

Badanie własności przyśpieszacza „100” produkcji krajowej firmy „Diosyt”

Recherches sur les propriétés de l'activateur „100” de la firme polonaise *Diosyt*

INŻ. ZDZISŁAW OTWINOWSKI

Nadeszło 19 stycznia 1934

Przemysł gumowy, tak jak i inne gałęzie przemysłu, które muszą korzystać z całego szeregu preparatów chemicznych, jest w ogromnym stopniu uzależniony od zagranicy, a to dlatego, że większość tych preparatów nie jest dotychczas wytwarzana w kraju. Narazie ograniczę się do tych preparatów, które znalazły zastosowanie w przemyśle gumowym, jako związki przyśpieszające proces wulkanizacji. Obecnie trudno jest wprost pomyśleć, aby fabryka wyrobów gumowych mogła istnieć bez stosowania tych związków. Jednym z najczęściej używanych z pośród tych związków w przemyśle gumowym jest merkaptobenzotiazol. Związek ten sprzedaje się zagranicą pod różnymi nazwami handlowymi jak: „Captax”, „Merkapto” i t. p. W Polsce od niedawna zaczęła produkować ten związek firma „Diosyt” pod nazwą przyśpieszacza „100”. Otóż w pracy niniejszej szło mi o to, aby stwierdzić, jaka jest wartość tego przyśpieszacza i czy on może zastąpić analogiczne przyśpieszacze pochodzenia zagranicznego. W tym celu zbadałem dany przyśpieszacz możliwie wszechstronnie, wykonując cały szereg mieszanek gumowych, zmieniając odpowiednio ilości przyśpieszacza, siarki, tlenku cynku, stearyny, jak również częścię stosowanych napelniaczy. Chcąc otrzymać rezultaty porównywalne ze sobą, należy zachować cały szereg warunków, a mianowicie:

I. Przygotowanie mieszanek:

- Kauczuk używano „Pale Crepe” z jednej i tej samej beli;
- Wszystkie składniki, wchodzące w skład mieszanek, były uprzednio suszone w 110 — 120°;
- Mieszanki przygotowano na walcach laboratoryjnych, ogrzanych do temperatury około 65°;
- Czas mieszania na walcach wynosił 23 min.

II. Wulkanizacja:

- Mieszanki po przygotowaniu odpoczywa-

ły w temperaturze pokojowej w ciągu 24 godz.

- Wulkanizacja odbywała się zawsze w tej samej prasie.
- Temperatura wulkanizacji była kontrolowana stale zapomocą termometrów umieszczonych w górnej i dolnej płycie prasy.

III. Badania wytrzymałościowe.

- Z przygotowanych w ten sposób płytek o grubości około 2 mm wycinano paski nożem używanym przez amerykańskie *Bureau of Standards*;
- Paski były zrywane w temperaturze od 18 — 20° na dynamometrze Schoppa o elektrycznym napędzie.
- Badania na przyśpieszone starzenie prowadzono metodą Bierera i Davisa w bombie tlenowej „Emersona” w temperaturze 60° pod ciśnieniem 21,5 atm.

W tablicach podano badania wytrzymałościowe, którym poddano w różny sposób przygotowane próbki kauczuku wulkanizowanego. W tablicach tych oznacza:

A = wytrzymałość w kg/cm^2 ,

B = wydłużenie w %,

C = iloczyn natężenia.

Wpływ rozmaitych ilości przyśpieszacza.

W celu uwypuklenia własności przyśpieszacza „100” użyto go do badań w ilości 1,5%, 1,0% i 0,8% w stosunku do wagi kauczuku. Z otrzymanych rezultatów widać, że przy wszystkich tych ilościach otrzymuje się bardzo dobre wyniki, należy tylko odpowiednio zmienić czas i temperaturę wulkanizacji, a więc przyśpieszacz „100” nadaje się do wszelkich warunków wulkanizacji, nie zmieniając prawie zupełnie swych własności. Również przyśpieszacz „100” jest mało wrażliwy na przewulkanizowanie, bo przy użyciu 1% w granicach od 10 — 50 min wulkanizacji

różnice wytrzymałości są stosunkowo nieznaczne. Używanie przyspieszacza w ilości ponad 1% jest mniej wskazane, a to dlatego, że przy użyciu 1,5% tak w 133°, jak i 143° osiąga się maksymalne wyniki w ciągu 10-minutowej wulkanizacji, a więc przy dłuższym czasie wulkanizacji musi nastąpić przewulkanizowanie wyrobu, czego należy unikać. Przyspieszacz „100” bardzo dobrze nadaje się do wszelkich wyrobów formowych o mniej lub więcej skomplikowanych kształtach i do wyrobów barwionych. Należy go wtedy używać w ilościach nie większych jak 0,8% i stosować temperaturę wulkanizacji 133°. W tych warunkach wulkanizacja następuje wolniej i mieszanka gumowa ma możliwość dokładnego wypełnienia formy. Otrzymuje się wyroby bez defektów, jak również nie tracą one nic na swych żywych barwach.

Tablica 1

**Wpływ rozmaitych ilości przyspieszacza.
Badania wytrzymałościowe.**

Skład mieszanki:	Pale Crepe	100,0
	Tlenek cynku <i>Cadox</i>	10,0
	Siarka	3,0
	Stearyna	2,0

Cz. I. Temperatura wulkanizacji 143° (wykres 1)
Czas wulkanizacji 10' 20' 30' 50' 80'

1,5% przyspieszacza „100”:

A	274	270	270	267	185
B	810	800	785	770	700
C	222	216	212	205	130

1,0% przyspieszacza „100”:

A	236	240	270	210	210
B	860	800	800	760	760
C	203	192	216	160	160

0,8% przyspieszacza „100”:

A	159	221	267	258	188
B	830	800	800	780	730
C	132	177	214	201	137

Cz. II. Temperatura wulkanizacji 133° (wykres 2)
Czas wulkanizacji 10' 20' 30' 50' 80'

1,5% przyspieszacza „100”:

A	254	262	261	244	225
B	800	780	730	700	700
C	203	204	190	171	156

1,0% przyspieszacza „100”:

A	222	259	275	278	273
B	930	880	780	750	733
C	206	228	215	209	200

0,8% przyspieszacza „100”:

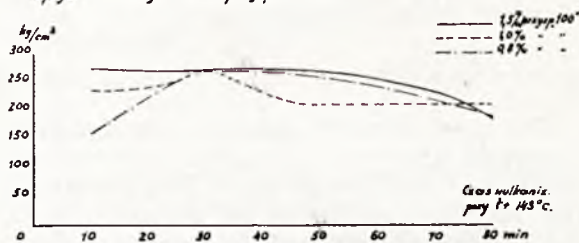
A	160	204	219	254	230
B	920	830	800	760	750
C	139	169	175	193	172

Wpływ różnych ilości siarki na gumę o stałej zawartości przyspieszacza 0,8.

Wpływ różnych ilości siarki daje się zauważyć najlepiej przy stosowaniu małych ilości przyspieszacza i dlatego użyto tu ilości

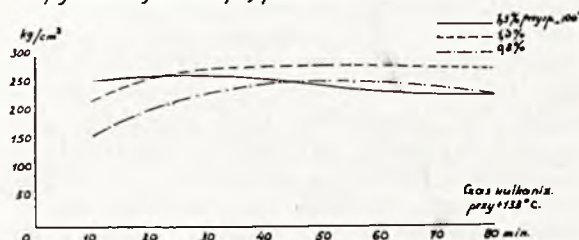
0,8% przyspieszacza na wagę kauczuku. Z danych widać, że najlepsze wyniki osiąga się przy stosowaniu 3% siarki na wagę kauczuku. Zmniejszenie ilości siarki poniżej 3% wpływa nieznacznie na obniżenie wartości wytrzymałościowych i przedłuża czas wulkanizacji. Zwiększenie ilości siarki, na przykład do 3,5%, nie ma szkodliwego wpływu na wyroby; wartości wytrzymałościowe prawie nie ulegają zmianie, czas wulkanizacji natomiast skraca się, a więc w zależności od tego, jak się chce prowadzić wulkanizację, można od-

Wpływ rozmaitych ilości przyspieszacza



Rycina 1

Wpływ rozmaitych ilości przyspieszacza



Rycina 2

powiednio zmieniać ilości siarki bez szkody dla wyrobów gumowych.

Tablica 2

Wpływ różnych ilości siarki na gumę o stałej zawartości przyspieszacza 0,8.

Badania wytrzymałościowe.

Skład mieszanki:	Pale Crepe	100,0
	Tlenek cynku <i>Cadox</i>	10,0
	Stearyna	2,0
	Przyspieszacz „100”	0,8

Temperatura wulkanizacji 143° (wykres 3)

Czas wulkanizacji	10'	20'	30'	50'	80'
3,5% S	A 182	203	246	238	227
	B 860	780	780	780	780
	C 156	158	191	186	177
3,0% S	A 159	221	267	258	188
	B 830	800	800	780	730
	C 132	177	214	201	137
2,5% S	A 85	190	204	230	226
	B 830	830	830	820	820
	C 70	158	169	189	185
2,0% S	A 69	149	187	209	162
	B 830	830	850	860	800
	C 57	124	159	180	130

Wpływ stearyny na przyspieszacz „100”.

Przyspieszacz „100” należy do tej grupy przyspieszaczy, które bez stearyny nie dają swych maksymalnych wartości. Widać to bardzo wyraźnie z otrzymanych wyników, na przykład: mieszanka bez stearyny, wulkanizowana w ciągu 30 min w 143°, daje 184 kg/cm², a taka sama mieszanka wulkanizowana w tych samych warunkach tylko z dodatkiem 2% stearyny daje wytrzymałość 270 kg/cm². Widać z tego, że dodatek stearyny jest konieczny, gdyż wartości wytrzymałościowe znacznie ulegają zwiększeniu, a oprócz tego dodatek stearyny niezmiernie ułatwia pracę na walcach, zmniejszając zużycie energii, szczególnie kiedy mieszanki są silnie obciążone.

Wpływ tlenku cynku i tlenku ołowiu jako aktywatorów na przyspieszacz „100”.

Przyspieszacz „100”, tak, jak i prawie wszystkie inne dotychczas stosowane w przemyśle gumowym przyspieszacze, wymaga dodawania do mieszanek gumowych niewielkich ilości tlenku cynku od 3—5% na wagę kauczuku, który działa aktywująco na przyspieszacze. Używanie większych ilości tlenku cynku jak 5% już stosunkowo mało wpływa na przebieg wulkanizacji. Bardzo silnym aktywatorem dla przyspieszacza „100” jest tlenek ołowiu. Stosowanie go jednak jest bardzo ograniczone, a to dlatego, że podczas wulkanizacji tlenek ołowiu przechodzi w siarczek, który jest czarny, i mieszanka gumowa po zwulkanizowaniu staje się czarną, a więc do wyrobów kolorowych lub białych tlenek ołowiu absolutnie się nie nadaje, również stosowanie tlenku ołowiu jest niewskazane ze względu na to, że sole ołowiu są szkodliwe dla zdrowia.

Tablica 4

Wpływ tlenku cynku i tlenku ołowiu jako aktywatorów na przyspieszacz „100”.

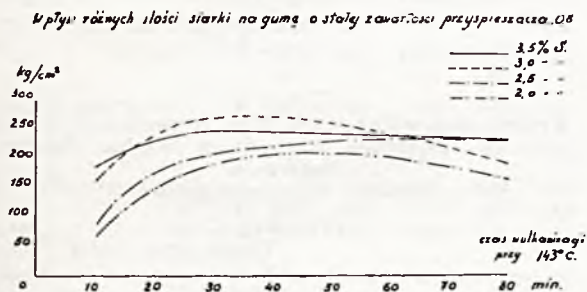
Badania wytrzymałościowe.

Skład mieszanki: Pale Crepe	100,0
Siarka	3,0
Stearyna	2,0
Przyspieszacz „100”	1,0

Temperatura wulkanizacji 143° (wykres 5)

Czas wulkanizacji	10'	20'	30'	50'	80'	
ZnO 5%	A	186	284	255	262	231
	B	860	860	810	800	780
	C	160	244	206	210	180
ZnO 10%	A	236	240	270	210	210
	B	860	800	800	760	760
	C	203	192	216	160	160
PbO 5%	A	312	287	277	242	195
	B	850	800	800	780	815
	C	265	230	222	189	159

Rycina 3



Tablica 3

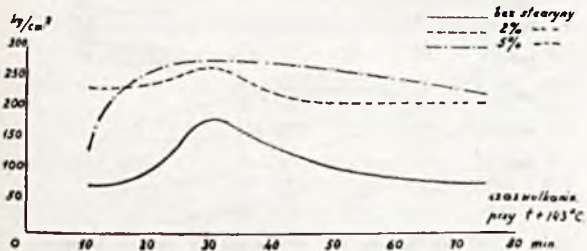
Wpływ stearyny na przyspieszacz „100”.
Badania wytrzymałościowe.

Skład mieszanki: Pale Crepe	100,0
Siarka	3,0
Tlenek cynku Cadocx	10,0
Przyspieszacz „100”	1,0

Temperatura wulkanizacji 143° (wykres 4)

Czas wulkanizacji	10'	20'	30'	50'	80'	
Bez stearyny	A	77	100	184	106	80
	B	735	765	865	800	785
	C	56	76	159	85	63
+ 2% stearyny	A	236	240	270	210	210
	B	860	800	800	760	760
	C	203	192	216	160	160
+ 5% stearyny	A	134	267	280	264	221
	B	730	800	765	735	720
	C	98	214	214	194	159

Wpływ stearyny na przyspieszacz „100”



Rycina 4

Rycina 5



Wpływ różnych napelniaczy na przyspieszacz „100”.

Z otrzymanych wyników widać, że przy stosowaniu dużych ilości napelniaczy przyspieszacz „100” zachowuje się podobnie jak przyspieszacze zagraniczne.

Tablica 5

Wpływ napełniaczy na przyspieszacz „100“.

Badania wytrzymałościowe.

Skład mieszanki:						
	Pale Crepe	100,0				
	Siarka	3,0				
	Stearyna	2,0				
	Tlenek cynku <i>Cadox</i>	10,0				
	Przyspieszacz „100“	1,0				
Cz. I. Temperatura wulkanizacji 143°						
	Czas wulkanizacji	10'	20'	30'	50'	80'
+ 80% ziemi okrzemkowej						
	A	128	130	115	113	105
	B	435	450	450	450	450
	C	56	71	52	51	47
+ 100% kredy						
	A	147	154	153	122	115
	B	615	600	615	600	615
	C	90	92	94	71	70
+ 100% siarczanu baru						
	A	195	200	186	152	143
	B	780	770	760	750	750
	C	152	154	141	114	107
Cz. II. Temperatura wulkanizacji 143°						
	Czas wulkanizacji	10'	20'	30'	50'	80'
+ 40% kaoliny						
	A	215	242	252	213	201
	B	700	700	700	700	700
	C	150	169	175	149	141
+ 100% kaoliny						
	A	130	152	144	120	120
	B	500	500	500	460	500
	C	65	76	72	55	60
+ 100% litopony						
	A	112	219	226	209	217
	B	630	715	730	700	700
	C	70	156	165	146	152
Cz. III. Temperatura wulkanizacji 143°						
	Czas wulkanizacji	10'	20'	30'	50'	80'
+ 80% talku						
	A	122	130	143	115	138
	B	500	515	550	550	565
	C	61	67	79	63	78
+ 20% faktysy						
	A	80	156	230	235	231
	B	760	800	830	815	815
	C	61	125	191	191	188
+ 50% faktysy						
	A	77	154	190	168	166
	B	800	865	865	800	765
	C	62	133	164	134	127
Cz. IV. Temperatura wulkanizacji 143°						
	Czas wulkanizacji	10'	20'	30'	50'	80'
+ 40% mikronexu						
	A	300	348	345	297	267
	B	735	700	665	615	600
	C	220	244	229	182	160
+ 40% thermaxu						
	A	273	261	241	238	208
	B	735	700	665	685	635
	C	200	183	160	163	132
+ 6% pięciosiarczku antymonu						
	A	243	247	250	251	193
	B	800	800	785	800	735
	C	194	198	196	201	142

Wpływ czasu wulkanizacji na przebieg sztucznego starzenia.

Przyspieszacz „100” wykazuje jedną z najważniejszych własności merkaptobenzotiazoli, dając bardzo płaską krzywą wulkanizacji, co ma ogromne znaczenie w przemyśle, gdyż nawet wyroby przewulkanizowane stosunkowo niewiele tracą na swych własnościach. Dzięki tej własności przyspieszacz „100” szczególnie dobrze nadaje się do wyrobów gumowych, które będą musiały być magazynowane przez dłuższy okres czasu, bo jego płaska krzywa wulkanizacji chroni przed ujemnymi skutkami dalszej wulkanizacji, jaka może zachodzić z czasem. W każdym wypadku trzeba dobrać tak czas wulkanizacji, aby się zbliżyć do punktu, w którym otrzymuje się maksymalne własności fizyczne, nie dochodząc jednak do niego. Taka wulkanizacja daje cokolwiek mniejsze wartości wytrzymałości, ale zato daje dużą odporność wyrobów na starzenie się. Jak wykazują otrzymane dane, najbardziej odporną gumę na starzenie się osiąga się przy wulkanizacji w temperaturze 133° w ciągu 20 min, lub w 143° w ciągu 10 min przy użyciu maksimum do 1% przyspieszacza na wagę kauczuku.

zacji, co ma ogromne znaczenie w przemyśle, gdyż nawet wyroby przewulkanizowane stosunkowo niewiele tracą na swych własnościach. Dzięki tej własności przyspieszacz „100” szczególnie dobrze nadaje się do wyrobów gumowych, które będą musiały być magazynowane przez dłuższy okres czasu, bo jego płaska krzywa wulkanizacji chroni przed ujemnymi skutkami dalszej wulkanizacji, jaka może zachodzić z czasem. W każdym wypadku trzeba dobrać tak czas wulkanizacji, aby się zbliżyć do punktu, w którym otrzymuje się maksymalne własności fizyczne, nie dochodząc jednak do niego. Taka wulkanizacja daje cokolwiek mniejsze wartości wytrzymałości, ale zato daje dużą odporność wyrobów na starzenie się. Jak wykazują otrzymane dane, najbardziej odporną gumę na starzenie się osiąga się przy wulkanizacji w temperaturze 133° w ciągu 20 min, lub w 143° w ciągu 10 min przy użyciu maksimum do 1% przyspieszacza na wagę kauczuku.

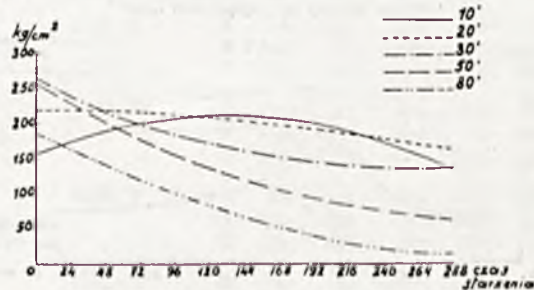
Tablica 6

Wpływ czasu wulkanizacji przy temperaturze 143° na przebieg sztucznego starzenia w bombie tlenowej Emersona.

Badania wytrzymałościowe.

Skład mieszanki:						
	Pale Crepe	100,0				
	Tlenek cynku <i>Cadox</i>	10,0				
	Siarka	3,0				
	Stearyna	2,0				
	Przyspieszacz „100“	0,8				
Temperatura wulkanizacji 143° (wykres 6)						
	Czas wulkanizacji	10'	20'	30'	50'	80'
Przed próbą						
	A	159	221	267	258	188
	B	830	800	800	780	730
	C	132	177	214	201	137
Po 72 godz próby						
	A	183	199	188	152	138
	B	775	735	700	665	630
	C	142	146	132	101	87
Po 120 godz próby						
	A	229	195	183	166	82
	B	775	700	683	673	566
	C	177	136	125	117	46
Po 168 godz próby						
	A	202	202	133	97	62
	B	790	725	650	625	556
	C	159	146	86	61	34
Po 216 godz próby						
	A	201	186	158	85	16
	B	773	695	665	556	283
	C	155	129	105	47	4
Po 288 godz próby						
	A	138	164	139	55	16
	B	700	675	615	515	300
	C	96	111	85	28	5

Wpływ czasu wulkanizacji przy 143°C na przebieg sztucznego starzenia



Rycina 6

Tablica 7

Wpływ czasu wulkanizacji przy temperaturze 133° na przebieg sztucznego starzenia w bombie tlenowej Emersona.

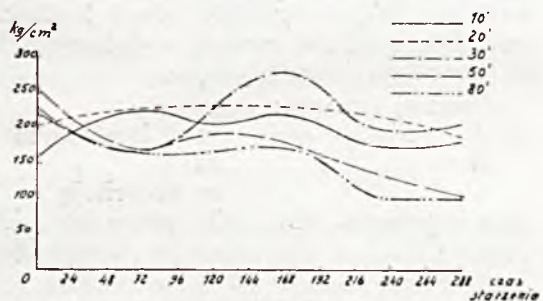
Badania wytrzymałościowe.

Skład mieszanki: Pale Crepe	100,0
Tlenek cynku Cadox	10,0
Siarka	3,0
Stearyna	2,0
Przyspieszacz „100”	0,8

Temperatura wulkanizacji 133° (wykres 7)

Czas wulkanizacji	10'	20'	30'	50'	80'
Przed próbą	A 160 B 920 C 139	204 830 169	219 800 175	254 760 193	230 750 172
Po 72 godz próby	A 229 B 800 C 183	233 785 183	172 735 126	173 675 117	167 685 114
Po 120 godz próby	A 204 B 825 C 168	225 783 176	232 766 178	191 700 134	168 655 110
Po 168 godz próby	A 222 B 935 C 207	225 790 178	279 765 213	179 690 123	172 650 118
Po 216 godz próby	A 171 B 790 C 135	229 735 168	209 725 151	146 655 96	101 585 59
Po 288 godz próby	A 178 B 810 C 149	198 765 151	203 733 149	105 635 67	101 565 55

Wpływ czasu wulkanizacji przy t. 133°C. na przebieg sztucznego starzenia



Rycina 7

Tablica 8

Wpływ czasu wulkanizacji przy temperaturze 143° na przebieg sztucznego starzenia w bombie tlenowej Emersona.

Badania wytrzymałościowe.

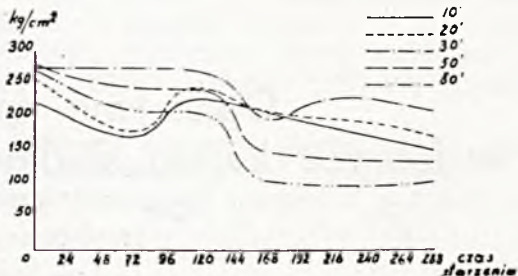
Skład mieszanki: Pale Crepe	100,0
Tlenek cynku Cadox	10,0
Siarka	3,0
Stearyna	2,0
Przyspieszacz „100”	1,0

Temperatura wulkanizacji 143° (wykres 9)

Czas wulkanizacji	10'	20'	30'	50'	80'
Przed próbą	A 236 B 860 C 203	240 800 192	270 800 216	210 760 160	210 760 160
Po 72 godz próby	A 229 B 730 C 168	232 735 170	216 715 154	141 650 92	91 585 53
Po 120 godz próby	A 218 B 765 C 167	179 685 123	163 635 103	83 566 47	74 540 40

Po 168 godz próby	A 215 B 765 C 164	136 625 85	115 590 68	89 545 43	41 465 19
Po 216 godz próby	A 210 B 755 C 158	155 655 101	108 575 62	62 515 32	12 250 3
Po 288 godz próby	A 208 B 690 C 143	141 665 94	88 565 50	40 455 18	zesztywniała

Wpływ czasu wulkanizacji przy t. 133°C. na przebieg sztucznego starzenia



Rycina 8

Tablica 9

Wpływ czasu wulkanizacji przy temperaturze 133° na przebieg sztucznego starzenia w bombie tlenowej Emersona.

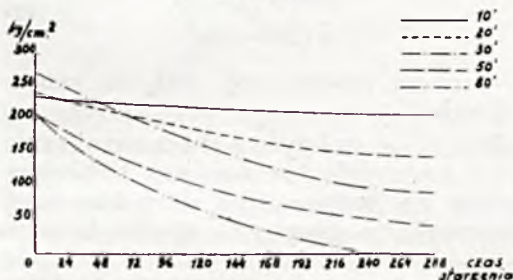
Badania wytrzymałościowe.

Skład mieszanki: Pale Crepe	100,0
Tlenek cynku Cadox	10,0
Siarka	3,0
Stearyna	2,0
Przyspieszacz „100”	1,0

Temperatura wulkanizacji 133° (wykres 8)

Czas wulkanizacji	10'	20'	30'	50'	80'
Przed próbą	A 222 B 930 C 206	259 880 228	275 780 215	278 750 209	273 733 200
Po 72 godz próby	A 170 B 800 C 136	178 735 131	275 750 206	244 700 171	210 700 147
Po 120 godz próby	A 229 B 840 C 192	246 765 188	270 735 198	242 725 175	207 710 147
Po 168 godz próby	A 207 B 800 C 166	207 735 152	196 725 142	147 620 91	105 575 60
Po 216 godz próby	A 184 B 800 C 147	198 733 145	228 683 156	138 633 87	98 560 55
Po 288 godz próby	A 152 B 750 C 114	172 690 119	210 683 143	133 623 83	102 590 60

Wpływ czasu wulkanizacji przy t. 143°C. na przebieg sztucznego starzenia



Rycina 9

Wniosek: Przyspieszacz „100” pochodzenia krajowego co do swoich własności w niczem nie ustępuje analogicznemu przyspieszaczom zagranicznym jak: „Vulkacit, Merkapt, Captax” i t. p.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurden Versuche betreffend die Wirkung des Vulkanisationsbeschleunigers „100“ der firma „Diosyt“ durch-

geführt. Die Versuche betrafen den Einfluss verschiedener Mengen des Beschleunigers, den Einfluss verschiedener Schwefelmengen bei gleicher Menge (0,8%) des Beschleunigers, und den Einfluss von Zusätzen von Stearin, ZnO und PbO, sowie verschiedener Fullmaterialien auf die Wirkung des Beschleunigers, endlich den Einfluss der Zeit auf den Verlauf der künstlichen Alterung.

Der Beschleuniger „100“, ein Merkaptobenzthiazolpräparat, wurde als den bekannten ausländischen Marken Vulkacit, Merkapt, Captax u. a. ebenbürtig befunden.

Obliczenie sprawności aparatów w fabryce kwasu siarkowego sposobem kontaktowym

Calcul de la puissance des appareils d'une usine d'acide sulfurique par le procédé de contact

Huty Giesche S. A. w Szopienicach

Dr. JAKÓB FISCHLER

Nadeszło 22 lutego 1935

Wzrastająca coraz bardziej sprawność aparatów w fabrykach kwasu siarkowego sposobem kontaktowym i to zarówno aparatów kontaktowych jak i absorbcyjnych czyni aktualną sprawę dokładnego obliczenia sprawności tych aparatów.

Dotychczas stosowane uproszczone metody analityczne jak i obliczenia oparte na wynikach tych analiz nie są już dzisiaj wystarczająco dokładne i wymagają ulepszeń oraz pewnych ustaleń.

Procent przetworzenia aparatu kontaktowego oblicza się dzisiaj powszechnie w ten sposób, że przy pomocy metody Reich'a stwierdza się zawartość SO_2 w gazach przed kontaktem oraz w gazach końcowych (przy czym niektórzy analizują gazy za aparatem kontaktowym inni za aparatem absorbcyjnym) poczem stosuje się przybliżony wzór:

$$x = 100 \frac{a-b}{a} \dots (I)$$

gdzie oznaczają:

a — procent obj. SO_2 przed kontaktem,
 b — „ „ „ „ za kontaktem,
 x — „ „ przetworzenia

Dokładniejszy wzór podaje Lunge ¹⁾ a za nim inni autorzy:

$$x = \frac{20000(a-c)}{a(200-3c)} \dots (II)$$

c — oznacza procent obj. SO_2 za aparatem absorbcyjnym,

Jednakże po należytem zbadaniu okazuje się, że i wzór (II) też nie jest dokładny, przyjmuje on bowiem (jak się o tem niżej przekonamy), że gazy SO_3 zaabsorbowane

zostały w aparacie absorbcyjnym całkowicie, co faktycznie nigdy się nie zdarza.

Kwestja dokładności stosowanych metod analitycznych nie jest objęta niniejszym artykułem, natomiast wyprowadzono poniżej dokładne wzory pozwalające na obliczenie procentu przetworzenia oraz procentu absorpcji po analitycznym stwierdzeniu zawartości SO_2 w gazach przed kontaktem oraz SO_2 i SO_3 w gazach wylotowych t. j. za aparatem absorbcyjnym.

Niechaj oznacza:

A — objętość gazu przed kontaktem
 B — „ „ „ za „ „
 C — „ „ „ za absorbcją
 a — procent obj. SO_2 przed kontaktem
 c — „ „ „ za absorbcją
 e — „ „ „ SO_3 „ „
 x — „ „ przetworzenia „ „
 y — „ „ absorpcji „ „
 d — „ „ obj. SO_3 za kontaktem
 b — „ „ „ SO_2 za kontaktem.

Ze względu na to, że przy procesie kontaktowym następuje, w myśl równań stechiometrycznych, kontrakcja, wynosząca połowę objętości przetworzonego SO_2 , zaś przy procesie absorbcyjnym kontrakcja równa jest całkowitej objętości zaabsorbowanego SO_3 , przeto możemy napisać:

$$B = A - \frac{aAx}{20000}$$

$$C = B - \frac{dBy}{10000} =$$

$$\left(A - \frac{aAx}{20000} \right) \cdot \left(1 - \frac{d.y}{10000} \right)$$

czyli

$$\frac{B}{A} = 1 - \frac{ax}{20000} \dots (1)$$

¹⁾ Lunge. Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1916. II, 1379.

$$\frac{C}{A} = \left(1 - \frac{ax}{20000}\right) \cdot \left(1 - \frac{d \cdot y}{10000}\right) \quad (2)$$

A ponieważ

$$x = 100 \frac{aA - bB}{aA} = 100 \left(1 - \frac{b}{a} \cdot \frac{B}{A}\right),$$

więc wstawiając wzór (1) obliczyć można

$$x = \frac{20000(a-b)}{a(200-b)} \quad (3)^2$$

Ze względu na bardzo małą ilość SO_2 za kontaktem przy dużej zawartości SO_3 , dokładne oznaczenie b natrafia na poważne trudności, przeto równanie (3) zastąpić należy innym, w którym zamiast b występuje c .

Zatem

$$x = 100 \frac{aA - cC}{aA} = 100 \left(1 - \frac{c}{a} \cdot \frac{C}{A}\right)$$

czyli

$$x = 100 \left[1 - \frac{c}{a} \left(1 - \frac{ax}{20000}\right) \left(1 - \frac{dy}{10000}\right)\right] \quad (4)$$

Pragnąc wylimimować d piszemy:

$$d = 100 \frac{aAx}{10000B} = \frac{ax}{100 \left(1 - \frac{ax}{20000}\right)}$$

czyli

$$d = \frac{200ax}{20000 - ax} \quad (5)$$

Wstawiając wzór (5) w równanie (4), otrzymujemy po przekształceniach:

$$x = \frac{20000(a-c)}{a \left[200 - c \left(1 + \frac{2y}{100}\right)\right]} \quad (6)$$

Jeśli byśmy we wzorze (6) przyjęli $y = 100$, otrzymamy wyżej omówiony wzór (II), który zatem przedstawia tylko wartość przybliżoną, a nie dokładną.

Sprawność aparatu absorbcyjnego obliczyć można jak następuje:

$$y = 100 \frac{dB - eC}{dB}$$

Wstawiając równanie (1) i (2), otrzymamy po przekształceniach,

$$y = \frac{10000(d-e)}{d(100-e)} \quad (7)$$

Wzory (5), (6), (7), przedstawiają układ równań, z których znając a , c , e , a więc wielkości analitycznie łatwo stwierdzić się dające, można obliczyć dokładne wartości x i y .

Oдноśne równania otrzymują po wielu przekształceniach postać następującą:

$$x = \frac{20000(a-c) - 200ae}{a(200 - 3c - 2e)} \quad (8)$$

$$y = \frac{10000}{2(100-e)} \times \frac{200(a-c-e) - e(a-2c-2e)}{100(a-c) - ae} \quad (9)$$

Wzory (8) i (9) pozwalają nam łatwo i dokładnie obliczyć sprawność aparatów kontaktowego i absorbcyjnego przy pomocy analiz wykonywanych tak czy tak regularnie, a nawet automatycznie w każdej fabryce kwasu siarkowego sposobem kontaktowym.

ZUSAMMENFASSUNG;

Die rechnermässige Erfassung des Wirkungsgrades von Vorrichtungen zur Schwefelsäurefabrikation nach dem Kontaktverfahren.

Der Verfasser weist darauf hin, dass die im Lunge'schen Handbuch angegebenen Formeln zur Berechnung der Umsetzung im Kontaktkessel nur Näherungsformeln darstellen und entwickelt genaue Formeln, die es gestatten, die Werte der jeweiligen Umsetzung und der Absorption aus analytisch festgestellten Zahlen, und zwar aus den Volumenprozenten von SO_2 in den Eintrittsgasen und den Volumenprozenten von SO_2 und SO_3 in den Austrittsgasen, leicht und genau zu berechnen.

Potencjometryczne oznaczanie liczby jodowej

Détermination potentiométrique de l'indice acido-jodométrique des huiles

KAROL DREWSKI

. Nadeszło 20 lutego 1935

W analizie technicznej podczas identyfikowania względnie określania jakości towarów uciekamy się bardzo często do oznaczania szeregu charakterystycznych dla danego

²⁾ Przyjmując w przybliżeniu $200 - b = 200$, otrzymamy $x = 100 \frac{a-b}{a}$ czyli wzór (I), który zatem też est wzorem przybliżonym.

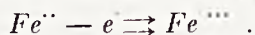
gatunku towaru własności fizycznych (gęstości, lepkości, temperatury wrzenia lub topnienia i t. p.) lub chemicznych (liczby zmydlania, kwasowej, jodowej i t. p.). Dla analityka wartość posiadają przede wszystkim te własności towaru, których poznanie nie wymaga dużo czasu jest proste w wykonaniu, a jednocześnie daje możliwość na podstawie

otrzymanych wyników zaliczyć badany towar do określonego typu względnie gatunku. Pod tym względem mało wykorzystana jest zdolność odtleniająca względnie utleniająca niektórych substancyj. Celem pracy mojej było wykazanie, że w wielu przypadkach poznanie własności tej jest dość łatwe do wykonania i staje się bardzo pomocne dla analityka. Badania wspomnianej własności odtleniającej wykonałem tylko dla różnych gatunków tłuszczów, gdyż spodziewałem się, że pomiędzy tą własnością tłuszczów i ich liczbą jodową musi istnieć dość bliska zależność. Jako miarę tej zdolności odtleniającej tłuszczów przyjmowałem obniżenie potencjału elektrody obojętnej (platynowej) w roztworze o własnościach utleniających, wywołane dodaniem określonej ilości badanego tłuszczu.

Część teoretyczna.

W części tej postaram się przede wszystkim bliżej określić pojęcie środowiska utleniająco-odtleniającego oraz ustalić, co przyjmować będziemy za miarę jego zdolności utleniającej, względnie odtleniającej.

Do reakcyj utleniania i redukcji prócz reakcji wiązania lub oddawania tlenu, zliczamy również szereg przemian, związanych z oddawaniem względnie pobieraniem wodoru a także reakcje jonowe, polegające na wymianie ładunków elektrycznych reagujących jonów. A więc przemianę kwasu bursztynowego na kwas fumarowy zaliczamy do reakcyj utleniania. W reakcjach jonowych utlenianie polega na oddawaniu elektronów, redukcja zaś na ich przyjmowaniu przez jony; na przykład, reakcję utleniania jonów żelazawych na żelazowe napisać możemy w następujący sposób:



Nie znamy układów czysto utleniających niezawierających części zredukowanej, jak również układów czysto redukujących, nie zawierających części utlenionych. Najczystsze odczynniki utleniające lub redukujące zawierają zawsze choć w nieznacznych ilościach składniki, odpowiadające wyższemu względnie niższemu stopniowi utlenienia danej substancji. W podobnych układach, zawierających niższy i wyższy stopień utlenienia, na przykład w roztworze jonów żelazawych i żelazowych, zależnie od zewnętrznych warunków, reakcja może przebiegać w kierunku utleniania lub redukcji. Podobne układy nazywamy układami utleniająco-odtleniającymi. Każdy taki układ posiada określoną zdolność utleniania i redukowania, tak, że podczas zetknięcia dwóch układów ten, którego zdolność utleniająca jest większą, będzie czynnikiem utleniającym, drugi — redukującym. Miarą zdolności utleniającej danego

układu jest powinowactwo chemiczne utleniającej substancji do przejścia w niższy stopień utlenienia a zatem wielkość pracy maksymalnej, jaką można uzyskać, jeżeli dana reakcja przebiega w sposób odwracalny. Przebieg reakcji w sposób odwracalny możliwy jest tylko wtedy, gdy mamy możliwość zastosowania przeciwdziałającej siły, kompensującej siłę powinowactwa chemicznego i to w ten sposób, żeby najmniejsze zmiany tej siły kompensującej wywołały przebieg reakcji w jednym lub w przeciwnym kierunku. Podobne warunki otrzymujemy, gdy reakcja odwracalnie przebiega w ogniwie galwanicznym, o ile wyeliminujemy potencjał dyfuzyjny. Dając z zewnątrz określone napięcie, możemy zupełnie zahamować przebiegającą reakcję lub dowolnie zmieniać jej kierunek, na przykład w ogniwie stężeniowym, gdzie przy jednej elektrodzie zachodzi rozpuszczanie, przy drugiej wytrącanie się metalu. W warunkach takich potencjał elektrody jest miarą powinowactwa chemicznego, zachodzącej przy elektrodzie przemiany:



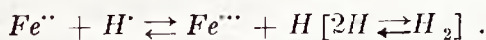
W podobny odwracalny sposób można przeprowadzić również szereg reakcyj utleniania i redukcji. Doświadczalnie zostało stwierdzone, że znaczna ilość roztworów, zawierających dwa stopnie utlenienia rozpuszczonej substancji, udziela obojętnej elektrodzie (platynowej, złotej i in.) określonego potencjału, charakterystycznego dla danego układu utleniająco-odtleniającego. Weźmy dwa roztwory, zawierające jony żelazowe i żelazawe w różnych stosunkach. Elektrody platynowe, zanurzone do tych roztworów, naładują się do różnych potencjałów. Łączymy tak otrzymane półogniwa w ogniwo w ten sposób, aby wyeliminować potencjał dyfuzyjny, a następnie zamykamy drutem obwód zewnętrzny. Przy dodatniejszej elektrodzie zachodzi pobieranie elektronów przez jony żelazowe, a zatem ich redukcja, przy ujemniejszej zaś utlenianie jonów żelazawych. Jeżeli zastosujemy z zewnątrz odpowiednie przeciwnapięcie, możemy reakcję przy elektrodach zahamować, względnie dowolnie zmieniać jej kierunek. Przemiany zatem, jakim podlegają przy elektrodach jony żelazowe i żelazawe możemy uważać, jako odwracalne, wobec czego potencjały tych elektrod mogą być dla nas miarą zdolności utleniającej względnie odtleniającej badanych układów.

Jedne z pierwszych pomiarów nad ogniwami utleniająco-odtleniającymi wykonane były przez Bancrofta¹⁾. Już z pomiarów jego wynikało, że im większa jest zdolność utleniająca rozpuszczonej substancji, tem do

¹⁾ Z. physik Chem. 10, 387 (1892).

wyższego potencjału łądowała się zanurzona w roztworze elektroda platynowa. R. Abberg F. Auerbach i R. Luther²⁾ pierwsi ułożyli w szereg substancje według potencjałów utleniająco-odtleniających w zestawieniu z szeregiem napięciowym metali i metaloidów.

W. Nernst i A. Lessing a ostatnio R. Köhler³⁾ potrafili wykazać eksperymentalnie, że obojętna elektroda (w ich doświadczeniach blaszka palladowa) w zetknięciu z roztworem substancji redukującej łąduje się wodorem, który, dyfundując przez blaszkę, daje się po drugiej stronie blaszki wykryć potencjometrycznie. Prężność wodoru przy elektrodzie normuje się zachodzącą w roztworze równowagą między wyższym i niższym stopniami utlenienia rozpuszczonej substancji, wodorem i jonami wodorowymi. W przykładzie roztworu soli żelazowej i żelazowej reakcję tę możemy napisać w następujący sposób:

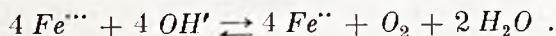


Stąd prężność wodoru przy elektrodzie wyniesie:

$$P_{H_2} = k_1 C_{H_2} = k \frac{[Fe^{2+}][H^+]}{[Fe^{3+}]} . . . (1)$$

gdzie k_1 jest to stała proporcjonalności między prężnością a stężeniem wodoru.

Również można elektrodę taką rozpatrywać, jako elektrodę tlenową o prężności tlenu, odpowiadającej równowadze:

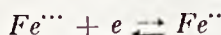


Jeżeli w wyraz na potencjał elektrody wodorowej zamiast prężności roztwórzej wodoru podstawić wyraz, proporcjonalny do otrzymanej z równania (1) prężności wodoru, to ostatecznie otrzymamy wzór na potencjał utleniająco-odtleniający, analogiczny do wzoru Nernsta:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} .$$

Ten sam rezultat otrzymalibyśmy, traktując naszą elektrodę utleniająco-odtleniającą, jako elektrodę tlenową.

Do identycznego wzoru dochodzimy, opuszczając pośrednie działanie jonu wodorowego, względnie wodorotlenowego, a przyjmując bezpośredni przebieg reakcji między jonami i elektronami:



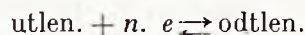
analogicznie do przemian, zachodzących przy elektrodach metalowych:



Możliwość podobnej bezpośredniej reakcji między jonami i elektronami była wykazana przez Abegga i Neustadta⁴⁾. Wykazali oni, że elektroda platynowa otrzymywała stały i określony potencjał w roztworze soli żelazowych i żelazowych w absolutnie bezwodnej pirydynie, przyczem potencjał ten zależny był od stężeń rozpuszczonych soli podobnie, jak w roztworach wodnych. W przypadku tym trudno przyjąć pośrednie działanie jonów wodorowych, a należy założyć istnienie bezpośredniej reakcji między jonami i elektronami. Podobnie zresztą zauważone przez G. v. Hersy'a i L. Zechmeister'a⁵⁾ zjawisko równego podziału radioaktywności pomiędzy jony ołowiu 2- i 4-o wartościowe po rozpuszczeniu w kwasie octowym radioaktywnego octanu ołowiowego i nieradioaktywnego octanu ołowiowego, wskazuje również na możliwość bezpośredniej wymiany ładunków pomiędzy jonami.

Oba wyżej podane tłumaczenia powstawania potencjałów utleniająco-odtleniających mają dużą dozę słuszności i w konsekwencji prowadzą do identycznego wzoru na wartość tego potencjału.

Jeżeli w roztworze zachodzi w sposób odwracalny przemiana:



to potencjał utleniająco-odtleniający wyrazić można wzorem:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{utlen.}] \cdot f_1}{[\text{odtlen.}] f_2} . . . (2)$$

gdzie n oznacza wartościowość reakcji, a f_1 i f_2 — współczynniki aktywności części utleniającej i odtleniającej. Stała E_0 jest to wielkość charakterystyczna dla danego układu utleniająco-odtleniającego. W praktyce mierząc potencjał elektrody, porównujemy go z potencjałem elektrody kalomelowej lub wodorowej w określonej mieszaninie buforowej. Następnie zmierzony potencjał przeliczamy na potencjał względem normalnej elektrody wodorowej, który przyjmujemy za zero. Przy takim obliczaniu we wzorze (2) zmienia się tylko wartość stałej E_0 . Stałą tę wielkość nazywamy potencjałem normalnym układu, gdyż równa się ona potencjałowi utleniająco-odtleniającemu w przypadku, gdy stężenia aktywne rozpuszczonych substancji równe są jedności. Potencjały normalne charakteryzują daną substancję i są miarą jej zdolności utleniającej względnie odtleniającej. Ponieważ potencjał normalnej elektrody wodorowej rozpatrywać można również jako potencjał utleniająco-odtleniający, a wodór jest środkiem mocno redukującym, przeto wartości E_0 dla roztworów większości substancyj

²⁾ Abh. deut. Bunsenges. 5, 202 (1911).

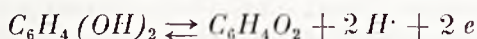
³⁾ Z. physik. Chem. 135, 369 (1928).

⁴⁾ Z. physik. Chem. 15, 264 (1909).

⁵⁾ Z. physik. Chem. 26, 151 (1920).

są dodatnie za wyjątkiem roztworów, wykazujących pewne nad napięcie wodoru.

Wzór na potencjał utleniająco-odtleniający nie mówi nam o wpływie kwasowości roztworu na wielkość tego potencjału. Jeżeli jednak w przypadku roztworów siarczanów jedno- i trójwartościowego talu⁶⁾ wpływ kwasowości na potencjał można by pominąć to dla większości układów utleniająco-odtleniających, zmiany stężeń jonów wodorowych wywołują znaczne różnice potencjałów. Przyczyną tego jest najczęściej zmiana stosunku stężenia części utlenionej do stężenia części odtlenionej, wywołana zmianą ich aktywności. W roztworach szeregu substancji organicznych naprzykład w roztworach chinhydronu, jony wodorowe biorą udział w zachodzącej przemianie:



wobec tego stężenie tych jonów wchodzi w wyraz na potencjał elektrody.

Aby przy wyrażeniu zdolności utleniająco-odtleniającej substancji uniezależnić się od p_H roztworu zaproponowano następujący sposób wyrażania tej zdolności⁷⁾. Przypuśćmy że roztwór badanej substancji o określonej kwasowości nadaje gładkiej elektrodzie platynowej stały potencjał π . Obliczamy, jaką winna być prężność wodoru, aby elektroda wodorowa w mieszaninie buforowej o tej samej kwasowości posiadała również potencjał π . Otóż obliczona w ten sposób prężność wodoru, rzeczywista czy też tylko fikcyjna, ma służyć jako miara zdolności utleniająco-odtleniającej. Przy obliczaniu tej prężności P_{H_2} otrzymujemy jej logarytm i analogicznie do symbolu p_H W. M. Clark zaproponował wprowadzenie symbolu r_H :

$$r_H = -\log P$$

Nie należy jednak przypuszczać, aby wielkość r_H , charakteryzująca zdolność utleniająco-odtleniającego układu, nie zależała od p_H roztworu. Kwasowość wpływa na wartość r_H i wprowadzenie tego symbolu nie daje właściwie specjalnych korzyści w porównaniu z podawaniem wprost wielkości potencjałów utleniająco-odtleniających.

Jak już wspominałem potencjał elektrody obojętnej wtedy tylko może być miarą zdolności utleniająco-odtleniającego układu, jeżeli zachodząca przy elektrodzie przemiana jest odwracalna, a więc najczęściej polegająca na prostym pobieraniu lub oddawaniu przez substancję elektronów lub atomu wodorowego. W warunkach tych otrzymany potencjał jest dobrze zdefiniowany i stały. Nieraz jednak spotykamy się z układami, najczęściej

roztworami substancji organicznych, w których procesy utleniania i redukcji wymagają szeregu pośrednich reakcji i przebiegają w sposób nieodwracalny. W przypadkach takich układy mogą być obojętne, to jest, nie okazują specjalnego wpływu na potencjał elektrody, lub też nadawać jej potencjał wolno ustalający się, mało zdefiniowany, naprzykład potencjały alkalicznych roztworów cukrów redukujących. Dla takich substancji, według Conanta⁸⁾ oznaczenie potencjału utleniająco-odtleniającego można wykonać w następujący sposób. Przypuśćmy, że chcemy oznaczyć potencjał utleniająco-odtleniający nitrobenzenu, który sam przez się nie nadaje elektrodzie obojętnej stałego potencjału. Wybieramy odwracalny układ utleniająco-odtleniający, naprzykład zawierający roztwór sulfoantrachinonu do połowy zredukowanego trójchlorkiem tytanu. Oznaczamy dokładnie potencjał tego układu i dodajemy nitrobenzenowi w ilości w przybliżeniu równoważnej zredukowanej części sulfoantrachinonu. Jeżeli potencjał wzrośnie, to znaczy, że nitrobenzen działa na układ utleniająco, a zatem potencjał jego jest dodatniejszy od zmierzzonego potencjału układu. Wybieramy wtedy nowy roztwór o takim potencjale, żeby dodatek nitrobenzenu nie zmieniał już potencjału elektrody platynowej. Otrzymany w ten sposób graniczny potencjał uważać możemy w przybliżeniu za potencjał utleniająco-odtleniający nitrobenzenu.

W pracy mojej miałem do czynienia z tłuszczami mniej lub więcej nienasyconymi, których roztwory w kwasie octowym nie nadawały określonego potencjału elektrodzie platynowej. Można założyć, że zdolność utleniająco-odtleniająca tłuszczów zależna jest w pierwszym rzędzie od obecności wiązań nienasyconych, co występuje w zachowaniu się tłuszczów wobec układów mocno redukujących, jak wodór, a również wobec układów silnie utleniających, jak roztwory chlorowców, kwasu chromowego, nadmanganianu, co zresztą wynika z otrzymanych przezemnie rezultatów. Rozumie się, że tłuszcze o większej ilości wiązań nienasyconych na jednostkę masy po dodaniu do układu utleniająco-odtleniającego o dużej zdolności utleniającej wywołują większe zmiany stosunku stężeń części utleniającej do redukującej, a zatem silniej obniżą potencjał układu. Dlatego też, chcąc potencjometrycznie oznaczyć ilość wiązań nienasyconych dla różnych galunków tłuszczów, nie starałem się mierzyć dla nich potencjałów utleniająco-odtleniających a tylko obniżenie potencjału układu utleniającego po dodaniu określonej ilości tłuszczu. Właści-

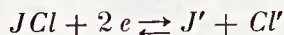
⁶⁾ Grube i Herman, Z. Elektrochem. 26, 291 (1920).

⁷⁾ L. Michaelis, Oxydations-Reduktions-Potentiale, str. 83, (1929).

⁸⁾ J. am. chem. Soc. 48, 2468 (1926), 49, 1083 (1927) i Chem. Rev. 3, 1 (1927).

wie mierzone obniżenia potencjału nie dają nam w zupełności pojęcia o ilości wiązań nienasyconych, natomiast można na ich podstawie obliczyć liczby jodowe badanych tłuszczów. Można się było tego spodziewać, gdyż wiemy, że własności chemiczne wiązania nienasyconego zależne są od obecności w sąsiedztwie innych grup, na przykład, grupy kwasowej. Kwasy, których wiązanie podwójne znajduje się w pozycji α , β , jak kwas krotonowy, fumarowy, 2, 3-olejowy i t. p. przyłączają zaledwie 10% teoretycznie obliczonej ilości chlorowców; β , γ — nienasycone kwasy, jak 3, 4-olejowy, zaledwie 20%, γ , δ — nienasycone kwasy — 25% teoretycznej ilości⁹⁾. Jako układy utleniające stosowałem roztwory w kwasie octowym *JBr*, *JCl* i kwasu chromowego. Nadmanganian w roztworze najczystszej kwasu octowego zbyt szybko ulegał rozkładowi i dlatego nie nadawał się do pomiarów. Przy wyborze substancyj utleniających musiałem uwzględnić również szybkość reakcji tych substancyj z tłuszczami. Z pomiarów liczb jodowych wiadomem jest, że dość szybko na wiązania nienasycone działają roztwory *JBr* (roztwór Hanusa) i *JCl* (roztwór Wijsa).

Potencjał elektrody platynowej w roztworze chlorowców można uważać również za potencjał utleniająco-odtleniający, zachodzącej przy elektrodzie przemiany:

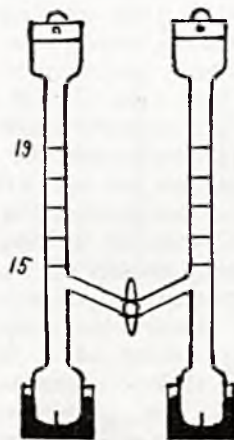


Do wyrazu na potencjał utleniająco-odtleniający wchodzi stosunek stężeń części utleniającej i odtleniającej układu. Po dodaniu tłuszczu stężenie części utleniającej (chlorowców) zmniejsza się, wzrasta zaś stężenie części zredukowanej (produktów połączenia tłuszczu z chlorowcami) wobec czego potencjał elektrody platynowej staje się ujemniejszy. Ujęcie ilościowe tych zmian potencjału na podstawie podanego wzoru na wartość potencjału utleniająco-odtleniającego nie jest łatwe, a to ze względu na złożony przebieg reakcji i zupełnie niewiadome zmiany, jakim podlega przedewszystkiem aktywność części zredukowanej. Zresztą w pracy mojej chodziło mi wyłącznie o stwierdzenie, czy wielkość obniżenia potencjału utleniająco-odtleniającego może być cechą, charakteryzującą pewne rodzaje tłuszczów, a nie o teoretyczne obliczanie obserwowanych zmian potencjałów.

Część doświadczalna.

Pomiary obniżen potencjałów wykonałem w naczyniu podanem na rycinie 1. Obie części naczynia połączone są rurką z kurkiem, a od dołu wtopiono dwa druciki platynowe—elektrody. Z zewnątrz druciki te zanurzone są w

rtęci, znajdującej się w małych grubociennych zleweczkach, umieszczonych w wydrążeniach podstawy drewnianej. Do rtęci zanurzone są również druty, idące do potencjometru. W ten sposób osiąga się wygodne połączenie potencjometru z elektrodami i łatwość manipulowania naczyniem podczas mieszania jego zawartości i t. p. Rurka, łącząca naczynie jest nieco wygięta koło kurka ku dołowi; dzięki temu przy otwieraniu kurka unika się przelewania płynu z jednej części naczynia do spodu drugiej części, co mogłoby być przyczyną dużych błędów. Zwężone części naczynia ponad łączącą rurką są kalibrowane co 1 cm^3 od 15 do 19 cm^3 . Podziałki



Rycina 1.

na obu częściach naczynia znajdują się na jednym poziomie. W górnej części rurki się rozszerzają, aby ułatwić mieszanie zawartego w naczyniu płynu. Obie części naczynia zamykane są korkami szklanymi z małymi bocznymi otworami w celu wyrównania ciśnienia. Pomiary wykonano w niżej podany sposób. Do obu części naczynia nalewano roztworu utleniającego, tak by poziomy dochodziły do pierwszej kreski w rurce (15 cm^3). Następnie

po otwarciu łączącego kurka mierzono różnicę napięć na elektrodach. Powinna ona równać się zero, w przeciwnym razie należy naczynie wymyć mieszaniną chromową. Po otrzymaniu zerowego potencjału, do jednej części naczynia wlewamy roztwór badanego tłuszczu, dopełniając do odpowiedniej kreski zależnie od tego ile cm^3 roztworu chcemy wprowadzić. Do drugiej części naczynia wlewamy tyleż rozpuszczalnika. Po dobrym wymieszaniu zawartości naczynia wyrównujemy ciśnienia w obu jego częściach przez odpowiednie przekręcenie korków szklanych, następnie otwieramy ostrożnie kurek łączący i mierzymy napięcie tak utworzonego ogniwa. Napięcie to daje nam wartość obniżenia potencjału stosowanego przez nas układu utleniająco-odtleniającego. Różnice potencjałów mierzylęm metodą kompensacyjną, stosując precyzyjny potencjometr (Cambridge) z galwanometrem lusterkowym, dającym możliwość odczytywania potencjałów z dokładnością do $0,1\text{ mv}$. Do sporządzenia roztworów używałem najczystszych odczynników Mercka. W toku pracy okazało się, że zupełnie dobre rezultaty otrzymano stosując jako rozpuszczalnik dla chlorowców zamiast kwasu octowego lodowatego Mercka krajowy czysty 99%—100%

⁹⁾ Grün, *Analyse der Fette und Wachse*, str. 177.

kw. W celu zmniejszenia oporu wewnętrznych badanych ogniów dodawałem do kwasu octowego przy sporządzaniu roztworu chlorowców około 0,4% stężonego kwasu solnego, do roztworów kwasu chromowego — 0,8% 2 n kwasu siarkowego. Dodatek kwasu solnego do roztworów chlorowców ma jeszcze tę zaletę, że hamuje reakcję podstawiania wodoru przez chlorowce¹⁰⁾. Różnych rodzajów tłuszczów dostarczyła mi fabryka przetworów tłuszczowych „Lever-Schicht”.

Zasadniczym warunkiem prawidłowości otrzymanych przezemnie rezultatów było stwierdzenie faktu, czy potencjały elektrod platynowych w stosowanych przezemnie roztworach utleniających są zdefiniowane i szybko się ustalają. Właściwie chodziło nie tyle o stałość bezwzględnej wartości tego potencjału ile raczej o stałość różnicy potencjałów połączonych elektrod. W tym celu oba pomieszczenia elektrodowe naczynia wypełniałem badanym roztworem i mierzyłem siłą elektrobodźczą utworzonego ogniwa po upływie różnych czasów i w różnych temperaturach. W przypadku roztworu chlorowców w kwasie octowym potencjał zerowy ustalał się natychmiast po sformowaniu ogniwa i pozostawał stały w ciągu całego czasu obserwacji (do 24 godz). Zmiany temperatury od +10 do +30° nie wpływały na stałość obserwowanej siły elektrobodźczej. Dla roztworów kwasu chromowego obserwowano większe wahania, dochodzące do 2 mv. Również stałe napięcia otrzymywano i wtedy, gdy stężenia roztworów w mieszaninach elektrodowych były różne. Dla przykładu podaję napięcia w różnym czasie dla roztworów *BrJ* w kwasie octowym lodowatym zawierającym 0,4% stężonego kwasu solnego:

Stężenia <i>BrJ</i>		Siły elektrobodźcze w mv		
I-a elek.	II-a elek.	po 1 min	5 min	20 min
0,2 n	0,15 n	28,7	29,0	29,0
0,2 n	0,10 n	66,2	67,0	66,9
0,10 n	0,05 n	37,6	38,6	37,9
0,05 n	0,025 n	31,5	31,8	31,8

Ciekawe jest, że charakter zmian napięć mierzonych ogniów stężeniowych względem *BrJ* jest podobny do zmian sił elektrobodźczych ogniów stężeniowych wodorowych w nieco uwodnionych rozpuszczalnikach niewodnych¹¹⁾.

Drugą bardzo ważną kwestją było zbadanie szybkości, z jaką dodany tłuszcz nienasycony obniżał potencjały stosowanych przezemnie elektrod utleniająco-odtleniających. Badania wykonałem dodając do płynu utleniającego w jednym pomieszczeniu elektrodo-

wem roztworów oleju lnianego o różnych stężeniach w czerochlorku węgla, względnie w kwasie octowym, do drugiego pomieszczenia elektrodowego tyleż czystego rozpuszczalnika.

Po dokładnym wymieszaniu płynów mierzyłem różnicę potencjałów obydwu elektrod. Czas obliczany był od chwili dodania roztworu oleju lnianego. Poniżej podane są rezultaty, otrzymane dla różnych stężeń roztworów utleniających i oleju lnianego.

1) Roztwór *BrJ* 0,30 n w kwasie octowym, zawierającym 0,4% stężonego *HCl* + 80 mg oleju lnianego w 4 cm³ kwasu octowego. Temperatura 20°. Możliwe jest, że roztwór ten zawierał mały nadmiar bromu.

Czas w min	Napięcie w mv	Śr. przyrost napięcia w mv/min
4	127	
12	135	1,00
30	138,5	0,44
40	140,3	0,18

2) Ten sam roztwór + 80 mg oleju lnianego w 4 cm³ czerochlorku węgla. Temp. 20°.

Czas w min	Napięcie	Śr. przyrost napięcia
4	126	
12	133	0,87
20	136	0,37
220	158	0,11

3) Ten sam roztwór + 70 mg oleju w 4 cm³ *CCl₄* (20°).

Czas	Napięcie	Śr. przyrost napięcia
4	115	
12	123	1,00
20	126	0,37
38	131	0,28

4) Roztwór *BrJ* 0,20 n w kwasie octowym + 0,4% stęż. *HCl* + 90 mg oleju w 3 cm³ *CCl₄* (20°).

Czas	Napięcie	Śr. przyrost napięcia
1,5	101	
2,5	106	5,00
5,0	110	1,60
10,0	114	0,80

5) Ten sam roztwór + 20 mg oleju w 4 cm³ *CCl₄* (20°).

Czas	Napięcie	Śr. przyrost napięcia
5	22	
10	22,7	0,14
15	23	0,06

6) Ten sam roztwór z dodatkiem bromu (około 0,5% na ilość *BrJ*) + 20 mg oleju (20°).

Czas	Napięcie	Śr. przyrost napięcia
5	46	
10	49	0,60
15	50,4	0,28
25	52	0,16

¹⁰⁾ Grün *Analyse der Fette und Wachse*, str. 176

¹¹⁾ *Potencjały elektrod w roztworach niewodnych*. Roczniki chem. 14, 865 (1934).

7) Ten sam roztwór z dodatkiem jodu (około 1,0% na ilość BrJ) + 20 mg oleju (20°).

Czas	Napięcie	Śr. przyrost napięcia
5	16,0	
10	16,2	0,04
15	16,3	0,02

Dodatek bromu zwiększa szybkość obniżania potencjału, dodatek jodu zmniejsza ją.

8) Roztwory ClJ 0,2 n i 0,1 n w kwasie octowym z dodatkiem jodu (około 2,0%) i 0,4% stęż. HCl + 90 mg oleju w 3 cm^3 CCl_4 .

Czas	Napięcie		Śr. przyrost napięcia	
	0,2 n	0,1 n	0,2 n	0,1 n
2	70	110		
3	74	119	4,0	9,0
5	74,5	120	0,25	0,5
10	75	121,5	0,10	0,3

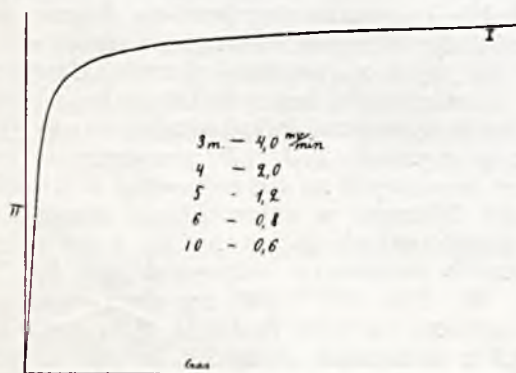
9) Roztwór kwasu chromowego 0,2 n w kwasie octowym, zawierającym 1% 2 n kwasu siarkowego oraz 1) 60 mg, 2) 120 mg oleju lnianego w 3 cm^3 CCl_4 .

Czas	Napięcie		Śr. przyrost napięcia	
	1)	2)	1)	2)
3	95	215		
10	99	232	0,8	3,4
15	102	242	0,6	2,0

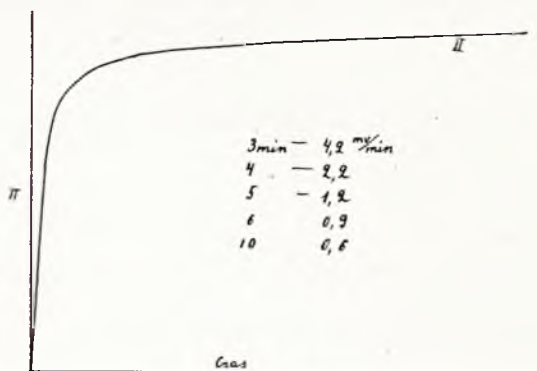
Wogóle stałych napięć po dodaniu tłuszczu nie otrzymywano nawet po dłuższym czasie ani dla roztworów chlorowców, ani dla kwasu chromowego. Charakter jednak tych zmian dawał możliwość zatrzymania się na pewnych wartościach tych napięć, dających się łatwo i dokładnie odtwarzać w tych samych warunkach.

Aby zdać sobie sprawę dokładnie z przebiegu tych zmian, wykreślono na podstawie podanych powyżej liczb krzywe zmian potencjału w zależności od czasu i postarano się wyznaczyć z tych krzywych przybliżone wartości szybkości obniżania się potencjału elektrody dla różnych kwasów.

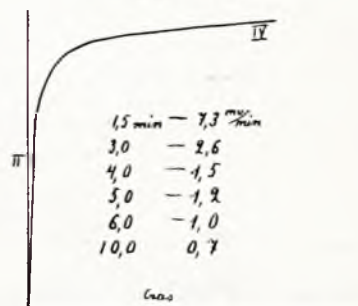
Poniżej podane są wykresy wraz z oznaczeniami szybkościami:



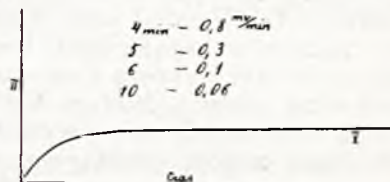
Rycina 2.



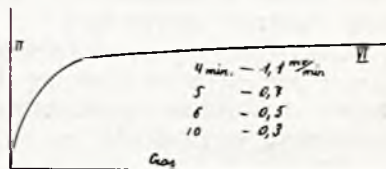
Rycina 3.



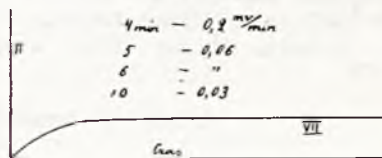
Rycina 4.



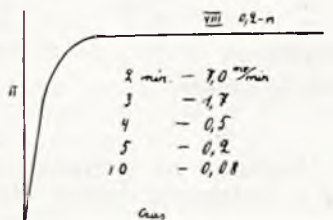
Rycina 5.



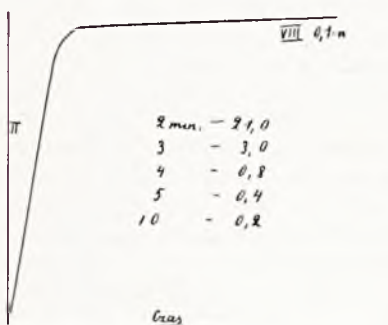
Rycina 6.



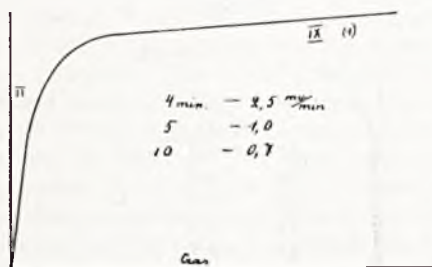
Rycina 7.



Rycina 8.



Rycina 9.



Rycina 10.

Jak widać z wykresów w pierwszych momentach zmiany napięcia są gwałtowne lecz już po upływie 4 — 5 minut przy dużych dach oleju lnianego wahają się około 1 *mv/min*, przy mniejszych zaś wynoszą tylko dziesiąte lub nawet setne *mv/min*. Dlatego też w dalszych pomiarach swoich zatrzymywałem się na wartościach napięć odczytywanych po pięciu minutach od chwili dodania tłuszczu, przyczem czas mieszania roztworów w naczyniu elektrodowym był zawsze stały i wynosił 3 *min*. Chcąc uniknąć przypadkowych błędów odczytywanie napięć wykonywałem po 5 i 10 *min*, aby mieć pewien sprawdzian czy obniżanie się potencjału zachodzi w odpowiednim tempie.

Próbowałem jeszcze działać na olej lniany czystym roztworem jodu 0,1 *n* w kwasie octowym. Otrzymano jeszcze mniej stałe napięcie ulegające znacznym zmianom w czasie. Niżej podane są wartości napięć, otrzymanych po dodaniu 45 *mg* oleju lnianego w 4 *cm*³ *CCl*₄.

Czas	Napięcie	Śr. przyrost napięcia
5	41	
10	52	2,2
15	60	1,6
20	63,5	0,7
25	65,5	0,4

Z powyższego widać, że roztwory jodu działają zbyt wolno.

Dlatego też w dalszym ciągu pracy ograniczałem się tylko do badań obniżającego działania tłuszczów na potencjał roztworów *ClJ*, *BrJ* i roztworów kwasu chromowego, choć w tym ostatnim przypadku otrzymywałem mniej dokładne rezultaty ale zato inte-

resujące ze względu na odmienny charakter działania na tłuszcze kwasu chromowego w porównaniu z działaniem chlorowców. Mierzac obniżenia potencjałów, wywołane jednakowymi ilościami dodawanego oleju lnianego, przy jednakowym mieszaniu i po jednakowym czasie, nie przekraczającym jednak 15 — 20 *min*, otrzymano w szeregu doświadczeń rezultaty zgodne między sobą z dokładnością do 1 *mv*. Wobec bardzo dużych ilości dodawanego oleju, w przybliżeniu równoważnych względem zawartych w roztworze ilości chlorowców, gdy obniżenie potencjału wynosi około 200 *mv* i powyżej, wahania w otrzymanych rezultatach dochodziły do 3 *mv*.

Wpływ temperatury na napięcie badanych ogniw okazał się względnie nieduży. Aby go dokładnie oznaczyć wykonano szereg pomiarów napięć wobec tej samej ilości oleju w różnych temperaturach. Dla roztworów 0,2 *n BrJ* po dodaniu 160 i 60 *mg* oleju lnianego zmiany napięcia wywołane zmianami temperatur w granicach od 10° do 25° wynosiły tylko około 0,2 *mv* na stopień. Ponieważ wszystkie pomiary wykonywałem w temperaturze 20° ± 1°, przeto błąd powstały z wahań temperaturowych nie był większy niż 0,2 *mv*.

Zbadano również, czy zmieszanie roztworu tłuszczu w czterochlorku węgla z roztworem elektrodowym nie powoduje większych zmian temperaturowych. Okazało się, że efekt cieplny takiego zmieszania w każdym razie nie przekraczał 0,5°.

Zanim przystąpiłem do oznaczania obniżenia potencjału przez różne rodzaje tłuszczów, wykonałem szereg pomiarów wielkości tych obniżeń po dodaniu różnych ilości tego samego tłuszczu, a mianowicie, oleju lnianego, aby wyeliminować możliwe wpływy innych własności tłuszczów poza wpływem wiązań nienasyconych. W ten sposób starałem się ustalić zależność pomiędzy wartościami mierzonych dla różnych roztworów napięć a ilościami dodawanego oleju, a właściwie ilościami jodu, odpowiadającymi liczbie jodowej i użytym masom oleju. Stosując roztwory o różnym składzie i stężeniu starałem się dobrać warunki, dla których badana zależność wyrażałaby się w najprostszej formie. Używany do pomiarów olej lniany był stary, jego liczba jodowa oznaczana kilkakrotnie metodą Hanusa wynosiła 173,2. Przyrządzono w kolbach miarowych na 100 *cm*³ szereg roztworów oleju lnianego w czterochlorku węgla i w doświadczeniach dodawano po 4 *cm*³ otrzymanych roztworów, odpowiadające 10, 20, 40, 80, 120, 160 i 240 *mg* oleju lnianego. Stosowano roztwory *BrJ* 0,1*n*, 0,2*n* roztwory *BrJ* z dodatkiem około 2% bromu i jodu, roztwory *ClJ* 0,1*n*, 0,2*n* oraz 0,2*n ClJ* z dodatkiem około 2% jodu. Kwas chromowy

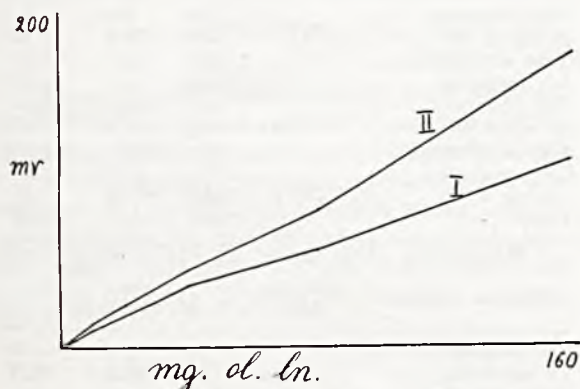
stosowano tylko w stężeniu 0,2n. Poniżej podane są rezultaty pomiarów.

1) Tablice danych dla roztworów *BrJ* 0,25 n i 0,1 n. Napięcia podano po 5 i 10 min. Temperatura 20°. W kolumnie Δv podane są maksymalne odchylenia napięć w poszczególnych doświadczeniach od średnich wartości napięć z trzech seryj pomiarów.

mg oleju lnianego	odpowiad. ilości jodu w mg	napięcie w mv 0,25 n			
		5 min	Δv	10 min	Δv
10	17,3	12	0,3	12	0,2
20	34,6	22	0,2	22,5	0,4
40	69,2	37,5	0,3	38,2	0,3
80	138,4	63,4	0,4	64,0	0,3
160	276,8	116,0	1,0	120,0	0,8
240	415,2	166,0	1,3	169,3	1,3

mg oleju lnianego	odpowied. ilości jodu w mg	napięcie w mv 0,1 n			
		5 min	Δv	10 min	Δv
10	17,3	17,4	0,2	17,6	0,2
20	34,6	29	0,3	29,5	0,3
40	69,2				
80	138,4	83,0	0,8	84,0	0,8
160	276,8	182,0	2,0	195,0	2,4

Charakter zmian napięć przedstawiony jest na wykresie (rycina 11); krzywa I odpowiada 0,2 n, krzywa II — 0,1 n roztworowi.



Rycina 11.

2) Roztwory 0,2 n *BrJ* z dodatkiem bromu i z dodatkiem jodu.

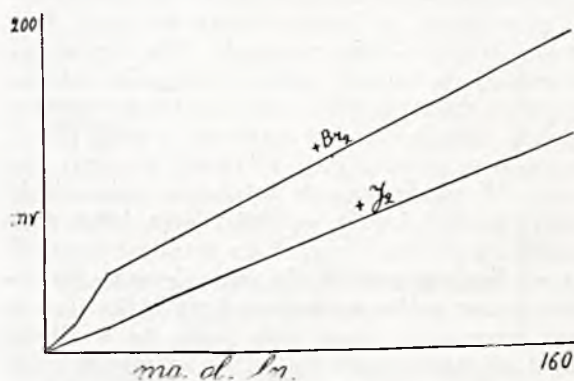
mg oleju lnianego	odpowied. ilości jodu w mg	napięcie w mv 0,2 n + brom			
		5 min	Δv	10 min	Δv
10	17,3	19	0,4	22	0,5
20	34,6	46	0,8	51	0,8
160	276,8	193	4,0	208	4,3

mg oleju lnianego	odpowied. ilości jodu w mg	napięcie w mv 0,2 n + jod.			
		5 min	Δv	10 min	Δv
10	17,3	8,2	0,2	8,8	0,2
20	34,6	16,0	0,2	17,0	0,3
40	69,2	34,0	0,3	34,8	0,3
80	138,4	66,4	0,5	67,8	0,6
160	276,8	129,2	0,9	135,4	1,2

Na rycinie 12 podane są wykresy znalezionych zależności.

Z powyższego wynika, że najprostszymi zależnościami pomiędzy ilością zużywanego jodu (w granicach od 0 do 277 mg) a wartością napięcia odpowiadają roztwory *BrJ* o stężeniach bliskich 0,2 n a zwłaszcza z dodatkiem jodu. W przypadkach tych oznaczane zależności wyrażają się linją bliską prostej.

3) Roztwory *ClJ* 0,2 n z dodatkiem około 2% jodu 0,2 n i 0,1 n.



Rycina 12.

mg oleju lnianego	odpowied. ilości jodu w mg	napięcie w mv 0,2 n			
		5 min	Δv	10 min	Δv
20	34,6	55,2	1,0	59,8	1,4
40	69,2	115,0	2,4	123,0	2,5
80	138,4	162,0	2,8	170,0	3,0
120	207,6	206,0	4,2		

mg oleju lnianego	odpowied. ilości jodu w mg	napięcie w mv 0,2 n + jod.			
		5 min	Δv	10 min	Δv
10	17,3	6,0	0,1	6,0	0,1
20	34,6	12,0	0,2	12,4	0,3
40	69,2	24,0	0,2	25,5	0,4
80	138,4	48,6	0,3	50,0	0,4
160	276,8	100,1	0,4	101,6	0,7
240	415,2	154,0	2,0	156,0	1,8

mg oleju lnianego	odpowied. ilości jodu w mg	napięcie w mv 0,1 n + jod.			
		5 min	Δv	10 min	Δv
10	17,3	8,0	0,0	8,2	0,1
20	34,6	16,1	0,2	16,7	0,2
40	69,2	31,6	0,3	32,7	0,3
80	138,4	63,4	0,3	65,0	0,4
160	276,8	180,0	1,0	186,0	1,1
240	415,2	285,0	2,4	292,0	3,3

Na rycinie 13 podane są wykresy otrzymanych zależności.

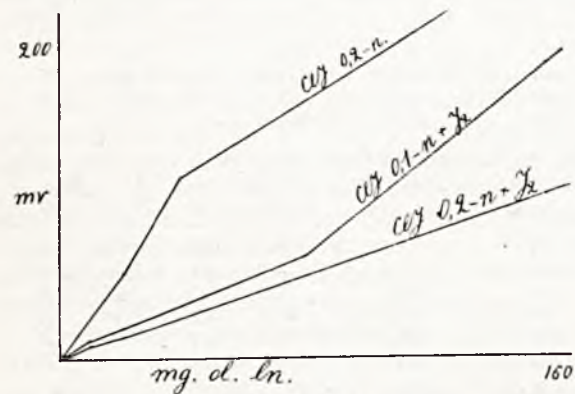
Również między roztworami *ClJ* najodpowiedniejszy okazuje się roztwór 0,2 n zawierający nieduży dodatek jodu.

4) Roztworu kwasu chromowego użyto tylko w jednym stężeniu, a mianowicie około 0,2 n, gdyż i tak w porównaniu z poprzednimi roztworami daje on najmniej dokładne wyniki.

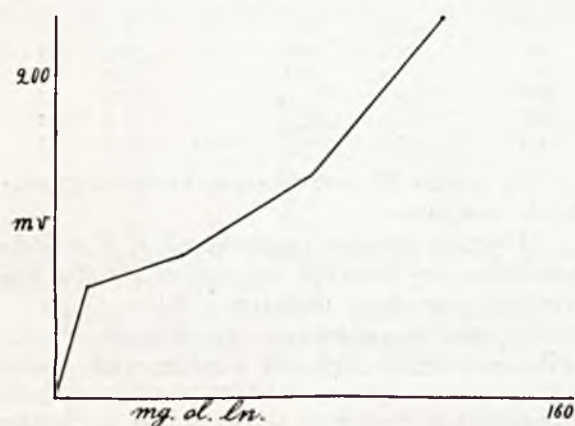
mg oleju lnianego	odpowied. ilości jodu w mg	napięcie w mv			
		5 min	Δv	10 min	Δv
10	17,3	65	2,6	63	3,2
20	34,6	72	3,0	71	4,1
40	69,2	85	2,9	82	3,2
80	138,4	139	4,2	138	3,7
120	207,6	215	4,8	232	5,2

Na rycinie 14 podany jest wykres otrzymanych zależności.

Z otrzymanych rezultatów możemy wyprowadzić wniosek, że pomiędzy obniżeniem potencjału odpowiedniej elektrody utleniająco odtleniającej, a ilością dodanego oleju lnianego istnieje ścisła zależność. Dla roztworów bardziej stężonych, gdzie substancja utleniająca po dodaniu oleju nie jest bliska wyczerpania, zależność ta wyraża się w dość prosty sposób w postaci linii zbliżonej do linii prostej. W podawanych tablicach prócz ilości oleju podawałem w mg ilości jodu, jakie dana masa oleju może wiązać na zasadzie oznaczonych liczb jodowych. Gdyby mierzone obniżenia potencjałów wywołane były tylko ilościami związanego przez olej jodu, to wielkości tych obniżen mogły by służyć wogóle do oznaczania liczb jodowych tłuszczów. W tym celu dla danego roztworu należy ustalić zależność między obniżeniem potencjału a ilością jodu, czyli wycechować dany roztwór za pomocą



Rycina 13.



Rycina 14.

tłuszczu o dokładnie znanej liczbie jodowej. Na podstawie tej zależności oraz mierzonego obniżenia potencjału, wywołanego dodatkkiem badanego tłuszczu, możemy obliczać jego liczbę jodową.

W badanych tłuszczach oznaczono liczby jodowe. bardzo dokładnie metodą Hanusa. Otrzymano następujące rezultaty: olej kokosowy (liczba jodowa — 9,6), tran wielorybi utwardzany (35,0), łój toaletowy (39,4), olej palmowy (58,3, olej orzachowy (89,2), olej sezamowy (105,6) olej lniany (173,2) i pokost lniany (178,0). Do kolbek miarowych na 50 cm³ odważono dokładnie po 2 g badanych tłuszczów i dopełniono do kreski czterochlorkiem węgla. Podczas pomiarów do naczynia elektrodowego dodawano po 3 cm³ tych roztworów, co odpowiadało 120 mg tłuszczu. Świeżo przyrządzone roztwory chlorowców i kwasu chromowego wycechowano roztworami oleju lnianego, dodając po 3 cm³ tego ostatniego odpowiadające 18, 45, 90 i 120 mg oleju. Sporządzone roztwory były w przybliżeniu 0,2n. W załączonych tablicach liczby odpowiadające punktom cechowania przez olej lniany, zostały podkreślone.

Poniżej podane są tablice rezultatów, otrzymanych dla roztworów BrJ.

Roztw. tłuszczu	ilość mg jodu	napięcie w mv 0,2 n		
		5 min	10 min	śr. przyrost
Olej kokosowy . . .		8,5	9,0	,1
18 mg ol. ln. . . .	31,1	22,0	22,4	0,08
Tran utwardzany . . .		29,0	30,0	0,2
Łój toaletowy . . .		33,0	34,2	0,25
Olej palmowy . . .		44,5	45,1	0,22
45 mg ol. ln. . . .	77,0	46,5	47,6	0,22
Olej orzachowy. . .		59,4	60,7	0,26
Olej sezamowy . . .		68,0	70,0	0,4
120 mg ol. ln. . . .	207,6	104,0	107,0	0,6
Pokost		106,6	109,0	0,48

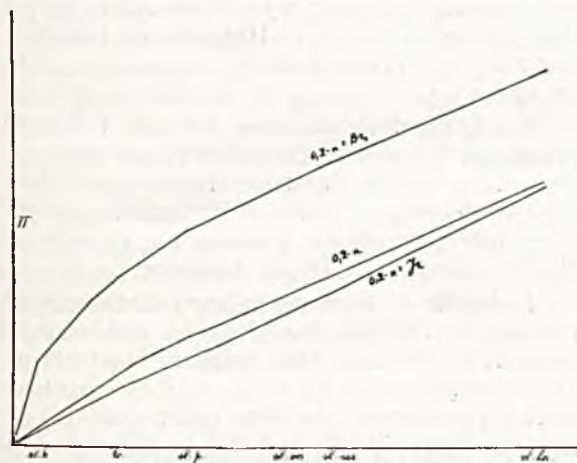
Rezultaty otrzymane dla 0,2 n BrJ + jod.

Roztwór tłuszczu	ilość mg jodu	napięcie w mv		
		5 min	10 min	śr. przyrost
Olej kokosowy . . .		7,0	7,4	0,08
18 mg ol. ln. . . .	31,1	17,4	18,2	0,16
Tran utwardzany . . .		23,6	24,6	0,2
Łój toaletowy . . .		25,2	26,6	0,28
Olej palmowy . . .		36,0	37,0	0,2
45 mg ol. ln. . . .	77,0	38,1	39,5	0,28
Olej orzachowy. . .		52,5	53,6	0,22
Olej sezamowy . . .		62,0	63,5	0,3
120 mg ol. ln. . . .	207,6	102,4	104,4	0,4
Pokost		104,8	107,1	0,46

Ten sam roztwór z dodatkiem bromu.

Roztw. tłuszczu	ilość mg jodu	napięcie w mv		
		5 min	10 min	śr. przyrost
Olej kokosowy . . .		33,4	37,4	0,8
18 mg ol. ln. . . .	31,1	59,0	63,1	0,82
Tran utwardzany . . .		68,5	72,0	0,7
Łój toaletowy . . .		72,2	75,8	0,72
Olej palmowy . . .		87,0	92,0	1,0
45 mg ol. ln. . . .	77,0	90,2	95,0	0,96
Olej orzachowy. . .		99,6	104,8	1,04
Olej sezamowy . . .		114,0	118,5	0,9
120 mg ol. ln. . . .	207,6	148,0	155,0	1,4
Pokost		151,0	157,0	1,2

Z otrzymanych rezultatów wynika, że średnie przyrosty napięć w granicach od 5 do 10 minut dla tłuszczów o małych liczbach jodowych są w przybliżeniu takie same jak dla małych ilości oleju lnianego; dla tłuszczów o większych liczbach jodowych przyrosty napięć odpowiadają przyrostom, otrzymanym dla większych ilości oleju lnianego. Również i charakter krzywych zależności zmian napięć od ilości jodu wiązanego przez dane tłuszcze, obliczonych na podstawie liczb jodowych według Hanusa, jest podobny jak przy cechowaniu tych samych roztworów olejem lnianym.



Rycina 15.

Na podstawie otrzymanych liczb obliczono liczby jodowe badanych tłuszczów, które są zamieszczone w następnej tablicy w zestawieniu z liczbami jodowymi, oznaczonymi metodą Hanusa. Obliczenia dokonano, przyjmując odcinki pomiędzy punktami cechowania, odpowiadające ilościom jodu od 0 do 31,1, od 31,1 do 77 i od 77 do 207, za linie proste.

Rodzaj tłuszczu	według Hanusa	Liczby jodowe ob. z		
		0,2 n	+ J	+ Br
Olej kokosowy	9,6	9,8	10,4	14,6
Tran utwardzany	35,0	36,9	37,5	37,7
Łój toaletowy	39,4	41,6	40,5	42,4
Olej palmowy	58,3	61,3	60,7	61,0
Olej orzachowy	89,2	88,3	88,6	81,8
Olej sezamowy	105,6	104,2	104,4	110,8
Olej lniany	173	173	173	173
Pokost	178	177,7	177,0	178,5

Największe odchylenia wykazują rezultaty otrzymane dla roztworu, zawierającego brom. Wynika to zresztą już z tego, że podczas cechowania tego roztworu olejem lnianym linia zależności napięć od ilości dodawanego oleju daleko odbiega od linii prostej. W następnych tablicach podane są rezultaty, otrzymane dla roztworów 0,2 n *ClJ* czystego oraz zawierającego dodatek jodu.

Tablica dla roztworu 0,2 n *ClJ*.

Roztw. tłuszczu	ilość mg jodu	napięcie w mv		
		5 min	10 min	śr. przyrost
Olej kokosowy		20,0	25,4	1,8
18 mg ol. ln.	31,1	50,0	55,0	1,0
Tran utwardzany		88,0	95,0	1,4
Łój toaletowy		93,2	100,6	1,48
Olej palmowy		120,0	130,0	2,0
45 mg ol. ln.	77,0	130,0	140,0	2,0

Tablica dla roztworu 0,2 n *ClJ* z dodatkiem jodu.

Roztw. tłuszczu	ilość mg jodu	5 min	napięcie w mv	
			10 min	śr. przyrost
Olej kokosowy		4,5 ²	4,5	0,06
18 mg ol. ln.	31,1	11,5	12,0	0,1
Tran utwardzany		16,5	17,0	0,1
Łój toaletowy		18,3	18,8	0,1
Olej palmowy		27,6	28,4	0,18
45 mg ol. ln.	77,0	30,0	30,8	0,16
Olej orzachowy		42,0	43,0	0,2
Olej sezamowy		51,1	52,0	0,18
120 mg ol. ln.	207,6	83,3	84,5	0,24
Pokost		85,4	86,5	0,22

Obliczone na podstawie tych danych liczby jodowe badanych tłuszczów są następujące:

Rodzaj tłuszczu	według Hanusa	Liczby jodowe ob. z	
		0,2 n	+ J
Olej kokosowy	9,6	10,3	9,8
Tran utwardzany	35,0	44,2	34,4
Łój toaletowy	39,4	46,6	40,1
Olej palmowy	58,3	59,7	59,4
Olej orzachowy	89,2	—	88,6
Olej sezamowy	105,6	—	106,6
Olej lniany	173	173	173
Pokost	178	—	177,3

Roztwory czystego *ClJ*, zawierającego prawdopodobnie *Cl₃J*, działają zbyt energicznie na tłuszcze i otrzymane liczby jodowe niekiedy daleko odbiegają od wartości tych liczb, oznaczanych metodą Hanusa. Dodatek jodu, w podanym przykładzie około 3%, wpływa hamująco na obniżenie potencjału i otrzymane wielkości liczb jodowych są bliskie liczb Hanusa. Właściwie domieszka 3% jodu jest zbyt duża. Dla takich roztworów napięcia wahają się w niezbyt szerokich granicach nawet dla tłuszczów o bardzo różnych liczbach jodowych, wobec czego zmniejsza się dokładność oznaczeń. Najlepsze warunki otrzymujemy, jak to sprawdzono w kilku przykładach, dla roztworów zawierających do 2% jodu w stosunku do ilości rozpuszczonego *ClJ*. Otrzymane w warunkach tych rezultaty są bardzo zbliżone do rezultatów podanych dla roztworów *BrJ* z domieszką jodu.

Dla roztworów kwasu chromowego około 0,2 n otrzymano niżej podane rezultaty (str. 74)

Na podstawie tych danych obliczono liczby jodowe, podobnie, jak dla roztworów chlorców (str. 74, tablica druga).

Roztwór tłuszczu	ilość mg jodu	napięcie w <i>mv</i> dla 0,2 n
Olej kokosowy		61,0
18 mg ol. ln.	31,1	70,0
Tran utwardzany		75,0
Łój toaletowy		78,2
Olej palmowy		88,4
45 mg ol. ln.	77,5	92,0
Olej orzachowy		110,4
Olej lniany 120 mg	207,6	215,0
Pokost		220,0

Rodzaj tłuszczu	Liczby jod. według Hanusa	Obliczono
Olej kokosowy	9,6	22,4
Tran utwardzany	35,0	34,5
Łój toaletowy	39,4	39,3
Olej palmowy	58,3	57,4
Olej orzachowy	89,2	81,0
Pokost	178,0	178,2

Dla roztworów kwasu chromowego na obniżenie potencjału elektrody wpływa widocznie nie tylko obecność wiązań nienasyconych, jak to wynika z rezultatów, otrzymanych dla tłuszczu o małej liczbie jodowej. Pomiaru zawarte w granicach liczb, wyznaczonych dodatkiem oleju lnianego, są względnie zgodne z liczbami otrzymanymi metodą Hanusa.

Reasumując otrzymane wyniki, można śmiało powiedzieć, że pomiary obniżania potencjałów elektrod utleniająco-odtleniających zwłaszcza roztworów chlorowców, przez tłuszczu mogą służyć do oznaczania ich liczb jodowych. Stosując roztwory *BrJ* i *ClJ* (z niedużą domieszką jodu) o stężeniach bliskich 0,2 n, otrzymujemy, dodając po 120 mg tłuszczu, dla oleju lnianego obniżenie potencjału powyżej 100 *mv*. Dokładność pomiarów napięć omawianych ogniwi nie przekracza 1,6 *mv*, co w przeliczeniu na liczbę jodową dawało by błąd do 1% — 1,5% jednocyfrowej oznaczanej liczby jodowej. Dla tłuszczów o małych liczbach jodowych, na przykład, oleju kokosowego obniżenia potencjału wahają się koło 7 *mv*. Błąd pomiaru dochodzi do 0,4 *mv* co daje 6% dokładności. Zważywszy jednak, że liczba jodowa oleju kokosowego wynosi wszystkiego około 10, możliwy błąd nie jest zbyt duży. Chcąc otrzymać większą dokładność należało by wykonać kilka pomiarów i wziąć do obliczeń średnią wartość otrzymanych rezultatów. Duży wpływ na dokładność otrzymanych rezultatów wywiera sposób wycechowania stosowanego roztworu przez olej lniany lub inny tłuszcz o dokładnie wiadomej liczbie jodowej. Jeżeli linja zależności między mierzonymi napięciami a ilościami dodawanego oleju lnianego bliska jest linii prostej, wystarczy oznaczyć tę zależność dla niewielu punktów (3—4). W przeciwnym razie rozmieszczenie tych punktów winno być dość gęste, zwłaszcza zwracać należy uwagę, pomiędzy którymi mają się znajdować liczby jodowe badanego

tłuszczu. Tak wycechowawszy większą ilość roztworu, można szybko i dokładnie oznaczać liczby jodowe.

Do kolbki miarowej na 25 *cm*³ odważamy 1 g badanego tłuszczu z dokładnością do 5 mg, rozpuszczamy go w czterochlorku węgla i dopełniamy do kreski. Do obu części opisanego na początku naczynia wlewamy po 15 *cm*³ utleniającego roztworu i sprawdzamy potencjał zerowy. Następnie dolewamy do jednej części 3 *cm*³ (dokładnie do 18 *cm*³) roztworu tłuszczu do drugiej czystego czterochlorku węgla. Po trzy minutowem mieszaniu mierzymy napięcie utworzonego ogniwa w sposób opisany z takim wyrachowaniem, by od chwili dolania roztworu tłuszczu do pomiaru upłynęło 5 minut (z dokładnością do ± 15 sekund).

By przekonać się, czy zmiana napięcia przebiega w sposób prawidłowy, jak przy cechowaniu olejem lnianym należy wykonać conajmniej jeszcze jedno odczytanie na potencjometrze po upływie 6 względnie 10 *min* od chwili dodania roztworu tłuszczu.

Dokładność tym sposobem otrzymanych rezultatów nie jest mniejsza od dokładności osiąganey obecnie stosowanymi metodami. Dla zorientowania się co do wartości opracowanej przezemnie metody potencjometrycznej oznaczania liczby jodowej, poniżej podaję krótki przegląd obecnie najczęściej stosowanych metod oznaczania tej liczby. Wszystkie one polegają na działaniu roztworem chlorowców na odważoną próbkę tłuszczu i odmianowaniu po dodaniu jodku potasowego nieprzereagowanej części jodu roztworem tiosiarczanu. Zależnie od użytych roztworów chlorowców czas ich działania na tłuszcz oraz dokładność wyników są bardzo różne. Według Hübla stosujemy roztwór, otrzymany przez zmieszanie równych objętości roztworów: 25 g jodu w 500 *cm*³ alkoholu i roztworu 30 g *Hg Cl*₂ w 500 *cm*³ alkoholu. Roztwór ten jest bardzo nietrwały i dlatego przygotowujemy go na 24 *godz* przed oznaczeniem. Czas działania na odważony tłuszcz wynosi również 24 *godz* tak, że całe oznaczenie liczby jodowej trwa conajmniej 48 *godz*. Otrzymujemy jednak dokładne wyniki.

Aby otrzymać większą stałość miana roztworu jodu, Waller dodaje do alkoholowego roztworu jodu i sublimatu stężony kwas solny. Otrzymuje się roztwór o stalszym mianie względem jodu lecz zato sposób ten daje mniej dokładne (zbyt niskie) rezultaty.

Roztwór *Wij*sa (0,2 n *ClJ* w kwasie octowym lodowatym z dodatkiem około 2% jodu), a zwłaszcza roztwór Hanusa (0,2 n *BrJ* w kwasie octowym lodowatym) działają szybko na tłuszcz. Roztwór Hanusa wymaga tylko od 15 do 30 *min* czasu działania na tłuszcz, rezultaty są nieco wyższe niż otrzy-

mywane metodą Hübla. Zwłaszcza metoda Wijsa daje zbyt duże wyniki. Ponieważ jednocześnie musimy wykonywać ślepą próbę, to nawet, stosując roztwór Hanusa, podczas oznaczania liczby jodowej zużywamy około jednej godziny czasu. Niekiedy stosujemy bardzo szybkie metody oznaczania liczby jodowej, na przykład, metodę Margoschesa, wymagającą wszystkiego około 15 — 20 min czasu, lecz dokładność otrzymanych wyników jest bardzo problematyczna.

Podana w pracy niniejszej metoda potencjometryczna pod względem dokładności nie ustępuje metodzie Hanusa, a jednocześnie wybitnie skraca czas oznaczania liczby jodowej. Jedno odważenie tłuszczu daje możliwość wykonania kilku pięciu minutowych oznaczeń. Mam przekonanie, że stosując mniejsze objętości a zwłaszcza większe rozcieńczenia utleniających płynów, opisaną metodę potencjometryczną można zastosować do mikroanalizy oznaczeń liczby jodowej.

Na zakończenie poczytuję sobie za miły obowiązek złożenie najserdeczniejszego podziękowania Panu Profesorowi Kazimierzowi

Smoleńskiemu za umożliwienie mi wykonania pracy mojej i zainteresowanie się nią.

Streszczenie.

1. Omówiono możliwość zastosowania w celach analitycznych wpływów, wywieranych przez pewne substancje, na potencjały układów utleniająco-oddleniających.

2. Dla przykładu rozpatrzono wpływ tłuszczów na potencjały roztworów *BrJ*, *ClJ* i kwasu chromowego. Stwierdzono zależność między obniżeniem tych potencjałów a ilością dodawanego oleju lnianego.

3. Opracowano nową metodę potencjometrycznego oznaczania liczby jodowej tłuszczów.

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Es wird die Möglichkeit besprochen, die Wirkung, welche gewisse Substanzen auf die Red-Oxy-Potentiale mancher Systeme ausüben, für analytische Zwecke zu verwerten.

2. Beispielsweise wird der Einfluss von Fetten auf die Potentiale von *BrJ*, *ClJ* und von Chromsäure behandelt. Es wurde eine Abhängigkeit zwischen der Erniedrigung dieser Potentiale und der zugesetzten Menge von Leinöl festgestellt.

3. Es wurde ein neues Verfahren zur potentiometrischen Bestimmung der Jodzahl von Fetten ausgearbeitet.

Miano stałych tłuszczów zwierzęcych i ich mieszanin

Le titre des graisses solides et de leurs mélanges

ADAM KOSS

Zakład Technologji Chemicznej Środków Leczniczych Uniwersytetu Warszawskiego
Kierownik Zakładu prof. inż. Adam Koss

Nadeszło 29 kwietnia 1935

Znajomość i zastosowanie naturalnych tłuszczów stałych oraz ciekłych (olejów) sięga bardzo odległych dziejów ludzkości. Prawdopodobnie różnorodność tego zastosowania wzrosła nieznacznie w porównaniu z czasami nawet przedhistorycznymi, zmieniła się natomiast głównie skala zużycia tłuszczów.

W obecnych czasach tłuszcze i oleje obejmują następujące dziedziny: spożycie, mydlarstwo, oświetlenie, smary, włókiennictwo, konserwacja.

Zależnie od przeznaczenia tłuszcze i oleje podlegają przed ich użyciem badaniu, które winno być przede wszystkim celowe; wszechstronna analiza tych materiałów jest zbyt złożona, przewlekła i kosztowna, aby ją można było stosować w każdym wypadku; pozatem jest ona nawet zbędna, a więc — nieprodukcyjna.

To też w wypadkach badania tłuszczów stałych dla celów przemysłowo-technicznych niemal do końca XIX wieku zadowalano się oznaczaniem ich „punktu topnienia”; ta ce-

cha z wielu względów straciła obecnie swoje znaczenie, ustąpiwszy pierwszeństwa punktowi krzepnięcia. Główną przyczyną tej zamiany były trudności, napotymane przy oznaczaniu „punktu topnienia”, a wypływające stąd, że tłuszcze¹⁾ nie posiadają właśnie takiego „punktu”, lecz zależnie od składu topnieją w węższych lub szerszych granicach: najprzód mętnieją i dopiero później przechodzą z wolna w klarowną ciecz²⁾. Początkowo sądzono, że przyczyna pochodzi stąd, iż tłuszcze są złożoną mieszaniną glicerydów z różnymi punktami topnienia; bliższe badania wykazały, że nawet czyste glicerydy wyższych kwasów tłuszczowych, jak np. β -palmitodwustearo-gliceryd, trzystearo-gliceryd również posiadają t. zw. „podwójny punkt topnienia”. Zjawisko to jest dziś dobrze znane, a rozpiętość granic topnienia tłuszczu

¹⁾ W artykule tym jest mowa wyłącznie o naturalnych tłuszczach stałych, a nie o t. zw. „hartowanych”, czyli zestalonych na drodze katalitycznego uwodornienia.

²⁾ G. Hefter, Technologie d. Fette u. Öle (1906), I, 85.

wynosi niejednokrotnie kilkanaście stopni, jak dowiedli H. Kreis³⁾, H. Kreis i A. Hafner⁴⁾, A. Bömer⁵⁾. W tem rozumieniu zbadane przez A. Bömera: amerykański tłuszcz wierzby ma „punkty topnienia” 45° i 61°, tłuszcz wołowy 43° i 58,8°; tę samą właściwość wykazały również inne tłuszcze, jak: barani, kozłowy i wreszcie — oleje roślinne. Wspomniana cecha tłuszczów przyczyniała w swoim czasie, jak o tem pisze E. v. Boyen⁶⁾, sądom wielu kłopotów, będących skutkiem głównie braku decyzji ze strony chemików, który z „punktów topnienia” uważać za właściwy: początkowy — niższy (mięknienie), czy też końcowy — wyższy (przemiana w klarowną ciecz). Ten niezdecydowany stan trwa bodaj do dziś.

Jakkolwiek to złożone zjawisko było już samo przez się dostateczną przyczyną rozbieżności wyników, otrzymywanych przez różnych autorów, powiększał trudności fakt stosowania wielorakich metod do oznaczania „punktu topnienia” tłuszczów, że wymienimy chociażby tylko następujące: kapilara (prosta z dnem zatopionem, prosta obustronnie otwarta⁷⁾, zgięta w kształcie U obustronnie otwarta⁸⁾), termometr Pohla⁹⁾, termometr Ubbelohdego¹⁰⁾.

Jeżeli do przytoczonych wyżej trudności dodać panującą i dziś niezgodność poglądów na sprawę metody, wówczas dojdzie się do wniosku, że istotnie ocena tłuszczu dla przemysłu i skarbu na tej podstawie nie może być uważana za prędką, łatwą i miarodajną.

To też „punkt topnienia” naogół ustąpił miejsca innej charakterystyce, prostszej i pewniejszej, zachował jednak swe znaczenie przy badaniu tłuszczów jadalnych, zwłaszcza od czasu wejścia w życie metody Polenskego¹¹⁾, polegającej na oznaczeniu t. zw. „Dyferencji Polenskego” (D. P. albo D. Z.), czyli różnicy między warunkowo przez tego badacza ustalonymi: „punktem topnienia” i punktem krzepnięcia.

Już oddawna było rzeczą znaną, że świeżo stopione i następnie szybko zakrzepłe tłuszcze przy powtórznem ogrzewaniu wydzielają ciepło w chwili ponownego topnienia i wskutek tego znowu krzepną przejściowo

pomimo stałego dopływu ciepła z zewnątrz. Obserwowali to zarówno Rüdorff¹²⁾ jako też F. Guth¹³⁾. Zwłaszcza pierwszy z nich zajął się tem zjawiskiem wyczerpująco z myślą przyżtkowania go, jako charakterystyki, przy badaniu tłuszczów, które też pod tym względem podzielił na trzy kategorie, a mianowicie: posiadające podczas krzepnięcia maksimum, zachowujące stałą temperaturę przez pewien okres, nie wykazujące stałego punktu krzepnięcia. Później Rüdorff odstąpił od swego pierwotnego zamiaru i zajął się oznaczaniem punktów krzepnięcia mieszaniny wolnych kwasów, wydzielonych z tłuszczów, czyli tak zwanego „miana tłuszczów”. Ta charakterystyka odgrywa dzisiaj znaczną rolę, ponieważ surowce tłuszczowe do wyrobu mydła i świec są oceniane chyba wyłącznie według niej. Ujemną stroną tego zagadnienia w dzisiejszych czasach jest znowu brak ujednostajnionej metody. Do tego ujednostajnienia, jako do konieczności, nawoływał już na III Kongresie międzynarodowym chemji czystej i stosowanej A. Żukow¹⁴⁾, podkreślając, że niektóre z używanych w tym celu przyrządów mają konstrukcję wręcz dowolną, pozbawioną wszelkich podstaw naukowych¹⁵⁾. Wreszcie na VII Kongresie międzynarodowym chemji stosowanej, który się odbył w Londynie w 1909 roku, J. Lewkowsch¹⁶⁾ zdołał wprawdzie spowodować uchwałę, przyjmującą metodę Dalicana¹⁷⁾, jako międzynarodową, do oznaczania „miana tłuszczów”, lecz uchwała ta faktycznie nie weszła w życie.

W obecnej chwili istnieją następujące cztery metody, jako główne, do oznaczeń tego rodzaju:

1. Finkenera¹⁷⁾, stosowana w Niemczech na komorach celnych,

2. A. Żukowa, przyjęta dawniej w Rosji, obecnie jest w użyciu w Polsce, oraz częściowo w Niemczech i w Austrii; konstrukcja przyrządu opiera się na zasadach depresjometru Eykmana¹⁸⁾,

3. Wolfbauera, używana w Austrii,

4. Dalicana, rozpowszechniona w Anglii, U. S. A.¹⁹⁾ i we Francji²⁰⁾.

¹²⁾ Dinglers polytechn. J. 198, 531 (1870); J. Lewkowsch, Chemical Technologie and Analysis of Oils, Fats and Waxes (1921), I, 330.

¹³⁾ Z. Biologie 26, 109, (1902).

¹⁴⁾ Chem. Rev. Fett-Harz-Ind. 6, 11, (1898).

¹⁵⁾ Z. angew. Chem. 2, 563, (1889); Chem. Ztg. 25, 1111, (1901).

¹⁶⁾ Bericht d. Internation. Analysenkom. a. d. VII. Kongress, 180.

¹⁷⁾ Mitt. kgl. tech. Vers. chsanstalt. Berlin 7, 27, (1889); D. Holde — L. Gautier, Traité d'Analyse etc. (1909), 346.

¹⁸⁾ jak pod 14; Holde-Gautier 309; Houben-Weyl, die Methoden d. organischen Chemie (1921), I, 840; Z. physik. Chem. 2, 964, (1899); 3, 113 i 205; 4, 97.

¹⁹⁾ zmodyfikowana, Chem. Rev. 16, 234, (1909).

²⁰⁾ zmodyfikowana, Seifensiederztg 36, 1282, 1333, (1909).

³⁾ Chem. Ztg. 26, 384, (1902); Z. Unters. Nahr. Genussm. 6, 367, (1903).

⁴⁾ Z. Unters. Nahr. Genussm. 7, 641, (1904).

⁵⁾ Z. Unters. Nahr. Genussm. 14, 90, (1907).

⁶⁾ Z. angew. Chem. 12, 385, (1899).

⁷⁾ Pharm. Journ. (1899), July 29; Chem. Ztg. 29, 1225, (1905).

⁸⁾ Z. Unters. Nahr. Genussm. 1, 81, (1898).

⁹⁾ R. Benedikt u. F. Ulzer, Analyse d. Fette u. Wachsarten (1903), 118.

¹⁰⁾ Z. angew. Chem. 18 1220, (1905); Handbuch d. Chem. u. Technol. d. Öle u. Fette I, 324, (1908).

¹¹⁾ Z. Unters. Nahr. Genussm. 14, 758, (1907); 17, 281, (1907).

Pozatem znamy jeszcze metody: Polenskego²¹⁾, F. Tate²²⁾, Halle a. d. S. Mineralölind. A. G.²³⁾.

Oprócz wymienionych metod możnaby przytoczyć jeszcze inne, mniej rozpowszechnione, gdyż pomysłowość w tym kierunku nie jest mniejsza, niż przy oznaczaniu „punktu topnienia”, a jak utrzymuje A. Żukow, analitycy co rok wynajdują po kilka przyrządów.

Na wysokość miana, niezależnie od metody, wpływają oczywiście również warunki wykonania oznaczeń, jako to: suchość kwasów, ich ilość, temperatura otoczenia, prędkość stygnięcia, skłócanie w momencie zaczynającej się krystalizacji albo krzepnięcia spokojne. Bez względu na metodę punkty topnienia kwasów znajdują się wogóle wyżej od punktów ich krzepnięcia, i oba te punkty są wyższe dla kwasów, niż dla tłuszczów.

Wszyscy autorzy są zdania, że do tego rodzaju oznaczeń można używać tylko suchych kwasów, lecz suszenie to wykonywają jak wiadomo najrozmaiciej.

Sprawa ilości kwasów została rozstrzygnięta praktycznie przez ustalenie minimalnej objętości naczynia.

Również ustalono doświadczalnie, że wpływ temperatury otoczenia na miano nie odgrywa roli w granicach 15 — 20°, natomiast oznaczenia, wykonane w otoczeniu, odbiegającym od tych granic, nie są miarodajne²⁴⁾.

Dalszym warunkiem prawidłowości jest zachowanie spokoju otoczenia, gdyż przy prądach powietrza oznaczenie bywa czasami wprost niewykonalne²⁵⁾.

Sprawa krzepnięcia ze skłócaniem względnie w spokoju będzie omówiona w części doświadczalnej artykułu.

Przy prawidłowym i starannym oznaczaniu miana tego samego tłuszczu i według jednej metody otrzymuje się wyniki naogół zgodne, względnie różniące się między sobą o 0,1 — 0,2°, różnice, wynoszące 1° i więcej są w tym wypadku skutkiem nieprzestrzegania obowiązujących warunków. W podobnych razach kwasy najczęściej nie były uprzednio ogrzane do odpowiedniej temperatury (ok. 15° powyżej punktu topnienia).

Różnice miana tego samego tłuszczu według różnych metod są znacznie większe i mogą wynosić nawet kilka stopni. To też konieczność ujednostajnienia przyrządów i warunków oznaczenia jest rzeczą istotnie palą-

cą, i potrzeba radykalnej reformy w tym kierunku nie może podlegać żadnej dyskusji.

Część doświadczalna.

W uzupełnieniu spostrzeżeń, podanych w artykule wstępnym²⁶⁾ na temat miana tłuszczów, przytacza się obecnie wyniki oznaczeń szczegółowych, otrzymane z kwasami tłuszczowymi: wieprzowego, baraniego, kozłowego, wołowego, końskiego i ponownie wieprzowego.

Otrzymywanie kwasów do tych oznaczeń było zgodne z ustalonymi normami²⁷⁾ (staranne zmydlenie tłuszczów na wodnej kąpieli z zachowaniem ostrożności przeciw ich rozkładowi, usunięcie produktów ubocznych, suszenie w myśl wskazań metody i t. p.).

Suszenie przy metodzie Finkenera wykonywano stale w suszarce przy temperaturze około 100 — 105° w ciągu 30 — 45 minut; ten zabieg okazał się bardziej celowy od wrzącej kąpieli wodnej²⁸⁾.

Opisywane w niniejszym artykule oznaczenia ukończono w 1933 r., jednak nie mogły one być wcześniej podane do wiadomości z przyczyn niezależnych, a także dlatego, że z nich wyłoniły się zagadnienia inne, obecnie już częściowo wyjaśnione, a częściowo będące jeszcze w opracowaniu.

Wyniki były otrzymywane prawie bez wyjątku w temperaturze pokojowej 15 — 20°, odstępstwa od tej normy są zaznaczone w tekście. Wszystkie termometry uprzednio sprawdzano, ponadto zanotowane miano pozorne korygowano według poprawki na ochłodzenie²⁹⁾:

$$\Delta T = L (T' - t) \cdot 0,000154^\circ$$

Przyrząd Finkenera posiada skalę, dokładną do 0,2°, przyrządy Żukowa i Wolfbauera — do 0,1°; tym sposobem setne części stopnia mogą być notowane tylko w przybliżeniu, jakkolwiek — przy dostatecznej wprawie — z dużą dozą dokładności; nie odgrywa to zresztą decydującej roli, zwłaszcza jeśli zagadnienie jest traktowane z użytkowego punktu widzenia.

W celu uniknięcia ujemnego wpływu prądów powietrza na przebieg i wyniki oznaczeń stawiano przed całym przyrządem szklany ekran, poprzez który czyniono wszystkie spostrzeżenia. W tym samym celu stosowano, niezależnie od poprzedniej, również inną ostrożność, o czym mowa przy doświadczaniach.

Przed przystąpieniem do opisu tablic należy nadmienić, że cały zebrany w niniejszym

21) Pharmac. Zentralhalle 52, 103, (1912); Lunge-Berl, Chemisch-Technische Untersuch.-Methoden, (1923), III, 543.

22) J. Lewkowitsch, I, 515.

23) Holde-Gautier, 308.

24) doświadczenia własne.

25) doświadczenia własne.

26) Przemysł Chem. 16, 196, (1932).

27) Holde-Gautier 309 i 346.

28) doświadczenia własne.

29) L. Gattermann, przekł. M. Dominikiewicz (1909), 29.

artykule materiał doświadczalny jest poniekąd dziełem przypadku; powtarzając oznaczenie miana kwasów z tłuszczu wieprzowego, stojących na powietrzu w ciągu kilku dni, zauważono wzrost tej cechy o parę dziesiątych stopnia; wielokrotne sprawdzanie temperatury wykazało, że możliwość błędu jest w danym razie wykluczona. O podobnym zjawisku nie spotyka się w literaturze jakiegś wzmianki, popartej niezbędnym materiałem doświadczalnym. Tak powstał szereg oznaczeń najróżnorodniejszych, a następnie systematycznych.

Tablica 1, orientacyjna, jest podzielona na cztery serie (A, B, C, D) i obejmuje tylko część, mianowicie 28, najbardziej charakterystycznych oznaczeń, wykonanych tytułem próby z kwasami tłuszczu wieprzowego według trzech najbardziej rozpowszechnionych metod: Finkenera, Żukowa, Wolfbauera³⁰⁾; dane tej tablicy przedstawiają zbiorowy wpływ następujących czynników na miano: powietrza i wilgoci w czasie, liczby topień oraz metody.

TABLICA 1.
Tłuszcz wieprzowy.

Seria	Ozn. Nr.	Kwasy przed oznacz.			Miano w C°		
		Na pow. i wilg. w ciągu		topione razy	Finkener (zmodyfik.)	Żukow	Wolfbauer
		tyg.	dni				
A	1	0	0	0	39,20		
	2	0	2	2	39,60		
	3	0	2	3	—	40,75	
	4	0	2	4	—	41,00	
B	5	1	0	1	39,60		
	6	1	0	1	39,65		
	7	1	0	1	—	41,18	
	8	1	0	2	—	41,70	
	9	1	0	2	—	—	41,15
C	10	3	0	1	40,15	—	—
	11	3	0	1	40,03	—	—
	12	3	0	1	—	41,80	—
	13	3	0	1	—	41,83	—
	14	3	0	1	—	—	41,98
	15	3	0	2	—	—	41,75
	16	3	2	3	40,00	—	—
	17	3	2	3	—	41,80	—
	18	3	2	3	—	—	41,80
	19	3	4	3	40,53	—	—
20	3	5	4	40,55	—	—	
D	21	5	0	1	40,60	—	—
	22	5	0	2	40,63	—	—
	23	5	0	3	—	—	41,55
	24	5	3	4	—	—	41,50
	25	5	3	1	—	41,23	—
	26	5	3	2	—	41,23	—
	27	5	3	1	41,08	—	—
	28	5	3	2	—	—	41,58

³⁰⁾ jest to właściwie uprzyświecony i udogodniony sposób Dalicana.

Ogólny układ tablicy 1 jest zrozumiały; należy tylko zwrócić uwagę na dwa jej szczegóły:

1) czas działania powietrza i wilgoci na próbkę kwasów tłuszczowych rośnie wraz z liczbą porządkową oznaczenia; rozpiętość oznaczeń w czasie obejmuje okres pięciu tygodni trzech dni,

2) w kolumnie 5 pierwsze wydzielenie wolnych kwasów z tłuszczu oznaczone jest cyfrą 0.

Przy rozpatrywaniu tej tablicy dostrzega się w kolumnie 6, zawierającej oznaczenia według Finkenera, pewną wyraźną prawidłowość: miano tłuszczu rośnie wraz z okresem działania powietrza i wilgoci przy jednakowych pozostałych warunkach; dowodem tego jest następujące zestawienie:

Nr. oznaczenia	wzrost miana
5; 10; 21; 27	$41,08^0 - 39,60^0 = 1,48^0$
16; 19	$40,53^0 - 40,00^0 = 0,53^0$
2; 22	$40,63^0 - 39,60^0 = 1,03^0$

W kolumnie 7 (oznaczenia według Żukowa) również dostrzega się stopniowy wzrost miana dla seryj: A, B, C; natomiast w serji D miano jest niższe, niż w serji C, przeciętnie o 0,57°; wysokość tej różnicy wyklucza oczywiście omyłkę. Uderza jeszcze wzrost miana między oznaczeniem 7 i 8 o 0,52°.

Analogiczne zjawisko jest do zanotowania i w kolumnie 8 (oznaczenia według Wolfbauera), tylko spadek miana w serji D w stosunku do serji C wynosi przeciętnie 0,30°.

Jeszcze jeden szczegół tej tablicy zasługuje na podkreślenie: przy porównaniu oznaczeń 12 i 13 według Żukowa z oznaczeniem 14 według Wolfbauera, otrzymanych w jednakowych warunkach, widać między nimi różnicę 0,15 — 0,18°; podobnie między oznaczeniami 26 i 28 różnica wynosi 0,35°. Jeżeli do różnicy pierwszej można odnieść się z pewną tolerancją, to żadną miarą nie da się jej zastosować w odniesieniu do liczby 0,35°. A zatem, w myśl tych wyników, miana według Żukowa i Wolfbauera nie są tak zgodne, jak to podaje literatura³¹⁾.

Z całego opisu tablicy 1 widać, że:

1) sumaryczny wpływ powietrza i wilgoci w czasie na miano kwasów nie ulega wątpliwości,

2) prawidłowość, zaobserwowana dla metody Finkenera w zmianie miana kwasów, znajduje tylko częściowe potwierdzenie dla metod Żukowa i Wolfbauera.

Natomiast nie zostało tutaj dostatecznie wyjaśnione, w jakim kierunku wpływa wielokrotność topienia kwasów na ich miano — przede wszystkim z powodu stosunkowo nie-

³¹⁾ Holde-Gautier, 348.

dostatecznej liczby doświadczeń, jakkolwiek na pewną uwagę zasługuje porównanie oznaczeń: 10 (40,15°, topienie jednokrotne) i 16 (40,00°, topienie trzykrotne), oraz 14 (41,98° topienie jednokrotne) i 15 (41,75°, topienie dwukrotne). I właśnie to zagadnienie jest głównym tematem następnych doświadczeń, zebranych w tablicach 2 — 7 artykułu.

Początkowo mierzano zbadać wpływ wielokrotności topień na miano wybranych tłuszczów przy pomocy wszystkich trzech wymienionych metod, uważając, że takie dane dostarczyłyby kompletnego materiału porównawczego. Wobec wyników tablicy 1 porzucono pierwotny zamiar i zatrzymano się wyłącznie na metodzie Finkenera, która przy uwzględnieniu warunków, podanych wyżej (obserwacja przez ekran i t. p.), jest najdokładniejsza, ponieważ oznaczenie odbywa się tutaj przez cały czas w spokoju; unika się przeto ewentualnych różnic, mogących powstać przy wstrząsaniu (Żukow) lub mieszaniu (Wolfbauer) kwasów w chwili rozpoczynającej się krystalizacji — nawet przy pozornie doskonałej standardyzacji ruchów; że podobne czynności mają wpływ na miano, dowiódł A. Żukow³²⁾ w licznych swych pracach, których część była przytoczona wyżej. Autor ten podkreśla, że w większości aparatów najistotniejszą trudność stanowi wybór momentu, kiedy należy odczytać temperaturę, oraz — rozpocząć czy skończyć skłócanie, względnie mieszanie kwasów. Inny autor, mianowicie R. Melbrum³³⁾, stwierdził również, że metoda Dalicana daje dokładniejsze wyniki, jeśli ją stosować bez mieszania kwasów.

W świetle tak rzeczowych uwag, popartych bardzo obszernymi studjami, wydaje się zupełnie nieprzekonywającym zalecenie J. Lunda³⁴⁾, który radzi silne skłócanie badanego tłuszczu (kwasów) na „początku krzepnięcia”. Jako wskazówka do rozpoczęcia skłócania ma służyć moment, kiedy temperatura spada nie więcej, jak o 0,2° na minutę (!); wówczas wyjmuje się kolbkę ze skrzynki, skłóca zawartość 8 — 10 razy, poczem wstawia znowu do skrzynki. Jeśli temperatura nie zacznie podnosić się po 10 minutach obserwacji, skłócanie powtarza się (!); podniesienie temperatury powinno wynosić minimum 3 — 5°.

Otóż J. Lund udzielając podobnej rady, ignoruje cały szereg okoliczności, jak np. że:

1) nie wszystkie tłuszcze (i kwasy) wykazują wzrost temperatury,

2) metoda Finkenera może być stosowana do oznaczeń jedynie w spokoju; wyjmowanie kolbki ze skrzynki izolacyjnej przed

ukończeniem oznaczenia powoduje niedopuszczalne oziębienie, które musi się odbić ujemnie na wynikach.

Z przytoczonych względów, mimo zachęcających zaleceń Lunda, stosowano metodę Finkenera bez tej inowacji.

Początkowo używano w Zakładzie przemysłowego przyrządu Finkenera, jednak później, zachowując części szklane (kolbkę i termometr), poddano pewnej modyfikacji kształt bukowej skrzynki ochronnej: zamiast kwadratowego nadano jej przekrój okrągły³⁵⁾ i zamiast pokrywki dwudzielnej na zawiaskach zastosowano jednolitą stożkową, nakładaną przez wierzch termometru, gdy kolbka zostanie wstawiona do futerału; przez te zmiany wykonanie i obsługa przyrządu są znacznie uproszczone, a jego trwałość — niepomniernie zwiększona.

Futerał w przekroju pionowym i w planie pokazany jest na rycinie 1 w skali 1 : 2, wymiary są podane w *mm*; w tych warunkach środek kulistej części kolbki przypada mniej więcej na wysokości 1/4 cylindrycznej powierzchni wnętrza futerału (u Finkenera w 1/2 wysokości).

Na dnie futerału umieszczano z początku izolację w postaci warstwy korka z wgłębieniem, odpowiadającym kolbce i wypełniano przestrzeń między ściankami futerału a kolbką wełną drzewną. Później stwierdzono doświadczalnie, że *wystarcza* izolacja tylko pod dnem kolbki w postaci tejże wełny o grubości warstwy 10 *mm*, a przy oznaczaniu miana tłuszczów wysokotopnych nawet ta ostatnia ostrożność *jest zbędna*.

W razie wykonywania oznaczeń z tłuszczami (kwasami) ciekłymi, których punkt krzepnięcia często nie przekracza zaledwie kilku stopni powyżej zera, stosuje się podkładkę z wełny drzewnej o grubości 25 *mm*; wysokość futerału *pozwała* na to uzupełnienie, i wówczas cała skala termometru jest widoczna, a obserwacja ułatwiona; w ostatnim wypadku należy też dodać i boczną izolację kolbki.

Tak zmieniony przyrząd Finkenera jest używany w Zakładzie Technologji Chemicznej Środków Leczniczych od kilku lat; początkowo sprawdzano go systematycznie przy pomocy przyrządu normalnego, lecz obecnie zarzucono tę kontrolę, gdyż wyniki obydwóch przyrządów — przynajmniej w warunkach rozporządzalnych — są zgodne do setnych części stopnia.

W związku z poruszoną koniecznością zachowania spokoju stwierdzono wielokrotnie, że przy ruchu powietrza nawet kwasy twarde tłuszczy, a więc posiadające w warunkach prawidłowo wykonanego oznaczenia wybitny punkt maksimum, mogą dać zupełnie regularny spadek temperatury³⁶⁾; słowem wspomniane tłuszcze mogą wogóle ujawnić

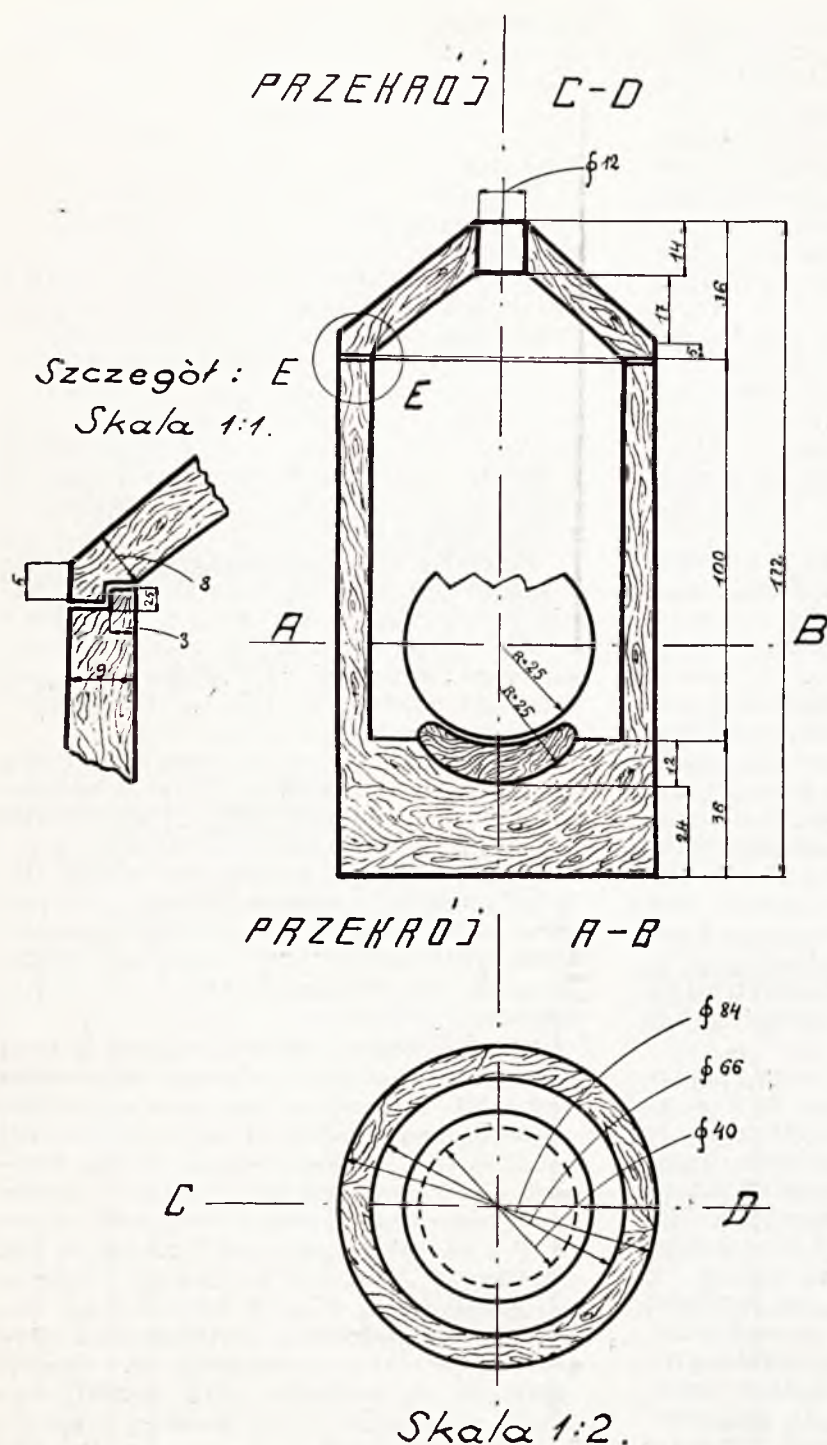
³²⁾ jak pod 14; Chem. Ztg. 25, 1111, (1901).

³³⁾ Chem. Zentr. (1913), II, 2108.

³⁴⁾ Chem. Zentr. (1934), II, 2310.

³⁵⁾ futerał jest toczony.

³⁶⁾ doświadczenia własne.



Rycina 1.

nić brak miana. Wystarczy jednak powtórzyć podobne doświadczenie w niezbędnym spokoju, a miano występuje natychmiast i może być *uwidocznione na wykresie*.

Warunek niezbędnego spokoju osiąga się, prócz postawienia odpowiedniego ekranu, również przez wykonanie doświadczenia w zupełnie izolowanym miejscu. Tylko wówczas można uważać wynik za prawidłowy.

Warunki te były w całości spełnione przy wszystkich oznaczeniach, podanych w niniejszym artykule. Dziwnym zbiegiem okoliczności nie spotyka się w literaturze *odpowiedniej wzmianki* o potrzebie tej ostrożności.

Następne oznaczenia wykonano z tłuszczem baranin, jak podaje tablica 2.

Ukończono je w ciągu czterech dni i przez cały ten czas kwasy były zamknięte w kolbce. Może ten krótki okres jest przyczyną prawie zupełnej stałości miana na odcinku oznaczeń 1—9, chociaż jest rzeczą bardziej prawdopodobną, że zjawisko to powodują *inne* czynniki (skład kwasów, izolacja wilgoci i t. p.). Jest znamienne, jak widać z oznaczenia 10, że dodatek kwasów jeden raz topionych, które uprzednio były wystawione na powietrzu i wilgoci w ciągu trzech dni, powoduje wyraźny wzrost miana mieszanki o $0,13^\circ$ analogiczne fakty będą stwierdzone jeszcze niejednokrotnie.

W tablicy 3 jest przytoczony wynik oznaczeń, dokonanych z tłuszczem wołowym.

Oznaczenia w liczbie 12 są skoncentrowane na odcinku pięciu dni. W ciągu czterech dni powtórzono 9 razy topienie tej samej porcji kwasów, trzymany w zamkniętej kolbce; pomimo pewnych, zresztą nieznacznych, wahań tendencja spadkowa miana jest wyraźna i ostatecznie wynosi $0,20^\circ$.

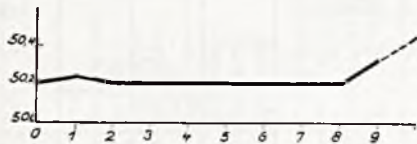
Dodatek nowej porcji kwasów jeden raz topionych i wystawionych na działanie powietrza i wilgoci w ciągu trzech dni, powoduje wzrost miana mieszanki $10 + 1$ o $0,50^\circ$. Oznaczenie 12, wykonane następnego dnia z mieszanką $11 + 2$, trzymaną w zamkniętej kolbce, wykazuje, że miano pozostało niezmiennione.

Tablice 4 i 5 zawierają dane, dotyczące tłuszczu kozłowego. Tutaj zarysowuje się wyraźniej wpływ czasu, powietrza i wilgoci

oraz liczby razy topienia kwasów na wysokość miana.

TABLICA 2.
Tłuszcz barani.

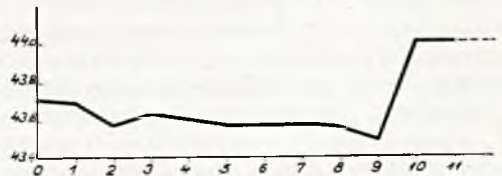
Oznaczenia Nr.	Kwasy przed oznacz.		Stosunek objętośc. mieszanki	Miano w C ^o według Finkenera (zmodyfikowan.)	Kwasy przechowywane	Miana	
	wytopione na dni	topione razy				wzrost w C ^o	spadek w C ^o
2	1	1	—	50,23			
3	1	2	—	50,20			
4	1	3	—	50,20			
5	1	4	—	50,20			
6	2	5	—	50,20			
7	2	6	—	50,20			
8	2	7	—	50,20			
9	4	8	—	50,20	0,00 ^o	0,00 ^o	
10	4	9+1	1:1	50,33	kwasy 1 na pow. w ciągu 3 dni	0,13 ^o	



Rycina 2. Tłuszcz barani.

TABLICA 3.
Tłuszcz wołowy.

Oznaczenie Nr.	Kwasy przed ozn.		Stosunek objętośc. mieszanki	Miano w C ^o według Finkenera (zmodyfik.)	Kwasy przechowywane	Miana	
	wytopione na dni	topione razy				wzrost w C ^o	spadek w C ^o
1	0	0	—	43,70	w zamkniętej kolbce		
2	1	1	—	43,68			
3	1	2	—	43,58			
4	1	3	—	43,63			
5	1	4	—	43,60			
6	3	5	—	43,58			
7	3	6	—	43,58			
8	3	7	—	43,58			
9	3	9	—	43,55			
10	4	9	—	43,50			
11	4	10+1	1:1	44,00	kwasy 1 na pow. w ciągu 3 dni	0,50	
12	5	11+2	1:1	44,00	w zamkn. kolbce	0,00	0,00



Rycina 3. Tłuszcz wołowy.

TABLICA 4.
Tłuszcz kozłowy.

Oznaczenie Nr.	Kwasy przed oznaczeniem			Stosunek objętośc. mieszanki	Miano w C ^o według Finkenera (zmodyfik.)	Kwasy przechowywane	M i a n a	
	wytopione na		topione razy				wzrost w C ^o	spadek w C ^o
	tyg.	dni						
1	0	0	0	—	47,30	w zamkniętej kolbce		
2	0	1	1	—	47,10			
3	0	1	2	—	47,10			
4	0	1	3	—	47,00			
5	0	3	4	—	46,90			
6	0	3	5	—	46,80			
7	0	3	6	—	46,70			
8	0	3	7	—	46,78			
9	0	4	8	—	46,73			
10	0	4	9	—	46,80			
11	0	4	10+1	1:1	48,00	kwasy 1 na pow. w ciągu 4 dni	1,20	
12	0	5	11+2	1:1	47,88	w zamkniętej kolbce		
13	0	5	12+3	1:1	47,80			
14	0	5	13+4	1:1	47,78			
15	0	5	14+5	1:1	47,75			
16	1	0	15+6	1:1	47,68			
17	1	0	16+7	1:1	47,70			
18	1	0	17+8+10	1:1:1	47,85	kwasy 10 na pow. w ciągu 3 dni	0,15	
19	1	0	18+9+11	1:1:1	47,80	w zamkniętej kolbce		
20	1	1	19+10+12	1:1:1	46,70			
21	1	1	20+11+13	1:1:1	47,65			



Rycina 4. Tłuszcz kozłowy.

W tablicy 4, obejmującej okres oznaczeń, dokonanych w ciągu 8 dni, spadek miana jest widoczny na odcinku oznaczeń 1—7 i wynosi ogółem $0,60^{\circ}$, poczem na odcinku oznaczeń 7—10 daje się zaobserwować pewne wahanie; ogólny spadek miana dla oznaczeń 1—10 wynosi $0,50^{\circ}$.

Oznaczenie 11 wykonano z mieszanką kwasów: topionych dziesięć razy i topionych jeden raz (ostatnio uprzednio wystawione na działanie powietrza i wilgoci w ciągu czterech dni); stosunek objętościowy mieszanki, jak 1:1. Zaobserwowano raptowny wzrost miana o $1,20^{\circ}$. Dalsze pięciokrotne topienie tej mieszanki wykazuje znowu systematyczny spadek jej miana aż do oznaczenia 16, który w sumie wynosi $0,32^{\circ}$.

Oznaczenie 18 było wykonane z mieszaniną, złożoną z kwasów, topionych częściowo 17 razy i częściowo 8 razy, do której dodano kwasów, topionych 10 razy i wystawionych uprzednio w ciągu trzech dni na powietrze i wilgoci, stosunkowy skład mieszanki 1:1:1; nastąpił znowu wzrost miana wynoszący $0,15^{\circ}$, poczem za każdym następnym topieniem zaznacza się spadek miana aż do oznaczenia 21 włącznie, wynoszący ogółem $0,20^{\circ}$. Przebieg zjawiska jest nader charakterystyczny.

Tablica 5 obejmuje obserwację w skróceniu, polegającą na tem, że tutaj nie notowano przejściowych zmian miana, objętych ogólnie, jako oznaczenie 2, lecz dopiero miano po 9 topieniach kwasów; wynik — spadek $0,70^{\circ}$.

TABLICA 5.
Tłuszcz kozłowy.

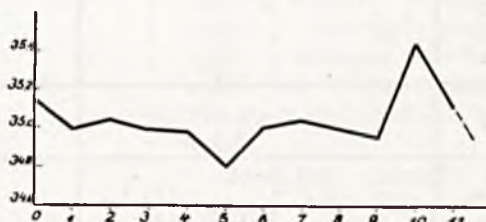
Oznaczenie Nr.	Kwasy przed ozn.		Stosunek objętośc. mieszanki	Miano w $^{\circ}$ według Finkenera (zmodyfik.)	Kwasy przechowywane w zamkniętej kolbce	Miana	
	wytopione na dni	topione razy				wzrost w $^{\circ}$	spadek w $^{\circ}$
1	0	0	—	47,30	w zamkniętej kolbce	1,00	0,70
2	3	9	—	46,60			
3	3	10+1	1+1	47,60			

Po dodaniu kwasów jeden raz topionych i suchych miano wzrosło o $1,00^{\circ}$. Przy porównywaniu oznaczenia 11 z tablicy 4 i oznaczenia 3 z tablicy 5 zwraca uwagę fakt, że w oznaczeniu 11 kwasy jeden raz topione były uprzednio wystawione na działanie powietrza i wilgoci w ciągu czterech dni, a w oznaczeniu 3 kwasy, również jeden raz topione, były przechowywane przez ten sam czas w zamkniętej kolbce. Charakterystyczny jest wzrost miana od tych dodatków w obydwóch razach.

Wyniki oznaczeń z tłuszczem końskim są podane w tablicy 6.

TABLICA 6.
Tłuszcz koński (część stała).

Oznaczenie Nr.	Kwasy przed ozn.		Stosunek objętośc. mieszanki	Miano w $^{\circ}$ według Finkenera (zmodyfik.)	Kwasy przechowywane w zamkniętej kolbce	Miana	
	wytopione na tyg.	topione dni				wzrost w $^{\circ}$	spadek w $^{\circ}$
1	0	0	0	35,15	w zamkniętej kolbce		
2	0	5	1	35,00			
3	0	5	2	35,05			
4	0	5	3	35,00			
5	0	6	4	34,98			
6	0	6	5	34,80			
7	1	0	6	35,00			
8	1	0	7	35,03			
9	1	0	8	35,00			
10	1	0	9	34,98			
11	1	0	10+1	35,43	Kwasy 1 na pow. w ciągu 2 dni	0,45	
12	2	2	11+2	35,10	w zamkniętej kolbce		0,33



Rycina 5. Tłuszcz koński.

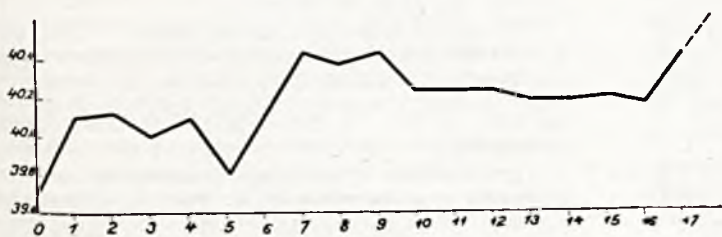
Początkowe oznaczenia w liczbie dziesięciu wykonano z tą samą porcją kwasów, chronionych od działania powietrza i wilgoci, w ciągu siedmiu dni; ogólny spadek miana po dziewięciu topieniach wyraża się liczbą $0,17$, jeszcze uchwytą; dodatek kwasów jeden raz topionych, przechowywanych na po-

wietrze i wilgoci w ciągu dwóch dni, wywołał znowu wzrost miana o $0,45^{\circ}$. Ponowne stopienie tej mieszanki (oznaczenie 12) po dziewięciu dniach przechowywania jej w zamknięciu powoduje spadek miana o $0,33^{\circ}$.

Nakoniec w tablicy 7 znajdują się analogiczne wyniki, dotyczące tłuszczu wieprzowego, otrzymane na odcinku czasu, wynoszącym trzy tygodnie i trzy dni.

TABLICA 7.
Tłuszcz wieprzowy.

Oznaczenie Nr.	Kwasy przed ozn.			Miano w C° według Finkenera (zmodyfik.)	Kwasy przechowywane	Miana	
	wytopione na		topione razy			wzrost w C°	spadek w C°
	tyg.	dni					
1	0	0	0	39,68	w zamkniętej kolbce		
2	0	0	1	40,10			
3	0	0	2	40,15			
4	0	2	3	40,00			
5	1	4	4	40,10			
6	1	4	5	39,78			
7	1	4	6	40,10			0,42
8	2	0	7	40,45	kwas na pow. w ciągu 3 dni	0,35	
9	2	0	8	40,38	w zamkniętej kolbce		
10	2	1	9	40,43			
11	2	2	10	40,23			
12	2	2	11	40,23			
13	2	3	12	40,23			
14	2	5	13	40,18			
15	2	5	14	40,18			
16	3	2	15	40,20			
17	3	2	16	40,15			0,30
18	3	3	1	40,43	kwas na pow. w ciągu 24 dni	0,75	



Rycina 6. Tłuszcz wieprzowy.

Oznaczenie 6, z tablicy 7 wykonano w otwartym oknie (marzec) przy temperaturze ok. $+10^{\circ}$, jest ono więc miarodajne.

Podczas wykonywania oznaczenia 1—7 kwasy nie podlegały działaniu powietrza i wilgoci. Jakkolwiek oznaczenia na tym odcinku wykazują również wahania, jednak w rezultacie po jedenastu dniach obserwuje się stosunkowo znaczny wzrost miana, bo wynoszący $0,42^{\circ}$, jest to fakt spotykany po raz pierwszy.

Po oznaczeniu 7 kwasy przechowywano

w otwartej kolbce przez trzy dni; po tym czasie miano ich, jak wykazuje oznaczenie 8, znowu wzrosło o $0,35^{\circ}$.

Następne oznaczenia na odcinku 8—17 odbywały się przy zamkniętej kolbce; miano kwasów waha się, lecz stale wykazuje tendencję zniżkową i w rezultacie spada o $0,30^{\circ}$.

W oznaczeniu 18 obserwuje się znaczny wzrost miana kwasów 0 (zero), wystawionych na powietrze i wilgoci w ciągu $3\frac{1}{2}$ tygodnia; wzrost ten wynosi $0,75^{\circ}$.

Na rycinach 2—6 przedstawiono wykresowo zależność między mianem i liczbą topień kwasów oraz — wpływ dodatku świeżych kwasów na poprzednie miano; zaobserwowany wzrost po dodaniu świeżych kwasów oznaczony jest krążkami. Skala wykresów: 10 mm odpowiada jednemu topieniu na osi odciętych i $0,2^{\circ}$ na osi rzędnych.

Streszczenie.

Wielokrotne topienie naturalnej mieszaniny kwasów tłuszczowych bez dostępu powietrza i wilgoci powoduje przeważnie spadek miana, czego dowodem oznaczenia 1—10 w tablicach: 3 (tłuszcz wołowy), 4 (tłuszcz kozłowy), 6 (tłuszcz koński); rzadziej, przynajmniej w opisywanych warunkach, miano nie ulega zmianie, jak to widać z tablicy 2 (tłuszcz barani, oznaczenia 1—9); równie rzadko wzrasta ono, jak wykazuje tablica 7 (tłuszcz wieprzowy, oznaczenia 1—7).

Wprowadzenie nowej porcji kwasów, wystawionych uprzednio na działanie powietrza i wilgoci, do takiej samej mieszaniny kwasów już kilkakrotnie topionej w zamknięciu, powoduje wzrost miana, o czym świadczą tablice: 2 (oznaczenie 10), 3 (oznaczenie 11), 4 (oznaczenie 11), 6 (oznaczenie 11), i 7 (oznaczenie 8). W jednym wypadku wzrost miana nastąpił również wskutek dodania kwasów, przechowywanych w zamknięciu, co widać z tablicy 5 (tłuszcz kozłowy, oznaczenie 3).

Dalsze topienie tak otrzymanych mieszanek w zamknięciu sprządza przeważnie znowu spadek miana; tego dowodem przykłady: tablica 4 (oznaczenia 11—17), tablica 6 (oznaczenia 11—12) i tablica 7 (oznaczenia 8—17). W jednym wypadku miano pozostało takie samo: tablica 3 (oznaczenia 11—12).

Powtórzenie czynności, wskazanej w ustępie drugim i trzecim, sprządza analogiczne efekty wzrostu i spadku miana, lecz w słabszych rozmiarach, jak to widać z tablicy 4 (oznaczenia 18—21).

Miano kwasów pod wpływem czynników zewnętrznych (powietrze i wilgoć) sa-

morzutnie wzrasta; o wielkości tego wzrostu w czasie dla tłuszczu wieprzowego można wnosić z tablicy 7 (oznaczenia 1 i 18).

Zachowanie się tych mieszanin pod wpływem czynników zewnętrznych (ciepło, powietrze, wilgoć) może być wytłómaczone najprościej w sposób następujący: spadek miana zachodzi wskutek częściowego rozkładu kwasów na indywidua o drobinie mniejszej, zachowanie miana jest skutkiem niezmienności kwasów, wreszcie wzrost miana zostaje wywołany przez kondensację kwasów w związki o drobinie większej, albo — przez utworzenie związków wyżej topniejących. Jednak podobne tłómaczenie byłoby ujmowaniem zjawiska dosyć powierzchownem i niezupełnie dokładnie.

W rzeczywistości sprawa nie jest tak prosta: już A. Bömer³⁷⁾ stwierdził, że kwas stearowy i palmitowy (nie ich glicerydy) tworzą mieszaniny eutektyczne. Zagadnieniu temu poświęcili wiele czasu i pracy również E. Corlinfanti i M. Levi-Malvano³⁸⁾, którzy wykonali szereg doświadczeń nad procentowo różnymi mieszaninami kwasów stearowego, palmitowego i olejowego (główne składniki zwykłych stałych tłuszczów zwierzęcych) z punktu nauki o roztworach stałych: oznaczyli punkty topnienia i krzepnięcia, a także punkty najniższości i najwyższości oraz inne wielkości. Autorzy ci zamierzili wysnuć z zebranego materiału doświadczone wnioski nawet o znaczeniu czysto praktycznym. Możliwe, że kontynuowanie badań pod takim kątem widzenia doprowadziłoby do wytłómaczenia istoty zaobserwowanych tutaj zjawisk.

Dla jasności wypada podkreślić, że miana kwasów dodawanych nie były oznaczane przed zmieszaniem (tablica 2 oznaczenie 10, tablica 3 oznaczenie 11, tablica 4 oznaczenia 11 i 18, tablica 5 oznaczenie 3 i tablica 6 oznaczenie 11). Również nie ustalono wpływu w tym kierunku suchego powietrza lub tylko wilgoci; wszystkie te kwestje będą poruszone w jednej z następnych publikacji, gdyż omawiane zagadnienie jest w dalszym ciągu wszechstronnie rozwijane (również są na widoku badania mikro- i roentgenograficzne) w Zakładzie Technologji Chemicznej Środków Leczniczych.

Znaczną część doświadczeń, podanych w niniejszym artykule, wykonał ówczesny asystent Zakładu, M a r c e l l i n O k r a s i ń s k i.

Wnioski.

1. Metoda Finkenera jest najdokładniejsza z pośród ogólnie stosowanych w obecnej dobie.

2. Modyfikacja metody Finkenera według podanych: opisu i rysunku upraszcza oznaczenie, nie zmniejszając jego dokładności.

3. Do oznaczania należy używać kwasów suchych; suszenie winno być dokonywane w suszarce przy temperaturze 100 — 105° w przeciągu 30 — 45 minut.

4. Skłócanie próbki przy oznaczaniu miana według Finkenera nie jest dopuszczalne.

5. Oznaczenie, pomijając inne ogólnie znane warunki, wymaga zupełnego spokoju (usunięcie prądów powietrza).

6. Miano tłuszczu jest wielkością naogół zmienną, i poza innymi czynnikami (zewnętrznymi) zależy ono od okresu przechowywania kwasów.

7. Kwasy do oznaczenia miana mogą być używane tylko jednokrotnie, bezpośrednio po zmydleniu tłuszczu i t. d.

RESUME.

Dans la partie générale du travail l'auteur expose la question de l'examen des graisses solides et des huiles pour les besoins techniques de l'industrie; ensuite il souligne que l'analyse très précise de cette matière première n'est pas toujours indispensable, ni même indiquée.

Plus loin, l'auteur signale que jusqu'à la fin du XIX-e siècle on appliquait dans l'industrie principalement la détermination du „point de fusion" qui actuellement est remplacé par celle du „point de congélation".

Les méthodes d'examen furent changées pour la raison que les graisses, en tant que mélange de glycérides, ne possèdent point à vrai dire un tel „point", mais fondent entre certaines limites de température, qui divergent par fois de 10 à 20 degrés — phénomène connu généralement sous le nom de „double point de fusion", lequel en son temps fut la cause de beaucoup de malentendus; — ces malentendus s'accrurent encore par l'existence de nombreuses méthodes de détermination du „point de fusion", méthodes donnant des résultats divergents même pour les combinaisons individuelles sans parler des mélanges.

Ce que l'on désigne par „titre des graisses", c'est-à-dire le point de congélation du mélange des acides libres séparé des graisses, est une caractéristique beaucoup plus rationnelle. Il est vrai qu'ici aussi existent quelques méthodes (en premier lieu celles de Finkener, Zukow, Wolfbauer, Dalican), mais les résultats sont plus concordants et plus sûrs.

En outre, dans cet article, sont énumérées les conditions nécessaires pour exécuter selon les règles la détermination du „titre" et on attire entre autres spécialement l'attention sur la nécessité absolue d'une tranquillité de l'entourage pendant le travail.

Dans la partie expérimentale, l'auteur cite en premier lieu un certain nombre d'essais d'orientation, exécutés selon les méthodes de Finkener (originale), de Zukow et celle de Wolfbauer, avec de la graisse de porc; leurs résultats ont convaincu l'auteur que les données les plus exactes sont obtenues par la méthode de Finkener; en outre, on a constaté l'influence incontestable sur le „titre" des acides de l'action prolongée de l'air et de l'humidité.

L'appareil original de Finkener a été ensuite remplacé par un appareil simplifié par l'auteur, dont la manipulation est plus facile tandis que la détermination du „titre" reste tout aussi exacte. Le dessin de l'appareil de Finkener simplifié est reproduit dans l'article avec la remarque que la détermination se fait ici sans remuer l'échantillon.

A l'examen de congélation („titre") ont été soumises les graisses suivantes: de mouton, de boeuf, de bouc, de cheval,

³⁷⁾ Z. Unters. Nahr. Genussm. 17, 353, (1909).

³⁸⁾ Chem. Zentr. (1910), I, 421; Gaz. Chim. Ital. 39, II, 353 i 375 (1909).

de porc. Les résultats obtenus ont été réunis en 7 tableaux; de plus, on les a représentés à l'aide de 5 diagrammes.

Tout le matériel expérimental peut être caractérisé comme suit:

- 1) une fusion, reprise plusieurs fois sans accès d'air et d'humidité, provoque le plus souvent une chute du „titre” des mélanges naturels d'acides gras, plus rarement, le „titre” reste au même niveau ou augmente,
- 2) une nouvelle portion d'acides, exposés préalablement à l'action de l'air et de l'humidité, ajoutée à ce même mélange d'acides quelques fois déjà fondu en vase clos, provoque une „augmentation du titre” tandis que si l'on fait une addition d'une nouvelle portion d'acides n'ayant pas subi l'action de ces agents, l'augmentation du „titre” est une exception,
- 3) une fusion ultérieure sans contact avec l'air et l'hu-

midité des mélanges ainsi obtenus cause le plus souvent une nouvelle chute du „titre”; dans ces conditions, la stabilité du „titre” devient l'exception,

- 4) en répétant l'expérience indiquée aux points 2 et 3, on obtient des effets analogues d'augmentation et de chute du „titre” mais plus faibles.

Indépendamment de ce qui vient d'être cité, l'auteur a constaté que pour la détermination du „titre” on peut employer seulement des acides fraîchement préparés de la graisse, non refondus et secs.

Les recherches sur la détermination du „titre” des graisses sont poursuivies par l'auteur; les examens micrographiques et roentgenologiques sont en cours d'exécution. Varsovie, avril 1935.

Institut de Technologie Chimique des
Médicaments de l'université de Varsovie.

Directeur: Prof. ingénieur Adam Koss

O kwalifikacjach kierowników Fabryk Chemicznych

Qualités nécessaires pour diriger une usine chimique

J. MILEWSKI

W marcu 1934 Władze Ustawodawcze uchwaliły nowelę do prawa przemysłowego z roku 1927. Nowela ta wzbudziła szerokie zainteresowanie w kołach, związanych z przemysłem, będąc pod pewnymi względami typowym symptomem ducha czasów, gdyż szereg postanowień noweli rozszerzył zakres ingerencji Państwa, jako regulatora zjawisk gospodarczych.

Postanowienia takie, które jeszcze w chwili uchwalania prawa przemysłowego t. j. w roku 1927 byłyby rewelacją, obecnie nawet przez najbardziej zainteresowane sfery gospodarcze zostały przyjęte, jako coś zupełnie normalnego. Ingerencja czynników Państwowych w życiu gospodarczym zaznaczyła się w noweli przez rozszerzenie przymusu koncesyjnego na wytwórnie barwników organicznych i wytwórnie kwasu azotowego, oraz przez daleko idące podporządkowanie Ministrowi Przemysłu i Handlu zrzeszeń i związków przemysłowych. Wreszcie bardzo typowym przepisem noweli jest upoważnienie Ministra Przemysłu i Handlu do tworzenia przymusowych organizacji handlowych (kartelowych).

Nie tylko przemysłowcy, ale również i pracujący w przemyśle inżynierowie, między innymi oczywiście i inżynierowie chemicy, znaleźli w noweli bardzo ważne dla siebie postanowienia. Mianowicie art. 30 a znowelizowanego prawa przemysłowego upoważnia Ministra Przemysłu i Handlu do wydawania rozporządzeń, ustalających, jakie kwalifikacje muszą posiadać kierownicy fabryk, podlegających tej ustawie. Że przepis ten nie pozostanie tylko na papierze dowodzi fakt, że odpowiednie resorty studują materiały do rozporządzenia kwalifikacyjnego i mimo nawalu spraw bieżących należy przypuszczać, że wydanie odpowiedniego rozporządzenia jest kwestją niedługiego czasu.

Sprawa ta, mimo że napozór wydaje się bardzo prosta ma swoje trudności, których rozkwikłanie jest konieczne, o ile rozporządzenie ma rzeczywiście spełnić swoje zadanie, a nie dzielić losu tych rozporządzeń, które redagowane pośpiesznie i niedość starannie, pozostają tylko na papierze, lub też od chwili ukazania się nadają się do nowelizacji.

Do wyjaśnienia przedewszystkiem nadaje się kwestja, jakie zakłady przemysłowe mają posiadać kierowników kwa-

likowanych. Jeżeli te zakłady, które podlegają art. 16 prawa przemysłowego, jak brzmi dosłownie nowela, to mają ich posiadać wogóle wszystkie. Artykuł 16 prawa przemysłowego jest bowiem zredagowany w sposób swoisty. Na początku jest wyliczonych kilkanaście rodzajów zakładów przemysłowych, których urządzenia wymagają zatwierdzenia władzy przemysłowej Wojewódzkiej, przyczem spis ten jest zupełnie dowolny, gdyż wylicza zakłady, które istnieją narazie tylko w fantazji np. dystylarnie torfu, a nie wspomina np. o cukrowniach. Natomiast w końcu art. 16 znajduje się uwaga, że poza wyliczonymi zakładami podlegają temu artykułowi również wszystkie zakłady, posiadające silniki o mocy ponad 10 KM. Jeżeli, jak należy przypuszczać wykwalifikowany kierownik zakładu przemysłowego będzie osobą posiadającą wykształcenie techniczne, możliwie wyższe, w takim razie dosłowne zastosowanie art. 16 stworzyłoby wielkie zapotrzebowanie na siły inżynierskie, tak że sprawa bezrobocia w tym zawodzie byłaby rozwiązana na długie lata. Wszak samych młynów istnieje w każdym powiecie kilka lub kilkanaście i posiadają one zazwyczaj silniki co najmniej o mocy 30 KM, a więc podlegają art. 16!

Już ten paradoksalny przykład wskazuje, że art. 16 nie może być literalnie stosowany lub też, że będzie ułożona cała drabina kwalifikacyjna dla kierowników zakładów przemysłowych, zależnie od ich wielkości.

Druga kwestja, wymagająca wyjaśnienia, to sprawa, w jaki sposób rozporządzenie ustali jakich specjalności inżynierowie, względnie w pewnych wypadkach technicy, jakie działy przemysłu będą obsadzać. Inżynierów chemików interesuje przytem najbardziej, jakie będzie pojęcie fabryki chemicznej. O ile pojęcie to miałyby być niedość jasne, inżynierowie chemicy chcieliby mieć zapewnione swoje słuszne prawa we wszystkich przemysłach t.zw. pokrewnych. Rozgraniczenie przemysłu chemicznego od przemysłów pokrewnych jest bardzo trudne, o ile wogóle możliwe do przeprowadzenia.

Jeżeli jednak ta przeszkoda będzie tak czy inaczej pokonana, czy ominięta, wówczas przy określaniu kwalifikacji

kierownika fabryki chemicznej pozostanie jeszcze zasadnicza sprawa, dotycząca inżynierów chemików. Istnieją mianowicie opinie, które sugerują zrównanie w prawach inżynierów chemików z absolwentami wydziałów przyrodniczych Uniwersytetów, jak również z absolwentami szkół średnich techniczno-przemysłowych.

Przeciw takiemu stanowisku Związek Inżynierów Chemików R. P., jako reprezentacja tego zawodu, podniósł sprzeciw ze względów zasadniczych.

Tego rodzaju postawienie sprawy podważa całą zasadę celowości i specjalizacji szkolnictwa technicznego. Zdawałoby się, że na to istnieją wydziały chemiczne Politechnik, aby dostarczać ludzi na kierownicze stanowiska w przemyśle chemicznym i to przed absolwentami innych szkół, choćby również chemicznych. Jeżeli to nie było słuszne, w takim razie należałoby skasować wymienione trzy rodzaje wymienionych uczelni chemicznych i stworzyć jedną.

Nie jest dążeniem moim dowodzić, że tylko inżynierowie chemicy mają być wyłącznie kierownikami fabryk, chociaż nie byłoby niczem niezwykłym takie postawienie sprawy. Absolwenci Uniwersytetów, których zamiłowania czy okoliczności kierują do przemysłu, jak również zdolniejsi wychowawcy szkół chemicznych zawodowych, nie powinni mieć drogi do tych stanowisk zamkniętej. Jednak powinno być w myśl powiedzianego wyżej, pewne zróżniczkowanie i odpowiednią normą mogą być lata praktyki fabrycznej, posiadanie której winno być zasadniczym warunkiem kwalifikacji kierownika. Dla inżynierów chemików czas praktyki dla zajęcia stanowiska kierownika nie powinien przekraczać lat 2, dla wychowawców innych być dłuższym i wynosić lat 5. Tą drogą inżynierowie chemicy nie byłiby bynajmniej uprzywilejowani, natomiast logiczna i słuszna zasada byłaby utrzymana.

Jeżeli rozporządzenie o kwalifikacjach, podobnie jak prawo górnicze, ustali obowiązek kwalifikacyjny i dla kierowników oddziałów w większych zakładach przemysłowych, w takim razie do warunków kwalifikacyjnych kierowników oddziałów winno wejść ukończenie jednej ze szkół wspomnianych, z tem że okres praktyki fabrycznej w tym samym przemyśle lub pokrewnym winien być odpowiednio skrócony np. dla inżynierów chemików do 1 roku.

Rozporządzenie o kwalifikacjach zajmie się również kwestją t. z. praw nabytych, to jest sytuacją tych wszystkich pracowników przemysłowych, których rozporządzenie zastanie na stanowiskach kierowników fabryk. Jeżeli chodzi o inżynierów „przedwojennych”, to sprawa ta winna być rozstrzygnięta tak, jak to miało miejsce w kilku analogicznych rozporządzeniach, a mianowicie przez uznanie, że dyplomy inżynierskie sprzed 1.XI.1918 r. nie wymagają nostryfikacji. Oczywiście dyplomy zagraniczne po tym terminie, z okresu posiadania własnego szkolnictwa, wymagałyby przepisanej nostryfikacji.

Kwestja kierowników fabryk nie posiadających choćby średniego wykształcenia technicznego, a pełniących te obowiązki w chwili wydania rozporządzenia, jest drażliwa, ale może być załatwiona przez uznanie, że stanowisko ich nie jest kwestjonowane, o ile zajmują je od lat 10.

Ten długi stosunkowo okres nie wyda się krzywdzącym, jeżeli uwzględnimy, że tylko nieliczne jednostki mogą być taką redakcją zagrożone, a ich interesy nie mogą być ważniej-

sze, niż usunięcie tej anomalji, jaką jest zajmowanie stanowisk kierowniczych przez ludzi, nie posiadających wykształcenia technicznego.

Nawet w kraju klasycznym, jeżeli chodzi o nieistnienie żadnych przesądów na tle dyplomów, mianowicie w Stanach Zjednoczonych Ameryki, obecnie, gdy szkolnictwo techniczne jest udostępnione szerszym warstwowi, zajmowanie wyższych stanowisk technicznych przez samouków jest coraz rzadsze. Nawet genialnemu samoukowi dla rozwoju jego zdolności nie zaszkodziłoby systematyczne i gruntowne wykształcenie.

Rozporządzenie o kwalifikacjach kierowników zakładów przemysłowych będzie prawdopodobnie w wielu szczegółach podobne do analogicznych przepisów prawa górniczego z r. 1930. W związku z tem należy zwrócić uwagę, że jeśli chodzi o interesy inżynierów chemików, to prawo górnicze nie jest zredagowane dla nich szczęśliwie. Chodzi tu oczywiście nie o kopalnie, a o t. z. urzędnia pomocnicze (art. 76 prawa górniczego), do których zaliczone zostały koksownie, prażalnie rud i t. d., a zatem zakłady ściśle chemiczne. Kierownicy tych zakładów są zatwierdzani przez Władze górnicze, ale wymagane kwalifikacje są niewysokie: wystarcza średnie wykształcenie techniczne (art. 125), co oczywiście nie jest słuszne i co w żadnym razie nie powinno być precedensem dla rozporządzenia, opartego na znowelizowanym prawie przemysłowym. Właściwie te t. z. pomocnicze urzędnia górnicze mają z górnictwem tak mało wspólnego, że raczej powinny być wyłączone z pod prawa górniczego i poddane prawu przemysłowemu. Jeżeli dawniej poddanie ich prawu górniczemu mogło być między innymi uzasadnione chęcią posiadania urzędowej kontroli nad kwalifikacjami ich kierowników, to obecnie ten wzgląd odpada wobec zamierzonego rozciągnięcia przymusu kwalifikacyjnego na kierowników wszystkich zakładów przemysłowych.

Jednak tendencje czynników urzędowych idą we wręcz przeciwnym kierunku, czego wyrazem jest fakt, że nowela przemysłowa wyłączyła z pod prawa przemysłowego wytwórnie gazoliny i zakłady dystalacji ropy naftowej i podporządkowała je władzom górniczym.

Sprawa ta jest wogóle skomplikowana i do wypowiedziania się w niej przedewszystkiem powołani są inżynierowie chemicy bezpośrednio zainteresowani t. j. ci, którzy pracują w naszych Zagłębiach węglowych i naftowych.

Naszkicowane powyżej uwagi nie wyczerpują oczywiście całego zagadnienia. Celem ich było raczej uzasadnienie, że sprawa rozporządzenia o kwalifikacjach kierowników fabryk jest bardzo złożona i że te ważne zarówno dla Państwa, jak i dla pracowników przemysłowych zagadnienia nie powinno być przesądzone bez wysłuchania zainteresowanych czynników, a więc organizacji inżynierskich.

ZUSAMMENFASSUNG.

Verfasser bespricht die Sachlage, welche für akademisch vorgebildete Chemiker, besonders Ingenieure, in Anbetracht von teilweise noch in Bearbeitung befindlichen Verordnungen, entsteht: Diese Verordnungen betreffen die Eignung (Vorbildung), welche von einem Leiter eines Industrierwerkes oder von dessen Teilen von rechts wegen zu verlangen ist.

Pracownia i szkoła.

Laboratoire et enseignement

PRAKTYCZNY ODCIĄGACZ CIECZY

Un filtre pratique

JANUSZ KRÓLIKOWSKI

Z Zakładu Hodowli Szczegółowej i Żywnienia Zwierząt Domowych, Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Nadeszło 28 stycznia 1935

W analizach seryjnych (np. oznaczenie P_2O_5 metodą Lorenza) napotykamy na pewne trudności techniczne przy przemywaniu osadów środkami odwadniającymi jakim jest alkohol i osuszającym eterem. Przeważnie oba te płyny dość kosztowne przechodzą do prześączu i są stracone. Oddystylowywanie się nie



opłaca biorąc pod uwagę kosztu gazu, wody i czasu, a przytem płyny zajmują sporo miejsca. Z tych więc powodów rezygnujemy z regeneracji i wyluwamy z całą zawartością prześączu. Ten nie ekonomiczny sposób nie pozwala na użycie nawet niewielkiego nadmia-

ru alkoholu i eteru, na czym cierpi niejednokrotnie dokładność oznaczenia.

Do odciągania alkoholu, eteru, benzenu i t. p. używam prostego aparatu, który może wykonać każdy dmuchacz, w mojej pracy laboratoryjnej zaoszczędził mi dużych ilości zarówno alkoholu jak i eteru, potaniając w ten sposób znacznie kosztu oznaczeń chemicznych.

Jest to trójdrożny kurek kształtu litery T z osadzonym tulipanem (dla tygli Goocha lub Schotta). Przelot pionowy służy do odprowadzania płynów zbędnych, zaś poziomy (po przekręceniu kurka) do cieczy, które mamy zachować np. alkohol, eter i t. p. Całość jest osadzona na dwóch flaszkach próżniowych Bunsena połączonych Y rurką ze sobą i z pompką wodną.

Skoro następuje moment przemywania osadu, wówczas otwieramy kurek łączący Y—rurkę z flaszka próżniową i włączamy przelot poziomy. Po skończonem przemyciu wyłączamy z powrotem kurek łączący z Y—rurką, aby w ten sposób uniknąć dalszych strat przez ssanie powietrza z nad płynów o dużej prężności pary.

Do osadów znajdujących się na lejkach można również go użyć umieszczając na statywie ponad tulipanem sącdek z lejkiem.

ZUSAMMENFASSUNG.

Der Verfasser beschreibt einen Filtriertrichter mit Hahn mit dessen Hilfe es möglich ist wertvollere Filtrations- und Wasch-Flüssigkeiten gesondert von der wertlosen Hauptmenge der Flüssigkeit aufzufangen.

NOWY WISKOZYMETR KIESZONKOWY STEINERA.

Wiskozymetr Steinera opisany swego czasu¹⁾, w którym czas wznoszenia się bańki powietrza w pionowo stojącym, ograniczonym słupie cieczy (oleju) jest miernikiem wiskozy, zdobył sobie ogólne uznanie, zwłaszcza, że umożliwia szybkie i dokładne oznaczenie całej krzywej wiskozy w czasie nader krótkim.

Zasada powyższego instrumentu, znalazła obecnie zastosowanie w małym i podręcznym wiskozymetrze kieszonkowym, skonstruowanym również przez inż. Steinera.

Nowy ten instrument przeznaczony jest do szybkiego rozpoznawania i segregowania olejów. Nie rości on sobie wprawdzie pretensji do teoretycznej dokładności, lecz jest przeznaczony do szybkiego, a mimoto dokładnego porównywania wiskozy olejów między sobą. O ile jako standardu użyje się oleju o znanej wiskozie, można nim nawet wiskozę badanego oleju oznaczyć cyfrowo. Wiskozymetr kieszonkowy nie wymaga zastosowania stopera. Oznaczyć nim można wiskozę tylko w temperaturze otoczenia, co jednak dla celów technicznych często wystarcza. Ilość substratu pomiarowego potrzebna do badań tym instrumentem wynosi około 5 cm³.

Nowy wiskozymetr składa się z dwu identycznych rurek szklanych, starannie wykalibrowanych. Obustronnie rurki te zamknięte są wszlifowanymi koreczkami szklanymi. W pew-

¹⁾ Przemysł Chem. 17, 268 (1933).

nem oddaleniu ponad korkiem dolnym posiada każda rurka okrągłą markę *o*, oznaczoną *o*, nad nią widnieje taka sama marka *o,5*, całkiem u góry, tuż pod górnym koreczkiem, marka *r*. Pomiędzy marką *o,5*, a *r*, umieszczone są marki *o,6*, *o,7*, *o,8* i *o,9*.

Porównanie viskozy dwu olejów odbywa się w sposób następujący: Do jednej z rurek, którą odwraca się w ten sposób, by znak *o* był u góry wlewa się olej o znanej viskozie, właśnie aż po markę *o*, jak to przedstawia rycina 1 i następnie zamyka rurkę koreczkiem. W identyczny sposób napełnia się rurkę drugą badanym olejem. W obu rurkach znajdują się bańki powietrza, identycznej wielkości. Pozostawia się chwilę w spokoju, odkładając rurki z ręki, by ich nie ogrzać, aż przyjmą temperaturę otoczenia, którą zmierzyć można ewentualnie położonym obok termometrem. Dla badań porównawczych technicznych jest to jednak zwykle zbędne.

Następnie bierze się obie rurki, trzymając je obok siebie w ten sposób, by w obu znak *o* był u góry. W chwili, gdy bańki powietrza w obu rurkach znalazły się u góry



Rycina 1



Rycina 2

obraca się obie rurki w ten sposób, by znak *o* znalazł się u dołu. Bańki poczynają iść do góry, przyczem bańka w oleju o viskozie mniejszej porusza się szybciej, aniżeli w oleju o viskozie większej. Jeżeli więc np. olej o viskozie znanej ma większą lepkość, to bańka poruszać się w nim będzie wolniej. W chwili w której bańka w oleju mniejszej lepkości, którego viskozę chcemy znaleźć, dochodzi do znaku *r*, bańka w oleju standardowym sięga np., jak to wskazuje rycina 2, znaku *o,6*. Znaczący to, że viskoza oleju porównywanego wynosi 60% viskozy oleju znanego. Obserwuje się oczywiście zawsze górną kopułę baniek powietrza.

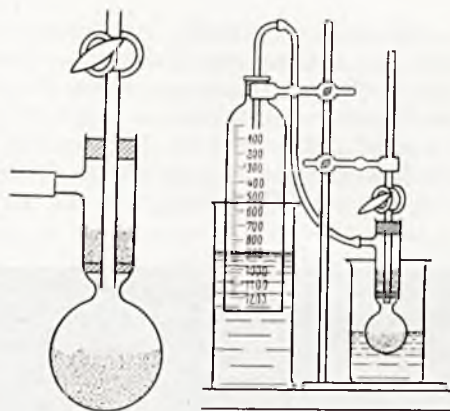
O ile olej o viskozie nieznanej ma większą lepkość, aniżeli używany olej standardowy, wtedy oczywista bańka w rurce napełnionej tym ostatnim iść będzie szybciej ku górze, aniżeli w oleju porównywanym. Jeżeli więc w tym wypadku bańka w rurce z olejem standardowym dojdzie do znaku *r*, a równocześnie w oleju porównywanym do znaku *o,6*, to olej standardowy posiada 60% viskozy oleju badanego.

Powyżej opisany instrumentik znalazł zastosowanie przy badaniu zmian viskozy, jakie zachodzą w olejach podczas ich użytku w silnikach samochodowych, Diesla i łożyskach maszyn, do porównywania frakcyj olejowych w rafinerjach nafty, a oddać też może znaczne usługi w pracowni chemicznej.

Dr. Erdheim.

ROZKŁAD WODY WAPNIEM METALICZNYM.

Ładne to doświadczenie, dające okazję do instruktywnych obliczeń stechiometrycznych opisuje W. Bargheer ze Stołupian¹⁾ jako „ilościowe wykazanie grupy *OH* w zasadach”. Rysunek załączony przedstawia polecaną aparaturę. Naczynko reakcyjne można sporządzić z szerszej próbówki. Rurka z kurkiem jest to biureta, której koniec wchodzi do przewężenia naczynka; ponad nim jest płytka gumowa a górą



zamyka naczynko kauczukowy korek. Boczna rurka prowadzi do kloszowego gazometryka. Do kulki naczynka daje się dostateczną ilość wiórów wapnia metalicznego i pokrywa zupełnie suchym piaskiem rzecznym; po wprowadzeniu biurety z płytką gumową sypie się na nią nieco wiórów *Ca* i zamyka korki m. Wreszcie łączy się z gazometrykiem, bada na szczelność i po odczytaniu stanu gazomierza wpuszcza z biurety 1 cm^3 wody powoli do naczynka. Reakcja nie jest gwałtowna, ponieważ piasek zatrzymuje wodę, jednak trzeba naczynko stale chłodzić. Po ukończeniu wpuszczania wody wstrząsa się i miesza wióry z piaskiem i wtedy masa mogłaby się ogrzać aż do wrzenia wody, czego musimy uniknąć. Należy więc mieszać stopniowo i stale chłodzić. Koniec reakcji można poznać po tem, że zawartość kolbki staje się znów sucha i zesypuje się po ścianach naczynka jak suchy proszek. Po przeliczeniu zmierzonej objętości wywiązanego wodoru okazuje się, że jest to tylko połowa wodoru zawartego w wodzie. Reszta wody, więc grupa *OH*, związała się z wapniem.

L. S.

SPROSTOWANIA.

18. 445 (1934) w tytule zamiast otrzymywania winno być otrzymywania.

18. 448 (1934) w tablicy II trzeci wiersz od dołu zamiast 145 cm^3 winno być 141 cm^3 .

18. 364 (1934) w tytule nazwisko jednego z autorów należy poprawić na Chrzęszcz.

19. 9. (1935) w tytule zamiast orzechowego winno być orzachowego.

¹⁾ Z. ph. ch. Unt. 45, 190 (1932).