.



Rysunek 4.

Porównanie prędkości spalania różnych gazów w mieszaninach z powietrzem w rurze szklanej średnicy 25 mm (Chapman).

Rysunek 4 podaje prędkości spalania różnych gazów palnych w mieszaninach z powietrzem. Wyjątkowe stanowisko zajmuje wodór, który posiada też wyjątkowo wielkie przewodnictwo. Można spotkać się ze zdaniem, że czynnikiem najsilniej decydującym o prędkości spalania jest przewodnictwo termiczne, to jest stosunek przewodnictwa cieplnego do ciepła właściwego.

Jeśli porównamy liczby z tablicy I z wykresem prędkości na rysunku 4, widzimy pewien związek,

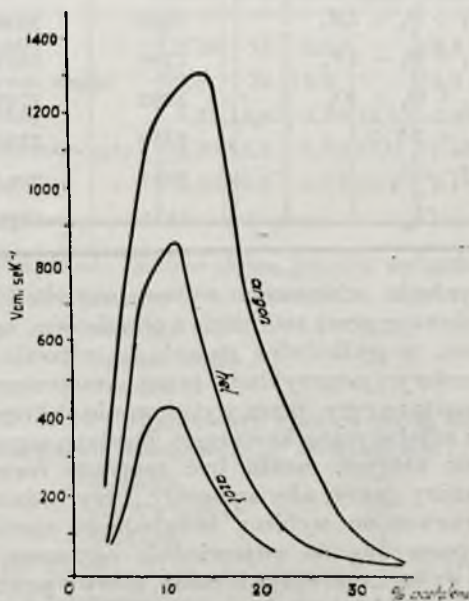
TABLICA 1.

Przewodnictwo cieplne i ciepło molekularne gazów.

G A Z	Przewodnictwo cieplne wzglę- dem powietrza $K'_{\text{gaz}}$ $K'_{\text{powietrze}}$	Ciepło molekularne pod stałym ciśnieniem $C_p$	$\frac{K}{C_p}$ zaokrąglone
Powietrze . . . .	1,0	—	—
Hel . . . . .	5,86	5,0	1,17
Argon . . . . .	0,68	5,0	0,13
Dwutlenek węgla	0,62	8,9	0,08
Azot . . . . .	1,00	7,0	0,14
Tlen . . . . .	1,00	7,0	0,14
Wodór . . . . .	6,9	6,9	1,00
Metan . . . . .	1,13	8,5	0,13
Etan . . . . .	0,76	12,41	0,061
Etylen . . . . .	0,71	10,23	0,069
Acetylen . . . .	0,77	10,46	0,069
Tlenek węgla . .	0,93	7,0	0,13

ale niema ściślejszej zależności między prędkością i przewodnictwem cieplnym, ani między prędkością, a przewodnictwem termicznym.

Jeszcze mniejszą prawidłowość, zauważamy porównując dane z tablicy 1 z wykresem prędkości na rysunku 5. Mamy tu prędkości spalania acetyleny w mieszaninach z powietrzem i analogicznymi do powietrza mieszaninami, w których rolę azotu odgrywa argon i hel. Sądząc ze stałych fizycznych tych gazów, hel powinien być najmniejszym balastem, czyli mieszaniny z nim powinny mieć największą prędkość spalania.



Rysunek 5.

Porównanie prędkości spalania acetyleny w zależności od gazu obojętnego (Bone, Fraser, Winter).

Nie tylko nie jesteśmy w stanie wyliczyć, prędkości spalania, ale nawet addytywność tej cechy, przy mieszkankach złożonych nie została udowodniona. Natomiast wyliczanie prędkości detonacji datuje się od badań *Berthelota* w ubiegłym stuleciu. Kwestja ta obecnie jest już bardzo dokładnie opracowana przez fizyków i matematyków. Istnieją wzory wynikłe z analizy matematycznej zagadnienia, pozwalające wyliczyć prędkość detonacji ze znaczną dokładnością. Chodzi tu o pewną prędkość maksymalną w idealnych warunkach doświadczenia. Mimo że ciepła właściwe gazów w temperaturach bardzo wysokich nie są jeszcze dość ściśle zbadane, wyniki obliczeń zgadzają się niezłe z wynikami doświadczeń.

Podajemy równanie *Jougeta*, oraz tablicę porównawczą wyliczonych przez niego prędkości i prędkości pomierzonych przez innych badaczy:

$$V^2 = \left(\frac{dp}{dt}\right)^2 = U^2 \frac{RnT}{M} \left(1 + \frac{nR}{Mc_v}\right)$$

*U* — stosunek gęstości medjum za frontem fali wybuchu i przed.

*R* — stała gazowa.

*T* — maksymalna temperatura w fali.

*n* — ilość molów w produktach wybuchu.

*C<sub>v</sub>* — ciepło właściwe produktów.

*M* — masa cząsteczkowa środowiska gazowego.

TABLICA II.

Prędkości detonacji obliczone (*Jouget*) i znalezione (*Dixon*)

Mieszanina	Wyliczone m/sek	Znalezione m/sek
$2H_2 + O_2$	2629	2821
$2H_2 + O_2 + 5H_2$	3526	3530
$2H_2 + O_2 + 5N_2$	1798	1822
$2H_2 + O_2 + 5O_2$	1692	1707
$2H_2 + 2N_2O$	2350	2305
$C_2H_2 + O_2$	3091	2961
$H_2 + Cl_2$	1851	1729

Zapalenie mieszaniny wybuchowej może być spowodowane przez zetknięcie z płomieniem, ogrzanie gazu w jakikolwiek sposób do odpowiedniej temperatury, naprzykład, przez przepuszczanie przez ogrzane rury, przez wyladowanie elektryczne i przez adjabatyczną kompresję. Zbadano temperatury, do których muszą być zagrzane rozmaite mieszaniny gazów, aby wybuchły. Przy badaniach tych zauważono wybitną bezwładność zjawiska: gaz wpuszczony do odpowiednio ogrzanego naczynia wybuchu po upływie czasu, który w pewnych wypadkach wielokrotnie przewyższa czas potrzebny do ogrzania się gazu do temperatury naczynia. Dla przykładu podajemy jedną serję z tego rodzaju doświadczeń.

TABLICA III.

Temperatury zapłnienia wodoru pod ciśnieniem atmosferycznym (*Dixon*).

Opóźnienie w sekundach	W o d ó r	
	z powie- trzem w °	z tlenem w °
0,5	—	670
0,6	746	676
1	728	657
2	710	641
3	694	629
10	657	602

W cytowanych doświadczeniach przy najniższej temperaturze, która powoduje wybuch, należy czekać aż 10 sek.

Zjawisko to tłumaczymy w ten sposób, że najpierw zachodzi w gazie bardzo powolna reakcja chemiczna, która dopiero przyspieszając się sama przez podwyższanie temperatury, przechodzi po pewnym czasie w spalanie. Jest to jakgdyby wstępna faza wybuchu, poprzedzająca trzy następne fazy, o których mówiliśmy. Widzimy z tego, że pojęcie „temperatura zapłnienia” nie jest pojęciem ścisłym, gdyż wymaga bliższego jeszcze określenia, mianowicie, po jakim czasie ogrzewania gazu wybuch następuje. Niektórzy badacze, aby niezależnie się od czasu, oznaczali temperatury momentального zapłnienia i otrzymywali w ten sposób wyniki znacznie wyższe. Dla nas z punktu widzenia bezpieczeństwa urządzeń przemysłowych chodzi raczej o najniższe temperatury, mogące spowodować wybuch, chociażby po najdłuższym czasie utrzymywania gazu w tej temperaturze.

TABLICA IV.

Temperatury zapłnienia (*Dixon i Coward*)

Gaz palny	Temperatura zapłnienia	
	z tlenem	z powie- trzem
Wodór . . . . .	580—590	580—590
Tlenek węgla . . . . .	637—658	644—658
Acetylen . . . . .	416—440	406—440
Etylen . . . . .	500—519	542—547
Metan . . . . .	556—700	650—750
Etan . . . . .	520—630	520—630
Propan . . . . .	490—570	—
Cyjanowodór . . . . .	803—818	850—862
Siareczek węgla . . . . .	220—235	346—379
Amonjak . . . . .	700—860	—

Na temat zapalania mieszanin gazów za pomocą adjabatycznej kompresji istnieje wiele prac ze względu na znaczenie tego zjawiska przy silnikach spalinowych. Również wiele prac wykonano nad inicjowaniem wybuchów przy pomocy prądu elektrycznego—jedne miały znaczenie teoretyczne, w innych chodziło o określenie, jakie napięcia nie mogą już spowodować katastrofy wybuchu. Tematów tych w tym najogólniejszym referacie nie poruszam. Chcę jedynie zaznaczyć, że o ile chodzi o wyładowanie elektryczne, to nie tylko natężenia i napięcia są tu miarodajne, rolę zasadniczą odgrywa również pojemność elektryczna systemu, gdyż od niej zależy siła pierwszej oscylacji wyładowania.

Jednym z najciekawszych tematów nauki o wybuchach jest kwestja granic wybuchowości. Wiadomem jest, że tylko mieszaniny o pewnym ustosunkowaniu składników mają własności wybuchowe. Granice, w których może się wahać skład mieszanin wybuchowych, nazywamy granicami wybuchowości. Ponieważ umówiliśmy się, że pod wyrażeniem wybuch rozumiemy najszersze pojęcie, obejmujące również spłonienie bez detonacji, granice wybuchowości w naszym sposobie wyrażania się obejmują wszystkie mieszaniny, które zdolne są samorzutnie przenosić płomień, zapoczątkowany w jednym miejscu. Jeżeli rozpatrywalibyśmy mieszaniny, które detonują, granice wypadłyby znacznie węższe. W literaturze prawie wyłącznie spotykamy się z granicami wybuchowości zgodnymi z naszym szerszym ujęciem tej kwestji, lecz terminologia ich bywa rozmaita.

Niektórzy dla ostrego odgrózenia od pojęcia detonacji nazywają je granicami palności, lub granicami przenoszenia płomienia.

W mieszaninach gazów palnych z powietrzem, lub tlenem, odróżniamy granicę dolną i górną. Dolna wyraża najniższy procent gazu palnego, poniżej którego mieszanina nie wybuchą. Górna oznacza najwyższy procent gazu palnego, powyżej którego mieszanina nie wybuchą. Przy granicy dolnej mamy nadmiar tlenu, przy granicy górnej w nadmiarze jest gaz palny.

Granice wybuchowości zależą od wielu czynników. Przedewszystkiem od temperatury i ciśnienia, a następnie i od wielu czynników, od których, jakby się zdawało w pierwszym ujęciu zjawiska, nie powinny zależeć. Np. granice wybuchowości zależą od źródła zapalenia, o tyle, że mieszanina, nie mająca w gruncie rzeczy zdolności przenoszenia płomienia, może uleść splonieniu, które jednak tylko tak daleko będzie się rozchodzić, na jak długo energia ze źródła zapalenia starczy na uzupełnianie niedoboru energetycznego, właściwego tej mieszaninie. Przeciwnie słaba iskra nie zapala pewnych mieszanin wybuchowych, lecz zapala inne łatwiej zapalne. Naczynie również w pewnym stopniu ma wpływ na oznaczone w nim granice wybuchowości przez swą zdolność chłodzenia. Nawet kierunek, w którym ma się rozchodzić wybuch, wpływa na granice wybuchowości, gdyż niektóre mieszaniny (leżące blisko granic) mogą

przenosić płomień tylko w górę. Z tego widzimy, że granice wybuchowości z natury swej nie są zbyt ściśle i rozumiemy, dlaczego różni autorowie niezawsze zgodnie je określają. W niektórych wypadkach granice wybuchowości dają się łatwo określić, w innych są bardzo niewyraźne. Przy przejściu od mieszanin nie wybuchowych do wybuchowych, nie zawsze spotykamy płomień. Mieszaniny graniczne wybuchowe nie reagują ilościowo, a zaś mieszaniny nie wybuchowe reagują częściowo w najbliższem otoczeniu źródła zapalenia. W niektórych wypadkach ustalenie granic wymaga pewnych dowolnych założeń, jak na przykład przyjęcia, że wybuch nastąpił, o ile reakcja zaszła w trzech czwartych możliwości teoretycznej. Oczywiście tego rodzaju założenia jeszcze bardziej wpływają na rozbieżność wyników.

Mimo tych niedokładności, granice wybuchowości są poniekąd addytywną własnością gazów i dają się wyliczyć dla mieszanin złożonych z paru gazów palnych na podstawie granic składników. Jest to prawo Le Chatelier'a, które wyraża się następującem równaniem

$$L = \frac{100}{\frac{p_1}{u_1} + \frac{p_2}{u_2} + \frac{p_3}{u_3}}$$

$L$  — jedna z granic wybuchowości mieszaniny wieloskładnikowej,  $u_1, u_2, u_3$  — odpowiednie granice poszczególnych składników,  $p_1, p_2, p_3$  — procenty tych składników w mieszaninie bez powietrza.

TABLICA V.

Granice wybuchowości mieszanin gazów palnych z powietrzem (White)

Gaz palny	Kierunek w górę		Kierunek poziomy		Kierunek w dół	
	dolna	górna	dolna	górna	dolna	górna
Wodór . . .	4,15	75	6,50		8,8	74,5
Tlenek węgla	12,8	72	13,6		15,3	70,5
Metan . . .	5,35	14,85	5,40	13,95	5,95	13,35
Siareczek węgla	4,30	45,5	5,30	35,0	5,85	21,3
Acetylen . .	2,60	80,5	2,68	78,5	2,78	71,0

Przykład: Znaleźć dolną granicę wybuchowości następującego gazu w mieszaninie z powietrzem:

metanu	65%
tlenku węgla	20%
wodoru	15%

W tabelicy znajdujemy granicę dolną dla tych trzech gazów, mianowicie po zaokrągleniu:

metanu	5
tlenku węgla	13
wodoru	4

Po podstawieniu do równania Le Chatelier'a otrzymujemy

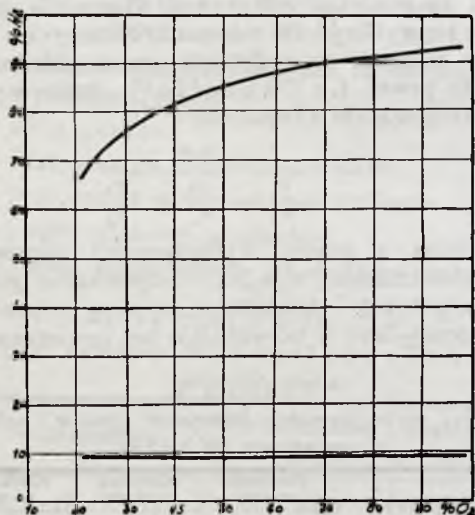
$$L = \frac{100}{\frac{65}{5} + \frac{20}{13} + \frac{15}{4}} = 5,47$$

To znaczy, że gaz trójskładnikowy musi stanowić w mieszaninie z powietrzem conajmniej  $5\frac{1}{2}\%$ , aby wybuch mógł nastąpić.

Granice podane w tablicy V dotyczą mieszanin z powietrzem. Jeżeli zamiast powietrza zastosujemy powietrze, wzbogacone w tlen, lub uboższe w tlen, granice w pierwszym wypadku się rozszerzą, w drugim ulegną zwężeniu.

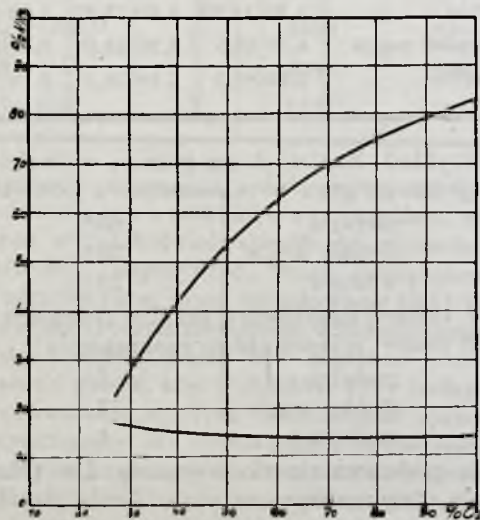
Przy zwiększaniu ilości tlenu rośnie bardzo znacznie granica górna, gdyż dotyczy ona mieszanin, którym tlenu brak, dolna granica obniża się bardzo nieznacznie.

Rysunki 6 i 7, przedstawiają charakterystyczny przebieg tej zależności, w ogólnych zarysach dla wszelkich gazów jednakowy. Procent tlenu na tych wykresach dotyczy mieszaniny tlenu z azotem przed dodaniem gazu palnego.



Rysunek 6.

Fig. 6. Wpływ zwiększania ilości tlenu na granice wybuchowości wodoru (E. Terres).



Rysunek 7.

Wpływ zwiększenia ilości tlenu na granice wybuchowości amoniaku (W. Hennel i W. Wojciechowska).

Objętość gazów obojętnych wpływa na zmniejszenie zdolności wybuchowych mieszanin gazów. Zwiększanie ilości gazu obojętnego, jak już zaznaczyliśmy powoduje zwężenie się granic, aż do spotkania się w jednym punkcie, który nazywamy punktem zagaszenia.

Poznanie stosunku gazu obojętnego do palnego w punkcie zagaszenia ma dla nas specjalne znaczenie, a mianowicie służy do ocenienia, czy dany gaz, zawierający gazy palne i obojętne, tworzy z powietrzem mieszaniny wybuchowe, czy nie.

W tym celu zastanawiamy się, jakie ilości gazów palnych znoszą się z odpowiednimi ilościami gazów obojętnych i co nam pozostaje w nadmiarze. Jeśli powstają gazy palne — granice wybuchowości istnieją, jeżeli gazy obojętne — gaz nie wybuchuje w żadnej mieszaninie z powietrzem.

TABLICA VI.

Stosunek gazu obojętnego do palnego w punkcie zagaszenia (G. W. Jones)

Gaz obojętny	Gaz palny	Stosunek
Azot . . . . .	Wodór	16,55
Dwutlenek węgla . .	Wodór	10,20
Azot . . . . .	Metan	6,00
Dwutlenek węgla . .	Metan	3,20
Azot . . . . .	Tlenek węgla	4,12
Dwutlenek węgla . .	Tlenek węgla	2,16

Przykład: Gaz o składzie:

wodoru	9,1%
azotu	50%
dwutlenku węgla	40,9%

posiada granice wybuchowości, gdyż azot znosi tylko  $50\% : 16,55 = 3,02\%$ , a na zniesienie reszty wodoru (6,8%) trzeba by aż  $62\%$  dwutlenku węgla, a jest go zaledwie  $40,9\%$ .

Prawo Le Chatelier'a daje się rozciągnąć i na mieszaniny, zawierające obok gazów palnych gazy obojętne. Każdą mieszaninę możemy rozbić na parę mieszanin prostszych, zawierających tylko jeden gaz palny i jeden gaz obojętny.

O ile znamy granice wybuchów tych mieszanin prostszych, możemy je traktować, jak odrębne gazy palne i podstawić ich granice, oraz ich procentową zawartość do wzoru Le Chatelier'a.

Przykład: gaz z poprzedniego przykładu rozbijamy na dwie grupy, z których jedna ma połowę wodoru i cały azot, a druga połowę wodoru i cały dwutlenek. Nazwijmy te grupy „gaz A” i „gaz B”. Gaz A 4,55 części  $H_2 + 50$  części  $N_2$ , razem 54,55 części, stosunek gazu obojętnego do palnego 11.

Gaz B 4,55 części  $H_2 + 40,9$  części  $CO_2$ , razem 44,45 części, stosunek gazu obojętnego do palnego = 9.

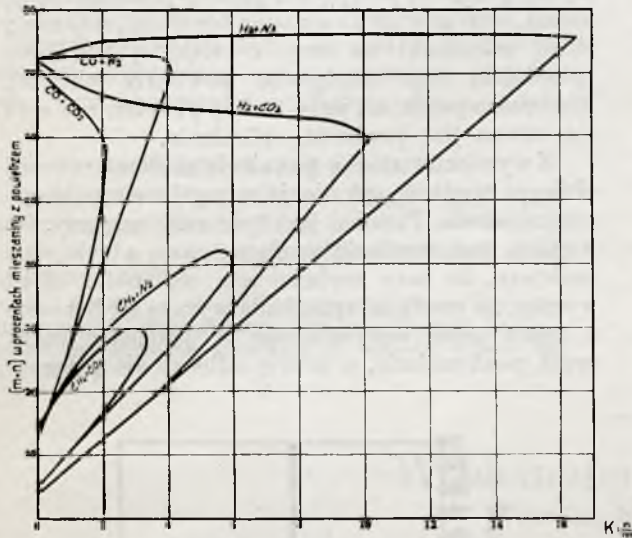
Zagadnienie sprowadza się do znalezienia granic wybuchowości gazu, składającego się z 54,55% A i 44,45% B.

Granice te podaje rysunek 8, mianowicie:

A dolna 52,5, górna 76,0.

B dolna 52,5, górna 63,0.

Rysunek ten, w załączonej reprodukcji, posiada jedynie znaczenie poglądowe, gdyż w tej skali



Rysunek 8.

Granice wybuchowości gazów złożonych z „m” części gazu palnego i „n” części gazu niepalnego w mieszaninach z powietrzem (G. W. Jones).

nie można szukanych wartości odczytać z dostateczną dokładnością.

Podstawiając te dane do wzoru Le Chatelliera znajdujemy:

$$L_{\text{dolna}} = \frac{100}{\frac{54,55}{52,5} + \frac{54,45}{52,5}} = 52,5$$

$$L_{\text{górna}} = \frac{100}{\frac{54,55}{76} + \frac{45,45}{63,0}} = 96,5$$

Gaz w naszym przykładzie daje wybuchowe mieszaniny z powietrzem, gdy ilość jego jest 52,5% oraz 69,5%.

Wyliczenia te nie są ściśle, bo i poszczególne dane też nie są ściśle, mimo to możemy je skutecznie stosować do przewidywania możliwości wybuchu zwłaszcza, że w praktyce stosujemy zawsze pewne zaokrąglenia dla bezpieczeństwa.

Podając zestawienie wyników tego rodzaju obliczeń z wynikami doświadczalnymi zaznaczamy, iż wielka ich zgodność pochodzi stąd, że wszystkie oznaczenia granic mieszanin i granic składników wykonał ten sam autor, w tej samej aparaturze i w ściśle ten sam sposób.

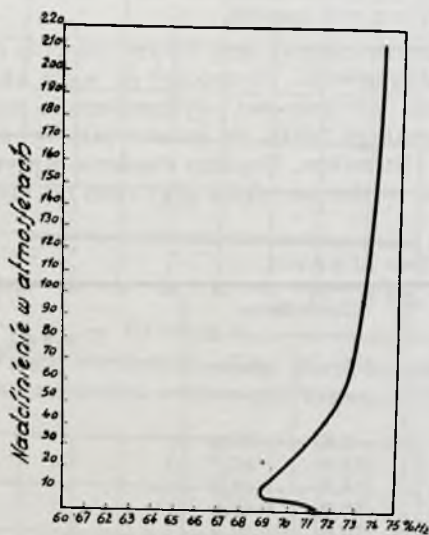
Ogromnie ciekawy jest wpływ ciśnienia na granice wybuchowości. Nastręczył on wiele kłopotów z powodu niemożności wytłumaczenia najpierw obserwowanego faktu, że granice jakoby zwały się pod ciśnieniem. Dopiero zbadanie wpływu ciśnienia w bardzo szerokich granicach od próżni do

TABLICA VII.

Granice wybuchowości wyliczone i znalezione (Jones).

Skład gazu					Wyliczone		Znalezione		U w a g i
CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	dolna	górna	dolna	górna	
—	—	25,20	25,30	49,50	9,2	34,5	9,2	33,5	
—	—	16,70	16,60	66,70	14,0	41,5	14,0	40,0	
—	—	10,90	10,90	78,20	21,5	48,5	19,5	45,5	
—	9,50	10,30	9,30	70,90	20,5	48,5	19,0	47,5	
—	6,10	6,70	6,30	80,90	31,5	56,5	30,0	55,0	
10,00	5,25	6,00	6,30	72,45	34,0	56,5	32,0	55,5	
23,65	4,60	4,95	5,20	61,60	42,5	57,0	38,5	52,0	
16,05	9,50	3,55	3,65	67,25	48,5	61,5	47,0	61,0	
12,05	6,65	8,95	2,40	69,95	40,0	50,0	40,0	50,5	
4,90	2,40	3,55	7,55	81,60	39,5	63,5	37,5	62,0	
2,20	13,80	1,95	3,55	78,50	46,0	67,0	45,0	67,5	
,45	3,70	36,70	,95	58,20	13,0	27,0	14,0	27,0	gaz kopalniany
6,75	4,00	13,75	2,10	73,40	30,5	43,5	31,0	42,0	gaz po wybuchu materiałów wybuchowych w kopalni
18,00	11,30	9,70	9,00	52,00	21,5	49,5	21,0	47,5	„ „
15,00	9,95	7,80	7,25	60,00	26,0	51,5	26,0	51,0	„ „
6,30	12,05	2,40	6,25	73,00	36,5	66,0	36,5	65,0	wydmuch samochodu
7,75	7,60	1,35	4,10	79,20	58,0	68,0	55,5	67,0	„ „
11,95	8,50	,40	5,40	73,75	52,5	71,5	50,5	71,0	gaz po eksplozji w kopalni.
15,90	23,70	,20	4,30	55,90	36,0	71,5	36,0	72,0	gaz z pieców przedmuchowych
8,30	30,65	,10	3,00	57,95	34,0	72,0	35,0	73,5	„ „

setek atmosfer wyjaśniło cały przebieg zależności. Na ogół biorąc, granice rozszerzają się pod wpływem ciśnienia, co jest zrozumiałe, gdyż większe zbliżenie i większa koncentracja drobin wpływa dodatnio na możliwość wybuchu. Przy pewnym ciśnieniu gaz wogóle nie wybuchu. Istnieje wobec tego punkt w ciśnieniach bardzo niskich, od którego zaczynają się obie granice. Przebieg tak prosty i zrozumiały komplikuje się w sferze ciśnień od paru do kilkunastu atmosfer, gdzie granice na nowo zbliżają się ku sobie. Dzieje się to dzięki termicznemu charakterowi zapalania gazu. Jakkolwiek zapalamy badany gaz, iskrą elektryczną, czy drucikiem oporowym, musimy ogrzać najbliższe otoczenie źródła zapłonu do temperatury zapłnienia, a to wymaga tem więcej energii, im gęstszy jest gaz. Pod wyższym ciśnieniem zapalamy słabiej, niż pod niższym, o ile w obu wypadkach stosujemy to samo źródło zapłnienia. Zjawisko termiczne komplikuje i zaciemnia przebieg zjawiska badanego, gdyż wpływ jego jest przeciwny. W pewnym interwale ciśnień wpływ ten jest przeważający, przez co granice zwięzają się, zamiast równomiernie się rozszerzać.



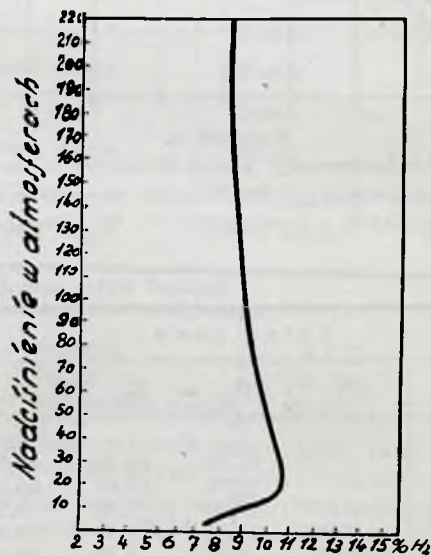
Rysunek 9.

Fig. X. Górna granica wybuchowości mieszanin wodoru z powietrzem przy różnych ciśnieniach (Berl i Werner).

Para wodna zwięza granice wybuchowości, podobnie, jak wszystkie gazy nie biorące udziału w reakcji, minimalne jednak ilości pary wodnej są w wielu wypadkach prawie, że niezbędne do zajścia eksplozji. Np. mieszaniny  $CO$  z tlenem w najkorzystniejszym stosunku po wielotygodniowym suszeniu nad pięciotlenkiem fosforu w znacznym stopniu tracą swe zdolności wybuchowe. Ponieważ w technice prawie zawsze spotykamy się z gazami, zawierającymi pewną prężność pary wodnej, więc zjawiska te, nie zupełnie jeszcze wyjaśnione, nie mają dla nas zbyt wielkiego znaczenia praktycznego.

W związku z omawianem zjawiskiem spalania należy wspomnieć o płomieniu statycznym, jako poszczególnym wypadku spalania. Jeżeli mieszanina wybuchowa przepływa przez rurę z prędkością większą, niż prędkość spalania, a u wylotu zostanie zapalona, otrzymamy trwały płomień statyczny. Płomień ten cofnie się przeciw prądowi gazu, gdy nie zmieniając mieszaniny zmniejszymy prędkość przepływu poniżej prędkości spalania, albo gdy nie zmieniając prędkości, zmienimy skład mieszaniny na inny o większej prędkości spalania, (np. zastępując powietrze tlenem). Minimalna prędkość, przy której płomień nie cofa się, równa jest prędkości spalania.

Z wymiarów stożka płomienia możemy również obliczyć prędkość spalania w myśl następującego rozumowania. Płomień jest tyle razy większy, im większa jest prędkość wypływu gazu, a tyle razy mniejszy, ile razy szybciej gaz się spala. Ztąd wynika, że prędkość spalania wyraża się ilorazem z ilości gazu wpływającego w jednostce czasu przez powierzchnię, w której odbywa się palenie



Rysunek 10.

Dolna granica wybuchowości mieszanin wodoru z powietrzem przy różnych ciśnieniach (Berl i Werner).

$$U = \frac{V}{\pi r \sqrt{r^2 + h^2}}$$

gdzie  $U$  — prędkość spalania w  $cm. sek^{-1}$

$V$  — prędkość wpływu w  $cm^3. sek^{-1}$

$\pi r \sqrt{r^2 + h^2}$  — powierzchnia stożka płomienia o podstawie  $r$  i wysokości  $h$ . Są to najwygodniejsze metody określania prędkości spalania.

Rozpatrując kwestje bezpieczeństwa urządzeń przemysłowych, w których zachodzi obawa możliwości wybuchu, należy wszelkie możliwości przewidzując systematycznie w świetle praw rządzących wybuchami. Naprzykład należy stwierdzić, czy mieszaniny, które mogłyby powstać, leżą w gra-

nicach wybuchowości, należy rozpatrzeć możliwości powstania inicjatywy wybuchu, do czego można skorzystać, z danych o temperaturach zaplonienia, następnie należy zbadać, jakie istnieją możliwości przenoszenia się wybuchu ze względu na prędkości przepływu gazu i jego prędkości splonienia. W obawie przed detonacją należy zbadać, czy istnieją możliwości momentalnego wyrównywania się ciśnienia podczas splonienia, gdyż to utrudnia przejście w fazę detonacji.

Reguły ogólne nie dadzą się ustalić. W każdym razie im gruntowniej znamy zjawisko niepożądane, tym skuteczniej potrafimy mu zaradzić.

#### NAJWAŻNIEJSZE ŹRÓDŁA.

Bone i Townend. Flame and combustion in gases. London 1927.

G. W. Jones. Inflammability of mixed gases. Washington 1929.

E. Berl i G. Werner. Ueber Verbrennungsgrenzen brennbarer Gas u. Dampf-Luftgemische bei höheren Drucken. Z. angew. Chem. 40. 245, (1927).

E. Terres. Untersuchungen über den Einfluss von Sauerstoff auf die Explosionsgrenzen brennbaren Gase und Dämpfe. J. Gasbeleuchtung 63. 785—92. 805—11. 820—25, 826—46.

Stevenhagen i Schuchardt. Ueber das Verhalten von explosiblen Gasgemischen bei niedrigen Drucken. Z. angew. Chem. 33. 286. (1920).

K. Bunte i W. Litterscheidt. Die Entzündungsgeschwindigkeiten von Gasgemischen. Gas. u. Wasserfach 73 871. (1930).

Praca Laboratorium Badawczego P. F. Z. A. w Chorzowie (nie publikowana) nad wybuchowością amonjaku.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Ueber die Explosionen der Gasgemische.

Vortrag gehalten bei der Versammlung des Verbandes der Chemiker-Ingenieure in Katowice am 12/X. 1930.

Der heutige Stand der Lehre über Gasexplosionen wird auf Grund der älteren sowie der neusten Tatsachen vom Standpunkt der Betriebssicherheit dargestellt.

## Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour.

### Wystawa lekkich konstrukcyj metalowych.

Zainicjowana przez SIMP (Stowarzyszenie Inżynierów Mechaników Polskich) Wystawa lekkich konstrukcyj metalowych, zamiast uwypuklenia słabych stron naszej rodzimej produkcji w stosunku do zagranicy, wobec nienadestania zapowiadanych zagranicznych eksponatów, uwydatnia nasz własny w tej tak ważnej dziedzinie dorobek lat ostatnich. Urządzenie tej Wystawy należy poczytać za rzecz bardzo celową, gdyż pozwala ona całemu szeregowi inżynierów na zapoznanie się z zakresami i rozmiarami naszych wytwórni w dziedzinie lekkich konstrukcyj metalowych. To też należy się spodziewać, że zainteresuje się nią przedewszystkiem ogół fachowy mimo słabej reklamy jaką rozwinął Komitet Organizacyjny.

Udział w Wystawie biorą najpoważniejsze w tej dziedzinie w Polsce zakłady i instytucje, oraz w bardzo skromnym zakresie Bureau International d'etudes d'aluminium.

W kolejnym przeglądzie firm wystawiających wyróżniają się swoimi eksponatami Państwowe Zakłady Inżynierji, które w zakładach swoich (Ursus i C. W. S.) produkują kompletne silniki samochodowe oraz precyzyjne odlewy aluminiowe do specjalnych celów.

Walcownia metali S. A. w Dziedzicach, szczyści się nie małym dorobkiem na polu produkcji krajowej półfabrykatów lekkich metali i stopów, jak aluminiowych kształtówek wszelkiego rodzaju, rur okrągłych i kwadratowych, kątówek, oraz drutów i blach, zasadniczych elementów konstrukcyjnych. Prócz tego jeszcze wprowadza na rynek stop o nazwie

Alupolon, którego wybitne własności mechaniczne, jak wytrzymałość na rozciąganie 40—50  $kg/mm^2$  przy wydłużaniu 21—12% i twardość 115—1180 Brinella przy  $c_{gat.} = 2,79$ , stawiają na równi ze stopami zagranicznymi lekkimi, jako dobry materiał konstrukcyjny dla naszego przemysłu budowy samolotów. Stop ten przedstawiła powyższa firma na wystawie w formie blach, kształtówek, drutów, rur i t. p.

Z ciekawych eksponatów należy wspomnieć silniki lotnicze wyrabiane w kraju w Zakładach Skody na Okęciu jak 450 KM silnik lotniczy Skoda-Lorraine chłodzony wodą, Wright 220 KM, oraz silnik całkowicie nietylko polskiego wyrobu, ale i polskiej konstrukcji 100 KM, silnik lotniczy „Czarny Piotruś”. W stoisku Zakładów Skody pokazane są części składowe silników w stanie surowym i obrabionym. Zaznaczyć jednak należy, że niektóre części tych silników w stanie surowym są sprowadzane z zagranicy jak części kute z duralu i odlewy z elektrowni.

Firma „Babbit” prócz motoru lotniczego, oraz odlewów aluminiowych demonstruje jeszcze podwozie samochodu lekkiej konstrukcji wykonane wraz z silnikiem w kraju, dostosowane do naszych warunków tak co do oszczędności na paliwie jak i wagą (300 kg). Całe podwozie systemu rurowego, posiada wahlly most osi tylnej i przeszło próbę obditych 31 000 km po naszych szosach pomyślnie. Podwozie to jest już przygotowane do masowej taniej produkcji. Silnik dwucylindrowy, chłodzony powietrzem. Prócz tego firma ta specjalizuje się w ulepszaniu termicznym stopów i odlewów aluminiowych.

Szereg innych firm jak „Avia”, „Gerlach” (instrumenty precyzyjne), Podlaska Wytwórnia Samolotów, Plage-Laśkiewicz, Tow. Sosnow. Fabryk Rur i Żel. i inne wystawiło swoje fabrykaty, dając tem samym całokształt naszej produkcji w zakresie konstrukcyj lekkich tak z aluminium i jego stopów jak i też ze stali wysokowartościowych.

Z firm zagranicznych Zakłady Skody z Pilzna prócz odlewów z elektronu i stopów aluminjowych, wystawiły także cienkościennie odlewy z elektrostali części samochodowych, turbinowych i t. p.

Gdy przejdziemy z kolei do stoiska Chemicznego Instytutu Badawczego zauważymy inne, nieuwzględnione w tytule Wystawy eksponaty, które nietylko są interesujące dla inżyniera-mechanika ale przede wszystkim dla chemika czy technologa. Stoisko to obok powyżej wymienionych charakteryzuje dosadnie konieczną współpracę inżyniera chemika z mechanikiem. Wśród eksponatów zasługują przede wszystkim na uwagę okazy kryształów  $Al$  w różnych kształtach i stadjach obróbki, będące owocami doniosłych prac prof. Dr. h. c. J a n a C z o c h r a l s k i e g o. Ożywieniem stoiska są modele próbnej instalacji dla produkcji aluminium z glin krajowych uzupełnione schematem produkcji i próbkami surowców, produktów pośrednich oraz metalicznego aluminium uzyskanych w Chemicznym Instytucie Badawczym według opracowanej tam metody na powyższej aparaturze. Schemat produkcji aluminium z boksytu daje możność porównania obecnie stosowanej głównie w przemyśle metody z metodą opracowaną w Ch. I. B. dla glin krajowych. Model przestrzenny temperatur topienia układu: tlenek glinu — kryolit — chiolit — wskazuje na gruntowne i rzeczowe opracowywanie całości problemu produkcji aluminium przez Chemiczny Instytut Badawczy. Dział aluminium dopełniają liczne wykresy i dane statystyczne z produkcji aluminium surowego i boksytu Europy, Ameryki jak i poszczególnych krajów, import aluminium do Polski i t. p. oraz mapa Europy podająca siedziby hut aluminium i tlenkowni jako też kopalni boksytów. Zupelna pustka na powyższej mapie na obszarze Polski winna być bodźcem do jaknajrychlejszego wypełnienia tej luki w naszym przemyśle oraz pobudką dla geologów w poszukiwaniu złożu boksytu, który jako materiał o znacznie wyższej procentowości  $Al_2O_3$  musi mieć pierwszeństwo przed gliną. Z wykresu importu aluminium do Polski widać, że jakkolwiek konsumpcja tego metalu w stosunku do liczby ludności stoi znacznie w tyle za krajami zachodu, to jednak jest na tyle wysoką, że uruchomienie krajowej wytwórni aluminium byłoby zupełnie możliwe.

W dziale „aluminjowym” należy wspomnieć jeszcze o bardzo skromnym ale w każdym razie rosnącym zbiorze naszej rodzimej literatury.

Z pośród innych lekkich metali okazano próbki metalicznego sodu oraz litu (ciężar gatunkowy 0,534), który w ostatnich latach z metalu „laboratoryjnego”

zyskuje znaczenie w przemyśle jako cenny składnik dla specjalnych stopów.

Wystawa ta posiada znaczenie nie tylko dla konstruktorów, ale i szerszemu ogółowi pozwala zapoznać się z nowoczesnymi metalami używanymi obecnie. Szkoda jednak, że wybitne piętno jakie ona posiada, jest lotniczo-samochodowe, i brak uwzględnienia całego szeregu dziedzin, w których nie tylko znane już powszechnie aluminium, ale i jego stopy znajdują coraz to szersze zastosowanie.

Wyrażając inicjatorom tej Wystawy uznanie, za danie niezmiernie ciekawego obrazu naszej produkcji w tem zakresie, należy mieć nadzieję, że następna wystawa zgromadzi większe ilości wystawców, wykazując postępy w tej dziedzinie i ściągnie większe rzesze, budząc szerokie zainteresowanie nie tylko wśród szczupłej garstki fachowców, ale i wśród szerszego ogółu.

(J. Kłosiński, Z. Zaleski).

**Walka o rynki platyny** rozgrywa się obecnie między Kanadą i Rosją. Po wojnie, gdy odpadła rosyjska produkcja platyny cena uncji utrzymała się przy 30 funtach angielskich. Po wznowieniu dawnej produkcji rosyjskiej w wysokości 100.000 uncji rocznie cena ustaliła się czas jakiś na około 14 — 17 funtów, ale już z końcem ubiegłego roku spadła poniżej 7 funtów, przy 120.000 unciach rocznej produkcji rosyjskiej. Cierpi na tem przeważnie Transval i Kolumbja, produkujące platynę z rudy jak Rosja ale w warunkach gospodarki kapitalistycznej. Kanada natomiast pozostaje nadal zdolną do konkurencji ponieważ jej produkcja platynowców operuje materiałem odpadkowym z produkcji niklu i miedzi. To też Kanada, która wyrabiała w r. 1929 12.000 uncyj, a w r. 1930 40.000 uncyj, buduje obecnie wielką rafinerję w Acton pod Londynem obliczoną na 300.000 uncyj platynowców rocznie. Próby doprowadzenia do układu nie powiodły się. Skutkiem tego cena uncji  $Pt$  notowana była w połowie kwietnia b. r. na około 5 ft. st. i niżej co w praktyce odpowiada 4 funtom 5 szylingom czyli mniej więcej aktualnej cenie złota. Tak więc platyna, której cena w połowie ubiegłego lat dziesiątka była 7 — 8 razy wyższa od ceny złota nie tylko zrównała się z nim w cenie ale wykazuje tendencje dalszego spadku. Mimo zmniejszenia się produkcji w Kolumbji (z 55.000 uncji w r. 1927 na 33.000 w r. 1930) i Transvalu (23.000 w r. 1929 a 13.000 w r. 1930) rynki platyny zwiężają się — zapewne nie bez wpływu konkurencji szlachetnej stali — a produkcja ogólna rośnie. Jeśli przemysł jubilerski nie potrafi skonsumować większych ilości platyny to cena jej spadnie zapewne poniżej ceny złota.

(blh 198, 1).

**Nowy sposób suszenia mleka.** Według patentu Elbridge Baker z Pasadeny mleko pozbawia się wody przez wymrożenie jej i usunięcie w stanie stałym, przez odwirowanie. Metoda ma być pod względem ekonomii cieplej korzystniejsza i pozostawia mleku jego smak naturalny. Można otrzymać produkt zupełnie wolny od wody.

(ci 0,524).