

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XV

5 i 20 LISTOPAD 1931

ZESZYT 21 i 22

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Z badań fizyko-chemicznych nad różnymi typami węgli koksujących

Etudes physico-chimiques de différents types de charbons cokéfiants

Błażej ROGA

Z działu Węglowego Chemicznego Instytutu Badawczego

Komunikat 42. (Ciąg dalszy).

Doświadczenie prowadzi tak, ażeby aparat samopiszący kreślił linię prostą; w tym celu z początku trzeba sprężynę naciągnąć, a pod koniec doświadczenia odpuszczać. Największe odczytane ciśnienie, wyrażone w kg/cm^2 , jest miarą prężności wydymania.

Zaletą metody *Hofmeistera* jest duża oszczędność czasu. Dalej w metodzie tej unika się wywierania na węgiel zbyt dużego ciśnienia już na początku doświadczenia. Dalszą zaletą jest możliwość wyrażania liczbowo otrzymanych wyników. W pracy swej *Hofmeister* rozwija myśl, że prócz prężności wydymania, ważnym czynnikiem w procesie koksowania jest czas wydymania („Treibzeit”). Wreszcie autor zwraca uwagę na zjawisko kurczenia się węgla („Schwinden”); kurczenie się węgla ma miejsce w trzecim okresie koksowania; posiada ono dlatego duże znaczenie, że dzięki własności kurczenia się mamy możliwość wyciśnięcia ładunku koksu z pieca.

W naszych doświadczeniach nad prężnością wydymania węgla używaliśmy aparatu *Kortena*, zmodyfikowanego w firmie *H. Koppersa*; aparat z tego powodu nadal nazywać będziemy przyrządem *Korten-Koppers'a* (rysunek 7).

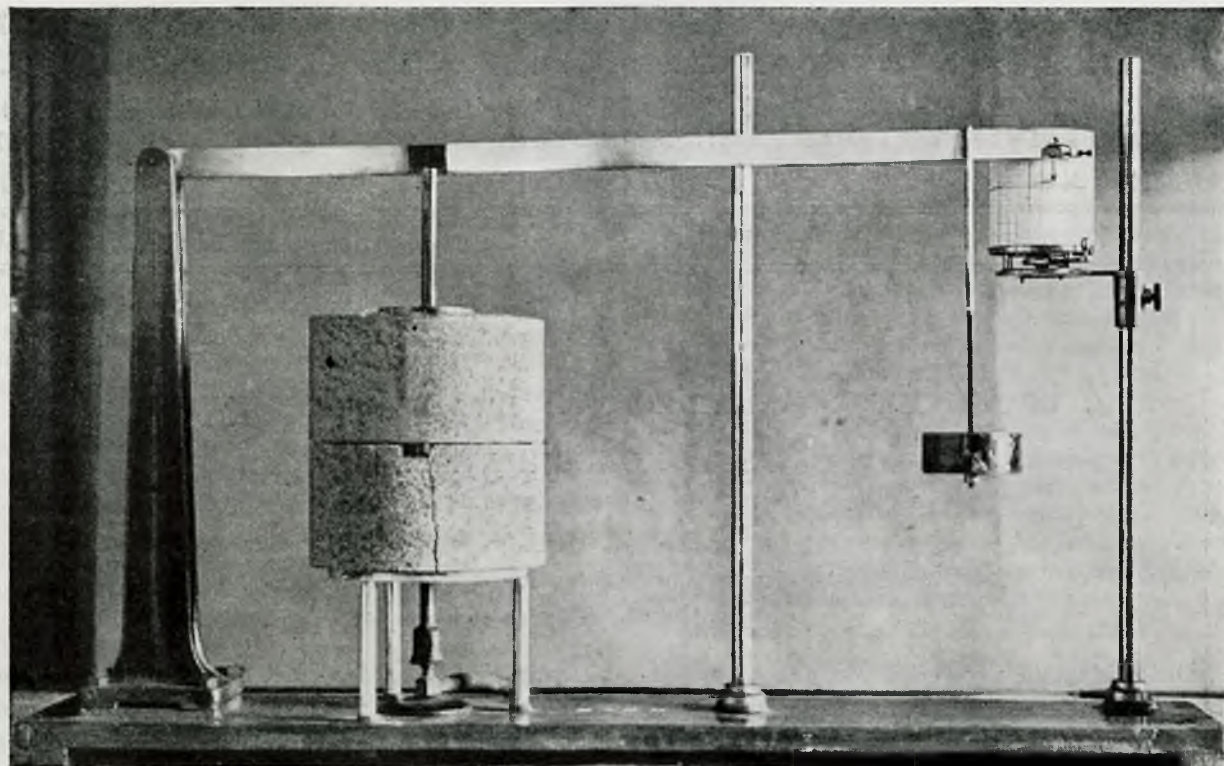
Przyrząd *Korten-Koppers'a* składa się z pieca szamotowego, ogrzewanego palnikiem gazowym. W otwór pieca wkłada się tygiel żelazny, szczelnie do pieca przylegający. Tygiel posiada dno dziurkowane, na

które kładzie się krążek z azbestowego papieru. Do tygla wsypuje się 80 g węgla o rozdrobnieniu 0—1 mm, poczem nakrywa się krążkiem azbestowym i krążkiem silimanitowym, na którym spoczywa tłok. Tłok posiada u dołu otwory, pozwalające na przepływ gazów; odpowiednio mniejsza średnica pozwala na swobodne przesuwanie się tłoka w czasie doświadczenia w pionowym kierunku.

Na tłoku spoczywa ramię dźwigni, obciążane ciężarkiem, składającym się z pięciu części, z których każda waży 2 kg. Obciążenia te są tak obliczone, że przy danym stosunku ramion (1:3) jeden ciężarek wywiera ciśnienie 0,2 kg/cm^2 .

Maksymalne obciążenie (przy użyciu wszystkich ciężarków) wynosi 1 kg/cm^2 . Po nastawieniu aparatu piszącego na punkt zerowy na papierze, nawiniętym na bębnie obrotowym, rozpoczynamy ogrzewanie. Doświadczenie trwa 4 godziny, w tym czasie bęben wykonywa pełny obrót. Zaznaczyć trzeba, że ogrzewanie węgla odbywa się w jednym kierunku, mianowicie temperatura węgla jest największa u dołu i maleje ku górze.

Aparat *Korten-Koppersa* ma jednak swoje wady, np. ogrzewanie palnikiem trudniejsze jest od elektrycznego, jakie stosuje w swej metodzie *Damm*. Tem nie mniej aparat ten nadaje się zupełnie dobrze do charakterystyki poszczególnych węgli, a wykonane na nim doświadczenia dają niezłe pojęcie zarówno o wydymaniu węgla, jak też



Rysunek 7. Przyrząd Korten-Koppersa do badania prężności wydymania węgla.

o kurczeniu się i wreszcie dają pojęcie również i o prężności wydymania, gdyż koksowanie odbywa się tu pod ciśnieniem. Uważamy nawet za zaletę przyrządu Korten-Koppersa, że w przypadku badania takich węgli, które nie mają żadnej prężności wydymania, aparat ten daje możliwość poznania samego zjawiska wydymania węgla, oraz zjawiska kurczenia się. Z uwagi na to, że u większości węgli kamiennych prężność wydymania nie występuje, lub występuje w słabym stopniu, stosowaliśmy w naszych doświadczeniach niezbyt duże obciążenie mianowicie $0,2 \text{ kg/cm}^2$.

Dla jasności obrazu przedstawimy na jednym rysunku krzywe wydymania typowych węgli, których bliższą charakterystykę podamy w rozdziale o zdolności spiekania.

Rysunek 8 przedstawia krzywe wydymania typowych węgli, od najmłodszych gazowo-płomiennych, przez gazowe, koksownicze, chude do najstarszych antracytowych. Widzimy, że węgle młode gazowo-płomiennie i gazowe nie posiadają zupełnie prężności wydymania. U tych węgli występuje natomiast bardzo silnie zjawisko kurczenia się i to jest właśnie obok dużej ilości lotnych części, przyczyną

tworzenia się rys w koksie. Prężność wydymania posiadają dopiero węgle koksownicze, przytem u jednych węgli zjawisko to występuje bardzo silnie, co może być nawet bardzo niebezpieczne dla pieców koksowniczych; u innych węgli koksowniczych prężność wydymania przejawia się w stopniu umiarkowanym.

Prężność wydymania występuje również u niektórych węgli chudych, zwłaszcza zbliżonych własnościami do węgli koksowniczych. Natomiast węgle chude-antracytowe i sam antracyt, jako węgle posiadające bardzo małą ilość substancji bitumicznych, podczas suchej dystalacji ulegają bardzo małym zmianom, to też u nich zjawisko wydymania, ani też zjawisko kurczenia się, praktycznie biorąc, zupełnie nie występują.

H o f m e i s t e r w swej pracy wyraża przekonanie, iż węgle o wielkiej prężności wydymania rzadko posiadają więcej niż 25% lotnych części. Zdaniem jego są to przeważnie węgle o 18 do 22% lotnych części. H o f m e i s t e r tłumaczy to zjawisko w ten sposób, że u węgli posiadających więcej niż 25% lotnych części, występuje wskutek silnego odgazowania wielkie kurczenie się, które ze swej strony przeciwdziała zjawisku wydymania.

Zdaniem naszym zależność prężności wydymania od ilości lotnych części i odgazowania nie jest tak ścisła, bo po pierwsze spotkaliśmy węgle (z zagłębia Durham), które pomimo dość wysokiej ilości lotnych części (około 28%) posiadają bardzo wielką prężność wydymania, a po drugie bywają węgle o tej samej ilości lotnych części, a o różnej prężności wydymania. Prężność wydymania bowiem zależy od stopnia i rodzaju stanu plastycznego węgla (grają tu rolę takie czynniki jak: ilość substancji topniejących, wiskoza masy półpłynnej węgla, oraz ilość tworzących się w okresie plastyczności par i gazów), zatem zależy od natury zarówno topniejących jak i nietopniejących substancji, które w różnych węglach mogą być ilościowo i jakościowo różne. Po zbadaniu większej ilości węgla różnego pochodzenia stwierdziliśmy, że prężność wydymania jest właściwością grupy węgla w ścisłym tego słowa znaczeniu „koksowniczych”, dalej niektórych tylko węgla chudego i gazowego, zbliżonych własnościami do węgla koksowniczych. Natomiast węgle chude antracytowe, oraz węgle gazowe i gazowo-płomienne z reguły nie posiadają tej własności. W szczególności mogliśmy stwierdzić, że gazowe węgle spiekające polskiego zagłębia śląskiego, stosowane do fabrykacji koksu, nie posiadają prężności wydymania i że to jest jedną z głównych ich wad.

Oczywiście niekoksujące węgle z zagłębia śląskiego, oraz wszystkie węgle zagłębia dąbrowskiego i krakowskiego, jako węgle niespiekające, tem bardziej własności wydymania nie posiadają.

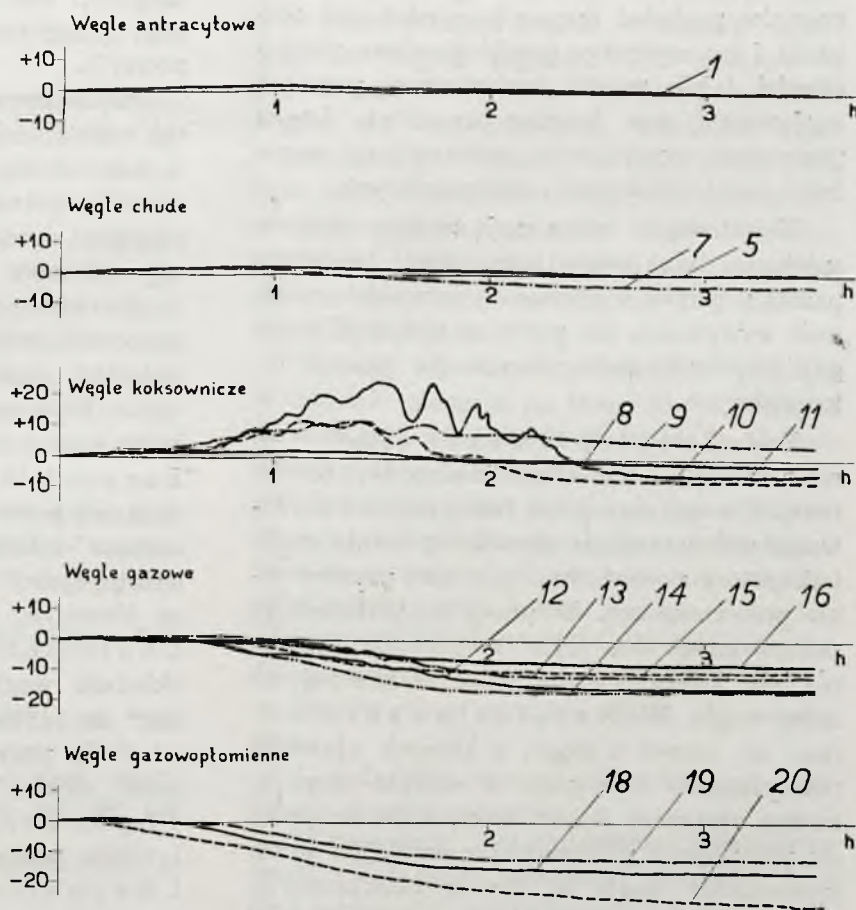
Chcielibyśmy jeszcze zaznaczyć, że dla danego węgla, posiadającego zdolność wydymania, zjawisko to przebiega różnie w zależności od rozmaitych warunków fizycznych, w jakich się prowadzi doświadczenie.

Specjalne badania w tym kierunku wykonał Hofmeister¹⁾; nasze badania naogół potwierdziły słuszność jego wniosków. Z uwagi na to, że zagadnienie to posiada duże znaczenie praktyczne dla koksownictwa, przytoczymy tutaj wnioski ogólne z badań Hofmeistra i naszych własnych doświadczeń.

Prężność wydymania powiększa się: 1) ze wzrostem pozornego ciężaru właściwego (t. zn. jest tem większa, im większy ciężar jednostki objętości), oraz 2) ze wzrostem szybkości ogrzewania węgla.

Prężność wydymania maleje: 1) ze wzrostem zawartości wilgoci, 2) ze wzrostem stopnia rozdrobnienia węgla, 3) ze wzrostem dodatku materiałów chudych, jak np. miał koksowy.

Krzywe wydymania typowych węgla



Rysunek 8. Krzywe wydymania typowych węgla.

Wreszcie należy zaznaczyć, że prężność wydymania mieszaniny dwu węgla o różnej zdolności wydymania nie przedstawia średniej

¹⁾ B. Hofmeister, loc. cit.

arytmetycznej prężności wydymania poszczególnych węgli.

Kurczenie się węgla („Schwinden”) zachodzi w trzecim okresie koksowania. Stopień kurczenia zależy od wielkości odgazowania. Jeżeli ilość wydzielanego w okresie trzecim gazu jest zbyt duża, następuje obok tworzenia się rys i pęknięć w koksie równocześnie jego kurczenie się. Zjawisko to wyraźnie występuje u gazowych węgli koksujących, stosowanych w koksownictwie np. na Górnym Śląsku, w Zagłębiu Saary, Zagłębiu w Yorkshire i t. p.

Reasumując, możemy stwierdzić, że w procesie koksowania dużą rolę odgrywa prężność wydymania. Na tę okoliczność zwracał już uwagę D a m m, a następnie H o f m e i s t e r. Obecnie wiemy, że dobry węgiel koksowniczy powinien posiadać, oprócz dużej zdolności spiekania i intensywnego przebiegu stanu plastyczności, także pewną umiarkowaną prężność wydymania, ona bowiem umożliwia lepsze przepojenie topniejącymi substancjami węgla całej masy składników nietopniejących.

Nawet węgle, które mają średnią zdolność spiekania dają dobry koks, jeżeli posiadają pewną prężność wydymania; oczywiście, prężność wydymania nie powinna być zbyt duża, gdyż byłoby to niebezpieczne dla pieców koksowniczych.

Prof. Ś w i ę t o s ł a w s k i¹⁾ w pracy swej, referowanej na II Wszechświatowej Konferencji Energetycznej, dał teorię procesu koksowania, przedstawiając zjawisko spiekania węgla i aktywacji powierzchni, jako dwa procesy sobie przeciwstawne. W pracy tej podkreślono mocno znaczenie, jakie w procesie tworzenia się koksu posiada należyte przepojenie masy węgla. W. Ś w i ę t o s ł a w s k i stwierdza, że nawet z węgli, u których zjawisko plastyczności występuje w słabym stopniu, można otrzymać dobry koks, o ile zwiększy się przepojenie plastycznej masy węgla przez sprasowanie węgla w okresie plastyczności. Wymagałoby to prowadzenia procesu koksowania w dwóch stadjach. Zdaniem naszym ten sposób fabrykacji koksu może znaleźć w najbliższej przyszłości zastosowanie techniczne.

¹⁾ W. Ś w i ę t o s ł a w s k i. Weltkraftkonferenz. Bericht Nr. 200. (1930).

V. Z badań nad zdolnością spiekania węgla.

Zdolnością spiekania nazywamy tę własność węgla, dzięki której podczas ogrzewania węgla do odpowiednio wysokich temperatur otrzymuje się z niego mniej lub więcej zły koks. Węgiel, posiadający tę własność, nazywamy węglem spiekającym lub węglem koksującym. Z uwagi na to, że nazwy węgiel „koksujący” używa się często w przypadkach, kiedy się ma na myśli węgle stosowane w technice do wyrobu koksu, t. zn. kiedy się ma na myśli węgle koksownicze w najszerszym tego słowa znaczeniu, sądzimy, że dla omawianej własności węgla najodpowiedniejszą jest nazwa zdolność spiekania (niem. „Backfähigkeit” lub „Backvermögen”; franc. „pouvoir d'agglutination”; ang. „agglutinating power” lub „caking power”).

Kiedy mowa o zdolności spiekania węgla, tej zasadniczej własności węgli, stosowanych w technice do fabrykacji koksu, to nasuwają się odrazu dwa pytania: 1) co jest przyczyną zdolności spiekania, i 2) w jaki sposób oznaczyć zdolność spiekania węgla.

Pierwsze zagadnienie posiada ogromne znaczenie teoretyczne, jest przytem zagadnieniem niesłychanie trudnym do rozwiązania. Wykonano w tym kierunku wiele prac, które jednak nie dały ostatecznej odpowiedzi. P a r r i O l i n¹⁾ uważają, że w węglu znajdują się pewne substancje, które są „nosiicielami” zdolności spiekania i sądzą, że temi substancjami, powodującymi spiekanie węgla są bitumina, zawarte w węglu; według L e C h a t e l i e r a²⁾, spiekanie powoduje pewien składnik węgla, topniejący w temperaturze 350° do 400°; według F i s c h e r a i B r o c h e³⁾ przyczyną spiekania są tylko bitumina ciekłe, znowu według A g d e⁴⁾ i L y n e k e r a⁴⁾ zarówno bitumina stała, jak i ciekłe powodują spiekanie węgla. D a v i s i R e y n o l d s⁵⁾ twierdzą, że bitumina stała

¹⁾ S. W. Parr and Olin. Bull. Univ. of Illinois. Nr. 60.

²⁾ H. Le Chatelier. loc. cit.

³⁾ F. Fischer, H. Broche u. J. Strauch. Brennstoff-Chem. 5. 299 (1926); 6. 33 (1925).

⁴⁾ G. Agde u. L. v. Lyncker. Die Vorgänge bei der Stückkoksbildung. Halle. 1930.

⁵⁾ J. D. Davis and D. A. Reynolds. Ind. Engin. Chem. 21. 1295 (1929).

mają większą siłę spiekania niż bitumina ciekłe; te ostatnie właśnie mają powodować wydymanie. Illingworth¹⁾, Wheeler²⁾ i in. sądzili, że spiekanie zależy od obecności γ -związków, dających się wyekstrahować z węgla przy pomocy pirydyny i chloroformu.

Mott³⁾ wypowiada pogląd — zdaniem naszym — mylny, że proces tworzenia się koksu jest zjawiskiem czysto fizycznym i niezależny od obecności w węglu jakiegoś składnika, powodującego spiekanie. Jak słusznie Bahr⁴⁾ zauważył, trudnoby było według teorii Motta wytłumaczyć istnienie dwu grup węgla: spiekających i niespiekających.

Wreszcie Barash⁵⁾, którego zdanie podzielamy, wyraża pogląd, że zdolność spiekania zależy nie tylko od topniejących substancji bitumicznych, lecz również od natury i budowy nietopniejących substancji huminowych.

Badania nad zdolnością spiekania prowadziło wielu autorów, między innymi Kreulen⁶⁾, który wykazał, w jaki sposób utlenianie węgla (w temperaturze 125°, 150°, 175° C) niszczy jego zdolność spiekania. Berl i Schildwächter⁷⁾ badali własności ekstraktu, otrzymanego działaniem na węgiel tetraliną pod ciśnieniem, oraz wpływ tych ekstraktów na koksowanie węgla. Mühlsteph⁸⁾ badał związek istniejący między ilością bituminów, a zdolnością spiekania, zaś Crussard⁹⁾ związek między zdolnością spiekania węgla, a ich zachowaniem się wobec rozpuszczalników organicznych. Wreszcie wspomnieć należy o pracach Kreulena¹⁰⁾ Dengga¹¹⁾,

Damma¹⁾, Kattwinkla²⁾, Fischera³⁾, Pietersa⁴⁾, Sadao Iki'ego⁵⁾ i innych.

Obok zagadnienia przedstawionego powyżej, istnieje drugi problem, posiadający duże znaczenie praktyczne, mianowicie pytanie, w jaki sposób stwierdzić, który z węgla badanych posiada większą zdolność spiekania i w jaki sposób własność tę wyrazić liczbowo. To zagadnienie było przedmiotem naszych systematycznych badań; otrzymane wyniki podajemy w niniejszym rozdziale.

Dotychczasowe metody oznaczania zdolności spiekania węgla.

W przemyśle koksowniczym tylko w rzadkich wypadkach stosuje się do fabrykacji koksu węgiel z jednego pokładu. Najczęściej używa się do tego celu węgle z różnych pokładów, lub z różnych kopalń, a niekiedy nawet węgle z obcych zagłębi. Toteż narzuca się konieczność oznaczania zdolności spiekania węgla, tej najważniejszej własności węgla koksowniczego. Niestety do dzisiejszego dnia brak takiej znormalizowanej, powszechnie stosowanej metody oznaczania zdolności spiekania węgla; przyczyna leży w tem, że proponowane dotychczas metody nie dały zadowalających wyników.

Metody oznaczania zdolności spiekania w zasadzie polegają na tem, że w pewnych określonych warunkach poddaje się koksowaniu próbkę badanego węgla, przyczem węgiel koksowany jest sam, lub też w mieszaninie z jakąś substancją obojętną. Następnie bada się wytrzymałość mechaniczną otrzymanego podczas prób koksu, poczem w ten czy inny sposób ocenia się zdolność spiekania badanego węgla.

Poszczególne metody różnią się między sobą:

- 1) rodzajem stosowanej substancji obojętnej (rozcieńczającej);
- 2) sposobem przygotowania mieszaniny węgla i substancji obojętnej (stosunek tych dwu substancji, rozdrobnienie i t. p.);

¹⁾ P. Damm. Z. obereschles. Berg- u. Hüttenm. Ver. **66**. 258 (1927).

²⁾ R. Kattwinkel. Glückauf. **64**. 79 (1928).

³⁾ F. Fischer. Brennstoff-Chem. **11**. 65 (1930).

⁴⁾ H. J. A. Pieters. Rec. trav. chim. **49**. 289 (1930).

⁵⁾ Sadao Iki. Fuel. **9**. 412 (1930).

¹⁾ S. R. Illingworth. J. Soc. Chem. Ind. **39**. T. 133 (1920).

²⁾ R. V. Wheeler. loc. cit.

³⁾ R. A. Mott. J. Soc. Chem. Ind. **45**. 737 (1926).

⁴⁾ Th. Bahr. Brennstoff-Chem. **8**. 43 (1927).

⁵⁾ M. Barash. J. Soc. Chem. Ind. **48**. 174 (1929).

⁶⁾ D. J. W. Kreulen. Brennstoff-Chem. **8**. 241 (1927).

⁷⁾ E. Berl u. H. Schildwächter. Brennstoff-Chem. **9**. 121 (1928).

⁸⁾ W. Mühlsteph. Brennstoff-Chem. **10**. 241 (1929).

⁹⁾ M. L. Crussard. Fuel. **9**. 177 (1930).

¹⁰⁾ D. J. W. Kreulen. Brennstoff-Chem. **5**. 381 (1924).

¹¹⁾ R. A. Dengg. Chemisch Weekblad. **22**. 13 (1925).

3) sposobem wykonania koksovania (ilość mieszaniny, rodzaj tygla, temperatura i czas koksovania i t. d.);

4) metodą badania wytrzymałości koksu; i wreszcie

5) sposobem oceniania, względnie obliczania zdolności spiekania.

Do metod, w których nie używa się substancji obojętnej, należą metody Lessinga¹⁾, Gray-Kinga²⁾, Quarforta,³⁾ oraz Charpy-Godchota⁴⁾. Do tych metod zaliczyć również należy ocenianie zdolności spiekania węgla z wyglądu koksu tygielkowego, otrzymywanego podczas oznaczania zawartości lotnych części w węglu według jednej ze znanych metod (amerykańskiej, bochumskiej i in.). W tym przypadku obserwuje się, czy koks jest dobrze zlany, czy jest wydęty i t. p. Oczywiście jest to metoda jakościowa, która tylko w pierwszym przybliżeniu daje możność oceny zdolności spiekania węgla. Według tej metody rozróżniamy cztery grupy węgla: bardzo dobrze spiekające, spiekające, słabo spiekające i niespiekające. Tą jakościową metodą zadawała się do dnia dzisiejszego, niestety, większość koksowni. Również metody R. Lessinga i S. Quarforta należy uważać za metody jakościowe.

E. Richters⁵⁾ był pierwszym, który zwrócił uwagę na potrzebę ilościowego badania zdolności spiekania węgla koksowniczych i postawił sobie za zadanie opracowanie odpowiedniej metody. On też pierwszy zastosował do tego celu substancję obojętną, a mianowicie piasek. Praca jego datuje się z roku 1870. Ze względu na to, że niektóre późniejsze metody są tylko modyfikacją metody Richtersa, pozwolimy sobie omówić obszerniej te pierwsze badania nad zdolnością spiekania węgla.

Richters miesza dokładnie 1 g dobrze sproszkowanego węgla z piaskiem, poczem umieszcza mieszaninę w tygielku platyno-

wym, o wysokości 3 cm, i poddaje ją koksovaniu tak długo, aż zniknie płomyk palących się gazów z dystylacji. Autor ogrzewa tygiel przy pomocy palnika Bunzenowskiego; płomień wysokości 18 cm; odległość dna od palnika wynosi 6 cm). Po skończonem koksovaniu Richters ostrożnie wyjmuję z tygielka koks, kładzie go na blachę żelazną w ten sposób, w jaki znajdował się koks w tygielku. Następnie kładzie na koks ciężarek 1/2-kilogramowy; o ile ciężarek rozgniótł koks, wykonywa następnę doświadczenie z mniejszą ilością piasku, o ile zaś koks nie uległ zgnieceniu, stosuje się w następnych doświadczeniach coraz większą ilość piasku, aż dojdzie do granicznej wartości, kiedy koks zaledwie jest w stanie utrzymać ciężarek. Jako miarę zdolności spiekania uważa Richters ilość piasku, która daje z 1 g węgla koks ledwie utrzymujący półkilogramowy ciężarek.

Dla dobrze spiekających węgla autor znalazł liczbę spiekania 2,8. Inne węgle miały wartości coraz mniejsze, u wielu węgla zdolność spiekania równała się zeru.

Metoda Richtersa ma swoje wady. Autor nie zwrócił uwagi na konieczność stosowania piasku o pewnym ściśle określonym rozdrobnieniu. Dalej powtarzanie wielokrotne doświadczenia dla jednego i tego samego węgla jest bardzo kłopotliwe, a przytem skala jest bardzo mała, bo tylko od 0 do 2,8. Tem nie mniej pracę Richtersa należy uważać za podstawową, zwłaszcza, że jego badania wyprzedziły o kilkanaście, a nawet i kilkadziesiąt lat doświadczenia innych badaczy.

L. Campredon¹⁾ w swojej metodzie, jako materiał obojętny stosuje również piasek. Autor ten rozdrabnia badany węgiel tak, ażeby przechodził przez sito o 400 oczkach/cm². Następnie używa piasku o pewnej określonej wielkości ziarna, mianowicie 100 — 400 oczek/cm². Campredon, podobnie jak Richters, miesza 1 g węgla ze zmienną ilością piasku, poczem mieszaninę koksuje w tygielku porcelanowym. Miarą spiekania jest maksymalna ilość piasku, z którą 1 g węgla daje jeszcze zlepiony koks tygielkowy. Campredon otrzymał dla różnych węgla liczby spiekania od 0 do 17.

¹⁾ R. Lessing. J. Soc. Chem. Ind. **31**. 465 (1912).

²⁾ Th. Gray and J. G. King. Fuel Research Board Techn. Paper. Nr. 1 (1921).

³⁾ S. Quarfort. Teknisk Tidsskrift **4**. 25 (1924); Fuel **4**. 154 (1925).

⁴⁾ G. Charpy et Godchot. loc. cit.

⁵⁾ E. Richters. Dinglers Polyt. Journal. **195**. 71 (1870).

¹⁾ L. Campredon. Compt. rend. **121**. 820 (1895).

Ujemną stroną metody *Campredona* jest z jednej strony ta okoliczność, że otrzymane „stopnie” zdolności spiekania nie są równoważnościowe, na co już *G. E. Foxwell* zwrócił uwagę. Następnie sposób wykonania oznaczenia jest w tej metodzie równie kłopotliwy, jak u *Richtersa*, przytem skala jest również mała. Muszę zaznaczyć, że *Campredon* nie wspomina nic o pracy *Richtersa*, możliwe, że opracował swoją metodę, nie wiedząc o doświadczeniach swego poprzednika w tej dziedzinie.

*A. Meurice*¹⁾ omawia najpierw metodę *Campredona*, poczem opisuje metodę własną. *Meurice* zwrócił uwagę na konieczność stosowania piasku o ziarnie odpowiedniej wielkości (225 — 335 oczek/cm²). Autor poleca stosowanie tygli porcelanowych, a nie platynowych. Tygle mają mieć wymiary: wysokość 3,5 cm, górna średnica 4 cm, pojemność 25 cm³. *Meurice* miesza 1 g węgla dobrze sproszkowanego, (przechodzącego przez sito 860 oczek/cm²), ze zmienną ilością piasku, poczem mieszaninę w tygielku poddaje koksovaniu w muflii tak długo, aż zniknie płomyk gazu, wydobywającego się z węgla. Po ostygnięciu wyjmuje ostrożnie koks z tygielka, waży części nieskoksovane, t. zw. okruchy *d* (*déchets*), poczem w odpowiednio skonstruowanej prasie dźwigniowej oznacza wytrzymałość koksu na zgniatanie. Liczbę spiekania oblicza *Meurice* według następującego wzoru:

$$A = \frac{S \times R}{d} \quad \text{gdzie: } A \text{ — liczba spiekania,}$$

S — ilość piasku w gramach,

R — wytrzymałość mechaniczna koksu w kg,

d — okruchy w gramach.

Meurice kilkakrotnie opisał swoją metodę, to też o niej w literaturze spotyka się najczęściej wzmianki. Trzeba też przyznać, że w metodzie *Meurice'a* jest pewien postęp w porównaniu z metodami *Richtersa* i *Campredona*, np. staranniejsze przygotowanie piasku, oraz dokładniejszy sposób wykonania koksovania. Natomiast badanie

wytrzymałości koksu na zgniatanie daje dość rozbieżne wyniki, a interpretacja otrzymanych wyników i wzór na liczbę spiekania są najzupełniej błędne. Dość wskazać na znajdującą się w mianowniku wielkość *d*. W praktyce dla jednego i tego samego węgla otrzymuje się bardzo często wartości różne np. 0,3 i 0,6, oznaczenie bowiem dokładne ilości okruchów jest trudne. Ponieważ liczba spiekania według wzoru jest odwrotnie proporcjonalna do ilości okruchów, więc w przypadku (dla jednego i tego samego węgla), gdy wartości na *S* i *R* w dwu doświadczeniach będą równe, a ilość okruchów będzie taka, jak wyżej podaliśmy, to gdy w pierwszym wypadku (*d*=0,3) dostaniemy liczbę spiekania np. 360, wówczas w drugim wypadku (*d* = 0,6) liczba spiekania będzie dwa razy mniejsza, a więc równa 180. Jak widzimy liczba spiekania obliczana według takiego wzoru jest wielkością najzupełniej przypadkową.

Dalej często się zdarza, że i wartości *R* są różne dla tego samego węgla. Toteż na podstawie licznych badań porównawczych, wykonanych w Chemicznym Instytucie Badawczym równoległe przez p. Cz. *Fijałkowskiego* i przez autora niniejszej pracy, uważamy, że ani metoda *Meurice'a*, ani metoda *Kattwinka* nie dają dokładnych, reprodukowalnych wyników.

*R. Kattwinkel*¹⁾ oznacza zdolność spiekania węgla podobnie jak *Meurice*, różnica polega jedynie na tem, że do badania wytrzymałości mechanicznej koksu używa *Kattwinkel* specjalnie przez siebie skonstruowanego przyrządu. Przyrząd ten składa się ze statywu, cylindrycznej podstawki na koks, ruchomego tłoka, opierającego się na badanym koksie; na tłoku spoczywa zbiornik, do którego wysypujemy w czasie doświadczenia śrut z innego naczynia lejkowatego. W miarę nasypywania się śrutu, wzrasta nacisk na koks, który też w pewnym momencie ulega zgnieceniu. Wówczas ważymy naczynie ze śrutem i znajdujemy w ten sposób ciśnienie *R*, wyrażające wytrzymałość koksu na zgniatanie. Przyrząd sam jest dowcipnie pomyślany, ale metoda ma te same wady, co metoda *Meurice'a*.

¹⁾ *A. Meurice*. Ann. Min. Belg. (1911) i (1914); Fuel. 2, 305 (1923).

¹⁾ *R. Kattwinkel*. Fuel. 5. 347 (1926); Gas.-u. Wasserfach. 69. 145 (1926).

S. M. Marshall i B. M. Bird¹⁾ stosują również piasek jako materiał obojętny. Autorzy ci ulepszyli w szczegółach sposób przygotowania piasku i węgla, sporządzania mieszaniny i wykonywania koksowania. Stosują oni zawsze tą samą ilość piasku i węgla. Jako miarę spiekania przyjmują wytrzymałość koksu na zgniatanie. W tym celu skonstruowali specjalny przyrząd do zgniatania koksu. Jakkolwiek wyniki wyrażają w gramach (stąd liczby spiekania są 4-ro lub 5-cio cyfrowe), to jednak dokładność jest mała, ponieważ poszczególne wyniki różnią się od siebie niekiedy w kilogramach. Dlatego sądzimy, że zamiast podawać liczbę spiekania z dokładnością do 4-ch miejsc np. 8,428 (liczba ta powstała jako średnia arytmetyczna²⁾ z takich liczb jak 7,875; 10,200; 8,150 i t. d.) należałoby poprostu podać: liczba spiekania = 8. Jak widzimy i ta najnowsza metoda, pomimo skrupulatności w wykonywaniu próby daje wyniki rozbieżne i posiada małą skalę.

Trzeba zaznaczyć, że Gabinskij³⁾ posługiwał się w swych badaniach metodą Meurice'a, przy pomocy której miał otrzymać dobre i porównywalne wyniki. Agde i Winter⁴⁾ wykonali badania porównawcze trzech metod oznaczania liczby spiekania, a mianowicie: a) Meurice-Kattwinkla, b) Meurice-Gabinskiego i c) Marshall-Birda, przytem najlepsze wyniki otrzymali, pracując według tej ostatniej metody. Również Johnson i Yancey⁵⁾ są zwolennikami metody Marshall-Birda. Natomiast L. Slater⁶⁾, po wykonaniu badań porównawczych, doszedł do wniosku, że dotychczasowe metody oznaczania zdolności spiekania nie dają możności zbadania przydatności węgla do fabrykacji koksu.

Prócz opisanych wyżej metod wymienimy jeszcze dla całości kilka innych, które jednak

nie przyjęły się w praktyce. Autorowie tych metod polecają w zasadzie inne materiały rozcieńczające niż piasek. Tak np. J. T. Dunn¹⁾ poleca antracyt, F. S. Sinnatt i A. Grounds²⁾, dalej A. Weighell³⁾, jak również A. Badarau i F. V. Tidswell⁴⁾, wreszcie M. Barash⁵⁾, stosowali węgiel elektrodowy, natomiast W. A. Bone⁶⁾ ze współpracownikami, oraz B. Ahrens⁷⁾ używali koksu do swych badań nad zdolnością spiekania. Metody różnią się też między sobą w większym lub mniejszym stopniu sposobem przygotowania mieszaniny, wykonaniem koksowania, oraz sposobem oceniania zdolności spiekania. Np. Sinnatt i Grounds przedstawiają otrzymane wyniki zapomocą krzywej; również J. T. Burdekin⁸⁾ wyraża wyniki graficznie.

Prócz wymienionych autorów, prowadzili badania nad zdolnością spiekania węgla następujący badacze: J. Sainte-Claire Deville, E. Audibert, C. H. Chester, G. E. Foxwell, J. G. de Voogd, H. N. Dann, D. J. W. Kreulen, H. A. J. Pieters, P. Damm, L. Slater i R. A. Mott.

Nowa metoda oznaczania zdolności spiekania węgla.

Uwagi ogólne. Powyżej podaliśmy przegląd dotychczasowych metod oznaczania zdolności spiekania. Większość ich nie znalazła w praktyce żadnego zastosowania, żadna zaś nie przyjęła się jako metoda kontroli ruchu. Natomiast w literaturze znajdujemy wzmianki o stosowaniu niektórych metod, mianowicie: Campredona, Meurice'a i Kattwinkla. To też w naszych pierw-

¹⁾ S. M. Marshall and B. M. Bird. Am. Inst. Min. and Met. Eng. Techn. Publ. Nr. 216. (1929).

²⁾ S. M. Marshall and B. M. Bird. loc. cit. S. 25.

³⁾ J. O. Gabinskij. Trudy nauczno-issledowatielskoj kafedry metalurgji i goriucznych materjałow. Dniepropietrowsk. S. 177 (1929).

⁴⁾ G. Agde u. A. Winter. Brennstoff-Chem. 11. 394 (1930).

⁵⁾ K. A. Johnson and H. F. Yancey. Fuel 9. 517 (1930).

⁶⁾ L. Slater. Fuel. 9. 586 (1930).

¹⁾ J. T. Dunn. J. Soc. Chem. Ind. 32. 397 (1913).

²⁾ F. S. Sinnatt and A. Grounds. J. Soc. Chem. Ind. 39. 83 (1920).

³⁾ A. Weighell. J. Soc. Chem. Ind. 41. 17 (1922).

⁴⁾ A. Badarau and F. V. Tidswell. Fuel. 2. 61 (1923).

⁵⁾ M. Barash. J. Soc. Chem. Ind. 45. 151, 176 (1926).

⁶⁾ W. A. Bone, A. R. Pearson, E. Sinkinson and W. E. Stockings. Proc. Roy. Soc. 100, A. 595 (1922).

⁷⁾ B. Ahrens. Brennstoff-Chem. 5. 268 (1924).

⁸⁾ J. T. Burdekin. Fuel Research Board. Bull. Nr. 8. (1927).

szych pracach posługiwaliśmy się temi trzema metodami. Z porównania tych metod okazało się jednak, że żadna z nich nie daje zadowalających wyników, wobec czego wyłoniła się potrzeba opracowania nowej metody, któraby dawała możliwie dokładne i obiektywne wyniki, dające się łatwo reprodukować. Zatem celem naszym było opracowanie metody, któraby mogła mieć zastosowanie zarówno w badaniach naukowych, jakoteż mogła służyć jako jedna z metod kontroli ruchu fabrycznego, t. zn. do badania węgla w koksownictwie i gazownictwie.

W wyniku wielu doświadczeń, opracowaliśmy nową metodę oznaczania zdolności spiekania węgla, która posiada następujące istotne cechy:

1) Jako materiał rozcieńczający (neutralny) stosujemy substancję pokrewną węglowi, mianowicie antracyt.

2) Poddajemy koksovaniu zawsze jednakową ilość mieszaniny substancji badanej i materiału obojętnego (antracytu); substancje te bierze się zawsze w stałym stosunku np. 1 : 5.

3) Mieszaninę substancji badanej i materiału obojętnego ubija się w tygielku, poczem po nałożeniu ciężarka, koksuje się pod stałym obciążeniem; koksovanie odbywa się w sposób analogiczny do metody oznaczania ilości lotnych części.

4) Otrzymany koks poddaje się w sposób określony badaniu wytrzymałości mechanicznej w specjalnie do tego celu skonstruowanym bębnie obrotowym.

5) Z otrzymanych wyników oblicza się liczbę spiekania badanego węgla.

Punktem wyjścia naszych badań było założenie, że metoda oznaczania zdolności spiekania winna być oparta na zjawiskach, zachodzących w węglu podczas procesu koksovania.

Materiał rozcieńczający (neutralny). Jak wspominaliśmy w rozdziale drugim, węgiel ogrzewany bez dostępu powietrza zaczyna przechodzić w temperaturze około 380° w stan półciekły, w temperaturze zaś powyżej 400° cała masa węgla osiąga maksimum plastyczności; równocześnie substancje węgla ulegają rozkładowi, a tworzące się przytem pary i gazy wydymają masę plastyczną węgla koksującego. Dzięki prężności wydymania t. zn. prężności węgla, ogrzewanego w stałej objętości, topniejące składniki węgla jeszcze

silniej przepajają pozostałą masę węgla. W miarę dalszego podnoszenia temperatury następuje termiczny rozkład tych substancyj, przyczem ma miejsce zcimentowanie masy węgla na duże kawałki twardego i zbitego koku. Zatem w piecu koksowniczym substancje topniejące najpierw w okresie stanu plastycznego zwilżają cząsteczki węgla, dopiero następnie zlepiają je i zcimentowują. Zwilżanie i zcimentowanie zależy nie tylko od natury i ilości zwilżających i topniejących substancyj bitumicznych, lecz również od natury i wielkości powierzchni zwilżanej. Dlatego też sądzimy, że w metodzie oznaczania zdolności spiekania, jako substancję rozcieńczającą, należy wybrać jakąś substancję jaknajbardziej pokrewną węglowi, jaknajbardziej do niego zbliżoną; możnaby tu zastosować np. pewne gatunki durytu, węgle antracytowe lub antracyt.

Sądzimy, że do oznaczania zdolności spiekania nie są odpowiednie takie materiały, jak piasek, który proponowało i stosowało już wielu autorów. Były zresztą w sprawie używania piasku z różnych stron sprzeczności. Jako główny argument wysuwano możliwość stapienia się piasku z nieorganicznymi substancjami węgla podczas koksovania, przyczem ma się tworzyć szkielec, który powoduje, że otrzymany koks tygielkowy jest mocny. Słusznym zdaje się być pogląd innych autorów, że takie przypadki mogą być rzadkie, bo temperatury nie są tu tak wysokie, żeby stopienie musiało mieć miejsce, aczkolwiek możliwość takiego przypadku istnieje. Jednak głównym powodem, który przemawia przeciw użyciu piasku jest ta okoliczność, że jest on w stosunku do węgla substancją obcą i dlatego nie może tu mieć miejsca takie zwilżanie topniejącymi substancjami, jakie zachodzi w piecu koksowniczym. Drugim ważnym argumentem jest okoliczność, że piasek ma w stosunku do węgla koksującego zbyt duży ciężar właściwy i dlatego zmieszanie jest trudniejsze, a po zmieszaniu łatwiej może zachodzić odmieszanie (rozdzielenie) obydwu substancyj. Z tych względów przyjęliśmy jako substancję obojętną antracyt. Czyni on zadość stawianym wyżej warunkom; wprawdzie antracyt posiada pewną ilość lotnych części, zatem nie jest substancją zupełnie obojętną, jednak są to ilości bardzo małe. Zresztą w procesie koksovania

substancje nietopniejące węgla również ulegają rozkładowi termicznemu z wydzielaniem gazów i par. Zaznaczyć musimy, że dotychczas jeden jedyny autor proponował stosowanie antracytu, mianowicie *Dunn*; dla tego autora jednak głównym motywem użycia antracytu była obawa, że piasek może podczas koksovania stać się z nieorganicznymi składnikami węgla. Dodać trzeba, że antracyt można mieć w stanie bardzo jednorodnym, o małej ilości popiołu.

Jest rzeczą jasną, że jakikolwiek użyłoby materiał obojętny, należy go używać w formie pewnej określonej wielkości ziarna, na co zwrócili już baczność *Meurice* i *Kattwinkel*. Chodzi tu o fakt, iż w procesie zwilżania wielkość powierzchni zwilżanej także odgrywa dużą rolę. Dla przykładu przytoczę doświadczenie wykonane w Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu, wykazujące, że doskonały węgiel koksujący zmielony na pył, przechodzący przez sito 7000 oczek/cm², dał podczas koksovania w piecu *Wölblinga* koks ledwo spieczony i łatwo ścierający się.

Przygotowanie mieszaniny i koksovania. Stosowanie stałej ilości węgla, t. j. substancji spiekającej (np. w ilości 1-go grama), zaś zmiennych ilości substancji neutralnej, nie jest słuszne z 3-ch powodów:

1) po pierwsze, otrzymane w tym przypadku stopnie zdolności spiekania nie są równoważnościowe, co podniesiono już przy omawianiu metody *Campredona*,

2) po drugie, za każdym razem warunki koksovania są inne, gdyż w tygielku znajduje się mieszanina węgla i substancji neutralnej w coraz innej ilości,

3) po trzecie, oznaczenie wymaga kilkunastu kolejnych doświadczeń, co jest bardzo kłopotliwe.

Dlatego sądzimy, że najodpowiedniej jest brać węgiel badany i substancję rozcieńczającą w stałym stosunku np. 1 : 5 lub 1 : 10, następnie otrzymany koks należy poddać próbie na wytrzymałość. Ze względu na fakt, iż w warunkach technicznych węgiel w piecu koksoowniczym znajduje się pod dość dużym własnym ciężarem, sądzimy, że słusznym jest wykonywać koksovanie mieszaniny pod pewnym stałym obciążeniem. Ma to jeszcze tą

dobrą stronę, że mieszanina nie rozdziela się.

Badanie wytrzymałości koksu tygielkowego. Jak wspomnieliśmy otrzymany w warunkach zawsze jednakowych koks należy poddać próbie mechanicznej, ażeby się przekonać, w jakim stopniu zlepione i zcementowane są cząsteczki koksu. Jak wiadomo, dotychczas stosowano próby na zgniatanie w tak, czy inaczej skonstruowanej prasie. Okazało się, że próba ta jest bardzo zawodna. Otrzymuje się liczby wytrzymałości mechanicznej nieraz ogromnie rozbieżne, tak, że nie można z tych wyników brać średniej. Jest to zupełnie zrozumiałe, ponieważ przy próbie na zgniatanie każda istniejąca w koksie rysa ma duży wpływ na wytrzymałość na zgniatanie nawet wtedy, gdy poszczególne części koksu tygielkowego są bardzo dobrze spieczone i bardzo wytrzymałe. Toteż w badaniach wytrzymałości mechanicznej koksu technicznego próbę na zgniatanie, jako najmniej miarodajną zupełnie już zarzucono, natomiast za najodpowiedniejszą do badania koksu technicznego uznano próbę bębnową. Powołamy się tu na pracę *W. Świątosławskiego* i *M. Chorażego*: „O badaniach wytrzymałości mechanicznej koksu górnośląskiego”¹⁾, oraz na badania innych autorów. To też sądziliśmy, że dla oznaczenia zdolności spiekania węgla miarodajniejszą od wytrzymałości na zgniatanie jest wytrzymałość na rozrywanie, rozbijanie i ścieranie. Zatem koks, otrzymany podczas oznaczania spiekania, należy poddać nie, jak to większość badaczy dotychczas czyniła, próbie na zgniatanie w prasie, skonstruowanej w ten czy inny sposób, lecz należy ten koks poddać badaniu na wytrzymałość w próbie bębnowej. Próba bębnowa daje bowiem najlepszą miarę spieczenia i zlepiania się poszczególnych cząstek węgla podczas procesu koksovania na mocny twardy koks.

To też poraz pierwszy w literaturze zastosowaliśmy do oznaczania zdolności spiekania węgla bęben obrotowy. W związku z tem wprowadziliśmy też nowy sposób przedstawiania zdolności spiekania graficznie, oraz wyrażania jej liczbowo.

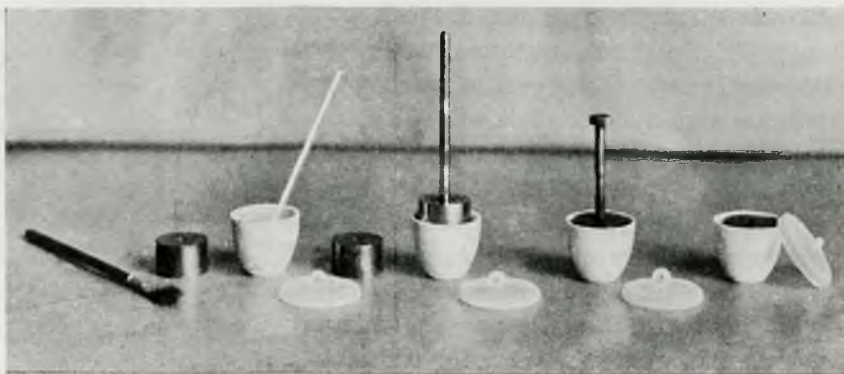
¹⁾ *W. Świątosławski* i *M. Choraży*. *Przemysł Chem.* **14**. 193 (1930).

Opis nowej metody oznaczania zdolności spiekania węgla.

Zasada: Węgiel badany, odpowiednio przygotowany, miesza się z określoną ilością materiału obojętnego, antracytu, o pewnej stałej wielkości ziarna, poczem po dokładnem zmieszaniu i lekkim ubiciu poddaje się koksowaniu pod stałym obciążeniem. Koksowanie przeprowadza się w sposób podobny do oznaczania lotnych części. Po ostygnięciu bada się wytrzymałość mechaniczną koks w małym bębnie obrotowym według ustalonego sposobu, poczem z otrzymanych wyników oblicza się liczbę spiekania.

Sposób wykonania oznaczenia. Badany węgiel, wysuszony na powietrzu, miele się na drobny proszek, przechodzący przez sito 860 oczek na cm^2 . Odważa się 1 g tak przygotowanego węgla, poczem miesza się go z 5 względnie 10 g antracytu, wysuszonego, o stałym rozdrobnieniu 225 — 335 oczek na cm^2 . Obydwie substancje miesza się jaknajdokład-

nych, jak to ma miejsce przy oznaczaniu lotnych części, to znaczy w tyglu platynowym lub kwarcowym o określonych wymiarach. Zaznaczyć musimy, że z uwagi na to, iż metoda oznaczania zdolności spiekania ma być równocześnie metodą, przystosowaną do

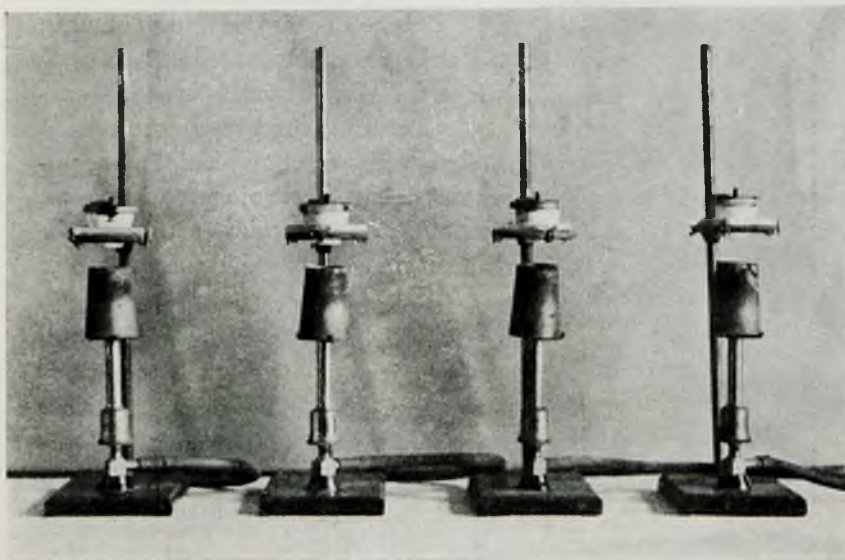


Rysunek 9. Przygotowanie mieszaniny do koksowania.

kontroli ruchu fabrycznego w koksowni, względnie gazowni, zdecydowaliśmy się na zastosowanie głównie tygli kwarcowych lub porcelanowych, jako łatwiej dostępnych dla laboratorjów fabrycznych. Koksowanie w tygielku porcelanowym wprawdzie trwa trochę dłużej, zato daje koks nieco mocniejszy, niż w tyglu platynowym, gdzie ogrzewanie odbywa się zbyt gwałtownie.

Stosowaliśmy w naszych doświadczeniach tygle porcelanowe o następujących wymiarach: wysokość = 4 cm, średnica dolna = 2 cm, średnica górna = 4 cm. Tygle posiadają pokrywki kwarcowe z otworem do odprowadzania gazu. Powyżej podajemy fotografię tygielków porcelanowych z pokrywką kwarcową; w pierwszym tygielku widzimy pręcik do mieszania próbki węgla z antracytem, w drugim stempeł do ubijania mieszaniny,

do trzeciego wstawiono obciążnik z nagwintowanym uchwytem, w czwartym widzimy sam obciążnik, który spoczywa na mieszaninie, przygotowanej do koksowania.

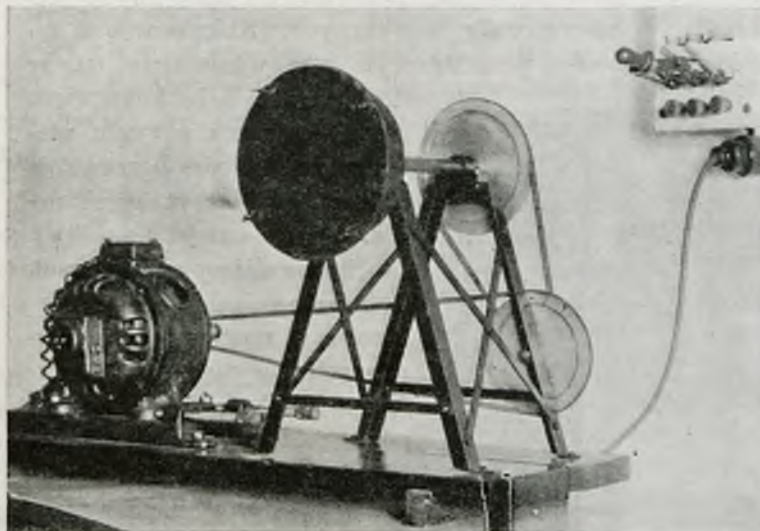


Rysunek 10. Koksowanie.

dniej, następnie ubija się nieco przy pomocy stempełka, dbając przytem o to, żeby powierzchnia górna mieszaniny była równoległa do dna tygielka. Samo spiekanie, t. zn. koksowanie wykonujemy w warunkach pod-

Koksowanie odbywa się, jak wspomnieliśmy, w warunkach podobnych, jak przy oznaczaniu ilości lotnych części metodą amerykańską¹⁾. Zatem: płomień o wysokości 18 — 20 cm, wysokość stożka wewnętrznego 3,5 cm, odległość dna tygla od górnej części palnika 6 — 7 cm; natomiast czas koksowania dłuższy, bo — 15 min. Rysunek 10 przedstawia grupę 4-ch tygielków podczas koksowania.

Po skończonym koksowaniu, kiedy tygły ostygną, usuwamy obciążnik przy pomocy paleczki metalowej z gwintem, poczem ważymy zawartość tygla, to znaczy znajdujemy ciężar całkowity Q koksu tygielkowego. Następnie wysypujemy ostrożnie całą zawartość tygla na sito o okrągłych otworkach, (średnica jednego otworu 1 mm), poczem ważymy ciężar kawałków koksu, pozostałych na tem sicie, t. zn. frakcję powyżej 1 mm, wreszcie te kawałki powyżej 1 mm umieszczamy w bębnie obrotowym specjalnie do tego celu skonstruowanym. Bęben posiada następujące wymiary: średnica wewnętrzna 20 cm \varnothing (nie licząc kołnierza wysokości 2,5 cm), wysokość bębna

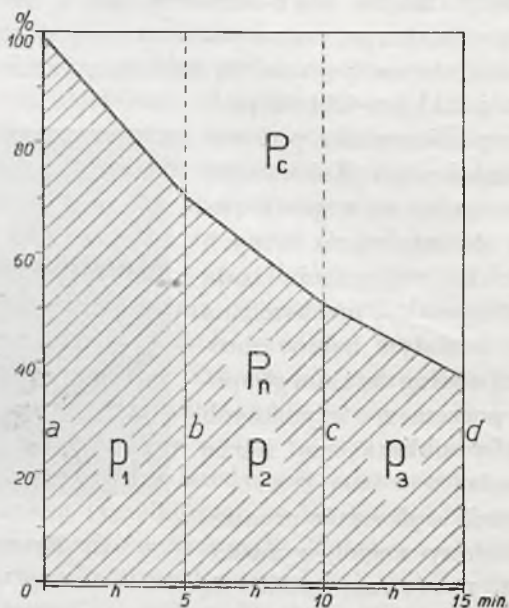


Rysunek 11. Bęben obrotowy do oznaczania zdolności spiekania węgla.

7 cm; wewnątrz bębna znajdują się dwa żeberka wysokości 7 cm, żeberka sporządzone z blachy 2-milimetrowej. Podczas próby koks uderza o żeberka i rozbija się stopniowo. Bęben jest osadzony na osi zapomocą gwintu, w ten sposób bardzo łatwo daje się odkręcać,

¹⁾ J. Amer. Chem. Soc. 21. 1122 (1899); J. Gasbel. 52. 896 (1909).

zwłaszcza że przez użycie odpowiedniego przełącznika, oś może się obracać w razie potrzeby również w przeciwnym kierunku.



Rysunek 12. Wykres wytrzymałości mechanicznej koksu tygielkowego.

Rysunek 11. przedstawia bęben obrotowy wraz ze statywem i motorkiem.

Bęben obraca się z szybkością 50 obr./min. Czas trwania próby 15 min. W równych odstępach czasu, co 5 min, zatrzymujemy bęben, odsiewamy miął poniżej 1 mm, poczem ważymy frakcję powyżej 1 mm; ważenie odbywa się na wadze półanalitycznej z dokładnością 0,01 g.

Dokładność oznaczenia. Dla przykładu podajemy doświadczenie wykonane z wityrem Nr. XIV (1 g wityru o rozdrobieniu 860 oczek/cm²; 5 g antracytu o rozdrobieniu 225—335 oczek/cm²). (Tablica 5 na str. 341).

Sposób przedstawienia wyników graficznie. Liczba spiekania.

Otrzymane wyniki przedstawiamy graficznie w sposób podany na rysunku 12.

Na rysunku 12 przedstawiono krzywą wytrzymałości mechanicznej koksu tygielkowego, otrzymanego z mieszaniny węgla z ma-

terjałem neutralnym, antracytem. Na osi odciętych wyrażono czas trwania próby bębnowej; na osi rzędnych przedstawiono procentowo ilość kawałków koksu tygielkowego powyżej 1 mm. Dla węgla lepiej spiekających, ta krzywa wytrzymałości koksu tygielkowego przebiega wysoko. Koks doskonale spieczony miałby ścieralność minimalną i krzywa przebiegałaby górą, prawie równoległe do osi X.

T A B L I C A 5.

Czas trwania próby bębnowej w min.	I		II		Średnio kawałki koksu pow. 1 mm w %
	Q = 5,64		Q = 5,63		
	kawałki koksu pow. 1 mm.		kawałki koksu pow. 1 mm.		
	wagowo	procentowo	wagowo	procentowo	
0	5,60	99,3	5,59	99,3	99,3
5	3,73	66,1	3,71	65,7	65,9
10	2,66	47,2	2,67	47,4	47,3
15	1,94	34,4	1,97	35,0	34,7

Przy zestawieniach tablicowych, oraz przy różnych porównywaniach węgla, jest nadzwyczajnie wygodną rzeczą, jeżeli się może wyrazić daną własność liczbowo. Przyjeliśmy określać zdolność spiekania liczbowo w ten sposób, że wyrażamy procentowo pole zakreślone daną krzywą w stosunku do całkowitego pola wykresu. Niech dla pewnego węgla zdolność spiekania wyraża się graficznie krzywą, podaną na rysunku 12. Przedstawia ono pole P_n równe sumie pól $p_1 + p_2 + p_3$. Jeżeli pole P_n obliczymy procentowo w stosunku do całkowitego pola prostokąta P_c , to otrzymamy jako wytrzymałość mechaniczną koksu tygielkowego pewną liczbę, którą właśnie nazywamy liczbą spiekania. Pole zakreślone obliczamy jako sumę trzech trapezów:

$$P_n = \frac{a+b}{2} \cdot 5 + \frac{b+c}{2} \cdot 5 + \frac{c+d}{2} \cdot 5 = 5 \left(\frac{a+d}{2} + b + c \right).$$

$$\text{Całkowite pole } P_c = 100 \times 15 = 1500.$$

Liczba spiekania

$$A = \frac{100 \cdot P_n}{P_c} = 100 \cdot \frac{5 \left(\frac{a+d}{2} + b + c \right)}{1500} = \frac{a+b}{2} + b + c$$

Jak zatem widzimy można obliczyć liczbę spiekania bez kreślenia krzywej; odnośne liczby a, b, c, d otrzymujemy wprost z doświad-

czenia, są to bowiem liczby, wyrażające procent kawałków koksu powyżej 1 mm, a odpowiadające różnym czasom trwania próby bębnowej (wartość a otrzymuje się przy 0 min, to znaczy przed próbą bębnową, b — po 5 min, c po 10 min, d po 15 min). Otrzymujemy w ten sposób dużą skalę liczb spiekania od 0, dla węgla zupełnie nie spiekających, do 100 teoretycznie, a praktycznie biorąc do 80 dla węgla doskonale spiekających. Skala jest dostatecznie duża, co pozwala wykrywać nawet drobne różnice między węglami bardzo do siebie własnościami zbliżonemi. Nie jest przytem zbyt wielka, co byłoby ze szkodą przejrzystości. Dokładność oznaczania jest dość duża, wynosi bowiem $\pm 0,5$.

Zastosowanie. Opracowując opisaną wyżej metodę mieliśmy na uwadze zarówno zastosowanie jej do badań laboratoryjnych, naukowych, jakoteż jako metodę kontroli ruchu w koksownictwie.

W praktyce oznaczenie zdolności spiekania posiada znaczenie w różnych przypadkach. Po pierwsze posiada ono duże znaczenie dla kontroli węgla, załadowywanego do pieca koksowniczego, wzgl. do retort gazowniczych, dalej oznaczenie to jest konieczne dla kontroli węgla, idącego z kopalni do zbiorników węglowych w koksowni (t. zw. „bunkrów”); wreszcie bardzo potrzebne jest oznaczenie zdolności spiekania węgla, leżącego przez czas pewien na zwalach, ponieważ węgiel koksujący, leżący na zwalach przez dłuższy czas, może utracić zdolność spiekania w stopniu tak dużym, że może się okazać zupełnie nieprzydatnym do wyrobu koksu.

Dalszem zastosowaniem metody oznaczania zdolności spiekania jest kontrola ładunków węgla nadsyłanych wagonami (np. do gazowni); wreszcie metoda ta służyć może doskonale do bliższej charakterystyki węgla z poszczególnych pokładów danej kopalni i oceny ich z punktu widzenia przydatności do celów koksowniczych.

Jeżeli chodzi o zastosowanie metody tej do badań ściśle laboratoryjnych, naukowych, to wymienić tu należy następujące przypadki: badania nad własnościami różnych składników petrograficznych węgla w obrębie danego pokładu, dalej badania własności jednego składnika petrograficznego węgla z różnych pokładów, a nawet różnych zagłębi. Na podsta-

TABLICA 6.
Wytrzymałość mechaniczna koksu, a zdolność spiekania węgla.
K o k s o w n i a I.

L. p.	D a t a (1929 r.)	Typ pieców	Nr. pieca	Wyniki badań węgla				Wytrzymałość mechaniczna koksu					
				Wilgość	Popiół	Substancje lotne	Liczba spiekanki ¹⁾	Próba bębnowa ²⁾ (Trommelprobe)			Próba na spadek ³⁾ (Shatter test)		
								>40 mm	40—10 mm	<10 mm	>40 mm	40—10 mm	<10 mm
1	10. XII.	Bateria nowych pieców	11	8,6	6,85	31,70	53,9	35,0	62,0	3,0	70,9	25,0	4,1
2	11. XII.		51	10,0	6,23	33,18	53,2	32,0	61,0	7,0	71,7	24,8	3,5
3	9. XII.		14	9,3	6,66	32,12	51,6	31,2	61,1	7,7	69,3	27,7	3,0

¹⁾ Podane w tej kolumnie liczby spiekanki oznaczono w tygielku platynowym i naówczas jeszcze bez obciążnika stąd liczby spiekanki są odpowiednio niższe.

²⁾ Próba bębnowa w koksowni I wykonana w małym bębnie obrotowym (czas trwania próby 30 min).

³⁾ Znormalizowana amerykańska metoda badania koksu t. zw. „shatter test”.

wie oznaczenia zdolności spiekania poszczególnych odmian petrograficznych węgla możemy poznać lepiej ich rolę w procesie koksovania; następnie, badając liczby spiekanki różnych węgla koksujących, ogrzanych do rozmaitych temperatur w ściśle określonych warunkach, mamy możliwość wniknąć głębiej w proces koksovania i poznać lepiej wpływ temperatury i czasu ogrzewania na zachowanie się i rozkład substancyj, powodujących spiekankę u różnych typów węgla koksujących.

Wreszcie mamy możliwość oznaczenia zdolności spiekanki poszczególnych składników węgla, grup substancyj, wyodrębnionych z węgla zapomocą ekstrakcji tym lub innym rozpuszczalnikiem organicznym. Da nam to możliwość poznać, jakie znaczenie dla procesu koksovania posiadają np. α -, β -, i γ -związki (wyodrębnione przy pomocy pirydyny i chloroformu), lub znowu bituminy ciekłe lub stałe, otrzymane przez wyekstrahowanie węgla benzenem pod ciśnieniem, a rozdzielone za pomocą eteru naftowego, wreszcie wszelkie inne substancje, wyodrębnione z węgla przez ekstrakcję innymi rozpuszczalnikami. To nam pozwoli wniknąć w samą chemję węgla.

Poniżej przytoczymy wyniki badań, przedstawiające różne zastosowania nowej metody oznaczania zdolności spiekanki węgla zarówno do badań naukowych, jako też do kontroli ruchu.

Badanie węgla ładowanego do pieców koksowniczych. Odpowiednie doświadczenia wykonaliśmy w kilku koksowniach na Górnym Śląsku wspólnie z p. inż. Chorażym, który przeprowadzał badanie koksu; autor zajmował się badaniem węgla koksowniczego. Badania były wykonywane w następujący sposób. Najpierw pobierano próbki węgla z maszyny do ubijania przed załadowaniem go do pieca koksowniczego. Następnego dnia po ukończeniu koksovania (proces koksovania trwa w zależności od rodzaju pieca, jego szerokości, sposobu ogrzewania i t. p. od 16 — 30 godzin), kiedy ładunek koksu został z pieca wyciągnięty, pobierano średnią próbę koksu, otrzymanego zatem z tego samego węgla, który został już zbadany. Otrzymany koks poddawano badaniu na wytrzymałość mechaniczną: 1) próbie bębnowej i 2) amerykańskiej próbie na spadek („shatter test”). Prócz tego wykonano zwyczajne oznaczenia wilgoci, popiołu, oraz porowatości. Otrzymane wyniki porównywano celem stwierdzenia, w jakim stopniu ze zmianą jakości węgla, zwłaszcza jego zdolności spiekanki zmienia się jakość koksu. Wyniki badań węgla i koksu podano powyżej w tablicach 6, 7, 8. Musimy tu zrobić ważne zastrzeżenie. Jakość koksu zależy w pierwszym rzędzie od natury użytego węgla, ale zależy również od warunków prowadzenia procesu kok-

TABLICA 7.
Wytrzymałość mechaniczna koksu, a zdolność spiekania węgla.
Koksoownia II.

L. p.	Data (1929 r.)	Typ pieców	Nr. pieca	Wyniki badań węgla				Wytrzymałość mechaniczna koksu.					
				Wilgość	Popiół	Substancje lotne	Liczba spiekanki ¹⁾	Próba bębnowa ²⁾ (Trommelprobe)			Próba na spadek ³⁾ (Shatter test)		
								>40 mm	40—10 mm	<10 mm	>40 mm	40—10 mm	<10 mm
1	29. XI.	Bateria nowych pieców	58	9,7	6,97	32,59	51,2	36,4	56,4	7,2	74,0	23,6	2,4
2	5. XII.		6	11,8	7,12	34,32	49,4	32,9	58,0	9,1	73,3	24,7	2,0
3	3. XII.		32	10,5	7,08	33,90	49,0	32,9	57,2	9,9	71,6	26,3	2,1
4	5. XII.		51	11,9	7,47	33,58	49,2	31,4	58,8	9,8	72,4	25,2	2,4
5	4. XII.		56	10,5	7,23	33,0	48,3	30,4	58,8	10,8	68,2	29,0	2,8
1	6. XII.	Bateria starych pieców	137	10,0	6,83	29,40	51,2	46,8	44,0	9,2	82,8	15,2	2,0
2	„		126	10,2	7,10	32,40	50,7	44,8	43,1	12,1	80,4	16,6	3,0
3	„		122	10,1	8,75	30,40	49,2	39,9	50,9	9,2	79,6	18,4	2,0

¹⁾ Podane w tej kolumnie liczby spiekania oznaczono w tygielku platynowym i naówczas jeszcze bez obciążnika, stąd liczby spiekania są odpowiednio niższe.

²⁾ Próbe bębnową w koksoowni II wykonano w normalnym bębnie obrotowym (25 obrotów/min).

³⁾ Znormalizowana amerykańska metoda badania koksu t. zw. „shatter test”.

sowania. Z tego samego dobrego węgla koksującego, poddanego koksovaniu w różnych piecach koksowniczych, otrzyma się koksy, w mniejszym lub większym stopniu różniące się między sobą. To też w tablicy zestawiamy i porównujemy między sobą węgle oraz koksy, otrzymane z pieców jednej i tej samej baterji. Tak np. w koksoowni II, która przerabia jednakowy węgiel zarówno w nowej, jak starej baterji pieców, osobno zestawiamy wyniki węgla i koksu w starej, a osobno w nowej baterji.

W załączonych tablicach (6, 7 i 8) podano liczbę porządkową doświadczenia, datę, typ pieców, numer pieca, skąd pobrano próby węgla, następnie analizę bezpośrednią węgla załadowywanego („Besatzkohle”) wraz z jego liczbą spiekania, a wreszcie wytrzymałość mechaniczną koksu, zbadaną w próbie bębnowej, oraz w amerykańskiej próbie na spadek. Koksoownia otrzymuje węgiel stale z pewnych pokładów, to też oczywiście w ciągu kilkunastu dni wahania w jakości węgla są stosunkowo małe, jak to wskazuje tablica. Tem niemniej jednak różnice są, a to

odrazu ujawnia się w jakości koksu otrzymanego z danego węgla. Widzimy, że dla danej baterji pieców wraz ze wzrostem liczby spiekania węgla wzrastają liczby wytrzymałości mechanicznej koksu.

Musimy tu zrobić jedno zastrzeżenie; zdaniem naszym, ścisła zależność między zdolnością spiekania, a jakością koksu istnieje tylko wtedy, kiedy inne własności węgla badanych są bardzo podobne. Np. w danym przypadku wszystkie cztery węgle posiadają inne własności prawie takie same, a mianowicie: zupełny brak prężności wydymania, oraz prawie równą ilość lotnych części.

Badania przydatności węgla do brykietowania na gorąco bez użycia lepiszcza. W toku badań nad brykietowaniem miału węglowego różnych typów węgla europejskich, którą to pracę niedawno opublikowaliśmy w czasopiśmie angielskim „Fuel”¹⁾, zauważyliśmy ścisłą zależność warunków brykietowania danego miału węglowego

¹⁾ W. Świętosławski, B. Roga i M. Choraży. Fuel. 9. 421 (1930).

TABLICA 8.
Wytrzymałość mechaniczna koksu, a zdolność spiekania węgla.
Koksośnia III.

L. p.	Data (1929 r.)	Typ pieców	Nr. pieca	Wyniki badań węgla				Wytrzymałość mechaniczna koksu					
				Wilgoć	Popiół	Substancje lotne	Liczba spiekania ¹⁾	Próba bębnowa ²⁾ (Trommelprobe)			Próba na spadek ³⁾ (Shatter test)		
								>40 mm	40—10 mm	<10 mm	>40 mm	40—10 mm	<10 mm
1	4. XII	Bateria nowych pieców	22	9,5	8,70	34,60	50,3	41,0	49,0	10,0	76,0	20,0	4,0
2	3. XII		25	9,0	8,50	34,10	47,5	29,6	62,0	8,4	65,6	32,3	2,0
3	2. XII		23	8,0	8,30	34,50	47,3	28,8	61,2	10,0	63,2	34,8	2,0

¹⁾ Podane w tej kolumnie liczby spiekania oznaczono w tygielku platynowym i naówczas jeszcze bez obciążnika, stąd liczby spiekania są odpowiednio niższe.

²⁾ Próbe bębnową w koksośni III wykonano w normalnym bębnie obrotowym (25 obrotów/min).

³⁾ Znormalizowana amerykańska metoda badania koksu t. zw. „shatter test”.

wego od natury węgla, zcharakteryzowanego zapomocą liczby spiekania, oraz krzywej plastyczności. Okazało się, że u węgla, które posiadają liczbę spiekania małą lub = 0, zjawisko plastyczności występuje zaledwie w słabym stopniu lub nawet wcale nie występuje; węgle te zawierają przeto bardzo mało substancyj, mogących służyć jako lepiszcze. To też temperatury optymalne dla brykietowania tych węgla leżą w bardzo wązkich granicach, czas ogrzewania może być tylko bardzo krótki i oczywiście potrzebne jest ciśnienie dość duże, minimum 400 kg/cm². Węgle posiadające liczby spiekania mniejszej od 10—30 brykietują się dobrze, dają brykiety mocne, ciśnienia potrzebne do zbrykietowania miału tych węgla są stosunkowo niskie, węgle te posiadają bowiem dostateczną ilość własnego lepiszcza. Wreszcie węgle, o liczbie spiekania powyżej 30, są węglami posiadającymi tak duże ilości własnych substancyj wiążących, że mogą służyć doskonale jako lepiszcze dla materiałów chudych takich, jak miał węgla antracytowych, miał półkoksowy lub koksowy i to tem pewniej, im wyższą posiadają liczbę spiekania. Nie będziemy tu na tem miejscu omawiać warunków brykietowania poszczególnych grup, ponieważ omówiliśmy to obszernie w cytowanej wyżej pracy, chcielibyśmy tylko zaznaczyć, że oznaczenie liczby spiekania danego węgla daje możliwość oceny przydatności danego miału węglowego

do brykietowania bez użycia lepiszcza, oraz daje możliwość przewidzenia z góry, jakie są jego optymalne warunki temperatury, czasu i ciśnienia, czyli do jakiej grupy węgla z punktu widzenia przydatności do brykietowania, dany węgiel należy.

Inne zastosowania w technice. Wspomnieliśmy poprzednio, że ważną jest również rzeczą ocena zdolności spiekania węgla który przez pewien czas leżał na zwałach. Zdarza się nieraz, że wskutek przeszkód ruchu w kopalni (eksplozja, strajk, zepsucie maszyn i t. p.) koksośnia nie może brać do fabrykacji koksu świeżego miału węglowego, lecz musi do tego celu użyć węgla koksojącego, leżącego na zwałach. O ile jednak ten węgiel leżał czas dłuższy, mógł on utracić zdolność spiekania w stopniu tak dużym, że właściwie do fabrykacji koksu już jest nieprzydatny. Wówczas wystarczy oznaczyć jego zdolność spiekania, żeby się o jego przydatności do wyrobu koksu przekonać.

Z dalszych zastosowań należy wymienić kontrolę węgla nadsyłanego koleją do gazowni, położonych poza obrębem zagłębi węglowych.

O zdolności spiekania różnych typów węgla.

W toku badań prowadzonych w Chemicznym Instytucie Badawczym nad właściwościami różnych typowych węgla kamiennych, od węgla antracytowych do gazowo-

T A B L I C A 9.

Węgiel Nr.	Nazwa zagłębia, z którego węgiel pochodzi	T y p w ę g l a	Analiza bezpośrednia				Liczba spiekania
			Wilgoć	Popiół	Próba koksowania		
					Koks ¹⁾	Lotne ²⁾ części	
1	Południowa Walja	Antracyt	1,81	1,91	94,73	5,27	0,0
2	Ruhr	Węgiel antracytowy	1,56	3,14	90,14	9,86	0,0
3	„	„ „	0,97	5,33	89,51	10,49	0,6
4	Charleroi	„ „	0,65	2,73	89,44	10,56	0,1
5	Pas de Calais	Węgiel chudy	0,95	3,44	86,30	13,70	11,8
6	Ruhr	„ „	0,91	2,95	84,08	15,92	15,0
7	Pas de Calais	„ „	0,92	4,02	83,15	16,85	25,9
8	Ruhr	Węgiel koksowniczy	0,87	3,79	77,44	22,56	56,9
9	„	„ „	0,99	2,38	74,66	25,34	62,5
10	Pas de Calais	„ „	1,00	3,30	72,44	27,56	66,3
11	Durham	„ „	0,78	2,51	71,21	28,79	70,1
12	Pas de Calais	Węgiel gazowy	1,60	3,48	67,47	32,53	64,3
13	Górny Śląsk	„ „	2,90	3,20	64,87	35,13	62,2
14	„ „	„ „	1,69	3,56	64,84	35,16	51,1
15	„ „	„ „	2,11	4,58	64,58	35,42	37,0
16	„ „	„ „	3,24	4,17	64,46	35,54	2,6
17	Dąbrowa	Węgiel gazowo-płomienny	5,9	5,84	60,77	39,23	0,8
18	Northumberland	„ „	6,62	3,01	59,09	40,91	48,9
19	Ruhr	„ „	3,90	5,72	59,01	40,99	37,1
20	Dąbrowa	„ „	5,10	4,82	59,01	40,99	0,0

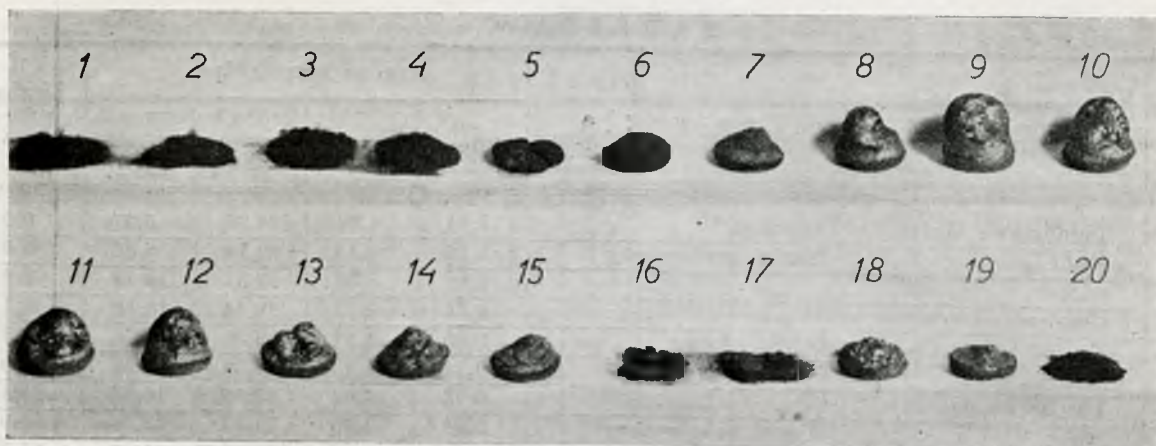
¹⁾ Liczono na substancję bezwodną i bezpopiołową.

płomiennych, oznaczyliśmy również ich liczby spiekania, chcąc się przekonać, jak pod tym względem zachowują się różne z punktu widzenia wieku geologicznego typy węgla, oraz ażeby stwierdzić, czy i jaka istnieje zależność między liczbą spiekania a ilością lotnych części. W tabelicy 10 podajemy cały szereg takich węgla, z różnych pól węglowych Europy. W tabelicy tej przytaczamy, prócz danych analitycznych, także liczby spiekania węgla. Równocześnie podajemy fotografie koksów tygielkowych badanych węgla.

Z tabelicy 10 widać, że mogą być węgle o tej samej ilości lotnych części i bardzo różnej zdolności spiekania. Jednak istnieje pewna zależność pomiędzy temi dwiema własnościami węgla. Antracyt nie posiada najmniejszej zdolności spiekania. W miarę wzrostu ilości lotnych części liczba spiekania wzrasta, przytem w grupie węgla chudych następuje nagły skok. Następują węgle typowo koksujące o bardzo wysokiej, ale różnej dla różnych węgla, zdolności spiekania. Za nimi idą węgle gazowe, spiekające, z reguły o bardzo dużej liczbie spiekania. Wreszcie węgle gazowo-płomienne, spiekające, o zdolności spiekania

coraz mniejszej. Równocześnie zaś w obydwu grupach węgla gazowych i gazowo-płomiennych mamy węgle o zdolności spiekania maleją, lub nawet równej zeru.

Dochodzimy do wniosku, że między liczbą spiekania, a ilością lotnych części istnieje pewien związek, który możnaby w ten sposób ująć. Z ilości lotnych części można określić tylko do jakiej grupy: dobrze, średnio, czy słabo spiekających węgla, dany węgiel należy. Ilość lotnych części wyznacza w przybliżeniu granice tych grup. Do mniej więcej 13% lotnych części liczba spiekania jest bardzo mała, przytem maleje z ubytkiem lotnych części, by w przypadku antracytu równać się zeru. Dla węgla chudych o 14 — 18% lotnych części, zdolność spiekania z reguły silnie wzrasta, zaznaczyć jednak trzeba, że jest tu znaczna rozpiętość liczb spiekania od bardzo niskich do dość dużych. Przytem tak w tej grupie, jak we wszystkich innych, dla węgla o tej samej ilości lotnych części możemy zauważyć bardzo duże różnice w zdolności spiekania. Grupa węgla koksowniczych (19 — 27% lotnych części) jest bardzo jednorodna. Wszystkie węgle tej grupy posiadają z reguły bar-



Rysunek 13. Fotografje koksów tygielkowych typowych węgli.

dzo wysoką liczbę spiekania. Są to typowe węgle, służące do fabrykacji koksu. Nie znaleźliśmy w tej grupie węgla o niskiej liczbie spiekania, jakkolwiek mogą być między tymi

węglami duże różnice zarówno pod względem zdolności spiekania, jakoteż pod względem prężności wydymania, plastyczności, sposobu odgazowania i t. p. (d. c. n.)

Studja nad produktami diastycznej hydrolizy skrobi

Etudes sur les produits de la hydrolyse diastatique de l'amidon

Aleksander TYCHOWSKI

Z Katedry i Instytutu Technologji rolniczej w Dublanach

Nadeszło 12 lipca 1931

Budowa skrobi, mimo całego szeregu wyczerpujących, oraz ze wszelkich stron rozstrząsających tę sprawę prac, nie została dotychczas wyswietlona. Bezsprzecznie, podstawowym elementem w budowie skrobi jest cząsteczka glukozy, z której wielkiej ilości cząsteczek złączonych razem, zbudowana jest drobina skrobi. Niewyswietlony jednak jest sposób, w jaki złączone są ze sobą poszczególne cząsteczki glukozy w większe skupienia zwane dekstrynami a te znów dalej, na drobinę skrobi. Sposób, w jaki związane są ze sobą poszczególne cząsteczki glukozy w drobinie skrobi, rozpatrywany być może z różnych punktów widzenia; najważniejszym z nich i najbardziej podstawowym jest punkt widzenia, ze względu na sposób diastatycznego rozkładu skrobi, ponieważ proces tego rozkładu ma wielkie znaczenie tak teoretyczne, jak i praktyczne. Rozpatrując w ten sposób budowę drobin skrobi, dochodzimy do wniosku, że substancja składająca się na drobinę skrobi nie jest jednolita, lecz złożona z dwu różnych substancyj, zwanych amylozą i amylopektyną.

Już w pierwszych początkach badań nad budową skrobi, przyjmowano niejednorodność

substancji skrobiowej; B. Nägeli, następnie A. Meyer¹⁾ uważali skrobię jako substancję złożoną z dwu różnych ciał, mianowicie α i β amylozy. Według nich jedno z tych ciał składa się na powłokę ziarna skrobiowego, drugie zaś jest zawarte we wnętrzu ziarna. Zupełnie podobnych zapatrywań jest teoria Maquenne'a²⁾, który potwierdził wraz ze swymi uczniami przypuszczenia Meyera o niejednorodności substancji skrobiowej, oraz nazwał substancję składającą się na powłokę ziarn skrobiowych amylopektyną, natomiast substancję zawartą we wnętrzu ziarn skrobiowych amylozą, podając, że skrobia składa się z 15—20% amylopektyny i 80—85% amylozy.

Wszystkie nowe badania nad budową skrobi skłaniają się do przyjęcia zapatrywań Maquenne'a, t. zn., że skrobia jest substancją niejednorodną, złożoną z dwu różnych substancyj, amylozy oraz amylopektyny, o nie-

¹⁾ „Untersuchungen über Stärkekörner”, Arthur Meyer, Jena 1895.

²⁾ Maquenne, Compt. rend. 137, 138, 140, 142.

stwierdzonym dotychczas dokładnie składzie procentowym.

Niejednolitość substancji skrobiowej, przytem jednakże stały stosunek procentowy składników z których utworzoną jest skrobia, rzuca się jasno w oczy, gdy badamy szczegółowo proces hydrolizy diastatycznej skrobi, oraz produkty przy tym procesie powstające.

Niejednolitość substancji skrobiowej, wykazana została dobitnie¹⁾, przy próbach przeprowadzonych nad frakcjonowaniem kłajstru skrobiowego, oraz skrobi rozpuszczonej (amylodekstryny) poddanej w pierw działaniu wysokoprocentowego alkoholu. Drogą odpowiedniego postępowania z kłajstrem skrobiowym, względnie z amylodekstryną poddaną działaniu alkoholu, otrzymane były frakcje, dające przy hydrolizie α — diastatycznej granicznej zmienne ilości rzeczywistej maltozy, podczas gdy substancja użyta do frakcjonowania, oraz otrzymane poszczególne frakcje, wzięte łącznie razem, wykazywały stałą, zmienną za ledwie w granicach błędu doświadczalnego ilość maltozy, wynoszącą około 66%.

Według Syniewskiego²⁾, skrobia jest zbudowana w ten sposób, oraz słód zawiera zawsze takie dwa różne enzymy diastatyczne α i β — diastazę³⁾⁴⁾, że bez względu na jakość słodu (słód krótki czy długi, zielony, powietrzny, czy też suszony), jego ilość, oraz warunki działania, jak temperaturę, otrzymamy zawsze jednakowy stopień granicznej hydrolizy skrobi, prowadzący do otrzymania około 66% maltozy oraz 33% dekstryn ze skrobi, warunkiem jednak będzie, działanie tylko słodem, bez żadnych dodatków na skrobię kłajstrowaną względnie rozpuszczoną. W warunkach temperatury optymalnej i przy dostatecznej ilości słodu, proces ten przebiega szybko do stadium granicznego, w warunkach mniej korzystnych trwa dłużej, dając zawsze niezmienny skład procentowy w stadium granicznym hydrolizy diastatycznej, wynoszący około 66% maltozy i około 33% dekstryn. Oba działania diastatyczne α i β , mogą być prowadzone oddzielnie, niezależnie od siebie, mogą następować kolejno po sobie, względnie

mogą przebiegać równocześnie, co nie będzie miało wpływu, na stopień rozkładu granicznego, oraz na skład procentowy przy tym rozkładzie.

Syniewski przewiduje istnienie trzech dekstryn granicznych, powstających przy diastatycznej hydrolizie skrobi, mianowicie nie-redukującej dekstryny granicznej I¹⁾, redukującej dekstryny granicznej II²⁾, oraz dekstryny granicznej III³⁾. Każda z trzech wymienionych dekstryn granicznych, jest produktem charakterystycznym i przytem granicznym diastatycznej hydrolizy skrobi i powstaje działaniem α — względnie β — diastazy na skrobię rozpuszczoną.

Jeżeli weźmiemy pod uwagę, że skrobia składa się z amylozy oraz amylopektyny, wówczas działając na skrobię rozpuszczoną α — diastazą otrzymamy zupełny t. zn. ilościowy rozkład amylozy do maltozy, oraz pozostaje nam nieredukująca dekstryna graniczna I. Hydrolizując dalej ten roztwór β — diastazą, bez usunięcia powstałej maltozy, otrzymujemy redukującą dekstrynę graniczną I, przyczem proces hydrolizy na tej dekstrynie ustaje.

Hydrolizując skrobię rozpuszczoną β — diastazą, otrzymujemy mieszaninę dwu dekstryn granicznych, a to redukującej dekstryny granicznej I, oraz dekstryny granicznej II, przyczem dekstryna graniczna I pozostaje z amylopektyny zaś dekstryna graniczna II z amylozy. Działając teraz na tak zhydrolizowany roztwór α — diastazą, otrzymamy dalszą hydrolizę dekstryny granicznej II, prowadzącą do ilościowego otrzymania z niej maltozy, przyczem dekstryna graniczna I, pozostanie nienaruszona działaniem α — diastazy. Do zupełnie podobnego wyniku dochodzimy, działając na skrobię skłajstrowaną lub rozpuszczoną obu enzymami równocześnie.

Wiedząc, że obie substancje, amyloza oraz amylopektyna, z których zbudowana jest skrobia zachowują się różnie wobec dwu znanych enzymów diastatycznych, α i β — diastazy, dając zupełnie odmienne produkty przy diastatycznej hydrolizie, możemy w ten sposób dojść do dokładnego składu ilościowego, substancji skrobiowej, o ile potrafimy wyodrębnić każdorazowo i ilościowo, produkty granicznej

¹⁾ Polak i Tychowski, Biochem. Z. **214**, (1929).

²⁾ Syniewski, Ann. **234**, (1902).

³⁾ Syniewski, Biochem. Z. **102**, (1925).

⁴⁾ Syniewski, Biochem. Z. **102**, (1925).

¹⁾ Syniewski, Ann. **441**, (1925).

²⁾ Syniewski, Ann. **324**, 233 (1902).

³⁾ Syniewski, Ann. **324**, 222, (1902).

hydrolizy skrobi, oraz je dokładnie rozdzielić. Wyodrębnienie tych produktów oraz ich rozdzielenie, może się opierać na zupełnej nierozpuszczalności charakterystycznych dekstryn granicznych, w wysokoprocentowym (powyżej 94%) alkoholu, oraz na różnej ich rozpuszczalności w roztworach wodnych alkoholu o zmiennym stężeniu.

W pracy niniejszej chodziło mi o otrzymanie i wyodrębnienie charakterystycznych produktów granicznej hydrolizy skrobi, zbadanie ich pod względem jakościowym i ilościowym by w ten sposób dojść do składu procentowego amylozy oraz amylopektyny, w substancji skrobiowej.

W tym celu przeprowadziłem hydrolizę diastatyczne skrobi dla otrzymania drogą ilościową charakterystycznych dekstryn, oraz starałem się je poddać dokładnemu zbadaniu tak jakościowemu jak i ilościowemu.

W jednej próbie przeprowadziłem hydrolizę skrobi wyciągiem słodowym t. zn. $\alpha + \beta$ — diastatycznym, w drugiej zaś próbie wyciągiem β — diastatycznym; produkty hydrolizy powstałe przy tych dwu zasadniczo różnych procesach wydzieliłem jaknajdokładniej rozdzieliłem drogą frakcjonowania w roztworach wodno-alkoholowych, oraz poddałem zbadaniu na zdolność redukcyjną, oraz na ilość maltozy jaka powstaje przy hydrolizie α — diastatycznej.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA.

1. Dekstryna otrzymana przez hydrolizę skrobi wyciągiem słodowym t. zn. $\alpha + \beta$ — diastatycznym:

Przygotowano wyciąg słodowy przez 10-cio godzinne wytrawienie 200 g słoju mielonego 1000 cm^3 wody o 20°.

Równocześnie przygotowano roztwór skrobi (amylodekstryny), ogrzewając kłajster skrobiowy z 650 g skrobi w 10-ciu litrach wody, przez 10 godzin w 138°; w 100 cm^3 roztworu skrobi oznaczono 6,3 g suchej substancji. Do hydrolizy użyto 8500 cm^3 roztworu, a w nich 535,5 g suchej substancji, które zadano 250 cm^3 wyciągu słodowego. Hydroliza do chwili, w której roztwór przestał się barwić z roztworem jodu, trwała przy 20° dwie godziny, poczem ją przerwano wlewając roztwór zhydrolizowany do małej ilości wrzącej wody, bacząc by temperatura cieczy ogrzewanej nie spadła

poniżej 95°; po skończonem wlewaniu temperaturę wrzenia cieczy utrzymywano jeszcze przez 15 min dla zupełnego zniszczenia diastazy.

Zupełnie podobnie przerobiono drugą analogiczną porcję skrobi zawierającą 517,65 g suchej substancji.

Oba zhydrolizowane roztwory podgrzeszono w próżni na roztwór około 20%-towy, z którego dekstrynę wydzielono alkoholem. Otrzymaną stałą dekstrynę rozpuszczono we wodzie, przesączono i wydzielono ją powtórnie z roztworu wodnego przez wytrącenie alkoholem. Dekstrynę wysuszone w próżni nad kwasem siarkowym i pozostawiono ją następnie na powietrzu dla uwolnienia od resztek alkoholu.

Otrzymano 273,1 g suchej dekstryny, co czyni w przeliczeniu na skrobię 25,9%. Surowa dekstryna wykazywała zaledwie ślad ciemniejszego zabarwienia z roztworem jodu, jej skręcalność właściwa $[\alpha]_D^{20} = + 189,0^\circ$, zaś siła redukcyjna oznaczona jodem 13,71% Rmaltozy i płynem Fehlinga 11,01% Rmaltozy.

Tak otrzymaną surową dekstrynę poddano frakcjonowaniu przy pomocy alkoholu, przy czem rozdzielono ją na 9 frakcyj. Postępowano przytem dokładnie według metody poprzednio przezemnie szczegółowo opisanej¹⁾.

Wyniki frakcjonowania zestawiono w tablicy I na stronie 349.

Do frakcjonowania użyto roztworu o stężeniu 21,40 suchej substancji w 100 cm^3 . Koncentracja alkoholu użytego: 96° Tr.

Każdą frakcję wydzieloną w postaci syropu rozpuszczono we wodzie na roztwór około 10%-towy, odbarwiono węglem kostnym i następnie wydzielono z roztworu wodnego alkoholem. Po wysuszeniu w próżni nad kwasem siarkowym i po uwolnieniu od reszty alkoholu użyto każdą z frakcyj do badania.

Oznaczenie siły redukcyjnej przy pomocy jodu, oraz przy pomocy płynu Fehlinga, oraz oznaczenie zdolności barwienia się z jodem:

Przygotowano roztwory o stężeniu około 2 g suchej substancji w 100 cm^3 roztworu; do oznaczenia brano próby po 25 cm^3 z każdego roztworu; oznaczenia płynem Fehlinga przeprowadzono wagowo, zaś jodem metodą Willstättera i Schudla²⁾.

¹⁾ A. Tyehowski, „Studja nad erythrodekstrynami”, nakładem autora, Lwów 1928.

²⁾ Willstätter i Schudel, Ber. 51. (1918).

Wyniki zestawiono w tablicy II.

Następnie oznaczono ilość maltozy powstającą przy hydrolizie α — diastatycznej każdej z otrzymanych frakcji.

peraturze 20°. Po 3,5 *godz* hydrolizy wyjmowano próbki po 20 *cm*³ roztworu dla oznaczenia powstałej pozornej maltozy, przyczem uwzględniono zdolność redukcijną dodanego wyciągu

TABLICA I

L. p. frakcji	Konc. alkoholu % obj.	Wydzielono dekstryny g	Wydzielono dekstryny %	Wydzielono dekstryny w % skrobi.
1	45,84	3,00	0,82	0,71
2	49,00	56,77	15,46	13,51
3	51,55	17,08	4,65	4,06
4	53,87	16,15	4,40	3,84
5	57,90	28,81	7,84	6,85
6	63,43	32,17	8,76	7,65
7	72,73	64,27	17,51	15,20
8	80,00	51,76	14,10	12,32
9	85,33	24,11	6,56	5,73
10	wydzielono z roztworu	72,91	19,86	17,35

W tym celu użyto po 50 *cm*³ roztworu każdej frakcji o stężeniu około 2 g suchej substancji w 100 *cm*³ roztworu, zadano 20 *cm*³

jęczmiennego, przez równoległe nastawienie próby zawierającej 50 *cm*³ wody i 20 *cm*³ wyciągu, z której 20 *cm*³ wzięto do oznaczenia.

TABLICA II

L. p. frakcji	Zdolność barwienia się jodem	Stężenie roztworu do oznaczenia g w 100 <i>cm</i> ³	% Rmalt. oznacz. jodem	% Rmalt. oznaczony pł. Feh1.
1	} Zaledwie widoczny ślad ciemniejszego zabarwienia malejący we frakcjach porządkowo coraz to wyższych	1,8075	6,17	4,07
2		1,7838	6,44	5,12
3		1,8077	7,00	6,48
4		1,8173	7,18	7,50
5		1,7872	7,96	7,92
6		1,7682	8,96	9,86
7		1,7634	11,13	12,45
8	} Nie barwią się	1,7442	13,05	15,36
9		1,7338	26,16	29,57

wyciągu jęczmiennego, otrzymanego przez wytrawienie 200 g jęczmienia 1000 *cm*³ wody i zawierającego tylko α — diastazę i prowadzono hydrolizę przez przeciąg 3,5 *godz* w tem-

Wyniki podaje tablica III.

2. Dekstryna otrzymana przez hydrolizę skrobi wyciągiem β — diastatycznym:

Sporządzenie wyciągu β — diastatycznego:

TABLICA III

L. p. frakcji	Czas drolizy w godz.	Wielkość frakcji w % skrobi	Ilość substancji użytej do oznaczenia w g	Zdolność redukcyjna przed hydrolizą % Rmalt.	Zdolność redukcyjna po hydrolizie % Rmalt.	% powstałej pozornej Rmalt. w przeliczeniu na skrobię.
1	3½	7,40	0,2582	6,17	18,94	1,40
2	„	3,93	0,2548	6,44	19,87	0,78
3	„	2,63	0,2582	7,00	19,27	0,50
4	„	2,00	0,2596	7,18	19,50	0,39
5	„	2,12	0,2553	7,96	20,50	0,43
6	„	2,20	0,2526	8,96	21,80	0,47
7	„	2,22	0,2519	11,13	24,17	0,53
8	„	1,22	0,2491	13,05	26,85	0,32
9	„	2,12	0,2476	26,16	37,24	0,78

Przygotowano jak przy poprzedniej dekstrynie podano wyciąg słodowy; wyciąg wykazywał $p_H = 5,9$.

Wyciąg ten dla uwolnienia od α — diastazy ogrzewano przez 1 *godz* w kubkach miedzianych w kąpeli wodnej w temperaturze 68°, następnie przesączono do klarowności; wyciąg ten wykazywał $p_H = 5,9$.

Sporządzono roztwór skrobi przez 10-cio godzinne ogrzewanie klajstru z 585 g skrobi w 9-ciu litrach wody w temperaturze 138°. W 100 cm^3 roztworu skrobi oznaczono 5,6200 g suchej substancji.

Do hydrolizy użyto 8250 cm^3 roztworu, a w nich 463,65 g suchej substancji. Roztwór ten zadano 700 cm^3 wyciągu β — diastatycznego i hydrolizę prowadzono w temperaturze 20° do chwili, w której roztwór hydrolizowany przestał barwić się z jodem; hydroliza trwała 3 godziny, poczem ją przerwano wlewając roztwór do wrzącej wody (temperatura najniższa podczas wlewania 95°) i po skończonym wlewaniu ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 15 *min* dla zupełnego zniszczenia diastazy.

Przy końcu hydrolizy oznaczono zdolność redukcyjną przy pomocy jodu, uwzględniając zdolność redukcyjną dodanego dla przeprowadzenia hydrolizy wyciągu β — diastatycznego. Do oznaczenia użyto 10 cm^3 roztworu, a w nich 0,5158 g suchej substancji, która zużyła 11,18264 cm^3 n/10 roztworu jodu, które odpowiadają 0,19132 g maltozy, co czyni 37,09% Rmaltozy.

Roztwór zhydrolizowany podgęszczono w próżni na około 25%-towy, z którego dekstrynę wytrącono wysokoprocentowym alkoholem, przyczem końcowa koncentracja alkoholu podczas wytrącenia wynosiła 91% obj. Otrzymano 404,47 g suchej surowej dekstryny, co czyni w przybliżeniu na użytą skrobię 87,40%. Surową dekstrynę zbadano na zdolność redukcyjną, zdolność barwienia się z jodem, oraz skręcalność właściwą światła spolaryzowanego. Dekstryna surowa wykazywała zaledwie ślad ciemniejszego zabarwienia z roztworem jodu, skręcalność jej właściwa wynosiła $[\alpha]_D^{20} = +173,7^\circ$, zaś siła jej redukcyjna oznaczona jodem wynosiła 30,50% Rmaltozy i 25,43% oznaczona płynem Fehlinga.

Dekstrynę surową rozpuszczono we wodzie na roztwór, który zawierał 19,73 g suchej substancji w 100 cm^3 roztworu i poddano frakcjonowaniu alkoholem. Rozdzielono ją na 10 frakcyj. Frakcjonowano alkoholem 96° Tr.

Wyniki frakcjonowania zestawiono w tablicy IV na stronie 351.

Każdą frakcję, którą otrzymano podczas frakcjonowania w postaci syropu, rozpuszczono we wodzie na roztwór około 10%-towy, odbarwiono węglem kostnym, przesączono do klarowności i wytrącono alkoholem; dekstrynę wytrąconą wysuszone w próżni nad kwasem siarkowym i następnie przez pozostawienie jej sproszkowanej na powietrzu, uwolniono od resztek alkoholu.

Tak oczyszczone frakcje wzięto do badania na zdolność redukcyjną i zabarwienie z jodem. W tym celu przygotowano roztwory

o stężeniu około 2 g suchej substancji w 100 cm³ roztworu i do oznaczeń brano próby po 25 cm³ każdego roztworu.

Hydrolizę prowadzono 4 godz w 20°. Po tym czasie wyjmowano próby po 20 cm³ każdego roztworu i oznaczono zdolność re-

TABLICA IV

L. p. frakcji	Koncentracja alkoholu % obj.	Wydzielono dekstryny g.	Wydzielono dekstryny %	Wydzielono dekstryny w % skrobi.
1	45,22	74,95	28,60	7,40
2	47,49	39,79	15,18	3,93
3	49,66	26,70	10,19	2,63
4	52,65	20,32	7,75	2,00
5	56,16	21,52	8,21	2,12
6	61,82	22,27	8,50	2,20
7	69,47	22,52	8,59	2,22
8	77,37	12,39	4,72	1,22
9	wydzielono z roztworu	21,54	8,22	2,12

Zdolność redukcyjną oznaczono płynem Fehlinga, oraz przy pomocy jodu.

Wyniki podaje tablica V.

Każdą z frakcyj zbadano na zdolność do rozkładu przy hydrolizie α — diastatycznej

dukcijną przy pomocy jodu; przy oznaczeniach uwzględniono zdolność redukcyjną danego wyciągu, nastawiając równolegle ślepa próbę, z której wzięto do oznaczenia 20 cm³.

Wyniki podano w tablicy VI (str. 352).

TABLICA V

L. p. frakcji	Zdolność barwienia się z jodem	Stężenie roztw. do ozn. g w 100 cm ³	% R m a l t o z y	
			ozn. jodem	ozn. pł. F e h l i n g a
1	niebieskie, brudne	1,8210	15,26	—
2	śląd brudnego zabarw.	2,1104	10,14	7,16
3	zaledwie widoczny śląd ciemniejszego zabarwienia	1,8825	9,30	7,54
4		1,9119	10,91	8,49
5		1,9070	13,17	10,86
6		2,0884	15,98	15,61
7	nie barwią	2,1959	22,64	22,98
8	się	2,2117	27,55	29,26
9		1,9808	28,83	31,34
10		1,8932	38,55	37,88

wyciągiem jęczmiennym. Do badania użyto po 50 cm³ roztworu każdej frakcji, o stężeniu około 2 g suchej subst. w 100 cm³ roztworu, który zadano 20 cm³ wyciągu jęczmiennego.

Przeprowadzone graniczne hydrolizy skrobi dały substancje, które są dekstrynami granicznymi; rozpatrzmy więc wyniki, które otrzymano przy badaniu tych substancyj.

TABLICA VI

L. p. frakcji	Wielkość frakcji w % skrobi	Czas hydrolizy w godz.	Ilość subst. do oznacz. w g	Zdolność redukc. przed hydrolizą % Rmalt.	Zdolność redukc. po hydrol. % Rmalt.	% powstałej pozornej malt. w przelicz. na skrobię
1	0,71	—	—	—	—	—
2	13,51	4	0,2571	10,14	36,04	4,86
3	4,06	4	0,2602	9,30	36,68	1,48
4	3,84	4	0,2547	10,91	37,11	1,42
5	6,85	4	0,2528	13,17	40,95	2,80
6	7,65	4	0,2613	15,98	47,62	3,64
7	15,30	4	0,2582	22,64	64,13	9,81
8	12,32	4	0,2517	27,55	78,15	9,62
9	5,73	4	0,2631	28,83	85,33	4,88
10	17,35	4	0,2520	38,55	90,63	15,72

Hydrolizując skrobię przy pomocy wyciągu słodowego, t. zn. $\alpha + \beta$ — diastatycznego, otrzymano po dwukrotnym wytrąceniu alkoholem 25,9% dekstryny w przeliczeniu na skrobię. Wiedząc, że poddając skrobię hydrolizie, poddano hydrolizie mieszaninę amylozy i amylopektyny, oraz wiedząc dalej, że obie te substancje zachowują się różnie wobec α i β — diastazy, wiemy, że otrzymana dekstryna jest redukującą dekstryną graniczną I, powstałą z amylopektyny, ponieważ amyloza przy tym procesie została całkowicie rozłożoną do maltozy. Uwzględnić tu należy dwukrotne wytrącenie dekstryny alkoholem z roztworu wodnego dla jej oczyszczenia, które spowodowało straty w dekstrynie, skutkiem choćby malej jej rozpuszczalności w wysokoprocetowym alkoholu. Przyjąć więc można, że po uwzględnieniu strat otrzymano co najmniej około 30% dekstryny powstałej z amylopektyny. Dekstryna ta jako redukująca dekstryna graniczna I powinna być produktem jednolitym t. zn. wszystkie frakcje z niej otrzymane winne wykazywać te same własności tak pod względem siły redukcyjnej jak i pod względem zachowania się wobec α — diastazy.

Sily redukcyjne pierwszych sześciu frakcyj, które stanowią 78% otrzymanej dekstryny są dość zbliżone; wahają się one w granicach od 6,17 do 8,96% Rmaltozy; następne dwie frakcje już nieco siłą redukcyjną od nich odbiegają i dopiero frakcja 9-ta (8% dekstryny)

znacznie od nich się różni. Przyjąć tu więc można, że dekstryna ta jest w głównej mierze produktem jednolitym.

Przyjrzyjmy się z kolei wynikom, otrzymanym przy rozkładzie α — diastatycznym poszczególnych frakcyj.

Frakcje od 1 do 6 zachowują się podobnie; siła redukcyjna po działaniu α — diastazą wzrasta w roztworze hydrolizowanym, około trzykrotnie w porównaniu z siłą redukcyjną wykazaną przed tem działaniem. Przy frakcjach 7 i 8 mamy wzrost około dwukrotny, natomiast siła redukcyjna przy frakcji 9 wzrasta tylko o połowę pierwotnej siły redukcyjnej. Gdyby dekstryna ta nie ulegała działaniu α — diastazy, wówczas siła redukcyjna roztworów hydrolizowanych nie powinna ulegać zmianie przy tem działaniu. Jeżeli przyjmujemy, że substancja redukująca zawarta w roztworze każdej frakcji, zhydrolizowanym działaniem α — diastazy, jest czystą maltozą, wówczas ilość jej w przeliczeniu na skrobię wyniesie 5,6%; jest to zatem ilość niezbyt wielka, tem więcej, że nie uwzględniono przytem siły redukcyjnej powstałych, względnie pozostałych dekstryn. W dalszym ciągu uwzględnić się musi, że przy tym procesie nie mamy działania czysto α — diastatycznego, ponieważ w jęczmieniu zależnie od wieku ziarna, sposobu przechowywania i t. p., będą niewątpliwie zawarte prócz α — diastazy nieznaczne choćby ilości β — diastazy, które

przy procesie hydrolizy wyciągiem sporządzonym z jęczmienia, rozwiną swoje działanie. Zwiększenie więc siły redukcyjnej w roztworach hydrolizowanych wyciągiem jęczmiennym, przypisać musimy w pierwszym rzędzie obecności małych ilości β — diastazy w wyciągu jęczmiennym, od których wyciąg ten nie może być uwolniony. Zwiększenie siły redukcyjnej po hydrolizie α — diastatycznej, możnaby jeszcze przypisać obecności małych ilości dekstryn, powstałych przez niezupełne rozłożenie amylozy do maltozy przy prowadzeniu hydrolizy dla otrzymania surowej dekstryny, lecz założenie to jest mniej prawdopodobne od założenia pierwszego.

Rozpatrzmy z kolei wyniki otrzymane dla dekstryny powstałej przy β — diastatycznej hydrolizie skrobi. Otrzymano tu 87,4% dekstryny w przeliczeniu na skrobię, resztą zaś wynoszącą 12,6% była maltoza, którą oznaczono w roztworze pozostałym po wydzieleniu dekstryn, oraz otrzymano w stanie krystalicznym. Przy tym procesie hydrolizy, skrobia winna zamienić się ilościowo do dekstryn, ponieważ przy tym procesie hydrolizy, obie substancje amyloza oraz amylopektyna, rozkładają się ilościowo do dwu dekstryn granicznych, a to amyloza do dekstryny granicznej II, amylopektyna do redukującej dekstryny granicznej I. Powstanie 12,6% maltozy tłumaczy się niemożnością zupełnego usunięcia α — diastazy z wyciągu słodowego drogą ogrzewania i właśnie działaniem tej pozostałej ilości α — diastazy, część amylozy uległa hydrolizie do maltozy. Charakterystyczne jest również zachowanie się poszczególnych frakcyj podczas hydrolizy α — diastatycznej. Poszczególne frakcje, które wykazują wyższą siłę redukcyjną w porównaniu z frakcjami dekstryny otrzymanej wyciągiem $\alpha + \beta$ — diastatycznym, dają znacznie wyższy procent pozornej maltozy, powstającej podczas hydrolizy wyciągiem α — diastatycznym, który dla wszystkich frakcyj wziętych łącznie razem w przeliczeniu na skrobię wynosi 54,23%. Wynik ten odpowiada w przybliżeniu rzeczywistej powstałej maltozie, ponieważ siła redukcyjna pozostałych po hydrolizie α — diastatycznej dekstryn, wynosić będzie tylko nieznaczny procent Rmaltozy, w przeliczeniu na skrobię. Sumując więc razem ilości maltozy powstałej przy hydrolizie skrobi wyciągiem

β — diastatycznym dla otrzymania surowej dekstryny, oraz przy α — diastatycznej hydrolizie wszystkich otrzymanych z tej dekstryny frakcyj, otrzymujemy w przeliczeniu na skrobię 66,83% pozornej Rmaltozy, którą możemy uważać w granicach błędów doświadczalnych za rzeczywistą maltozę.

Widoczna jest więc znaczna różnica tej dekstryny w porównaniu z dekstryną otrzymaną działaniem wyciągu słodowego. Gdy tamtej otrzymano około 30% ze skrobi, o sile redukcyjnej oznaczonej płynem Fehlinga, wynoszącej 11,01% Rmaltozy i która ulega zaledwie nieznacznie działaniu wyciągu jęczmiennego, dając 5,6% pozornej maltozy, to dekstryny sporządzonej działaniem β — diastatycznym na skrobię otrzymano 87,4% w przeliczeniu na skrobię, jej zdolność redukcyjna oznaczona również płynem Fehlinga wynosi 25,43% Rmaltozy a przy działaniu nań wyciągiem jęczmiennym otrzymano 54,23% pozornej maltozy w przeliczeniu na skrobię. Po uwzględnieniu błędów doświadczalnych musimy przyjąć, że ogólne ilości maltozy powstałej przy sporządzaniu surowych dekstryn, oraz przy hydrolizie α — diastatycznej poszczególnych frakcyj każdej z dekstryn, są zgodne, oraz że wynoszą one w każdym przypadku około 65—70% maltozy, powstałej ogólnie ze skrobi.

Przy dokładniejszej metodzie frakcjonowania drogą elektrodializy, która prawdopodobnie umożliwi ilościowe wyodrębnienie czystej maltozy powstającej w procesach granicznej hydrolizy skrobi, rzecz ta jeszcze zostanie dokładnie udowodniona w dalszym ciągu prac prowadzonych przezemnie w tym kierunku.

ZESTAWIENIE WYNIKÓW.

Przy dwu różnych procesach diastatycznej hydrolizy skrobi, otrzymano różne ilości, odmiennych pod względem własności dekstryn.

Hydrolizując skrobię wyciągiem słodowym, ($\alpha + \beta$ — diastatycznym) otrzymano około 30% dekstryny, nie ulegającej zmianie przy działaniu na nią wyciągiem jęczmiennym (α — diastatycznym), natomiast przy hydrolizie wyciągiem słodowym ogrzanym (β — diastatycznym), otrzymano około 90% dekstryny rozkładającej się znacznie przy działaniu na nią wyciągiem jęczmiennym (α — diastatycznym).

Dekstryna otrzymana działaniem wyciągu słodowego na skrobię, jest substancją jednolitą powstałą z amylopektyny, jest to redukująca dekstryna graniczna I, dekstryna zaś otrzymana działaniem ogrzanego wyciągu słodowego jest mieszaniną dwu dekstryn granicznych, mianowicie redukującej dekstryny granicznej I, powstałej z amylopektyny i dekstryny granicznej II, powstałej z amylozy, z których tylko dekstryna graniczna II rozkłada się przy działaniu na nią wyciągiem jęczmieniowym.

Przy obu dekstrynach stwierdzono zgodne ilości maltozy powstającej ze skrobi, które w obu przypadkach wynoszą około 70%, stąd też po uwzględnieniu błędów doświadczalnych wniosek, że na substancję skrobiową składa się w $\frac{2}{3}$ amyloza zaś w $\frac{1}{3}$ amylopektyna.

ZUSAMMENFASSUNG.

Bei zwei verschieden geführten Versuchen, Stärke diastatisch zu hydrolysieren, wurden verschiedene Mengen von Dextrinen erhalten, die untereinander auch in ihren Eigenschaften abwichen.

Bei der Hydrolyse von Stärke mittels Malzextrakt, wo also α - und β -Diastase volag, wurden ca 30% eines Dextrins erhalten, auf welches ein Gerstenextrakt der nur α -Diastase enthielt ohne Wirkung war. Dagegen ergab die Hydrolyse mit einem vorher wärmebehandelten, also nur β -Diastase führenden Malzextrakte ungefähr 90% eines Dextrins, welches der Wirkung des α -diastatischen Gerstenextraktes in beträchtlichem Masse erlag.

Das mit dem ersten Malzextrakte erhaltene Dextrin ist eine einheitliche aus Amylopektin entstandene Substanz und zwar ein reduzierendes Grendextrin I.

Das mit dem zweiten, erwärmten Malzextrakte erhaltene Dextrin ist ein Gemenge zweier Grendextrine und zwar des obigen aus Amylopektin entstandenen reduzierenden Grendextrins I mit dem aus Amylose stammenden Grendextrin II, von denen nur das letztere durch Gerstenextrakt zerlegt wird.

Bei beiden Dextrinen wurden übereinstimmende Mengen, in beiden Fällen ungefähr 70%, von aus der Stärke entstehender Maltose erhalten, woraus unter Berücksichtigung möglicher Versuchsfehler folgt, dass die Stärke aus $\frac{2}{3}$ Amylose und $\frac{1}{2}$ Amylopektin besteht.

Przyczynek do oznaczania zawartości siarki w polskich gazach ziemnych

Détermination du soufre dans des gaz des puits pétroliers en Pologne.

Dr. H. BURSTIN i Dr. inż. J. WINKLER

Chemiczne laboratorium rafinerji „Galicja” w Drohobyczu

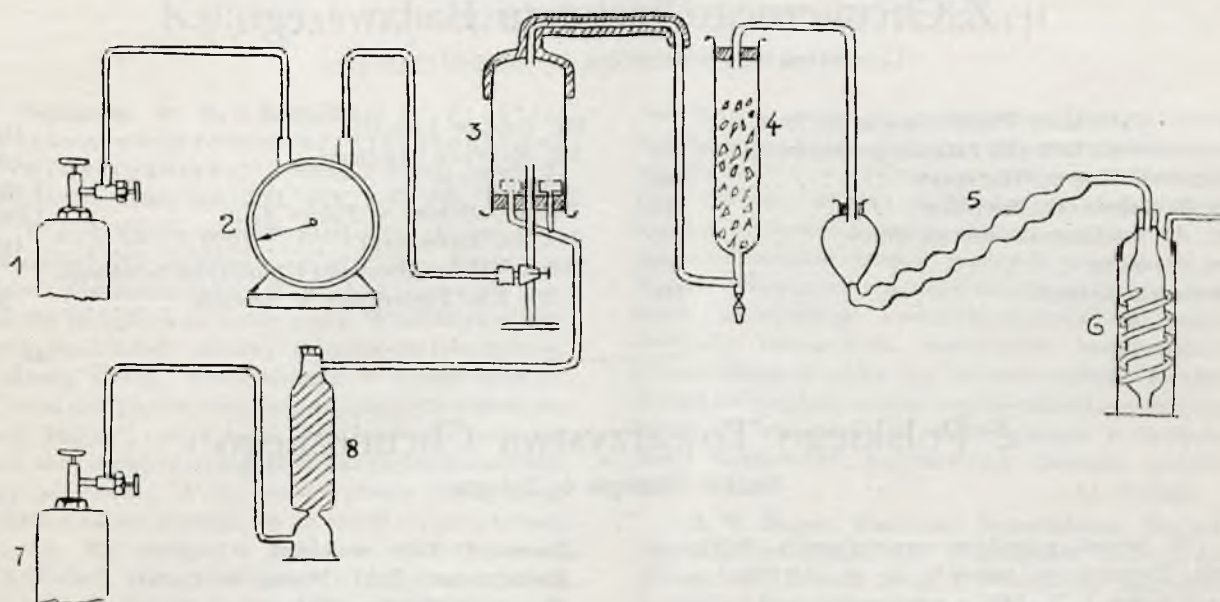
Nadeszło 8 czerwca 1931.

Kwestja zawartości związków siarkowych w gazach ziemnych nabiera coraz większego znaczenia od czasu praktycznych usiłowań ich chemicznego uszlachetnienia na drodze katalitycznej. Jak bowiem wiadomo, siarkowódór i organiczne związki siarkowe, zawarte nawet w bardzo małych ilościach w gazach idących do reakcji katalitycznej, już po krótkim stosunkowo czasie zatruwają i dezaktywują substancję kontaktową. Ma to przedewszystkiem miejsce przy syntezie alkoholi, względnie płynnych węglowodorów z gazu wodnego, uzyskane go w znany sposób z gazu ziemnego. Przy tego rodzaju próbach, dokonywanych w naszym laboratorium, okazało się koniecznem zbadanie stosowanego gazu ziemnego na zawartość związków siarkowych i niniejszem podajemy nasze nad tą kwestją spostrzeżenia.

Przy badaniu polskich gazów ziemnych nasuwa się już zgóry ta trudność, że wobec

spodziewanej minimalnej zawartości związków siarkowych koniecznem jest spalenie znacznych ilości gazu i zarazem wykluczenie powietrza laboratoryjnego, zawierającego prawie z reguły ślady SO_3 . Wobec powyższego, znana zresztą oddawna w literaturze metoda oznaczania związków siarkowych w gazach, polegająca na spalaniu odmierzonej ilości gazu w małej lampce i chwytności spalin do słabo alkalicznego roztworu H_2O_2 , ulega dla naszych warunków następującej modyfikacji:

Badany gaz spalono w *szczelnie zamkniętej lampce w strumieniu oczyszczonego tlenu* pobieranego z bomby. Całe zmontowane przez nas urządzenie przedstawia rysunek 1. Doprowadzenie tlenu, gazu i szybkość ciągu pompy ssącej regulowano w ten sposób, aby gaz spalał się równomiernie nieświecącym płomieniem. Górną część kominka szklanego i poziomą część odprowadzającej rurki izolowano



sznurem azbestowym, celem uniknięcia przedwczesnej kondensacji utworzonej pary wodnej. Do jednej analizy stosowano 150—250 l gazu, zaś spaliny myto w dwóch płóczkach napełnionych 150 cm^3 3%-wej H_2O_2 zawierającej 3 g chemicznie czystego Na_2CO_3 . Pochłonięty SO_3 i SO_2 oznaczano w dalszym ciągu grawimetrycznie jako $BaSO_4$.

W łączności podajemy jeszcze poniżej wyniki oznaczenia siarki w trzech najważniejszych gazach ziemnych. Zbadano:

- 1) Gaz ziemny daszawski.
- 2) Gaz ziemny ze Strachocina obok Sanoka; szyb „Galicja” Nr. 1.
- 3) Gaz ziemny boryslawski po odgazolinowaniu.

TABLICA 1.

Gaz	Ilość stos. gazu w litrach	Znal. zaw. siarki
Daszawski	225,0	5 mg/m^3
Strachociński	248,0	poniżej 2 mg/m^3
Boryslawski	162,0	3 mg/m^3

Jak więc wynika z przytoczonych analiz, zbadane przez nas gazy ziemne zawierają minimalne tylko ślady związków siarkowych, ilości leżące już na granicy oznaczalności analitycznej. Cenna ta zaleta czyni polskie gazy ziemne szczególnie nadającymi się do

chemicznego uszlachetnienia na drodze katalitycznej.

ZESTAWIENIE WYNIKÓW:

1) Wobec minimalnej zawartości związków siarkowych, okazało się celowym prowadzić spalanie gazu w zamkniętej lampce w strumieniu oczyszczonego tlenu, gdyż w ten sposób unika się popełnienia błędu, spowodowanego zawartością drobnych ilości SO_2 , znajdujących się w przeciętnym powietrzu laboratoryjnym. Równocześnie samo spalanie w tlenie jest spokojniejsze i bardziej zupełne.

2) Wykazano, że trzy najważniejsze polskie gazy ziemne zawierają tylko nieznaczne ślady związków siarkowych.

ZUSAMMENFASSUNG.

Beitrag zur Schwefelbestimmung im polnischen Erdgas.

1) In Anbetracht der sehr kleinen Mengen von Schwefelverbindungen im Erdgas war es zweckmässig die Verbrennung in einem abgeschlossenen Brenner und zwar in einem Strom von gereinigtem Sauerstoff zu verbrennen. Dadurch vermeidet man den von kleinen SO_2 — Mengen, die stets in der Laboratoriumsluft vorhanden sind, stammenden Fehler. Auch ist die Verbrennung in Sauerstoff ruhiger und vollkommener.

2) Es wurde gezeigt, dass die drei wichtigsten polnischen Erdgase nur unbedeutende Spuren von Schwefelverbindungen enthalten.

Z Chemicznego Instytutu Badawczego

Communiqué de l'Institut des Recherches Chimiques

Członkowie Wspierający za rok 1931.

Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu	Zł. 1.000
Grotowski Erazm, Warszawa	100
Dr. K. Tolwiński, Borysław	160
Inż. J. Bareikowski, Bieruń Stary	100
Dyr. Toeplitz	100
Stawiarski Leopold	100

Dr. Gustaw Litterer	100
Dr. Maurycy Szpilfogel	100
„Lignoza” S. A.	1.000
Zakłady Solvay w Polsce S. A.	1.000
Inż. St. Dażwański	100
Klasa VII Państwowego Gimnazjum żeńskiego im. Em. Platerówny w Grodnie	36

Z Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Société Chimique de Pologne

W poczet członków wspierających Polskiego Tow. Chemicznego zapisały się w r. 1930 i 1931 przed dniem 1. X. 1931 r. następujące osoby i instytucje oraz przedsiębiorstwa przemysłowe:

pp. Berger Eugenjusz, inż.
 Berlinerblau Józef, dr. dyr.
 Berlinerblau Adolf
 Biluchowski Zygmunt, dyr.
 Broniatowski Henryk, dr. dyr.
 Dmochowski Roman, dr.
 Dominikiewicz Mieczysław,
 Dorabialska Alicja, dr.
 Grotowski Erazm, gen.
 Hertz Michał, dyr.
 Hlasko Marjan, prof.
 Kling Kazimierz, dr. prof.
 Knoff Czesław, dyr.
 Krzen Edmund, dyr.
 Lampe Wiktor, dr. prof.
 Landau Józef, dr. dyr.
 Leśniński Wacław, dr. prof.
 Likiernik Artur, dyr.
 Loth Emiljan, dr.
 Miłobędzki Tadeusz, dr. prof.
 Moroz Bolesław, inż.
 Müller Stanisław, dyr.
 Podraszko Jan, dyr.
 Prot Jan, inż. dyr.
 Sachs Władysław dr.
 Sommer Wiktor, inż.
 Świerczewski Czesław, dyr.
 Świętosławski Wojciech, dr. prof.
 Szperl Ludwik, prof.
 Toeplitz Zygmunt, dyr.
 Tolloczko Stanisław, dr. prof.
 Trepka Edmund, dyr.
 Wiślicki Feliks, dyr.
 Wojnar Jerzy,
 Wowkonowicz Romuald, dyr.
 Zawadzki Józef, dr. prof.
 Zyss Bernard, dyr.

„Barwanil” Fabr. w Łodzi
 „Biedermann” Zakł. Przem. w Łodzi
 „Chorzów” Państw. Fabr. Zw. Azot.
 Dział Chemji Instytutu Higieny
 „Elektryczność” Tow. Akc.
 Gazownia Miejska w Warszawie
 Geyer Ludwik w Łodzi
 „Grodzisk” Zakłady Chemiczne
 „Gzichów” Fabr. Chem.
 „Klawe” Zakłady Przem. Farm.
 „Leonowit” Fabr. Azbest. w Łodzi
 „Lütz Edward” Fabr. Chem. Farm. w Krakowie
 „Mościce” Państw. Fabr. Zw. Azot.
 „Nitrat” Polskie Zakłady Chemiczne
 Pabjanickie Zakłady Przemysłowe
 Petters Jakób, Fabr. Chem. w Łodzi
 Poznańskiego Fabryka w Łodzi
 Przetwórnia Olejów Mineral. w Radomiu
 Puls Fryderyk Fabr. Perfumeryjna
 „Radocha” Fabr. Chemiczna
 „Rędziny” Fabr. Chem.
 „Schicht” Przemysł Tuszczowy
 Sochaczewska Fabryka Sztucz. Jedw.
 Solvay Zakłady w Polsce
 Szkoła Przemysłowo-Chemiczna w Warszawie
 Tomaszowska Fabr. Sztucz. Jedwab.
 Walcownia Metali w Dziedzicach
 Wola Krzysztoporska Fabr. Chem.
 Zagożdżon, Państw. Wytw. Prochu
 Zakłady Chemiczne Ludwik Spiess i Syn
 „Zawodzie” Częstochowska Fabr. Farb
 Zjednoczenie sprzed. kwasu siarkow. Katowice
 Związek Inżynierów Chemików
 Związek Koksowni

Członkiem wspierającym Tow. może zostać każda osoba fizyczna lub prawna, wnosząca min. 60 zł. rocznie lub 500 zł. jednorazowo. Wkładkę można przysyłać pod adresem Polskiego Tow. Chemicznego Warszawa, Politechnika, ul. Polna 3, lub na konto P. K. O. 505.

Książki i czasopisma nadesłane do redakcji

Livres et journaux envoyés à la rédaction

Prausnitz. P. H. i Reitstötter J. Elektro-
phorese, elektroosmose, elektrodialyse
in Flüssigkeiten, Drezno i Lipsk, wyd. T.
Steinkopff, 1931, str. XII, 307, z 54 rys.

W wydawanym przez T. Steinkopffa zbiorze p. t. „Wissenschaftliche Forschungsberichte — Naturwiss. Reihe” pod redakcją Dra R. E. Liesegang'a ukazała się ta będąca na czasie praca. W czterech pierwszych rozdziałach autorzy zajmują się teoretyczną, naukową stroną wymienionych w tytule zjawisk. W ostatnim piątym rozdziale, zajmującym niemal połowę (140 str.) całej książki, czynią przegląd technicznych zastosowań ze szczególnem uwzględnieniem literatury patentowej. W ten sposób prawie równe co do objętości części składają się na całość tej pożytecznej książki. We wstępnym rozdziale autorzy mówią o koloidach, jako elektrolitach o zespolonych jonach omawiają podstawowe teorie zjawisk elektrokineetycznych i aparaturę laboratoryjną. W drugim rozdziale zajmują się elektroforezą. A więc elektroforezą nieorganicznych hydrozoli i zawiesin, emulsyjoliwnych, gazowych, koloidów organicznych, a także organozoli. Przy tej sposobności nie pomijają autorzy takich zagadnień, jak wpływ koloidów na zjawiska elektrodowe podczas procesów elektrochemicznych, wpływ światła na elektroforezę, działanie prądów zmiennych na zole metaliczne, przesunięcia stężeń w ciekłych stopach metalicznych pod działaniem pola elektrycznego. W następnym rozdziale opracowano zjawisko elektroosmozy w różnych roztworach z różnemi przeponami (diafragmami), z uwzględnieniem reakcyj elektrolitów, dalej wpływ jonów nie adsorbowanych przez przeponę, wpływ porowatości przeponu na elektroosmozę, a także wpływ temperatury wraz z lepkością, oraz wpływ obecności barwników, a wreszcie znajdujemy tam rozważania o przewodnictwie przeponu, liczbie przenoszenia w przeponach, o nienormalnej osmozie, o zjawiskach na pograniczu stykających się cieczy bez przeponu o elektrostenolizie, prądach przepływu, o zastosowaniach elektroosmozy w fizjologii i o pokrewnych zjawiskach w chemii koloidów. Elektrodializą zajmuje się czwarty rozdział omawianej książki. Po uwagach historycznych i opisie podstawowych doświadczeń elektrodialitycznych znajdujemy tam wykład o wpływie różnych czynników na elektrodializę, dalej o elektrodializie ciał organicznych i nieorganicznych, a wreszcie o elektroultrafiltracji. Już w tych czterech rozdziałach swej książki autorzy obficie cytują literaturę nie tylko naukową, lecz także literaturę patentową. Szczególny nacisk na ten ostatni moment kładą autorzy w ostatnim, nadającym ton całej książce, piątym rozdziale, gdzie traktują o technicznych zastosowaniach elektroosmozy i elektrodializy. Mowa tam jest o elektroosmotycznym odwadnianiu torfu, kaolinu i innych nieorganicznych i organicznych (z kauczukiem na czele, produktów; dalej elektrodialityczne oczyszczanie wo-

dy, innych cieczy oraz koloidów (fotograficznej emulsji żelatynowej, otrzymywanie euglobuliny i paraglobuliny i t. p.), pobudzanie procesów adsorbacyjnych stałym prądem elektrycznym (konserwacja drzewa, garbowanie skór), sterylizacja ciał roślinnych, oddzielanie emulsyj wodnych oleju skalnego. Rejestr cytowanych patentów amerykańskich, angielskich, austriackich, duńskich, francuskich, holenderskich, niemieckich, norweskich, szwajcarskich i szwedzkich zamyka ten ostatni rozdział książki. Z tego też względu należy oceniać omawianą książkę, która nie ma pretensji konkurowania z dziełami ściśle naukowymi, traktującymi zjawiska elektrokineetyczne.

A. Galecki.

A. W. Mayer. *Chemisches Fachwörterbuch. Deutsch, Englisch-Französisch. Für Wissenschaft, Technik, Industrie und Handel.* Tom I. Niemiecko-angielsko-francuski; stron 842 wielkiej ósmki; cena 70 w oprowie 75 marek. Tom II. Angielsko-niemiecko-francuski; str. 959 cena 70, — i 75 M. Lipsk 1931. Nakładem Ottona Spamera.

Niecierpliwie oczekiwany tom drugi tego wzmianitego słownika leży więc przed nami. W zupełności należy się zgodzić z oceną Z. angew. Chem. że jest to poprostu najlepszy ze znanych słowników fachowych chemicznych. Jak już sama objętość wskazuje jest on niezwykle wyczerpujący i do wyjątków należą wypadki, w których piszącemu te słowa zdarzało się znaleźć dokładniejsze aniżeli u Mayera informacje w jakiejś kwestji w innym dziele leksykalnem. Chodziło w takich wypadkach zawsze o dziedziny nie należące już właściwie do chemji jak n. p. o jakiś roślinny lek lub nie stosowany w w przemyśle mineral. Chemja, przemysł chemiczny, towaroznawstwo chemiczne, są tu opracowane z ogromnem nakładem pracy w sposób wyczerpujący a mimo to w stosunku do ogromu materiału zwycięży. Autor osiągnął to ograniczając się wyłącznie do zadania, którego w pierwszym rzędzie wymaga od słownika, do podania w trzech językach wyrazów odpowiadających temu samemu znaczeniu. Definicji nie podaje prawie żadnych, chyba wyjątkowo krótkim zwrotem lub skrótem odróżnia dwa znaczenia tego samego wyrazu lub charakteryzuje jakiś specjalnie w jednym tylko z trzech języków istniejące określenie. Także synonimy podaje bez dalszych dygresyj. Jeśli mimo to słownik objętością przewyższa normalne słowniki, obejmujące cały zasób słownictwa danego języka, to jest to miarą jak dalece dzieło to jest wyczerpujące. Największą może zaletą tego słownika jest jego niedwuznaczność. Określenia są krótkie a zawsze wyraźne i wystarczające. Znakowanie jasne i jednoznaczne uniemożliwiające omyłki. Podkreślić także należy, że autor nie stosuje obyczaju, tak przykrego i nadużywanego w innych słownikach, odsyłania czytelnika — którego czas jest drogi — do innych miejsc książki, lecz daje odpowiedź na każde pytanie tam, gdzie jej

się ze względu na alfabetyczne następstwo spodziewamy.

Nie potrzeba podkreślać jak cenną pomocą słownik taki służyć będzie w pracy naukowej, technicznej i handlowej chemików, inżynierów, kupców, a także farmaceutów, rzeczników patentowych, rzeczoznawców a nawet adwokatów w sprawach technicznych.

Szczególnie cenny jest nam dzisiaj właśnie tom drugi, który jest kluczem do literatury anglosaskiej, a więc angielskiej, amerykańskiej, indyjskiej i w przeważnej mierze japońskiej, której produkcja już dziś przewyższa znacznie literatury innych języków. Żadna biblioteka fachowa i ogólnie naukowa bez tego słownika obejść się nie może.

Oczekujemy rychłego ukazania się tomu trzeciego, francuskiego. *Dr. Lech Suchowiak.*

Zprawy ustawy pro vědecký výzkum uhlé w Praze. Wyszedł zeszyt 1 tych sprawozdań praskiego Instytutu Badawczego dla technologii węgla. Znajdujemy w nim następujące prace: *H. Tropsch, B. Ilavica i O. Weinstein:* O katalitycznej redukcji i uwodornianiu fenolu wodorem pod ciśnieniem. *H. Tropsch i R. Kassler:* O pewnych własnościach reny jako katalizatora. *H. Tropsch i R. Kassler:* O wyrobie etyleno chlorohydryny z etylenu i chloru. *H. Tropsch i R. Kassler:* Przyczynki do sposobu otrzymywania czystego etylenu z alkoholu etylo-

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour.

Postępy w dziedzinie budowy kwasoodpornych.

Dziś gdy powszechnie dąży się do zmniejszenia kosztów produkcji, specjalnie w przemyśle chemicznym, gdzie koszty remontu stanowią dużą część ogólnych wydatków, warto przypomnieć wprowadzone przed kilku laty na rynek kwasoodporne kity marki „Hoechst”¹⁾, które gdzie były zastosowane, okazały się dobrym środkiem wiążącym do cegieł kwasoodpornych. Kity te, w przeciwieństwie do dotychczas używanych kitów ze szkła wodnego, wyróżniają się wyjątkowymi własnościami. Nie wymagają sztucznego suszenia i odkwaszania, gdyż twardnienie, dzięki właściwemu składowi mączki kitowej, następuje w drodze chemicznej reakcji. Podczas gdy zwykle kity ze szkła wodnego twardnieją przez wysychanie na powietrzu, wskutek czego stwardnieniu ulega jedynie wierzchnia warstwa masy, zaś w głębi pozostaje ona przez dłuższy czas miękka i elastyczna — kwasoodporne kity „Hoechst” twardnieją w krótkim czasie równomiernie w całej masie. Temu zawdzięcza się też przynajmniej trzy razy większą wytrzymałość na ciśnienie i uderzając silne przyleganie tych nowych samotwardniających kitów, nawet w razie użycia najlepiej wyprażonego materiału kamiennego. Z własności tych wynika także większa odporność tych kitowań na działania chemiczne i mechaniczne w ruchu fabrycznym, a co za tem idzie, znaczne oszczędności na robociznie przy wykonywaniu niezbędnych reparacji, które dawniej trzeba było robić o wiele częściej.

Wynalezienie tych kitów jest w dziedzinie budownictwa kwasoodpornego takim samem postępowaniem jak w zwykłym budownictwie zastosowanie cementu zamiast wapna; i nie ulega wątpliwości, że te szybko wiążące kwasoodporne kity zdobędą sobie należne miejsce wśród materiałów kwasoodpornych.

Odpowiednio do różnych wymagań, znajdują się w handlu różne gatunki kitu kwasoodpornego.

Poszczególne gatunki charakteryzują się prócz zasadniczymi własnościami jeszcze czasem tężenia.

Kity te są odporne na działanie wszelkich kwasów z wyjątkiem kwasu fluorowodorowego. Jedynie stałemu działaniu ługów nie są w stanie oprzeć się w wyższym stopniu, niż to ma miejsce z innymi kitami ze szkła wodnego. Poszczególne gatunki różnią się między sobą specjalnemi, im tylko właściwemi cechami, jak odporność na działanie kwasów stężonych, rozcieńczonych lub słabych, a także roztworów soli gryzących i plynów. Skład kitów dobrany jest odpowiednio do różnych technicznych zastosowań, tak że niektóre gatunki stosuje się z dobrym wynikiem jako masę do fugowania, a inne jako zaprawę do murowania.

Specjalnie należy podnieść odporność niektórych gatunków na niszczące działanie bardzo rozcieńczonych kwasów, wody i pary. Kwasoodporne kity „Hoechst” znajdują zastosowanie do budowy zbiorników kwasowych, wież chłonnych, do wyprawy zbiorników betonowych, kutych i lanych naczyń żelaznych, kotłów do mieszania, naczyń do wygotowywania, autoklawów, ssawnic, kanałów odpływowych i dołów osadnikowych w przemyśle produkujących lub stosujących kwasy: siarkowy, azotowy i solny. Następnie można ich używać do wymurowywania i fugowania warków, naczyń do odprężania, zbiorników do ługów i wież do zraszania w fabrykach celulozy siarczynowej. Spotykały się one również z uznaniem w przemyśle tłuszczowym i olejarskim, gdzie zastosowano je do wymurowywania instalacji rafinacyjnych i rozszczepiających, zbiorników do kwasów tłuszczowych, naczyń do oddzielania i przemywania tłuszczów oraz żłobków ściekowych. Stosowane również bywają w zakładach mleczarskich, w przemyśle fermentacyjnym i we wszelkich gałęziach przemysłu, które stosują kwasy: octowy, winowy, szczawiowy i mrówkowy. W dalszym ciągu w garbarniach i do obmurowywania dołów garbarskich dla uchronienia ich od niszczącego działania naturalnych i syntetycznych rozeznów garbników, w walcowniach i wyciągniach drutu i do obmurowywania kadzi do bejcowania, również w fabrykach produkujących nawozy sztucz-

¹⁾ Pat. niem. 460814. I. G. Farbenind. A. G., w Frankfurcie nad Menem.

ne i we wszelkich wogóle fabrykach wytwarzających lub stosujących sole gryzące, jak chlorki, siarczany, azotany i t. p.

We wszystkich prawie wymienionych gałęziach przemysłu zachodzi często potrzeba ochrony podłóg i ścian budynków fabrycznych przed zgubnym działaniem kwasów i roztworów soli, zabezpieczenia fundamentów pod maszynami przed niszczącym wpływem smarów, zaś szybów wywiewnych, wylotów i kominów przed działaniem na mury gazów kwasowych i kondensatów. W tych ostatnich wypadkach ujawniły się wysokie zalety kwasoodpornych kitów również pod postacią odporności na wysokie temperatury. Dzięki wytrzymałości właściwej tym kitom, w znacznym stopniu uproszczone zostało wznoszenie fundamentów dla budowli kwasoodpornych. Dawniej bowiem budowało się najprzód od-

powiednie fundamenty betonowe, a następnie ochraniało się je od zraszania lub przeciekania kwasów za pomocą skomplikowanych urządzeń technicznych, jak n. p. donice lub wbudowywane rynienki ściekowe. Obecnie można stosować zwykły fundament murowany zaprawą z kwasoodpornego kitu bez uciekania się do specjalnych zabiegów technicznych, a pomimo to wytrzymałość fundamentu nie ucierpi bynajmniej od ściekających kwasów.

Z powyższego wynika, że przez wprowadzenie tych szybko wiążących i samowysychających kitów kwasoodpornych, możliwość zastosowania kitów ze szkła wodnego została znacznie rozszerzona, gdy w bardzo wielu wypadkach, w których dotychczas nie można było używać kitów ze szkła wodnego, obecnie znalazły obszernie pole zastosowania kity kwasoodporne marki „Hoechst”.

Wychowanie chemiczne

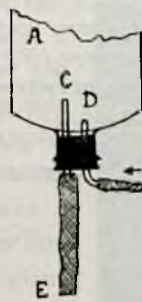
Enseignement chimique

Tadeusz W. JEZIERSKI.

I. Łyżeczka do pokazów procesu spalania. Zwykle używana łyżeczka żelazna niezbyt jest odpowiednia do tego celu, gdyż produkty spalania, np. siarki, sodu i t. d. w tlenie, zanieczyszczone są brązowymi tlenkami żelaza. O wiele lepsze usługi oddaje łyżeczka wykonana tak, jak wskazuje rys. 1. Kawałek drutu *D*, najlepiej niklowego, gorzej — miedzianego, lub żelaznego, lecz nie glinowego, o 1,5 — 2 mm, a długości 20—30 cm i zgiętego, jak to widać na rys., posiada na jednym końcu przygięte uszko; w uszko drutu wkłada się ściśle uszko, małej pokrywki *P* (φ 2—3 cm) od porcelanowego tygielka. Jeśli bok pokrywki przylega do drutu w *A*, to nawet przy wstrząśnieniu niema obawy, że pokrywka spadnie. Spalanie wykonane w pokrywie tygielka nie daje, naturalnie, żadnych produktów ubocznych reakcyj.



Rys. 1.



Rys. 2.

II Pokaz rozpuszczalności pewnych gazów (np. HCl , NH_3) w wodzie. Gaz badany już osuszony, przechodzi w kierunku takim, jak wskazują strzałki na rys. 2. Po drodze przepływa gaz przez kurek trójdzielezy *F* (po niemiecku tak zw. Schwanzhahn), który umieszczony jest za pomocą korka w słoiku lub butelce *B*, pojemności 200—300 cm³. Naczynie *B* napełnione jest wodą, tak, że dolny otwór kurka

znajduje się w odległości ok. 1 cm od poziomu wody. Gaz wchodzi do butli¹⁾ *A* za pomocą rurki *D*, osadzonej w korku gumowym; wypychane powietrze uchodzi rurką *C*, która połączona jest z szeroką (o około 10 mm) rurką gumową, długości około 30 cm. Koniec *E* tej rurki zagłębiamy na 1 cm do zlewki z chloroformem lub czterochlorkiem węgla. Z chwilą, gdy powietrze zostało wypchnięte z butli *A*, przekręca się kurek *F* tak, że gaz wchodzi do słoika *B* i pochłaniany jest przez wodę. Jednocześnie ścisnąć zamyka się koniec *E* rurki gumowej. Teraz koniec *E* rurki wstawia się głęboko do tak zw. wanny pneumatycznej, napełnionej wodą z rozpuszczonym wskaźnikiem, np. lakmusem, fenoltaleiną i t. p. i otwiera ścisnąć. Woda szybko posuwa się ku rurce *C* i wytryska z niej. W przypadku, gdy to nie nastąpi, trzeba pod wodą ścisnąć palcami jednej ręki koniec *E* rurki a palcami drugiej ręki wycisnąć z niej wodę ku rurce *C*. Butlę *A* (pojemn. 1—2 litrów) należy brać z możliwie krótką szyjką.

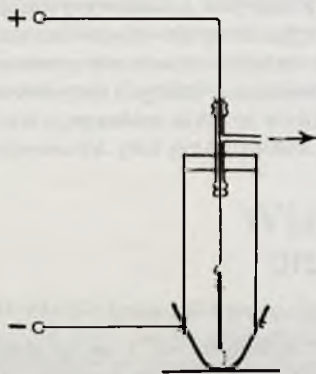
III Różnice własności chemicznych tlenu i ozonu najlepiej pokazywać w ten sposób, że tlen ze zbiornika należy przepuszczać najprzód przez płóćkę, np. Drechsla, potem przez ozonator, którego rurka wylotowa tkwi w zlewce. Napełniając płóćkę i zlewkę odpowiednimi roztworami, np. indyga²⁾, krochmalu i jodku potasu i t. d., można jednocześnie obserwować działanie tlenu i ozonu.

Kilka doświadczeń z piecykiem tyglowym elektrycznym podaje P. P u d s c h i e s (Z. physik. chem. Unt. 44. 167), przyczem doświadczenia te wykonuje on w bardzo prostym przyrządzie tak, że małymi środkami można je wszędzie, gdzie mamy prąd do dyspozycji, zreprodukować. Urządzenie to przedstawia rys. 3, gdzie widać tygielki grafitowy

¹⁾ Jeśli gaz badany jest lżejszy od powietrza, wtedy butla *A* skierowana jest szyjką w dół, jeśli cięższy — szyjką do góry.

²⁾ Najlepiej do tego celu używać indygokarminu.

ok. 8 cm wysoki o 5 cm średnicy, owinięty kilka razy grubym (2 mm) drutem miedzianym, doprowadzającym prąd. Tygielko stoi na płycie azbestowej (lub eternitowej). Węglowa elektroda owinięta kilkakrotnie takim samym drutem zwiesza się do środka tygielka ujęta w izolowaną łapkę statywu, z którą da się poruszać w górę i w dół. Jeśli chodzi o odprowadzanie produktów gazowych urządzenie to uzupełnia się cylindrem (do lamp gazowych) osadzonym na korku, przez który przechodzi trój-



Rys. 3.

drożna rurka. Drut miedziany, na którym wisi elektroda przeprowadzamy przez tę rurkę i osadzamy go w niej n. p. kawałkiem węża gumowego. Trzecia rurka prowadzi do pompki wodnej, ewentualnie poprzez płóćki. Z takim urządzeniem można wykonać szereg doświadczeń.

Kwas azotowy z powietrza: Do płóćki dodaje się roztworu dwufeniloaminy i puszcza w ruch pompkę. Po załączeniu prądu o sile 3—8 amperów, tak że tworzy się ładny łuk elektryczny, wystarczy kilka minut ssania powietrza do intensywnego zniebieszczenia roztworu dwufeniloaminy. Przytem powstający NO jest natychmiast usuwany przez pompkę, co daje wyraźniejszy efekt doświadczenia. Jeśli pompki nie połączymy szczelnie z odpięciem zlewu, zapach NO daje się odczuć w dość dużym oddaleniu.

SO_2 z gipsu: Mieszaninę 3 części gipsu i jednej części piasku traktuje się w tyglu łukiem elektrycznym. W płóćce umieszcza się roztwór chlorku baru celem zidentyfikowania SO_2 .

Wykazanie elektrotermiczne fosforu w fosforycie: Miesza się w tyglu 5 części $Ca_3(PO_4)_2$, 3,5 części sproszkowanego węgla i 3 części piasku tak, że tylko mała ilość mieszaniny pokrywa dno tygielka. Po załączeniu prądu pod cylindrem widać zrazu pomarańczowy płomień wapnia, który przechodzi, poczem widocznym staje się zielone światło pływających par fosforu.

Stop szkła. Odsunąwszy cylinder i załączony prąd sypie się ostrożnie w małych dawkach mieszaninę różnych części piasku, sody i mialu szpatu wapiennego. Należy baczyć, aby nie zasypać łuku, co może spowodować jego przerwanie. Po

wzmocnieniu prądu wkrótce można zaobserwować na dnie tygielka stop, który po ostudzeniu okazuje się szkłem. Dodanie śladów soli kobaltu na początku doświadczenia powoduje powstanie niebieskiego szkła kobaltowego.

Ćwiczenia z chemii organicznej w szkole średniej winne podług Rischbieth'a z Hamburga (Unt-bl. Math. n. Naturw. 37. 323) zasadniczo prowadzić do wyników dających się ująć ilościowo tak, żeby na podstawie tych rezultatów dało się wyprowadzić równanie reakcji. Autor podaje szereg doświadczeń z przyrządami prostymi i z małymi bardzo ilościami substancji wyjściowych, które są więc tanie a równocześnie dadzą się przeprowadzić w odpowiednio krótkim czasie. Z niektórymi z tych przepisów postaramy się zapoznać czytelników:

Utlenianie alkoholu metylowego kwasem chromowym. Doświadczenie: 5 cm^3 abs. metanolu (c. w. 0,812) w kolbce miarowej na 200 cm^3 dopełnia się rozcieńczonym kwasem siarkowym. Z tego zapasu rozdziela się między uczniów próbki po 5 cm^3 zawierające więc 0,1012 g alkoholu. Próbkę taką uczeń ogrzewa w przykrytej kolbce ze znaną ilością (małym nadmiarem) wodnego roztworu chromianu przez czas jakiś przy 60—70° (n. p. na łaźni wodnej). Po ochłodzeniu dodaje się KJ małym nadmiarze i wydzielony jod odmiareczkuje się 1/10n tiosiarczanem, przyczem przy wystarczającym rozcieńczeniu w zielonym roztworze zupełnie dobrze można rozpoznać zmianę niebieskiej barwy.

Przykład obliczenia.

Dwuchromianu potasu	0,631 g
t. j. tlenu działającego	$\frac{48}{294,4} = 0,103$ g
tiosiarczanu zużyto 1,63 cm^3	$= 0,0013$ g tlenu
alkohol zużył tlenu dwuchromianu	0,1017 g
c. drob. alkoholu metylowego	32
1 mol metanolu zużył 0,1012 : 0,1017 = 32 : x	
	x = 32,1

1 mol metanolu zużył 2 atomy tlenu O odpowiada wzorowi $CH_3OH + O_2 = HCOOH + H_2O$

O ile jest jeszcze czas można przedestylować kwas mrówkowy i oznaczyć (H_2O).

Utlenienie aldehydu mrówkowego jodem. W przykrytej kolbce wytrząsa się 0,25 cm^3 40%-ego formaldehydu z odważoną ilością jodu (mały nadmiar) poczem nieco ogrzewa i odmiareczkuje nadmiar jodu tiosiarczanem.

Obliczenie.

Szkiełko wagowe + J	10,996 g
szkiełko	10,116 g
jod	0,88 g
zużyto 3,3 cm^3 1/10 n tiosiarczanu	$= 0,042$ g jodu
utlenienie metanolu zużyło	0,838 g jodu
to jest	0,063 g tlenu
1 mol metanolu 0,1 : 0,063 = 30 : x; x = 15,84	
Przebieg reakcji: $CH_2O + O = HCOOH$.	