

## Barwienie lnu czerwienią Kongo

La teinture du lin au rouge Congo

INŻ. ANDRZEJ KLECZKOWSKI

Zakład Chemji Fizycznej Uniwersytetu Poznańskiego

Nadeszło 21 stycznia 1936

### 1. Wstęp.

Charakter koloidalny włókna i barwnika.

W ostatnich latach dało się zauważyć w przemyśle polskim duże zainteresowanie wyrobami lnianymi, uwidoczniające się szerszym zastosowaniem włókien lnianych do przemysłu tekstylnego. Zastosowanie to ma na celu zużytkowanie produktu krajowego i zmniejszenie przez to samemu importu bawełny, którą len, choć częściowo ma zastąpić.

Równocześnie z tem, wystąpiły jednak pewne trudności natury technicznej, w szczególności w barwieniu tkanin lnianych.

Porównując bowiem procesy barwienia lnu i bawełny, napotykamy na stosunkowo duże różnice w przyjmowaniu barwnika przez włókna. Włókna lniane barwią się gorzej od włókien bawełnianych.

Różnice te, w pierwszym rzędzie zależne są od samej budowy morfologicznej włókien lnu i bawełny.

Jak wynika z badań przeprowadzonych na bawełnie przez M. Lüdtkego<sup>1)</sup>\*) i dla lnu podanych przez J. Wiertelaka<sup>2)</sup>, różnice w budowie morfologicznej obu włókien są znaczne.

Łodyga lnu poddana fermentacji lub innym zastępującym ją procesom (T. P. Haughey<sup>3)</sup> i D. R. Nanji i D. M. Stewart<sup>4)</sup>), dostarcza właściwych włókien lnianych dla przemysłu włókienniczego. Włókna te, jak podaje J. Wiertelak<sup>2)</sup>, składają się z pojedynczych włókienek o długości 30—45 mm, a średnicy 0,030 do 0,025 mm.

Włókno lniane przedstawia, podobnie jak bawełna, budowę spiralną z tą tylko różnicą, że fibryle lnu według A. Nowakowskiego<sup>5)</sup> skrecone spiralnie pod kątami 10° i 5°, przedstawiają kąt mniejszy, niż fibryle bawełny.

Równolegle z mniejszym kątem nachylenia występuje większa spoistość włókna, sa-

me fibryle lniane, złożone są, jak podaje w swych badaniach rentgenowskich A. Nowakowski<sup>5)</sup>, z kryształków celulozy, nazwanych przez R. O. Herzoga<sup>6)</sup> krystalitami, lub micelami.

W stosunku więc do spoistości włókna, reakcje chemiczne lub chemiczno-koloidalne będą przez większą spoistość utrudniane i na odwrót. Wykazał to już w swych pracach E. Elöd<sup>7)</sup> podając, że włókna lniane trudniej ulegają estryfikacji, niż bawełniane, pomimo, że identyczność komórki elementarnej celulozy bawełny i lnu została stwierdzona przez J. Sandersa i F. Camerona<sup>8)</sup>.

Dotychczas stosunkowo mało zajmowano się zagadnieniem barwienia lnu z punktu widzenia fizyko-chemicznego.

W związku z tem wykonałem szereg pomiarów adsorpcji, względnie barwienia lnu czerwienią Kongo jako barwnikiem bezpośrednim, które, stanowią tylko część moich doświadczeń nad barwieniem lnu, w tej pracy jednak nie podanych.

Można śmiało powiedzieć, że podczas barwienia włókien roślinnych barwnikami bezpośrednimi—mamy do czynienia z dwiema substancjami koloidalnymi.

C. Nägeli<sup>9)</sup>, już w roku 1870, wypowiedział twierdzenie, że substancja uorganizowana, nie przedstawia połączeń cząsteczkowych, lecz stanowi zespół wielu grup cząsteczkowych, nazwanych przez niego micelami, które przy pęcznieniu mniej lub więcej do siebie zbliżają się lub oddalają. Woda nie przenika do miceli samej, lecz wchodzi pomiędzy micelle. W roztworze substancje uorganizowane nie przedstawiają się pod formą dyspersyj molekularnych, lecz w stanie koloidalnym. Większe micelle rozdziela się i tworzą tak zwany dziś roztwór koloidalny.

Wszystkie włókna roślinne, a więc także i len, mają podobną budowę.

Nowsze prace R. O. Herzoga<sup>16)</sup> potwierdzają teorię koloidalnego układu włókna lnianego.

\*) Literatura podana jest na końcu pracy.

Podobnie i barwniki bezpośrednio mogą być podciągnięte pod roztwory koloidalne.

P. Ruggli<sup>10)</sup> oznaczył, że naogół wszystkie barwniki bezpośrednio—a więc także i czerwien Kongo, są koloidami. Roztwory wodne mogą być dializowane i pod wpływem różnych czynników, zmieniają stopień dyspersji. To też Teague i Buxton<sup>11)</sup>, zarówno jak Pelet i Jolivet<sup>12)</sup>, umieścili barwniki bezpośrednio w grupie barwników nie przechodzących podczas dializy.

Wo. Ostwald i A. Quast<sup>13)</sup> określili barwniki bezpośrednio, jako stanowiące przejście—co do wielkości cząstek w roztworze—pomiędzy roztworami w ścisłym tego słowa znaczeniu, a roztworami koloidalnymi.

Stopień dyspersji, jak to już zauważono, może zmieniać się dla barwników bezpośrednio, pod wpływem różnych czynników. Tak np. wpływ temperatury na wielkość cząstek czerwieni Kongo został już stwierdzony przez R. Hallera<sup>14)</sup>. Zauważył on, że czerwien Kongo, rozpuszczona na zimno w wodzie i ultrasączona, dawała roztwór o wysokim stężeniu micelarnem—podczas gdy ta sama ilość czerwieni Kongo, rozpuszczona w gotującej się wodzie i przesączona, wykazała mniejszą liczbę cząstek nieprzechodzących przez ultrasączek.

Nietylko zmiana temperatury wpływa na wielkość cząstek czerwieni Kongo w roztworze. Wibitną rolę grają tu elektrolity. Badania Hallera i Nowaka nad zmienianiem się wielkości cząstek, wykazały, że małe ilości soli w roztworze barwnika, zwiększają stopień jego dyspersji, a większe zmniejszają go, powodując nawet koagulację.

Prace Wo. Ostwalda i A. Quasta<sup>15)</sup> wykazały również, że w różnoprocentowych roztworach wody i alkoholu, czerwien Kongo, w nich rozpuszczana, występuje pod postacią cząstek o różnej wielkości. Do oznaczania wielkości cząstek używali Wo. Ostwald i A. Quast metody dyfuzji barwników w wodzie.

Przystępując więc do zagadnienia barwienia lnu przez barwniki bezpośrednio, zauważyć trzeba, że ma się tu do czynienia z reakcjami koloido-chemicznymi. Systematyczne badania barwienia natrafiają na duże trudności. Charakter koloidalny barwnika, jak też i samego włókna, wymaga zwrócenia szczególnej uwagi na liczne czynniki, mogące ten stan zmieniać. Z drugiej strony—jak słusznie zauważył W. Weltzien<sup>17)</sup>, czynniki te, mogą być mało znanej natury koloidalnej.

Teorje barwienia barwnikami bezpośrednio.

Istnieją różne teorje barwienia barwnikami bezpośrednio, z których wymienić można teorje:

- 1) połączeń chemicznych między barwnikiem a włóknem,
- 2) adsorbcji barwnika przez włókno,
- 3) rozpuszczalności barwnika w włóknie.

Adsorbcje zazwyczaj interpretujemy jako zwiększenie stężenia na granicy powierzchni zetknięcia adsorbentu z adsorbentem.

Każda z wyżej wymienionych teorj może przedstawiać pewną wartość—lecz nie można wykluczyć tego, że w procesie barwienia różne zjawiska mogą oddzielnie, kolejno, lub nawet równocześnie występować, ułatwiając barwienie.

Według N. J. Duclaux<sup>18)</sup>, barwnik w procesie barwienia rozpuszczałby się w celulozie. Badania roentgenograficzne F. Bion<sup>19)</sup>, wykazały, że organiczne barwniki, przedstawiające interferencję krystaliczną, zdają się być adsorbowane, albo rozpuszczone w powierzchniowej warstwie miceli tak, że nie przedstawiają już interferencji.

P. Ruggli<sup>10)</sup> wyklucza istnienie samej adsorbcji barwnika przez bawełnę. Według niego bawełna barwiona przez czerwien Kongo powinna ulegać wypłokaniu z barwnika po barwieniu, co niema miejsca. Jest możliwe zmniejszenie się stopnia dyspersji po adsorbcji, lub „mechaniczna koagulacja” w sensie G. Wiegnera, J. Magasanika i H. Gessnera<sup>20)</sup>.

Czynników wpływających na barwienie włókna jest dużo. Przytoczyć można już to, że każda zmiana temperatury kąpieli wpływa znacznie na barwienie. R. Auerbach<sup>21)</sup> przytacza w swych pracach ten czynnik, podając optymalny stopień dyspersji barwnika dla barwienia włókien, który osiągnąć można przez optymalną temperaturę kąpieli. Cząstki barwnika w roztworze, posiadające odpowiednią wielkość, według R. Hallera<sup>14)</sup>, który stosuje w swej pracy teorję Nägeliego, mogą dostać się do wnętrza włókna—a nawet w przestrzenie intermicelarne i w ten sposób następuje barwienie. Innymi słowy, stopień dyspersji barwnika odgrywałby główną rolę, podobnie jak w założeniu R. Auerbacha<sup>22)</sup>, który podaje w swojej pracy tabelę dyfuzji różnych barwników, dzieląc je z kolei na grupę szybko dyfundujących (3,0 mm na dzień w 20°), a zarazem łatwo barwiących—i na grupę barwników wolno dyfundujących (0,9 mm na dzień), które trudniej barwią bawełnę.

W. Weltzien i K. Schultze<sup>23)</sup> twierdzą, że w barwieniu, główną rolę gra nietyle stopień dyspersji barwnika—ile jego konstytucja. Jednak według P. Ruggliego<sup>10)</sup> konstytucja ma bezpośredni związek ze stopniem dyspersji barwnika.

Jak już wynika z wyżej wymienionej teorji Nägeliego i R. Hallera, też i wielkość kanalików w włóknie odgrywa rolę w barwie-

niu, jeżeli przyjmiemy temperaturę barwienia za stałą, a co zatem idzie stałą dyspersję, a więc i wielkość cząstek barwnika w roztworze wodnym. W związku z tem R. Bartunek<sup>24)</sup> wydał pracę o barwieniu bawełny, lnu i konopij—i wykazał, że włókna te przyjmują w barwieniu różne ilości tego samego barwnika—przy identycznych warunkach barwienia. Autor tłumaczy to różnicami wielkości kanalików, a nawet różnym oddaleniem od siebie cząsteczek włókna.

W. Weltzien<sup>17)</sup> podaje, że już przy czyszczeniu włókna występuje korozja włókna, a z nią i zmiana powierzchni nawet wewnętrznych.  $CO_2$  z powietrza, jak i inne kwasy, łączące się z celulozą, według tego samego autora, odgrywają pewną rolę.

W przypadku wolnych od soli barwników wyłania się jeszcze kwestja zawartości popiołu w włóknie—która jest zależna od czyszczenia i płókania włókien, o czem mówi W. Weltzien i Schulze<sup>23)</sup>, a jeszcze wcześniej stwierdzają to na innych przykładach P. Rona i L. Michaelis<sup>25)</sup>, jak również J. M. Kolthof<sup>26)</sup>.

Chcąc więc uzyskać warunki niezmiennie we wszystkich pomiarach adsorpcji—względnie barwienia—powinno się w szczególności używać jednakowych roztworów barwnika i włókien roślinnych ściśle określonych i oczyszczanych w identycznych warunkach— a najlepiej pochodzących z jednej i tej samej serji czyszczenia.

## II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### A. Preparatyka

#### Preparatyka lnu.

Len, którego używałem w ciągu mych badań, był sprowadzony z Centrali Spółdzielni Rolniczo-Handlowej w Wilnie.

Był on w postaci włókien dartych z kory, lecz nieczyszczony chemicznie. Len ten poddałem najpierw czyszczeniu mechanicznemu. Przez wstrząsanie, czesanie i wybieranie pozostałych paździerz, uzyskałem czyste włókno lniane, które z kolei poddałem czyszczeniu chemicznemu.

Czyszczenie to, przeprowadzałem analogicznie do tego, które zastosował do bawełny A. Lottermosera i W. Hönscha<sup>27)</sup>, z tą tylko różnicą, że roztworu sody użyłem 2,5% a nie 5%, aby zmniejszyć możliwość utworzenia oksycelulozy. Len poddawałem moczeniu w autoklawie, w 2,5% roztworze  $Na_2CO_3$ , pod ciśnieniem 1,5 atm, przez 2 godz. Następnie po wypłókanu lnu w płynącej wodzie, gotowałem go przez 2 godz. w roztworze mydła marsylskiego. Celem usunięcia wosku i tłuszczów, moczyłem len przez 1 godz. w 96% alkoholu, a następnie, tak długo w wodzie gotowałem, aż nie było za-

pachu alkoholu. Z kolei poddałem go płókanu w płynącej wodzie przez dwa dni. Len suszyłem w suszarce w 30°, a następnie pozostawiałem na powietrzu, aby mógł osiągnąć właściwą sobie zawartość wody.

Jak wynika z prac A. Lottermosera i W. Hönscha, zawartość wody włókna pozostaje niezmienna. Len w ten sposób oczyszczony, lecz niebielony był w ciągu mej pracy z jednej i tej samej próby używany. Zaznaczam to dlatego, że len, jako materiał wyjściowy, był we wszystkich następnych doświadczeniach moich przyjmowany za identyczny.

#### Preparatyka roztworów barwnika.

Jako barwników, używałem do mej pracy specjalnie czystych barwników „Ciba”, dostarczonych mi przez Pabjanickie Towarzystwo Przemysłu Chemicznego.\*)

W ciągu mych doświadczeń, starałem się uniknąć możliwie, wszelkich czynników zmieniających wielkość cząstek barwnika w roztworze, a pozostawić jedynie wpływ temperatury rozpuszczania barwnika w wodzie.

Mając na celu wykazanie ewentualnych wpływów wielkości cząstek tego samego barwnika, na barwienie włókien lnianych, musiałem uzyskać roztwory czerwieni Kongo o temsamem stężeniu, lecz różnych wielkościach cząstek, w stałe tej samej temperaturze kąpieli barwnika.

Używając do barwienia roztworu czerwieni Kongo bez dodatku soli, nie mogłem wpływać dodatkiem elektrolitów do roztworu, na zmianę wielkości cząstek barwnika. Wobec tego, zmieniałem jedynie temperaturę rozpuszczania barwnika w wodzie, w granicach od 20°—90°.

Aby możliwie jaknajbardziej i najdłużej zachować w normalnej temperaturze warunki uzyskane przy rozpuszczaniu barwnika w temperaturach wyższych, roztwory barwnika poddawałem nagłemu chłodzeniu.

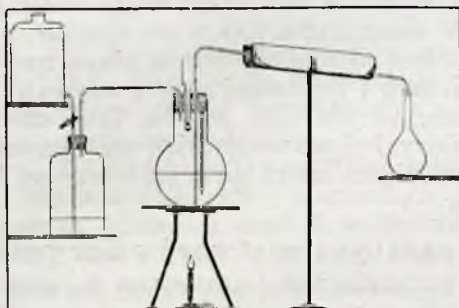
#### Aparatura i metoda preparatyki roztworów.

Aparatura, która służyła mi do tego celu, była następująca:

Jenajska kolba 2 litrowa (rycina 1), zatkana była korkiem gumowym z trzema otworami. Przez jeden z nich przechodziła aż do dna rurka ze szkła jenajskiego, prowadząca do metalowej chłodnicy, w której znajdowała się mieszanina lodu ze solą, mająca na celu chłodzenie przepływającego przez chłodnicę, już gotowego roztworu barwnika. Rurka ta, wychodząca z kolby i przechodząca przez

\*) Za bezinteresowne dostarczenie barwników do mych badań składam na tem miejscu Szan. Zarządowi Pabjanickiego Tow. Przemysłu Chemicznego serdeczne podziękowanie.

plaszcz metalowy chłodnicy, była zrobiona z jednej całości, aby uniknąć zetknięcia się roztworu barwnika, z ewentualnymi połączeniami gumowymi rurki. Poza chłodnicą znajdowała się kolba miarowa na 1 litr, do której zbierany był roztwór czerwieni Kongo.



Rycina 1.

Przez inny otwór w korku gumowym kolby przechodziła druga rurka, kończąca się w kolbie tuż poza korkiem. Przez rurkę tę w odpowiedniej chwili wpuszczałem powietrze z dwóch naczyń połączonych, mając na celu wytworzenie nadciśnienia w kolbie, aby przeprowadzić roztwór barwnika przez chłodnicę, do kolby miarowej.

W trzecim otworze korka, znajdowała się szersza rurka szklana, do której dopasowane było naczynko ze szkła jenajskiego (rycina 2) zamknięte korkiem, do którego przymocowany był drut. W ten sposób, nie otwierając kolby, można było w dowolnej chwili, przez pociągnięcie drucika odkorkować naczynko i zarazem je uwolnić. Naczynko z barwnikiem spadało wtedy do znajdującej się w odpowiedniej temperaturze wody.

Technika preparatyki była następująca:

Do kolby nalewałem  $800\text{ cm}^3$  wody, podwójnie przez srebrną chłodnicę destylowanej i nad poziomem tej wody, w zamkniętym naczynku, umieszczałem  $0,20\text{ g}$  czerwieni Kongo poprzednio odważonej.

W kolbie znajdował się termometr przymocowany do wewnętrznej powierzchni korka. Kolba z wodą grzana była przez płytkę azbestową palnikiem gazowym do temperatury  $20^\circ$ ,  $50^\circ$  lub  $90^\circ$ . Po osiągnięciu wymaganej temperatury i odczekaniu przez około 1 godz, aby temperatura się ustaliła, przez pociągnięcie drucika otwierałem i uwalniałem zawieszone naczynko z czerwienią Kongo. W ten sposób, barwnik był rozpuszczony w ściśle określonej i stałej temperaturze.

Czas rozpuszczania barwnika w kolbie był w temperaturze:  $20^\circ$ —4 godz, w  $50^\circ$ —3 godz, w  $90^\circ$ —2 godz.

Po upływie przewidzianego czasu rozpuszczania plyn podnosił się w rurce (skutkiem utworzenia nadciśnienia w kolbie), i przechodził przez chłodnicę do kolby miarowej.

Kolba, zarówno jak i rurka były następnie przepłukiwane wodą podwójnie destylowaną, aby zebrać do kolby miarowej pozostały roztwór czerwieni Kongo. Kolba miarowa była w końcu dopełniana do kreski w termostacie w  $20^\circ$ .

### B. Wielkość cząstek w roztworze.

#### Oznaczanie wielkości cząstek; dyfuzja.

Roztwory czerwieni Kongo w ten sposób otrzymane, zostały poddane szeregowi badań, mających na celu oznaczenie wielkości ich cząstek.

Cząstki czerwieni Kongo nie przechodziły przez ultrasączek kolodionowy, sporządzony według przepisu A. Gałęckiego<sup>28</sup>).

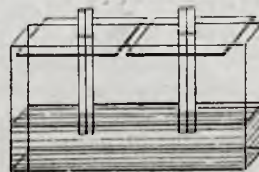
Pod ultramikroskopem cząstki czerwieni Kongo były widoczne.

Do właściwych pomiarów wielkości cząstek, użyłem metody dyfuzji, podobnie jak Wo. Ostwald. (loc. cit.)

Jako ośrodek dyfuzji obrałem wodę podwójnie destylowaną, czyli ośrodek właściwy roztworu czerwieni Kongo. Do tego celu użyłem naczynka prostokątnego szklanego o wymiarach: długość:  $5,7\text{ cm}$ , szerokość:  $1,9\text{ cm}$ , wysokości:  $6,5\text{ cm}$ . Naczynko to zawierało  $18,5\text{ cm}^3$  badanego roztworu.

Dopasowano doń dwie pary rurek szklanych, o średnicy  $2\text{ mm}$ , tak, aby, zawieszono na górnych ściankach naczynka, sięgały do równej głębokości. Każda para rurek, zatopionych z jednej strony, składała się z jednej rurki otworem na dół zwróconej, a drugiej—ku górze. Obie rurki były w swej górnej części sklezione lakiem i zawieszono na płytce szklanej w ten sposób, aby znajdowały się w samym środku odstępu, znajdującego się pomiędzy dwiema równoległymi, bliższymi, ściankami naczynka.

Ponieważ oddalenie rurek od ścianek naczynka było dość duże, mogłem w ten sposób łatwiej uniknąć prądów konwekcyjnych, mogących mieć wpływ na dyfuzję.



Rycina 3.

Rurkę zwróconą otworem ku dołowi napełniałem wodą (podwójnie destylowaną) o temperaturze  $20^\circ$ , w której następnie odbywała się dyfuzja.

Druga rurka, porównawcza, napełniana była tym samym roztworem czerwieni Kongo, tylko czterokrotnie rozcieńczonym.

Naczynko do pomiarów dyfuzji było umieszczone w termostacie szklanym, składającym się z trzech izolowanych korkami prostokątnych komór szklanych. W wewnętrznej komorze, na podstawie korkowej, umieszczone było samo naczynko.

Stołość temperatury została uprzednio stwierdzona.

Wysokość dyfuzji mierzyłem katetometrem ze szczeliną. Jako punkt zerowy przyjmowałem dolną, zanurzoną krawędź rurek, w których odbywała się dyfuzja. Obie rurki, będąc bardzo blisko siebie—zarówno jak i szczelina w katetometrze, ułatwiały ustalenie równych pól kolorowych w obu rurkach.

Czas trwania dyfuzji liczyłem od chwili zanurzenia rurek w roztworze.

#### Pomiary i obliczenia dyfuzji.

Do moich pomiarów, jako czas dyfuzji, obrałem 24 godz. a jako temperaturę 20°.

W obliczeniach używałem wzoru R. Fürtha<sup>29)</sup>,

$$D = \frac{x^2}{t} f(v),$$

gdzie: D oznacza dyfuzję,  $x$ —wysokość (w mm) dyfuzyjnego wzniesienia barwnika w rurce,  $t$ —czas (w sek) trwania dyfuzji, a  $f(v)$ —funkcję rozcieńczenia roztworu w rurce porównawczej.

W obliczeniu dyfuzji przyjąłem zastrzeżenie R. Fürtha, że funkcję rozcieńczenia zakłada się i oblicza podwójnie. W moim wypadku czterokrotnego rozcieńczenia wziąłem więc z tablic R. Fürtha (loc. cit.)

nie  $f(4v)$  lecz  $f(8v)$ .

$$f(8v) = 0,379.$$

Do obliczenia wielkości cząstek użyłem wzoru Einsteina-Smoluchowskiego<sup>30)</sup>:

$$D = \frac{R}{N} T \frac{1}{6 \cdot \eta \cdot \pi a},$$

gdzie D oznacza dyfuzję,  $R=1,99$ ,  $N=6,06 \cdot 10^8$ ,  $T$ —temperatura Kelvina,  $\eta$ —lepkość ośrodka dyfuzji,  $a$ —średnica cząstki.

Jako  $\eta$  dla wody w temperaturze 20°, przyjąłem 0,010143.

W niżej podanej tablicy, umieściłem uzyskane wyniki pomiarów dyfuzji, przeprowadzonych na trzech roztworach czerwieni Kongo, o stężeniu 0,20 g/l. Czerwień Kongo w poszczególnych roztworach była w innej temperaturze rozpuszczana.

Dla każdego roztworu czerwieni Kongo, przeprowadzałem równocześnie dwie próby dyfuzji i dla każdej z nich robiłem 10 odczytów na katetometrze.

TABLICA 1.

Czerwień Kongo: Stężenie 0,20 g/l. Temper. dyf. 20°.

Temperatura rozpuszczania barwnika	wysokość dyfuzji $x$ w mm	dyfuzja 20°	średnica cząstek $a$ w $m\mu$
20°	6,80	2,028	2,511
50°	7,52	2,481	2,030
90°	8,21	2,957	1,703

Według zestawienia, umieszczonego w tablicy 1, otrzymałem 3 roztwory, o wielkości cząstek w granicy od 1,703  $m\mu$  do 2,511  $m\mu$ .

Wielkość cząstek zmienia się jednak z biegiem czasu i tak np. wykonane przezemnie pomiary dyfuzji po 7 dniach, na roztworze czerwieni Kongo rozpuszczonej w 50°, a zawierającej cząstki o średnicy 2,030  $m\mu$ , wykazały, że cząstki się zwiększyły. Wysokość wzniesienia barwnika po tym czasie zmniejszyła się do 6,49 mm, a średnica cząstek wynosiła 2,499  $m\mu$ .

Ponieważ roztwory te, służyły mi do barwienia lnu i pomiarów adsorpcji czerwieni Kongo przez len, dyfuzję nastawiałem w ten sposób, aby mniej więcej w połowie czasu trwania dyfuzji móc zrobić pomiary adsorpcji badanego roztworu i uzyskać przeto średnią wielkość cząstek, gdyby nawet, w czasie dyfuzji, mogły zająć zmiany wielkości cząstek w roztworze. W ten sposób, mogłem przyjąć wielkość cząstek w używanym do adsorpcji roztworze za odpowiadającą wynikom pomiarów dyfuzji.

Jakby wynikało z wyżej wymienionych pomiarów wielkości cząstek za pomocą dyfuzji, wielkość cząstek w moich roztworach byłaby w granicach od 1,703  $m\mu$  do 2,511  $m\mu$ , średnicy, ale nie więcej. Stoi to jednak w pewnej sprzeczności z poprzednio robionymi przezemnie próbami. I tak, roztwór czerwieni Kongo, zawierający nawet te największe cząstki, winien być przecież amikroskopowy. Mojem zdaniem, dałoby się tę sprzeczność wytlómaczyć.

W. Weltzien i K. Schulze podają, że roztwory barwników bezpośrednich przedstawiają układ polidispersyjny. Podobnie R. Haller jeszcze wcześniej zauważył, że czerwień Kongo w roztworze wodnym zawiera tylko część cząstek o wielkościach micelarnych—podczas gdy reszta jest amikronowa

Można więc wytlómaczyć, dlaczego pod ultramikroskopem widoczne są cząstki czerwieni Kongo. Widoczną jednak, byłaby tylko ta część cząstek, które według R. Hallera, posiadają wielkość micelarną.

W drugim przypadku, to znaczy przy ultrasączeniu roztworu czerwieni Kongo, mogłoby być możliwym, że następuje pewien związek chemiczny między barwnikiem a

sączkiem kolodjonowym, lub zachodzi adsorb-  
cja barwnika. W danym przypadku, cząstki  
amikronowe też przez sączek nie przechodzi-  
łyby.

Wreszcie „mechaniczna koagulacja”, w  
sensie G. Wiegnera, J. Magasanika i H.  
Gessnera, mogłaby też być wzięta pod  
uwagę.

Wracając do pomiarów dyfuzji, R. Auer-  
bach<sup>21)</sup> wykazał już w swoich pracach nad  
dyfuzją w żelatynie, że im cząstki w roz-  
tworze są większe, tem trudniej dyfundują—  
i na odwrót.

Roztwór czerwieni Kongo, będąc poli-  
dispersoidem, zawiera cząstki o różnych  
wielkościach, to też cząstki te różnie będą  
dyfundowały. W pomiarach dyfuzji domi-  
nującą rolę odgrywać będą cząstki najmniej-  
sze, podczas gdy cząstki większe, grać będą  
rolę tylko drugorzędą. Wynika więc z te-  
go, że obliczając wielkość cząstek polidysper-  
soidu metodą dyfuzji, przyjęc musimy tyl-  
ko pewną średnią, uzyskaną z pomiarów,  
która niekoniecznie musi przedstawiać śre-  
dnia wielkości wszystkich cząstek w roztwo-  
rze badanym.

Równolegle do oznaczeń wielkości cząstek metodą dy-  
fuzji barwnika wykonałem szereg pomiarów tejże wielkości  
cząstek, posługując się ultramikroskopem kardiodoidowym.

Podaję poniżej dla porównania wyniki trzech pomiarów  
ultramikroskopowych dla barwnika rozpuszczonego w wo-  
dzie.

Dla każdego oznaczenia brałem trzy próby i w każdej  
z nich robiłem 10 liczeń cząstek, znajdujących się w 100  
różnych polach, określonych przez siatkę mikrometryczną  
okularową ultramikroskopu. Siatka wraz z głębokością sto-  
sowanej kiuwetki określała objętość, w której oznaczałem liczbę  
cząstek czerwieni Kongo. Objętość ta wynosiła:  $8,5 \times 8,5 \times 3,5 \mu$ .

Do obliczenia wielkości cząstek użyłem wzoru R. Zsi-  
gmondyego:

$$l = \sqrt[3]{\frac{A}{s \cdot n}}$$

gdzie:  $l$  oznacza wielkość liniową cząstki;

$A$ —steżenie (w gramach) czerwieni Kongo w wyżej  
podanej objętości;

$s$ —ciężar właściwy czerwieni Kongo;

$n$ —liczbę cząstek przypadających na daną objętość.

Steżenie roztworów było 0,20 g czerwieni Kongo na  
1 l wody.

Dla barwnika rozpuszczanego w 20° otrzymałem:

$$\begin{aligned} n &= 0,165 \\ A &= 5,0575 \times 10^{-13} & l &= 56,15 \mu \\ s &= 1,742 \end{aligned}$$

Podobnie dla barwnika rozpuszczanego w 50°:

$$\begin{aligned} n &= 0,23 \\ A &= 5,0575 \times 10^{-13} & l &= 50,16 \mu \\ s &= 1,742 \end{aligned}$$

a wreszcie dla barwnika rozpuszczanego w 90°:

$$\begin{aligned} n &= 0,329 \\ A &= 5,0575 \times 10^{-13} & l &= 43,98 \mu \\ s &= 1,742 \end{aligned}$$

Ponieważ nie znalazłem w tablicach danych liczbowych  
na ciężar właściwy czerwieni Kongo, więc musiałem sam  
oznaczyć tę wartość ( $s=1,742$ ).

Do tego celu posługiwałem się piknometrem Regnault a,  
o pojemności 10  $cm^3$ , porównując ciężar czerwieni Kongo  
z ciężarem czystego oleju rycynowego.

Pomimo, że czerwień Kongo nie rozpuszcza się w chlo-  
roformie, eterze, toluenie, ksylenie i innych pochodnych ben-  
zenu, nie mogłem jednak użyć tych odczynników, a to z dwóch  
przyczyn:

1. na ogół są one bardzo łatwo parującymi cieczami;
2. woda, którą w sobie zawierają rozpuszcza czerwień  
Kongo.

Aby zaś uzyskać ciecz zupełnie bezwodną, trzeba by  
przejść przez bardzo długie i mozolne przygotowania.

Ponieważ olej rycynowy nie rozpuszcza czerwieni Kon-  
go i nie ulega szybkiemu parowaniu, użyłem go więc do  
oznaczenia ciężaru właściwego czerwieni Kongo.

Do tego celu zastosowałem następującą metodę.

W piknometrze, poprzednio odważonym, umieściłem  
około 1 g czerwieni Kongo sproszkowanej i ważyłem na wa-  
dze analitycznej, poczem zalewałem barwnik olejem rycyno-  
wym, mniej więcej do połowy piknometr.

Olej rycynowy był poprzednio przez dwa dni pozosta-  
wiony w eksykatorze pod próżnią — aby uwolnić go od znaj-  
dujących się w nim baniek powietrza.

Po zalaniu barwnika olejem rycynowym — z tychsamych  
co poprzednio względów — pozostawiałem otwarty pikno-  
metr w eksykatorze pod próżnią, przez 1 dzień. Piknometr  
napelniałem olejem rycynowym tylko do połowy z tego po-  
wodu, że pod próżnią powietrze zawarte w barwniku, wydo-  
bywając się nagle na zewnątrz, mogło spowodować wylanie  
się oleju z barwnikiem.

Po upływie jednego dnia bańki powietrza już się nie  
wydobywały. Dolewałem wtedy do pełności oleju rycynowe-  
go i znowu pozostawiałem przez  $\frac{1}{2}$  dnia w eksykatorze pod  
próżnią.

Po tym czasie, umieszczałem piknometr w termostacie  
w 20° i pozostawiałem go przez  $\frac{1}{2}$  godz, aby uzyskać odpo-  
wiadającą tej temperaturze zawartość w piknometrze oleju  
rycynowego.

W ten sposób napelniony piknometr, ważyłem wraz  
z barwnikiem i olejem.

Osobno odważałem tensam piknometr, napelniony w  
20° samym olejem rycynowym, też uwolnionym od powietrza  
w nim zawartego.

Ciężar właściwy oleju rycynowego oznaczyłem w 20°,  
przez porównanie go z ciężarem właściwym wody destylo-  
wanej.

Podaję poniżej liczby uzyskane z ważenia wody i oleju  
w piknometrze:

piknometr sam . . . . .	18,9944 g
piknometr+woda . . . . .	9,0189 g
piknometr+olej rycynowy . . . . .	9,4014 g

stąd ciężar właściwy oleju rycynowego:

$$d_{20} = 0,9616.$$

Przechodząc z kolei do oznaczania ciężaru właściwego  
czerwieni Kongo, podaję niżej dwa wyniki pomiarów:

	I	2
piknometr sam . . . . .	20,0617	18,9931
piknometr+barwnik . . . . .	19,1182	18,0350
piknometr+barwnik+olej . . . . .	10,1005	9,0152
piknometr+olej . . . . .	10,4810	9,4014

Po obliczeniu otrzymałem ciężar właściwy czerwieni  
Kongo w 20°, w stosunku do oleju rycynowego:

$$d'_{20} = 1,6758 \text{ i } 1,6753$$

przyjmując dla oleju rycynowego:  $d_{20} = 0,9616$ ; ciężar  
właściwy czerwieni Kongo będzie:

$$d_{20} = 1,7426 \text{ i } 1,7421.$$

## C. Adsorbja czerwieni Kongo przez len.

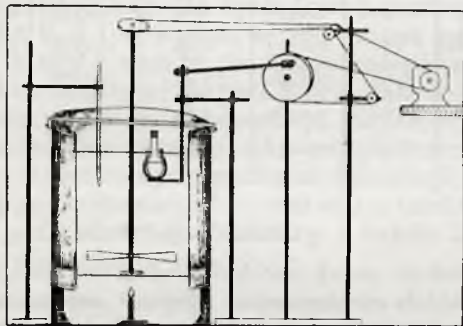
### Technika pomiarów adsorbcji.

Do badań i pomiarów adsorbcji czerwieni  
Kongo przez len używałem stale—jak to już

nadmieniłem—tego samego włókna lnianego, w tej samej ilości 2 g na jedną próbę i czerwieni Kongo „Ciba”.

Technika pomiarów adsorbcji była następująca.

Barwienie lnu przeprowadzałem w specjalnie do tego celu dostosowanym termostacie wodnym (rycina 4). W termostacie, poniżej poziomu wody, zanurzony był koszyk, składający się z metalowej podstawy i czterech odpowiednio wygiętych sprężyn stalowych, mających na celu przytrzymywanie kolby szklanej, w której odbywała się adsorbcja.



Rycina 4.

Koszyk ten wraz z kolbą szklaną, był wprawiany w ruch wahadłowy zapomocą specjalnych przekładni i koła ekscentrycznego, poruszanych przez motorek. Transmisja motoru, oprócz koła ekscentrycznego, poruszała równocześnie mieszadło w termostacie. Dzięki ruchowi wahadłowemu koszyka barwnik wraz z lmem, znajdującym się w kolbie, był przez cały czas adsorbcji wstrząsany w stałej temperaturze. Termostat był ogrzewany palnikiem gazowym.

Przebieg samej adsorbcji był następujący:

Do 300 cm<sup>3</sup> kolby ze szkła jenajskiego, zamkniętej korkiem, nalewałem 200 cm<sup>3</sup> roztworu czerwieni Kongo, o stężeniu 0,20 g/l i umieszczałem w termostacie, ogrzanym już poprzednio do temperatury 20°. Aby barwnik nabrał odpowiedniej temperatury, kolba z barwikiem wstrząsana była przez kwadrans w termostacie. Po upływie tego czasu za pomocą pręcika szklanego zanurzałem w barwniku 2 g lnu i, począwszy od chwili zanurzenia, liczyłem czas adsorbcji.

O oznaczonym czasie pobierałem z kolby próby po 10 cm<sup>3</sup>, celem oznaczenia stężenia barwnika w kąpieli. Próby te pobierałem po 10 min, 30 min, 1 godz, 1½ godz, 2 godz. i 3 godz. od chwili zanurzenia lnu w barwniku.

Do pobierania prób używałem za każdym razem tej samej pipety, aby zmniejszyć możliwie błędy, mogące powstać przez pobieranie nierównej liczby cm<sup>3</sup> roztworu.

Każdą próbę odwirowywałem na centryfudze ręcznej, aby osadzić na dnie unoszące

się w roztworze barwnika drobne włókna lniane. W tej centryfudze roztwór barwnika pozostawał bez zmiany. W centryfudze elektrycznej o 8000 obrotach cząstki czerwieni Kongo z mego roztworu także nie osiadają na dnie próbek.

Po odcentryfugowaniu, z tych samych co poprzednio względów stale tą samą pipetą, pobierałem z górnych warstw 5 cm<sup>3</sup> roztworu. W tych 5 cm<sup>3</sup> oznaczałem stężenie roztworu czerwieni Kongo, istniejące w kolbie po określonym czasie adsorbcji.

#### Metoda miareczkowania.

Do oznaczania stężenia czerwieni Kongo, użyłem podobnie jak A. Lottermoser i A. Csallner<sup>32</sup>), metody miareczkowania czerwieni Kongo błękitem metylenowym. Zasadą tej metody jest zmiana barwy, w czasie dolewania błękitu metylenowego do czerwieni Kongo, czerwonej na niebieską, przez bezbarwny roztwór. Odbarwienie następuje w chwili zubożenia czerwieni Kongo przez błękit metylenowy. Przejście do roztworu bezbarwnego jest jednak bardzo trudne do uchwycenia z powodu osadu, który powstaje w czasie zubożenia i to tem trudniejsze, im bardziej stężony jest roztwór czerwieni Kongo. Osad ten nie opada zaraz na dno naczynia, lecz tworzy zawiesinę koloru fioletowego, która utrudnia bardzo obserwację roztworu—a w szczególności jego barwy.

Aby uniknąć tej niedogodności i przyspieszyć zarazem pomiary, zastosowałem do miareczkowania zjawisko flotacji. Jako czynnika flotującego osadu czerwieni Kongo i błękitu metylenowego, użyłem specjalnie czystej, obojętnej nafty.

Sposób postępowania obrałem następujący: 5 cm<sup>3</sup> badanego roztworu czerwieni Kongo nalewałem do próbki ze szkła jenajskiego z doszlifowanym korkiem, o pojemności około 30 cm<sup>3</sup> i dolewałem do niego, też stale tą samą pipetą, 5 cm<sup>3</sup> roztworu błękitu metylenowego, o stężeniu 0,20 g/l, a rozpuszczonego w wodzie podwójnie destylowanej. Ponieważ ciężar cząsteczkowy czerwieni Kongo jest 696,19, zaś błękitu metylenowego 319,67 a jedna cząsteczka czerwieni odpowiada dwom cząsteczkom błękitu, dla roztworu czerwieni Kongo o stężeniu 0,20 g/l, te 5 cm<sup>3</sup> błękitu, dolane, stanowią pewien nadmiar. Nadmiar ten dawał roztworowi zabarwienie niebieskie.

Po odczekaniu, aby osad się utworzył, dolewałem wody destylowanej około 5 cm<sup>3</sup> i 2 cm<sup>3</sup> nafty. Po zatknięciu próbki korkiem silnie nią wstrząsałem, a następnie czekałem, aż cały osad wypłynął na powierzchnię roztworu. Pod pływającym na powierzchni osadem znajdował się roztwór zabarwiony na niebiesko. Nadmiar błękitu metylenowego

miareczkowałem roztworem czerwieni Kongo 0,20 g/l, posługując się do tego celu mikrobiuretą z podziałką na 0,01 cm<sup>3</sup>.

Po każdym dolaniu czerwieni Kongo, wstrząsałem probówką i po odczekaniu, aż osad wypłynął na powierzchnię, obserwowałem zabarwienie cieczy, na tle mlecznej szybki. Zbliżając się do granicy zubożenia wprowadzałem po 0,01 cm<sup>3</sup> czerwieni Kongo. Płyn znajdujący się w probówce, w chwili zupełnego zubożenia był bezbarwny. Aby uniknąć ewentualnych błędów, mogących powstać w obserwacji odcienia cieczy, na który wpływać może odbłask kolorowego osadu, miareczkowałem stale w świetle dziennym.

Jedno takie miareczkowanie zabierało około 5 min czasu.

Stężenie roztworu czerwieni Kongo (5 cm<sup>3</sup>) (wagowo nastawionego) przyjmowałem za stałe. W ten sposób, przed każdym pomiarem adsorpcji 5 cm<sup>3</sup> roztworu miareczkowałem i oznaczałem, ilu cm<sup>3</sup> czerwieni Kongo odpowiada 5 cm<sup>3</sup> roztworu błękitu metylenowego. W tej oznaczonej liczbie cm<sup>3</sup> czerwieni Kongo przyjmowałem za stałe, stężenie odpowiadające roztworowi 0,20 g czerwieni, na 1 l wody.

W następnych więc miareczkowaniach, w ciągu adsorpcji, przyjmowałem do obliczeń ciężar cząsteczkowy czerwieni Kongo za 696,19, a ciężar cząsteczkowy błękitu metylenowego obliczałem na podstawie próbnego miareczkowania, stosowanego roztworu czerwieni Kongo.

W ten sposób chciałem uniknąć błędów, które mogła spowodować ewentualna zmiana roztworu błękitu metylenowego.

Obliczając stężenie po adsorpcji, trwającej 10 min, przyjmowałem ilość roztworu barwnika 200 cm<sup>3</sup>. Za każdą następną próbą, obliczałem stężenie początkowe kąpeli w stosunku do 190, 180, 170 i t. d. cm<sup>3</sup>, odliczając w ten sposób ilość roztworu czerwieni Kongo pobraną na każdą próbę.

#### Pomiary adsorpcji.

Przystępując do właściwych pomiarów adsorpcji czerwieni Kongo przez włókno lniane, zrobiłem próby barwienia roztworami barwnika, posiadającymi w roztworze o temsamem stężeniu różne wielkości cząstek.

Barwienie przeprowadzałem w roztworze wodnym barwnika bez dodatku soli. Do tego celu służyły mi poprzednio wymienione roztwory czerwieni Kongo.

Wyniki pomiarów podaję w tablicach 2, 3 i 4.

Jak widać z liczb podanych w tablicach, różnice w adsorpcji trzech roztworów czerwieni Kongo są małe i nieodpowiadają różnicom wielkości cząstek w roztworach.

TABLICA 2.

Wielkość cząstek czerwieni Kongo  $a = 1,703 \text{ m}\mu$ .  
5 cm<sup>3</sup> błękitu metylenowego. 5,53 cm<sup>3</sup> czerwieni Kongo.

Czas adsorpcji	Kąpiel adsorbensu w cm <sup>3</sup>	Czerwieni Kongo:			Ilość zaadsorbowana przez 1 g lnu
		Zawartość w każdorazowej kąpeli			
		przed adsorpcją	po adsorpcji		
		zużyto na miareczk. cm <sup>3</sup>	czerwieni Kongo w g		
10 min	200	0,0400	0,84	0,0375	0,0012
30 „	190	0,0356	1,02	0,0342	0,0019
1 godz	180	0,0323	1,26	0,0307	0,0027
1,5 „	170	0,0290	1,43	0,0278	0,0033
2 „	160	0,0262	1,63	0,0249	0,0039
3 „	150	0,0234	1,96	0,0214	0,0049

TABLICA 3.

Wielkość cząstek czerwieni Kongo  $a = 2,030 \text{ m}\mu$ .  
5 cm<sup>3</sup> błękitu metylenowego. 5,59 cm<sup>3</sup> czerwieni Kongo.

Czas adsorpcji	Kąpiel adsorbensu w cm <sup>3</sup>	Czerwieni Kongo:			Ilość zaadsorbowana przez 1 g lnu
		Zawartość w każdorazowej kąpeli			
		przed adsorpcją	po adsorpcji		
		zużyto na miareczk. cm <sup>3</sup>	czerwieni Kongo w g		
10 min	200	0,0400	0,85	0,0379	0,0010
30 „	190	0,0360	1,06	0,0344	0,0018
1 godz	180	0,0326	1,31	0,0308	0,0027
1,5 „	170	0,0291	1,49	0,0278	0,0033
2 „	160	0,0262	1,67	0,0250	0,0039
3 „	150	0,0235	2,07	0,0211	0,0051

TABLICA 4.

Wielkość cząstek czerwieni Kongo:  $a = 2,511 \text{ m}\mu$ .  
5 cm<sup>3</sup> błękitu metylenowego. 5,59 cm<sup>3</sup> czerwieni Kongo.

Czas adsorpcji	Kąpiel adsorbensu w cm <sup>3</sup>	Czerwieni Kongo:			Ilość zaadsorbowana przez 1 g lnu
		Zawartość w każdorazowej kąpeli			
		przed adsorpcją	po adsorpcji		
		zużyto na miareczk. cm <sup>3</sup>	czerwieni Kongo w g		
10 min	200	0,0400	0,87	0,0377	0,0011
30 „	190	0,0358	1,07	0,0343	0,0018
1 godz	180	0,0325	1,28	0,0310	0,0026
1,5 „	170	0,0293	1,46	0,0280	0,0032
2 „	160	0,0264	1,63	0,0253	0,0038
3 „	150	0,0237	1,98	0,0216	0,0048



Stosując teorię Nägeliego, R. Auerbacha i R. Hallera możnaby się było spodziewać, że roztwór zawierający cząstki barwnika o średnicy 1,703  $m\mu$ , będzie lepiej barwił włókno, aniżeli ten, który posiada cząstki o średnicy 2,511  $m\mu$  — szczególnie, że Auerbach, umieścił czerwień Kongo w grupie barwników, barwiących na gorąco. W innym przypadku roztwór o wielkości cząstek 2,030  $m\mu$  powinien był lepiej barwić, niż roztwór o wielkości cząstek 2,511  $m\mu$ , a gorzej niż roztwór posiadający cząstki o średnicy 1,703  $m\mu$ . Zestawiając jednak wyniki pomiarów adsorpcji dla tych trzech roztworów z tablic 2, 3 i 4, widać, że nie można powiedzieć, który z nich w przeciągu całego czasu adsorpcji najlepiej barwi. I tak, jak wynika z tablic, po 30 *min* adsorpcji, najwięcej został zadsorbowany roztwór uwzględniony w tablicy 2 podczas gdy po 3 *godz* adsorpcji, najwięcej zadsorbowany był roztwór z tablicy 3. Po 1 *godz* adsorpcji roztwory z tablic 2 i 3 wykazują tęsamą adsorpcję.

Wniosków, mojem zdaniem, co do wpływów wielkości cząstek (a więc tem samem stopnia dyspersji barwnika) na zabarwienie, wyciągać jednak nie można. Możliwe jest, że różnica wielkości cząstek, pomiędzy 1,703 a 2,511  $m\mu$ , jest za mała, by mogła wpływać znaczenie na zwiększenie lub zmniejszenie adsorpcji.

Z drugiej strony, stan roztworu czerwieni Kongo mógł już ulec zmianie, przez samo zanurzenie w nim włókien lnianych. Wtedy oznaczona wielkość cząstek dla roztworu nie odpowiadałaby wielkości cząstek biorących udział w samym procesie adsorpcji—względnie barwienia. Zmiana dyspersji barwnika mogłaby być powodowana substancjami znajdującymi się we włóknie. W ten sposób oznaczy też wytlómaczyć wykazany przez W. Weltziena wpływ zawartości popiołu we włóknie—na jego barwienie.

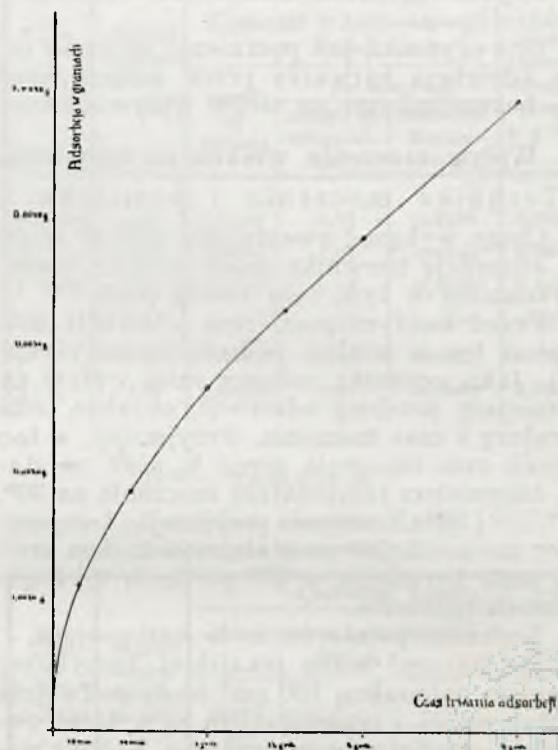
Z tablic 2, 3 i 4 wziętem średnią pomiarów adsorpcji do wykreślenia krzywej adsorpcji (wykres na rycinie 5) którą przyjąłem za krzywą adsorpcji czerwieni Kongo z roztworu wodnego o stężeniu 0,20 *gl* przez 1 *g* lnu w temperaturze 20°.

W wykresach krzywych uwzględniłem dla adsorpcji pięte miejsca po przecinku, których jednak w tablicach nie podaje.

W wykresie na osi rzędnych podałem czas trwania adsorpcji—a na osi odciętych ilość w gramach czerwieni Kongo, zadsorbowanej przez 1 *g* lnu.

Jak już widać z wykreślonej krzywej, nie posiada ona kształtu krzywych adsorpcji w ścisłym tego słowa znaczeniu. Logarytmiczna krzywa Freundlicha nie przedstawia się w danym wypadku jako prosta.

Zgadzałoby się to z twierdzeniem P. Ruggliego, że zjawisko barwienia włókna barwnikiem Kongo nie jest czystą adsorbacją.



Rycina 5.

Przemawiałoby za tem też i to, że naogół właściwa adsorbacja trwa względnie krótko i nie osiąga czasu trzech, a nawet i więcej godzin.

W procesie barwienia występują więc i inne czynniki, każdy z nich zosobna, lub nawet równocześnie wpływa na ilość pobranej przez włókno barwnika.

Zasadniczym czynnikiem, mojem zdaniem, jest już to, że adsorbens zmienia się w ciągu samego procesu barwienia. Już pod wpływem wody włókno pęcznieje i zmienia przez to swą powierzchnię nawet wewnętrzną budowę.

A. Lottermoser i A. Csallner wypowiedzieli twierdzenie, że nie tylko stopień dyspersji odgrywa rolę w barwieniu, lecz też zawartość elektrolitów w wodzie—a w szczególności pęcznienie włókna.

Barwiąc len w roztworze wodnym, stajemy już przed dwoma zjawiskami: 1) wpływem wody na włókno i 2) ewentualnej adsorpcji barwnika przez włókno. Adsorbacja może więc być różna, gdy stan pęcznienia włókna zbiegiem czasu adsorpcji będzie się zmieniał.

Jak podaje R. O. Herzog, przy pęcznieniu włókna woda może znajdować się pod trzema postaciami:

1) dzięki swemu momentowi dipolowemu zostaje przyciągnięta przez cząstki koloidalne lub krystalit włókna;

2) jako powłoka adsorbowanych jonów;

3) jako składnik kompleksu celuloza—elektrolit.

Oba czynniki, jak pęcznienie włókna i sama adsorbacja barwnika przez włókno, muszą bezwarunkowo na siebie wpływać.

#### D. Wpływ moczenia włókna na barwienie.

Technika moczenia i pomiarów.

Chcąc wykazać ewentualny wpływ wody na adsorbację barwnika przez włókno lniane, wykonałem w tym celu szereg prób.

Przed każdym pomiarem adsorbacji moczyłem len w wodzie podwójnie destylowanej. Jako czynniki, mogące mieć wpływ na późniejszy przebieg adsorbacji, obrałem temperaturę i czas moczenia. Przyjmując w ten sposób czas moczenia przez  $\frac{1}{2}$  godz za stałą, zmieniłem temperaturę moczenia na  $30^{\circ}$ ,  $50^{\circ}$ ,  $70^{\circ}$  i  $90^{\circ}$ . Następnie przyjmując temperaturę moczenia  $30^{\circ}$  za stałą, wykonałem szereg prób barwienia w  $20^{\circ}$  po  $\frac{1}{2}$ ; 1; 2 i 3 godzinach moczenia.

Technika pomiarów była następująca.

Do  $300\text{ cm}^3$  kolby jenajskiej, zamykanej korkiem nalewałem  $100\text{ cm}^3$  wody podwójnie destylowanej i umieszczałem ją w łaźni wodnej, o wymaganej temperaturze. Kolbę z wodą, zamkniętą korkiem owiniętym staniolem, pozostawiałem przez  $\frac{1}{2}$  godz w łaźni wodnej aby woda nabrała odpowiedniej temperatury. Po upływie tego czasu, zanurzałem w tych  $100\text{ cm}^3$  wody  $2\text{ g}$  lnu. Od tej chwili liczyłem czas trwania moczenia. W ten sposób len był moczony w określonej temperaturze i czasie. Po upływie oznaczonego na moczenie czasu, przez przeciąg  $\frac{1}{4}$  godz kolbę wraz z lnem i wodą ochładzałem pod płynącą wodą i umieszczałem w koszyku wstrząsarki termostatycznej, aby nabrała temperatury  $20^{\circ}$ . Następnie dolewałem do kolby  $100\text{ cm}^3$  roztworu czerwieni Kongo o stężeniu  $0,40\text{ g/l}$ . Stężenie to obrałem dla tego, aby len był barwiony w tej samej liczbie  $\text{cm}^3$  roztworu ( $200\text{ cm}^3$ ) i tej samej ilości barwnika ( $0,040\text{ g}$ ), jakich używałem do poprzednich moich pomiarów adsorbacji. W ten sposób mogłem porównać wyniki z poprzednio otrzymanymi.

Barwnik był rozpuszczany w temperaturze  $20^{\circ}$  i pozostawał w tej temperaturze w termostacie przez  $6\text{ godz}$ .

#### Pomiary adsorbacji.

Technika pomiarów adsorbacji była ta sama co w poprzednich moich doświadczeniach z tą tylko różnicą, że czas trwania adsorbacji liczyłem od chwili wiania roztworu barwnika.

Stężenie roztworu barwnika oznaczałem tak jak poprzednio przez miareczkowanie błękitem metylenowym o stężeniu  $0,20\text{ g}$  na litr.

$5\text{ cm}^3$  błękitu odpowiada  $5,54\text{ cm}^3$  czerwieni Kongo. Wyniki pomiarów adsorbacji podaje w tablicach 5—12.

Wykres (rycina 6) przedstawia krzywe adsorbacji 1, 2, 3 i 4 wykreślone na podstawie tablic 5—8. Dla wszystkich czterech krzywych czas moczenia przed barwieniem wynosił  $\frac{1}{2}$  godz. Dla krzywej 1 temperatura moczenia wynosiła  $30^{\circ}$ ; dla krzywej 2 wynosiła  $50^{\circ}$ , dla krzywej 3 wynosiła  $70^{\circ}$ , a dla krzywej 4 wynosiła  $90^{\circ}$ .

W wykresie tym na osi rzędnych podałem czas trwania adsorbacji w  $20^{\circ}$ ; a na osi odciętych ilość w gramach czerwieni Kongo zaadsorbowanej przez  $1\text{ g}$  lnu.

Na podstawie tych krzywych podaje wykres (rycina 7) uwidaczniający wpływ temperatury moczenia przez  $0,5\text{ godz}$ , na

TABLICA 5.

Czas trwania moczenia:  $\frac{1}{2}$  godz.

Temperatura moczenia:  $30^{\circ}$ .

Czas adsorbacji	Kąpiel adsorbensu w $\text{cm}^3$	Czerwieni Kongo:			
		Zawartość w każdorazowej kąpeli			Ilość zaadsorbowana przez $1\text{ g}$ lnu
		przed adsorbacją	po adsorbacji		
			zużyto na miareczk. $\text{cm}^3$	czerwieni Kongo w g	
10 min	200	0,0400	0,77	0,0381	0,0009
30 ..	190	0,0362	0,99	0,0349	0,0017
1 godz	180	0,0327	1,20	0,0312	0,0025
1,5 ..	170	0,0295	1,35	0,0285	0,0030
2 ..	160	0,0268	1,56	0,0254	0,0037
3 ..	150	0,0238	1,87	0,0220	0,0046

TABLICA 6.

Czas trwania moczenia:  $\frac{1}{2}$  godz.

Temperatura moczenia:  $50^{\circ}$ .

Czas adsorbacji	Kąpiel adsorbensu w $\text{cm}^3$	Czerwieni Kongo:			
		Zawartość w każdorazowej kąpeli			Ilość zaadsorbowana przez $1\text{ g}$ lnu
		przed adsorbacją	po adsorbacji		
			zużyto na miareczk. $\text{cm}^3$	czerwieni Kongo w g	
10 min	200	0,0400	0,76	0,0382	0,0008
30 ..	190	0,0363	0,93	0,0350	0,0015
1 godz	180	0,0331	1,16	0,0315	0,0023
1,5 ..	170	0,0297	1,34	0,0285	0,0029
2 ..	160	0,0268	1,47	0,0260	0,0033
3 ..	150	0,0244	1,70	0,0230	0,0040

TABLICA 7.

Czas trwania moczenia: ½ godz.  
Temperatura moczenia: 70°.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w cm <sup>3</sup>	Czerwieni Kongo:				Ilość zaadsorbowana przez 1 g lnu
		Zawartość w każdorazowej kąpeli			przed adsorbcją	
		po adsorbcji		zawartość Kongo w g		
zwyty na miareczk. cm <sup>3</sup>	zawartość Kongo w g					
10 min	200	0,0400	0,72	0,0385	0,0007	
30 "	190	0,0366	0,88	0,0354	0,0013	
1 godz	180	0,0335	1,12	0,0318	0,0022	
1,5 "	170	0,0300	1,23	0,0293	0,0025	
2 "	160	0,0275	1,36	0,0267	0,0029	
3 "	150	0,0250	1,56	0,0238	0,0035	

TABLICA 9.

Czas trwania moczenia: 1 godz.  
Temperatura moczenia: 30°.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w cm <sup>3</sup>	Czerwieni Kongo:				Ilość zaadsorbowana przez 1 g lnu
		Zawartość w każdorazowej kąpeli			przed adsorbcją	
		po adsorbcji		zawartość Kongo w g		
zwyty na miareczk. cm <sup>3</sup>	zawartość Kongo w g					
10 min	200	0,0400	0,71	0,0386	0,0006	
30 "	190	0,0367	1,01	0,0344	0,0018	
1 godz	180	0,0326	1,26	0,0308	0,0027	
1,5 "	170	0,0291	1,48	0,0276	0,0034	
2 "	160	0,0259	1,65	0,0249	0,0040	
3 "	150	0,0233	1,91	0,0217	0,0048	

TABLICA 8.

Czas trwania moczenia: ½ godz.  
Temperatura moczenia: 90°.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w cm <sup>3</sup>	Czerwieni Kongo:				Ilość zaadsorbowana przez 1 g lnu
		Zawartość w każdorazowej kąpeli			przed adsorbcją	
		po adsorbcji		zawartość Kongo w g		
zwyty na miareczk. cm <sup>3</sup>	zawartość Kongo w g					
10 min	200	0,0400	0,74	0,0384	0,0008	
30 "	190	0,0364	0,91	0,0351	0,0014	
1 godz	180	0,0333	1,14	0,0316	0,0023	
1,5 "	170	0,0298	1,32	0,0287	0,0028	
2 "	160	0,0270	1,42	0,0263	0,0032	
3 "	150	0,0247	1,63	0,0235	0,0037	

TABLICA 9a.

Czas trwania moczenia: 1 godz.  
Temperatura moczenia: 30°.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w cm <sup>3</sup>	Czerwieni Kongo:				Ilość zaadsorbowana przez 1 g lnu
		Zawartość w każdorazowej kąpeli			przed adsorbcją	
		po adsorbcji		zawartość Kongo w g		
zwyty na miareczk. cm <sup>3</sup>	zawartość Kongo w g					
10 min	200	0,0400	0,72	0,0385	0,0007	
30 "	190	0,0366	1,01	0,0344	0,0018	
1 godz	180	0,0326	1,25	0,0308	0,0026	
1,5 "	170	0,0291	1,48	0,0276	0,0034	
2 "	160	0,0259	1,64	0,0249	0,0039	
3 "	150	0,0234	1,91	0,0217	0,0048	

TABLICA 8a.

Czas trwania moczenia: ½ godz.  
Temperatura moczenia: 90°.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w cm <sup>3</sup>	Czerwieni Kongo:				Ilość zaadsorbowana przez 1 g lnu
		Zawartość w każdorazowej kąpeli			przed adsorbcją	
		po adsorbcji		zawartość Kongo w g		
zwyty na miareczk. cm <sup>3</sup>	zawartość Kongo w g					
10 min	200	0,0400	0,74	0,0384	0,0008	
30 "	190	0,0364	0,80	0,0353	0,0013	
1 godz	180	0,0334	1,14	0,0316	0,0023	
1,5 "	170	0,0298	1,29	0,0289	0,0027	
2 "	160	0,0272	1,43	0,0263	0,0032	
3 "	150	0,0246	1,69	0,0234	0,0038	

TABLICA 10.

Czas trwania moczenia: 2 godz.  
Temperatura moczenia: 30°.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w cm <sup>3</sup>	Czerwieni Kongo:				Ilość zaadsorbowana przez 1 g lnu
		Zawartość w każdorazowej kąpeli			przed adsorbcją	
		po adsorbcji		zawartość Kongo w g		
zwyty na miareczk. cm <sup>3</sup>	zawartość Kongo w g					
10 min	200	0,0400	0,77	0,0381	0,0009	
30 "	190	0,0362	0,99	0,0345	0,0017	
1 godz	180	0,0327	1,24	0,0309	0,0026	
1,5 "	170	0,0292	1,41	0,0280	0,0032	
2 "	160	0,0264	1,61	0,0251	0,0038	
3 "	150	0,0235	1,88	0,0219	0,0046	

TABLICA 11.

Czas trwania moczenia: 3 godz.  
Temperatura moczenia: 30°.

Czas ad-sorbcji	Kąpiel adsorbensu w $cm^3$	Czerwieni Kongo:			
		Zawartość w każdorazowej kąpeli			Ilość zaadsorbowana przez 1 g lnu
		przed ad-sorbcją	po adsorbcji		
			zużyto na miareczk. $cm^3$	czerwieni Kongo w g	
10 min	200	0,0400	0,72	0,0385	0,0007
30 „	190	0,0386	0,97	0,0347	0,0016
1 godz	180	0,0329	1,19	0,0313	0,0024
1,5 „	170	0,0295	1,37	0,0283	0,0030
2 „	160	0,0266	1,52	0,0257	0,0035
3 „	150	0,0241	1,82	0,0223	0,0044

TABLICA 12.

Czas trwania moczenia: 1 godz.  
Temperatura moczenia: 50°.

Czas ad-sorbcji	Kąpiel adsorbensu w $cm^3$	Czerwieni Kongo:			
		Zawartość w każdorazowej kąpeli			Ilość zaadsorbowana przez 1 g lnu
		przed ad-sorbcją	po adsorbcji		
			zużyto na miareczk. $cm^3$	czerwieni Kongo w g	
10 min	200	0,0400	0,72	0,0385	0,0007
30 „	190	0,0366	0,93	0,0350	0,0015
1 godz	180	0,0331	1,17	0,0314	0,0023
1,5 „	170	0,0297	1,37	0,0283	0,0030
2 „	160	0,0266	1,53	0,0256	0,0035
3 „	150	0,0240	1,82	0,0223	0,0044

barwienie 1 g lnu przez roztwór czerwieni Kongo 0,20 g/l w 20°.

Krzywe 1, 2, 3, 4, 5 i 6 odpowiadają czasem barwienia 10 i 30 min, i 1, 2 i 3 godz

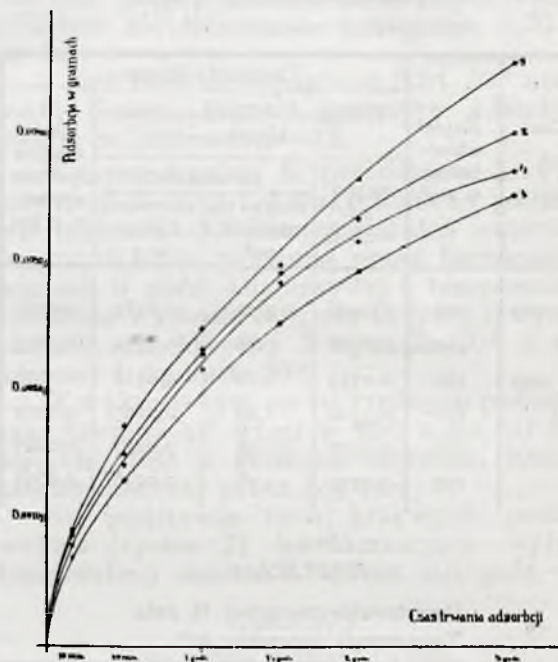
Na osi odciętych umieściłem dla porównania punkty połączone z krzywymi, linjami kropkowanymi, a odpowiadające ilości zaadsorbowanego barwnika przez 1 g lnu bez uprzedniego moczenia.

Jak wynika z wykresu, wszystkie punkty krzywych znajdują się poniżej odpowiadających im punktów adsorbcji bez moczenia.

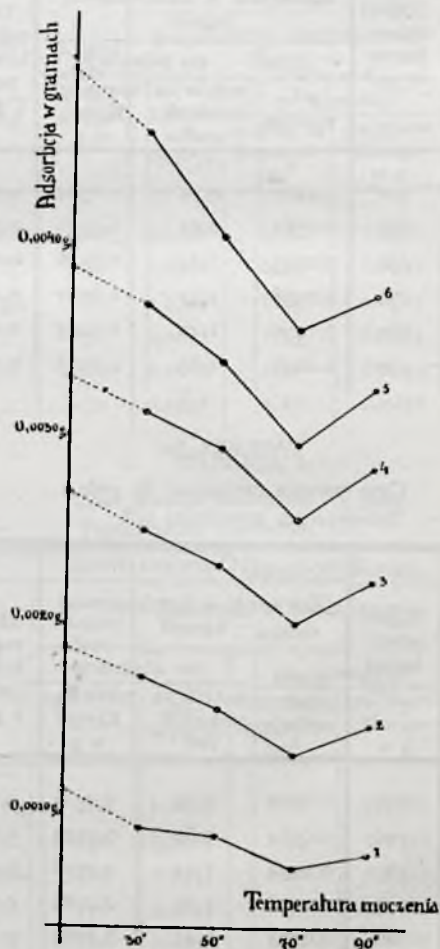
Do 70° adsorbcja stale się zmniejsza a różnica ta staje się coraz bardziej widoczna w ciągu procesu barwienia. W temperaturze moczenia wyższej, a więc 90°, adsorbcja barwnika przez włókno lniane się zwiększa.

W wykresie (rycina 8) podałem krzywe 1 i 2 przedstawiające przebieg barwienia dla tego samego czasu moczenia 1 godz. przed barwieniem lecz w różnych temperaturach.

Krzywa 1 przedstawia przebieg adsorbcji barwnika przez 1 g lnu poprzednio moczo-

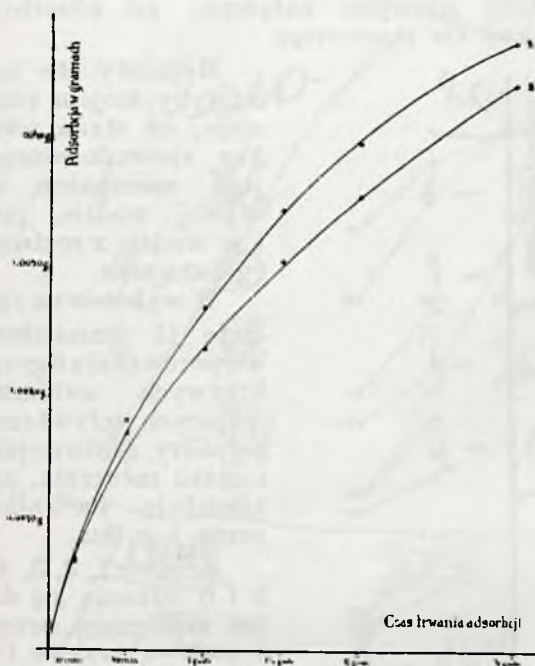


Rycina 6.



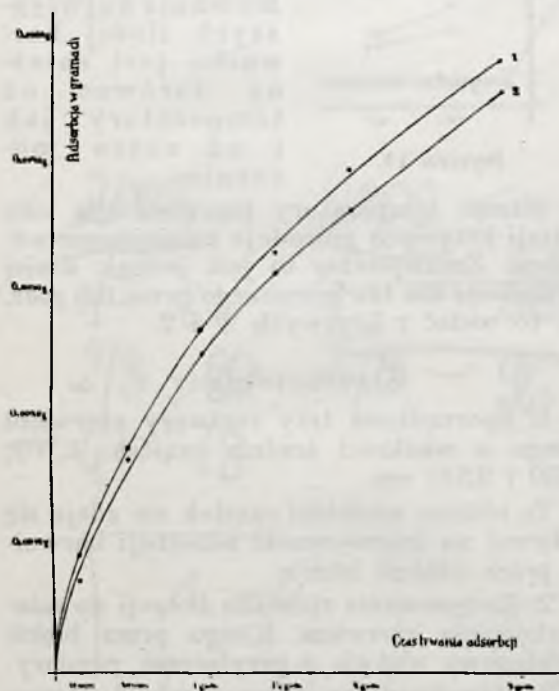
Rycina 7.

nego w 30°. Dla krzywej 2 len moczyłem w 50°.



Rycina 8.

Jak widać z podanego wykresu, adsorbcja dla lnu moczonego w 50°, jest mniejsza niż dla lnu moczonego w 30°. Wykres na rycinie 9 przedstawia dwie krzywe adsorbcji



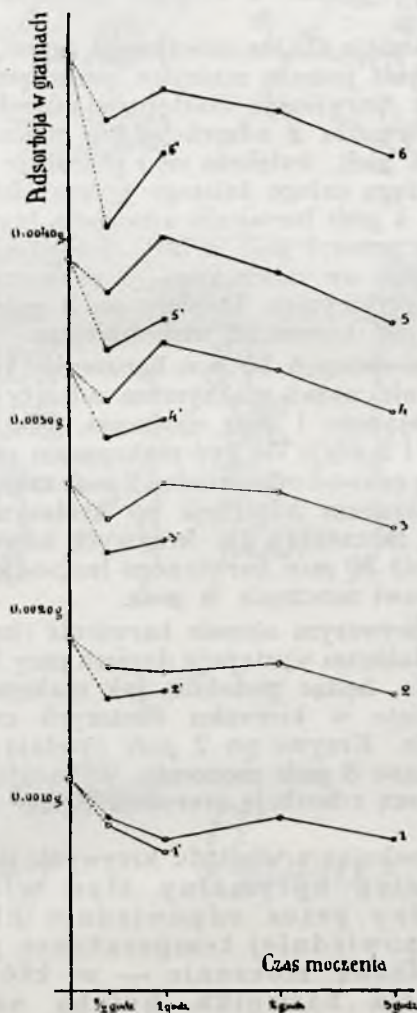
Rycina 9.

1 i 2 w odniesieniu do trwania adsorbcji dla 1 g lnu, moczonego w 30°.

Krzywa 1 przedstawia przebieg barwienia lnu moczonego poprzednio przez 2 godz w 30°; zaś krzywa 2 przebieg barwienia po moczeniu lnu w tej samej temperaturze lecz przez 3 godz.

Z wykresu tego widać, że adsorbcja barwnika dla lnu przez dłuższy czas moczonego w 30° jest mniejsza.

Wykres na rycinie 10 jest zestawieniem uwidaczniającym wpływ czasu moczenia lnu w 30° na przebieg późniejszej adsorbcji barwnika.



Rycina 10.

Na osi rzędnych podałem czas moczenia lnu przed barwieniem a na osi odciętych ilość w g czerwieni, zaadsorbowanej przez 1 g lnu.

Krzywe 1, 2, 3, 4, 5 i 6 odpowiadają czasom trwania barwienia przez 10 i 30 min 1, 1½, 2 i 3 godz.

Krzywe 1', 2', 3', 4', 5' i 6' umieszczone dla porównania odpowiadają temu samemu czasowi trwania barwienia dla 1 g lnu moczonego przed barwieniem w 50°.

Punkty oznaczone na osi odciętych a połączone liniami kropkowanymi z wyżej wymienionymi krzywymi — przedstawiają ilość w gramach, czerwieni Kongo, zaadsorbowanej przez 1 g lnu w ciągu barwienia, bez uprzedniego moczenia lnu w wodzie.

Jak widać z wykresu wszystkich krzywych, adsorbcja barwnika przez len moczony przez pół godziny jest mniejsza, niż adsorbcja dla lnu niemoczonego. Adsorbcja jest tem mniejsza, im wyższa jest temperatura moczenia. Różnica ta staje się coraz bardziej wyraźna z biegiem czasu trwania adsorbcji.

Adsorbcja dla lnu moczonego przez 1 godz w 30° jest jeszcze mniejsza przez przeciąg ½ godz barwienia. Następnie adsorbcja— w porównaniu z adsorbcją lnu moczonego przez ¼ godz, zwiększa się i pozostaje większą w ciągu całego dalszego procesu barwienia. Po 1 godz barwienia adsorbcja lnu, moczonego przez 1 godz w 30°, dorównuje adsorbcji lnu nie moczonego— a następnie nawet ją przewyższa. Dopiero po 3 godz barwienia jest znowu od niej mniejsza.

W pierwszych 30 min barwienia (krzywe 1 i 2) nie widać maksimum adsorbcji, odpowiadającego 1 godz moczenia. Dla krzywych 1 i 2 zdaje się być maksimum przesunięte na prawo i odpowiadać 2 godz moczenia.

Maksimum adsorbcji po krótszym, niż 3 godz moczeniu, dla krzywych adsorbcji, dłużej niż 30 min barwionego lnu, odpowiada czasowi moczenia ½ godz.

W pierwszym okresie barwienia (krzywe 1 i 2) minimum występuje dopiero przy 1 godz moczenia, będąc podobnie jak maksimum, przesunięte w kierunku dłuższych czasów moczenia. Krzywe po 2 godz opadają stale i dla czasu 3 godz moczenia, wykazują najmocniejszą adsorbcję czerwieni Kongo przez len.

Wnioskując z wyglądu krzywych, istniałby pewien optymalny stan włókna osiągalny przez odpowiednio długie i w odpowiedniej temperaturze przeprowadzane moczenie — w którym, adsorbcja barwnika, byłaby najsilniejsza.

Trzeba jednak wziąć jeszcze pod uwagę to, że w czasie barwienia lnu moczenie jego nadal się odbywa.

Nachylenie pierwszego odcinka krzywych 3, 4, 5 i 6, jako też drugiego odcinka krzywych 1 i 2 wykazywałoby, że adsorbcja barwnika napotyka na pewien opór do pokonania.

Opór ten wcześniej występuje w procesie barwienia, jeżeli len dłużej lub w wyższej temperaturze był moczony. Istniałby więc pewien moment, w którym stan moczonego włókna utrudniałby bardzo adsorbcję bar-

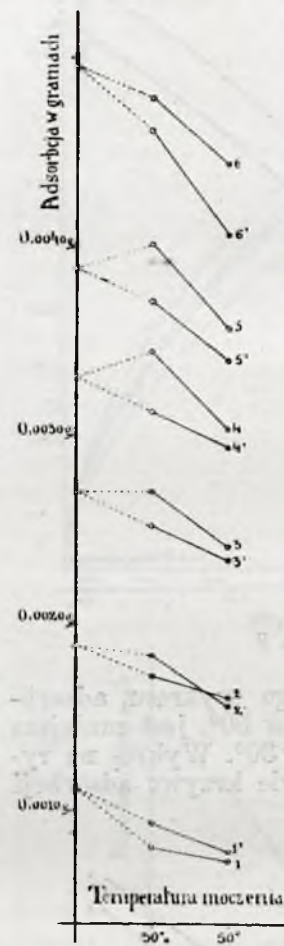
wnika—jak również inny moment, w którym adsorbcja byłaby tak ułatwiona, że wykazywałaby silniejsze natężenie od adsorbcji włókna nie moczonego.

Momenty te zależałyby, moim zdaniem, od stanu włókna spowodowanego jego moczeniem w czystej wodzie, jak i w wodzie z roztworem barwnika.

W wykresie na rycinie 11 umieściłem dla porównania 6 grup krzywych uwidaczniających wpływ temperatury, zarówno jak i czasu moczenia, na adsorbcję barwnika przez 1 g lnu.

Krzywe 1, 2, 3, 4, 5 i 6 odnoszą się do lnu moczonego przez 1 godz— a krzywe 1', 2', 3', 4', 5' i 6'— do lnu moczonego przez 0,5 godz.

Jak wynika z powyższych krzywych, optymalny stan włókna do przyjmowania największych ilości barwnika jest zależny zarówno od temperatury jak i od czasu moczenia.



Rycina 11.

Wzrost temperatury moczenia dla obu rodzajów krzywych powoduje zmniejszenie adsorbcji. Zmniejszenie to jest jednak silniej zaznaczone dla lnu moczonego przez 0,5 godz, jak to widać z krzywych 2' i 2.

#### Streszczenie.

1. Sporządzono trzy roztwory czerwieni Kongo o wielkości średnic cząstek: 1,703; 2,030 i 2,511  $\mu$ .

Te różnice wielkości cząstek nie zdają się wpływać na intensywność adsorbcji barwnika przez włókno lniane.

2. Zastosowanie zjawiska flotacji do miareczkowania czerwieni Kongo przez błękit metelenowy ułatwia i przyspiesza pomiary.

3. Barwienie lnu przez czerwień Kongo nie przedstawia zjawiska czystej adsorbcji.

4. Został wykazany wpływ moczenia lnu w wodzie na późniejszą adsorbcję barwnika. Przy moczeniu lnu zdaje się istnieć pewien

optymalny moment w stosunku do temperatury i czasu trwania moczenia, w którym włókno przyjmuje najwięcej barwnika z roztworu.

Panu Profesorowi Doktorowi Antoniemu Gałęckiemu składam serdeczne podziękowanie za wskazanie mi tematu i udzielanie cennych rad i wskazówek w ciągu mej pracy.

Równocześnie serdecznie dziękuję Zarządowi Funduszu Kultury Narodowej za umożliwienie mi kupna potrzebnego do mej pracy autoklawu.

#### LITERATURA.

- 1) M. Lüdtkke, Ann. Chim. **466**, 35 (1928).
- 2) J. Wiertelak, Arch. chem. farm. **2**, 27 (1934).
- 3) T. P. Haughey, Pat. amer. 1814155 (1931).
- 4) D. R. Nanji i D. M. Stewart, Pat. amer. 1796718 (1931).
- 5) A. Nowakowski, Prace I-go Polskiego Naukowego Zjazdu Leśniczego. str. 527 (1935).
- 6) R. O. Herzog i W. Jancke, Z. physikal. Chem. **139**, 235 (1928).
- 7) E. Elöd, Z. angew. Chem. **47**, 465 (1935).
- 8) J. Sanders i F. Cameron, Ind. & Chem. **25**, 1371 (1933).
- 9) Nägeli i Schwendener, Das Mikroskop. Lipsk (1877) 422.
- 10) P. Ruggli, Kolloid-Z. **63**, 129 (1933).
- 11) O. Teague i B. B. Buxton, Z. physikal. Chem. **60**, 489 (1907).
- 12) Pelet i Jolivet, Färbeprozess. str. 33.
- 13) Wo. Ostwald i A. Quast, Kolloid-Z. **48**, 83 (1929).
- 14) R. Haller, Kolloid-Z. **20**, 127 (1917).
- 15) Wo. Ostwald i A. Quast, Kolloid Z. **51**, 273 (1930).
- 16) R. O. Herzog, Technologie der Textilfasern. tom V. rodz. I. Der Flachs. Berlin. Verl. Chemie (1932).
- 17) W. Weltzien, Kolloid-Z. **51**, 172 (1930).
- 18) N. J. Duclaux i A. Dobry, Bull. soc. chim. **51**, 1172 (1932).
- 19) F. Bion, Helv. Phys. Acta **1**, 165 (1929).
- 20) G. Wiegner, J. Magasanik i H. Gessner, Kolloid-Z. **30**, 145 (1922).
- 21) R. Auerbach, Kolloid-Z. **34**, 109 (1924).
- 22) R. Auerbach, Kolloid-Z. **29**, 190 (1921).
- 23) W. Weltzien i K. Schulze, Kolloid-Z. **62**, 40 (1933).
- 24) R. Bartunek, Kolloid-Z. **34**, 181 (1924).
- 25) P. Rona i L. Michaelis, Biochem. Z. **103**, 19 (1920).
- 26) J. M. Kolthof, Kol. Pharm. Weekblad **57**, 1510, 1571 (1920).
- 27) A. Lottermoser i W. Hönsch, Kolloid-Z. **57**, 206 (1931).
- 28) R. Zsigmondy, E. Wilke-Dörfurt i A. v. Gałęcki, Ber. **45**, 579 (1902).
- 29) R. Fürth, Kolloid-Z. **41**, 300 (1927).
- 30) Einstein, Ann. Physik. **17**, 549 (1905).
- 31) R. Auerbach, Kolloid-Z. **35**, 202 (1924).
- 32) A. Lottermoser i A. Csallner, Kolloid-Z. **56**, 324 (1931).
- 33) Freundlich, Kapillarchemie.
- 34) R. O. Herzog, Kolloid-Z. **39**, 102 (1926).

#### RÉSUMÉ.

1. L'auteur a préparé trois solutions aqueuses, différentes du rouge Congo contenant des particules du colorant de: 1,703; 2,030 et 2,511  $\mu$  de diamètre. Cette différence de grandeur des particules du colorant ne semble pas avoir d'effet sur son adsorption par les fibres du lin.
2. Pour faciliter les dosages on a adapté au précipité du rouge Congo par le bleu de méthylène la méthode de flottation.
3. La teinture du lin par le rouge Congo ne présente pas un phénomène d'adsorption pure.
4. Le trempage dans l'eau du lin avant sa teinture influence l'adsorption du colorant par les fibres. Il semble y avoir un optimum de température et de durée du bain d'eau, pour lequel les fibres du lin adsorbent le mieux le colorant.

## O wrażliwości materiałów wybuchowych na uderzenie II. Wrażliwość mieszanin.

Sur la sensibilité des explosifs au choc. II. Sensibilité des mélanges.

TADEUSZ URBAŃSKI

Zakład Technologii Materiałów Wybuchowych Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 20 stycznia 1936

W dalszym ciągu badań nad wrażliwością materiałów wybuchowych na uderzenie, zbadano czułość szeregu mieszanin dwuskładnikowych, stosując metodę opisaną poprzednio \*).

Jednak przed przystąpieniem do opisu uzyskanych przez siebie wyników autor uważał za celowe zebranie spostrzeżeń dotychczas opisanych w literaturze, dotyczących wpływu rozmaitych czynników: chemicznych i fizycznych na wrażliwość na uderzenie (czułość) materiałów wybuchowych.

W ten sposób wyczerpany zostaje opis istniejącego w literaturze materiału doświadczalnego, dotyczącego zagadnienia, które nas interesuje.

Wpływ budowy chemicznej substancji wybuchowych na ich wrażliwość na uderzenie.

Doświadczenia nad rozklasyfikowaniem wszystkich materiałów wybuchowych na grupy według ich wrażliwości na uderzenie pochodzą już z czasów pierwszych badań nad własnościami różnych substancji wybuchowych. Tak więc zauważono wielką wrażliwość

\*) Literatura na końcu pracy.

substancji inicjujących, mieszanek chloranowych, estrów kwasu azotowego i małą wrażliwość nitrozwiązków aromatycznych.

Pierwsze systematyczne badania w tym kierunku wykonał Will (2), wprowadzając podział materiałów wybuchowych na kilka grup pod względem ich bezpieczeństwa przy transporcie.

W szczególności, badając wrażliwość na uderzenie, Will podaje klasyfikację na następujące grupy (badano uderzenia 2 kg ciężaru):

Grupa I: substancje wybuchające od uderzenia z wysokości 7 cm i mniejszej. Należy tu większość materiałów wybuchowych inicjujących, nitrogliceryna, pikryniany metali ciężkich. Substancje te są niedozwolone do transportu.

Grupa II: wybuchająca od uderzenia z wysokości 7 — 25 cm. Należy tu bawełna strzelnicza, dynamity.

Grupa III: wysokość 26 — 100 cm. Do tej kategorii zalicza się (uszeregowane w kierunku zmniejszającej się wrażliwości): proch czarny, materiały wybuchowe chloranowe, część nitrozwiązków aromatycznych (np. tetryl, heksyl, kwas pikrynowy), bawełna strzelnicza z 15% wilgoci, proch bezdymny.

Grupa IV: wysokość 100 — 200 cm. Bawełna strzelnicza z 20% wilgoci, amonosaletrzane materiały wybuchowe, większość nitrozwiązków aromatycznych (trotyl, trójnitrosylen, trójnitronaftalen).

W przytoczonej już poprzednio pracy Muraoura (1917) (3) znajdujemy również dane, dotyczące wrażliwości na uderzenie wielu substancji i mieszanek wybuchowych.

Na podstawie uzyskanego materiału autor dzieli zbadane materiały wybuchowe na trzy kategorie.

1<sup>o</sup> Do pierwszej należą materiały wybuchowe bardzo wrażliwe na uderzenia (np. materiały wybuchowe inicjujące oraz chloranowe mieszanki i pentryt). Charakteryzuje je to, że niewielka zmiana wysokości powoduje już dużą zmianę procentowej liczby wybuchów — krzywa S na rycinie 2 (praca poprzednia) ma bieg bardzo stromy.

2<sup>o</sup> W grupie drugiej, charakteryzującej się biegiem krzywej bardziej stromym znajdujemy: proch czarny, bawełnę strzelniczą i najwrażliwsze z pośród nitrozwiązków aromatycznych — tetryl, czteronitroanilinę i sześciinitrodwufenyloaminę.

3<sup>o</sup> Do grupy trzeciej należą większość nitrozwiązków aromatycznych, jak również sznajderyt. Charakterystyczny dla tej grupy jest bieg krzywej S, która wykazuje, że po dojściu do wysokości, przy której mamy 50% wybuchów, dalsze zwiększenie wysokości nie powoduje widocznego wzrostu procentowej liczby wybuchów.

W związku z tem autor sądzi, że w przypadku tych materiałów wybuchowych określenie wyłącznie tylko wysokości, przy której następuje 50% wybuchów nie daje właściwego obrazu wrażliwości materiałów wybuchowych na uderzenie: należy wyznaczyć całokształt zależności zachowania się materiału wybuchowego przy różnych wysokościach, zmieniając wysokość co 10 cm albo zgrubsza co 20 cm. Jak dalece ważna jest znajomość krzywej, widać z przypadku sznajderytu: część krzywej, wyrażająca prawdopodobieństwo 50% wybuchów jest ściśle pozioma.

Z pośród dalszych obserwacji Muraoura zasługują na szczególną uwagę następujące: trójnitrosylen jest bardziej wrażliwy; zaś trójnitroanizol jest mniej wrażliwy niż trójnitrotoluen. Niewielka domieszka piasku (0,5%) do substancji względnie mało wrażliwej (np. trotyl) wystarcza, aby substancję tę zamienić w ciało bardzo wrażliwe (zbliżone pod tym względem do szedytu).

C. F. van Duin i B. C. Roeters van Lennep (4) badając własności całego szeregu nitrozwiązków aromatycznych, przeważnie wysokonitrowanych amin, określają również wrażliwość na uderzenie, posilując się zwykłym kafarkiem; stosują przytem tetryl jako materiał wybuchowy wzorcowy.

Autorzy wyprowadzają wniosek, że wprowadzenie grupy metylo-nitro-aminowej oraz czwartej grupy nitrowej podwyższa wyraźnie wrażliwość na uderzenie, natomiast wprowadzenie grupy aminowej obniża tę wrażliwość. Podstawienie w grupie fenolowej wodoru metylem lub etylem również znacznie zmniejsza wrażliwość.

Poza naturą samej grupy, jej ruchliwość również wpływa na wzrost wrażliwości na uderzenie. Wskutek tego aminotrójnitrofenylometylonitroamina jest bardziej wrażliwa niż tetryl pomimo obecności grupy aminowej. Większa wrażliwość wywołana jest większą ruchliwością grupy metylo-nitro-aminowej w pierwszym z tych połączeń. Przesunięcie grupy NO<sub>2</sub> z położenia symetrycznego w niesymetryczne, a więc bardziej ruchliwe, zdaje się powiększać wrażliwość substancji na uderzenie, jak to można sądzić z porównania dwóch sześciinitrodwufenyloamin (2,4,6-2,4,6 i 2,4,6-2,3,4).

Z pomocą opisanego poprzednio urządzenia Rottera wykonano w Arsenale w Woolwich szereg oznaczeń wrażliwości różnych substancji wybuchowych (5).

Zgodnie z temi danymi, zwiększenie liczby grup NO<sub>2</sub> w pierścieniu benzenowym zwiększa wrażliwość na uderzenie. Wprowadzenie grupy OH w trójnitrowych pochodnych również zwiększa ich wrażliwość. Wreszcie niesymetryczne rozmieszczenie grup



$NO_2$  w trójnitoluenu powoduje zwiększenie wrażliwości na uderzenie.

Na większą czułość  $\beta$ -trójnitoluenu, a mniejszą  $\alpha$ - w porównaniu do  $\gamma$ -trójnitoluenu wskazywał już Will (6). Wszystkie te spostrzeżenia zgadzają się między sobą.

Pozatem wydaje się, że istnieje pewien związek między wrażliwością podobnych związków wybuchowych, a ciepłem ich tworzenia się. Według badań W. E. Garnera i C. L. Abernethy (7) mamy następujące ciepła tworzenia się izometrycznych trójnitoluenu:

izomer	kal	Wrażliwość na uderzenie według Robertsona (5)
2,4,6	-- 10,2	115
2,3,5	-- 7,1	108
2,3,6	-- 5,6	111
2,4,5	-- 5,3	102
3,4,5	-- 2,8	102
2,3,4	-- 2,0	92

Im bardziej egzotermiczne jest połączenie, tem mniejsza wykazuje wrażliwość na uderzenie. Endotermiczny  $\beta$ -trójnitoluenu jest najwrażliwszy.

Z drugiej strony badania Wöhlera i Martina (8) doprowadzają do spostrzeżenia, że wrażliwość zbadanych przez nich materiałów inicjujących nie zawsze idzie w parze z termochemicznymi ich własnościami, t. j. ciepłem tworzenia się. Porównanie czułości poszczególnych materiałów inicjujących było tu jednak utrudnione ze względu na duże różnice własności fizycznych (postać krystaliczna, wielkość, twardość i elastyczność kryształów i t. p.), które maskowały subtelne różnice czułości.

Najbardziej szczegółowe badania nad wpływem budowy nitrozwiązków aromatycznych na ich wrażliwość wobec uderzenia dokonął z pomocą udoskonalonej przez siebie metody Wöhler i Wenzelberg (9).

Ogólny wniosek autorzy streszczają w sposób następujący: wrażliwość nitropochodnych benzenu zwiększa się w miarę zwiększenia liczby grup podstawionych w benzenie i jego homologach. Rodzaj i pozycja grup nie ma większego znaczenia, jedynie grupa metylowa ma mniejszy wpływ niż inne.

Pozatem między wrażliwością na uderzenie, a siłą materiału wybuchowego zależność jest bardzo luźna, podobna do tej, jaka istnieje między szybkością reakcji, a swobodną energją.

Oto kilka najważniejszych spostrzeżeń dokonanych przez autorów:

Najmniej wrażliwym nitrozwiązkiem jest dwunitrobenzen. Przejście od dwu i trójnitro pochodnych benzenu do dwu i trójnitro pochodnych toluenu, ksyleny, mezytylenu łączą

się ze wzrostem czułości. To samo dotyczy przejścia od pochodnych benzenu do pochodnych fenolu, rezorcyny, pochodnych chloru i dwuchlorobenzenu, pochodnych aniliny. Wprowadzenie nowej grupy  $-NO_2$  powoduje wzrost czułości.

Przy jednakowej liczbie ogólnej grup podstawionych czułość jest mniej więcej jednakowa.

Tak więc dwunitro-chlorobenzen, -anilina, -fenol, -anizol i trójnitrobenzen wykazują mniej więcej jednakową czułość. Dwunitro-dwuchlorobenzen, dwunitrorezorcyna, trójnitroanilina i trójnitoluenu są substancjami o mniej więcej jednakowej czułości.

Wreszcie Wöhler i Wenzelberg spostrzegają nieco większą wrażliwość niesymetrycznych połączeń (dwu i trójnitoluenu, dwunitrofenoli), co potwierdza poprzednio dokonane spostrzeżenia innych autorów.

#### Wpływ czynników fizycznych.

a) Ilość badanej substancji — wpływ ten był podany już poprzednio (1).

b) Stan skupienia — w stanie ciekłym substancje są bardziej wrażliwe na uderzenie niż w stanie stałym. Brak tu jednak bliższych danych doświadczalnych. Częściowo można to przypisać wyższej temperaturze używanej przy badaniu ciekłych substancji w porównaniu do stałych. Obserwacja ta jest oparta na przykładzie nitrogliceryny: ciekła nitrogliceryna jest bardziej wrażliwa na uderzenie niż zestalona, co zgodnie zauważa szereg autorów: Nobel (10), Mowbray (11), Beckerhinn (12), Hess (13), Will (14), Hackel (15).

c) Silne sprasowanie może wywołać zmniejszenie czułości materiału wybuchowego. Fakt ten znany jest szczególnie fabrykantom soplek zapalających. Ścisłych danych w literaturze brak.

d) Budowa krystaliczna. Na przykładzie nitrogliceryny stwierdzono rozmaite wrażliwość dwóch odmian krystalicznych tej substancji. Hibbert (16) podaje, że postać nietrwała (o t. t.  $2^0$ ) jest nieco mniej czuła niż postać trwała (t. t.  $13,2^0$ ). Potwierdzenie tego spostrzeżenia dał ostatnio Hackel (15) w pracy nad własnościami dwóch odmian nitrogliceryny\*).

e) Wielkość kryształów, stopień ich rozdrobnienia ma bardzo duży wpływ na czułość substancji wybuchowych. Już Lenze (17) podaje, że w przypadku kwasu pikrynowego najczulszą okazała się substancja stopiona i następnie sproszkowana; najmniej czuła — substancją grubokrystaliczna. Smitko (18) potwierdza te spostrzeżenia na przykładzie trotylu i tetrylu.

\*) Praca wykonana w Zakładzie Technologii Materiałów Wybuchowych Politechniki Warszawskiej.

Przeciwnie Wenzelberg (19) znajduje, że w przypadku nitrozwiązków takich jak: trotyl, kwas pikrynowy, trójnitrorezorcyna, chlorek pikrylu, dwunitrofenol, niema wyraźnej różnicy między czułością substancji drobno sproszkowanej i gruboziarnistej.

Wpływ wielkości kryształów jest zato wyraźnie widoczny w przypadku substancji bardzo czułych np. materiałów inicjujących. Jest on przytem odwrotny do zanotowanego wyżej.

Tak więc np. Wöhler (20) znajduje, że zwiększenie wielkości kryształów azotku ołowiu powoduje wzrost czułości. Kryształy azotku rtęci długości 3 mm grubości 0,25 mm wybuchają przy przelamaniu lub od dotknięcia piórkiem. Kryształy mniejsze, grubości 0;1 mm wybuchają dopiero od uderzenia ciężaru 0,600 kg z wysokości 65 mm. Bardzo drobny pył potrzebuje już wysokości 200 mm.

Różnice wielkości kryształów azotków rozmaitych metali utrudniały też porównywanie wrażliwości ich na uderzenie i uzależnianie jej od wewnętrznej energii substancji, co też Wöhler zaznacza w swych badaniach.

f) Wpływ temperatury na czułość był zanotowany już w 1894 przez Cronquista (21), który z pomocą prymitywnego karkarka, znajduje nieco większą czułość nitrogliceryny w 15° niż w 30°.

Według Gody (22) dla nitrogliceryny: w 16° potrzeba 0,2 kgm, w 94° — 0,1 kgm, w 182° wystarczy bardzo lekkie uderzenie.

Bardziej szczegółowe dane przytacza Will (23) dla szeregu nitroglicerynowych materiałów wybuchowych: dynamitu okrzemkowego, żelatyny wybuchowej, dynamitu żelatynowego. Lenze (17) znajduje taksamo, że *Donaryl* wybuchu w 30 — 40° pod wpływem słabszego uderzenia, niż w 12—14°.

Taylor i Weale (24) zbadali zależność czułości piorunianu rtęci oraz tetrazenu od temperatury, znajdując następujące dane: Piorunian rtęci wybuchu w 37° od pracy 46 uncyj. cal, a w 157,5° od — 10 uncyj. cal. Tetrazen wybuchu w 15° od pracy 76, a w 113° od — 20 uncyj. cal.

g) 1. Wpływ domieszek nieczynnych pod względem wybuchowym.

Jest rzeczą powszechnie wiadomą, że domieszka substancji twardych, utworzonych z ziaren o ostrych krawędziach (piasek, szkło mielone, wiórki metalu) w bardzo znacznym stopniu zwiększa czułość materiałów wybuchowych na bodźce mechaniczne — uderzenie i tarcie, co znalazło też praktyczne zastosowanie przy sporządzaniu mas służących do napełniania spłonek zapalających, wybuchających pod wpływem uderzenia oraz zapalników tarczowych, działających pod wpływem tarcia.

Brunswig (25) podaje, że dwunitronaftalen nie wybuchu od uderzenia ciężaru 2 kg, padającego z wysokości 2 m; jeżeli do substancji tej dodać 10% ostrego piasku — wówczas wybuch częściowy następuje pod wpływem uderzenia z wysokości 70 cm.

Snitko (26) przytacza następujące wyniki badań dokonanych w Akademji Artyleryjskiej (w Z. S. R. R.) na trotylu, zawierającym piasek:

zawartość piasku	% wybuchów od uderzenia 10 kg z wysokości 25 cm
0,01 — 0,05%	6%
0,10 — 0,15%	20%
0,20 — 0,25%	29%

Taksamo dodanie sproszkowanych metali, szczególnie cynku, cyny i ołowiu do prochu czarnego zwiększa jego czułość.

Istnieją również substancje niewybuchowe, których domieszka powoduje zmniejszenie czułości materiałów wybuchowych. Do substancji tych, zwanych pospolicie „flegmatyzatorami” należą takie jak parafina, waselina, wosk, tłuszcze roślinne i zwierzęce, sole wyższych kwasów tłuszczowych, ciecze takie jak woda, alkohol, gliceryna i t. p. Niektóre z nich znalazły zastosowanie praktyczne.

Tak więc trotyl z woskiem japońskim kwas pikrynowy z parafiną stosowany jest do napełniania pocisków przeciwpancernych, których ładunek kruszący powinien odznaczać się bardzo małą wrażliwością na uderzenie.

Bawełna strzelnicza z zawartością 20—30% wody uznawana jest za bezpieczną w transporcie, a bawełna kolodjonowa może być dopuszczona do przewozu kolejowego, o ile zawiera taką samą ilość alkoholu metylowego lub etylowego i t. p.

g) 2. Wpływ domieszek czynnych.

Pomimo, że w praktyce stosujemy przeważnie mieszanki materiałów wybuchowych, a nie czyste substancje, badania systematyczne takich mieszanek są bardzo nieliczne. W szczególności badania wrażliwości na uderzenie w zależności od składu mieszanek nie były zupełnie dokonane.

Spotykamy jedynie drobne wzmianki w tym zakresie. Tak więc Cronquist (21) znalazł, że mieszanina ciekłej gliceryny z krystaliczną posiada większą czułość, niż każdy z tych składników osobno. Badania wykonane przez *Chemisch Technische Reichsanstalt* (27) wykazały, że mieszanina 80% pentrytu z 20% nitrogliceryny jest bardziej wrażliwa na uderzenie, niż czysty pentryt.

Celem pracy niniejszej było uzupełnienie istniejącej luki w literaturze i określenie czułości szeregu mieszanek, utworzonych z rozmaitych składników — przedewszystkiem wybuchowych.

## Część doświadczalna.\*)

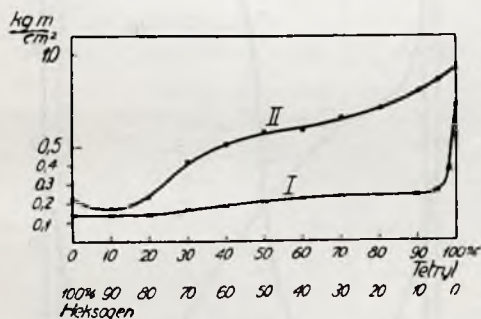
Przy wykonywaniu doświadczeń autor stosował metodę dokładnie opisaną w pracy poprzedniej (1).

Przyrządzenie mieszanin badanych było dokonywane w ten sposób, że odważone ilości składników mieszano i rozcierano dokładnie w moździerzu aż do osiągnięcia jednolitej masy, utworzonej z ziarenek średnicy od 0,1 do 0,2 mm, poczem wstawiano je do eksykatora na 1 dzień.

Badanie polegało przede wszystkim na określeniu czułości kilku nitrozwiązków aromatycznych pod wpływem dodawania do nich heksogenu i pentrytu. Poza tem zbadano czułość mieszanin heksogenu z saletrą potasową oraz chlorkiem potasu.

## I. Nitrozwiązki z heksogenem.

1. Mieszaniny tetrylu i heksogenu (tablica 1, rycina 1.).



Rycina 1.

Na rysunku podane są dwie krzywe: dolna — I wyraża zależność minimalnej pracy, dającej prawdopodobieństwo 10% wybuchów, od składu mieszanek; górna — II wyraża zależność maksymalnej pracy, dającej prawdopodobieństwo 50% wybuchów od składu mieszanek.

Na wszystkich dalszych wykresach zachowujemy te same oznaczenia.

Bieg obu krzywych jest bardzo charakterystyczny i jak się okazuje wspólny wszystkim zbadanym mieszanom nitrozwiązków z bardziej czułymi substancjami wybuchowymi — heksogenem, pentrytem i nitroerytrytem.

Rozpatrzmy szczegółowo przypadek podany na rycinie 1. Dodanie do heksogenu substancji wybuchowej mniej czulej, jaką jest tetryl, powoduje niezwykle ciekawe zjawisko początkowo wyraźnego wzrostu czułości, charakteryzującego się minimum krzywej II przy zawartości 10% tetrylu. Zarazem obydwie krzywe: II i I zbliżają się do siebie bardzo, co świadczy o tem, że krzywa S, (Muraoura\*) wyrażająca procentową liczbę wy-

buchów, zależną od pracy uderzenia jest krzywą bardzo stromą i minimalne zwiększenie pracy powoduje bardzo znaczne zwiększenie prawdopodobieństwa wybuchów.

Dalsze zwiększenie zawartości tetrylu zmniejsza czułość mieszanki, jednocześnie krzywe II i I stopniowo oddalają się od siebie, co jest identyczne ze zmniejszeniem kąta pochylenia krzywej S.

Bardzo charakterystyczne (w innych mieszanekach występuje ono silniej) jest zagięcie obu krzywych w pobliżu zawartości 50—60% tetrylu. W przypadku krzywej I zagięcie jest słabe, w przypadku krzywej II — silniejsze.

Badając bieg obu krzywych od strony czystego tetrylu znajdujemy, że dodanie niewielkiej ilości heksogenu powoduje raptowny spadek czułości, wyrażony krzywą I, natomiast krzywa II wyraża spadek względnie łagodny.

Linja S czystego tetrylu jest znów znacznie bardziej stroma niż mieszanek, zawierających nieznaczne ilości heksogenu. Obydwie krzywe składają się z trzech części. Tak więc krzywa II w części odpowiadającej mieszanom od 0 do 30% tetrylu odpowiada dużej wrażliwości (wrażliwości czulszego składnika); w granicach zawartości 30—80% mamy wrażliwość średnią, wreszcie dla mieszanek zawierających 80—100% tetrylu znajdujemy wrażliwość mniej czulego składnika. W innych mieszanekach istnienie tych trzech części krzywej II jest bardziej wyraźne.

W przypadku krzywej I znajdujemy zasadniczo te same trzy odcinki, jednak granice ich są wyraźnie przesunięte w kierunku większych ilości tetrylu (0—50%, 50—95%, 95—100%).

2. Mieszaniny kwasu pikrynowego z heksogenem — badanie wykonane przy współdziałaniu Dr. Zb. Kapuścińskiego (tablica 2, rycina 2).

Znajdujemy zasadniczo ten sam bieg krzywych co i na rycinie 1, jedynie znacznie mniej wyraźnie występuje zagięcie krzywej II w pobliżu 50%-wych mieszanek. Poza tem dostrzegamy: zwiększenie czułości heksogenu przez dodanie do niego kwasu pikrynowego w ilości do 15%, oraz bardzo silne zwiększenie czułości kwasu pikrynowego przez dodanie do niego 10% heksogenu.

Podobnie jak w przypadku mieszanin tetrylu z heksogenem tak i tutaj krzywa S (Muraoura) jest bardzo stroma w pobliżu 90% heksogenu, następnie pochyla się coraz silniej ku osi, wyrażającej pracę uderzenia. W przypadku czystego kwasu pikrynowego kąt pochylenia jest znacznie mniejszy, niż w przypadku wszelkich mieszanek tej substancji z heksogenem.

\*) Referowana w Towarzystwie Wojskowo Technicznym dn. 9/XI-35 r.

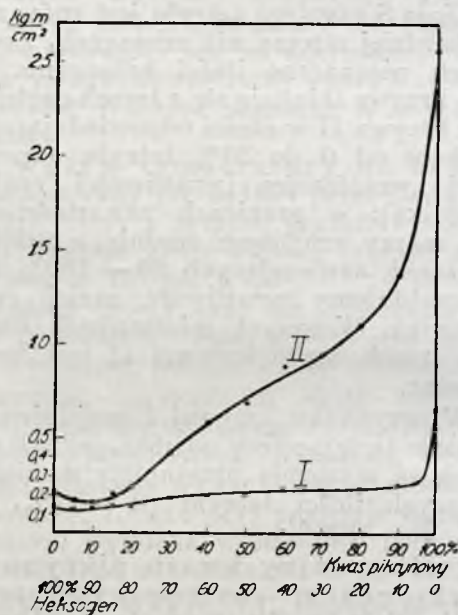
\*) Patrz rycina 2 poprzedniej pracy<sup>1)</sup>.

3. Mieszaniny trójnitrotoluenu z heksogenem. (tablica 3, rycina 3).

Na obydwu krzywych dostrzegamy wyjątkowo wyraźne zagięcie w pobliżu 50%-wej mieszanki. Dzięki temu podział krzywych na trzy odcinki jest bardzo ułatwiony: przy zawartości trotylu poniżej 30% mieszanki mają wrażliwość zbliżoną do heksogenu; mieszanki o zawartości 40—90% trotylu wykazują wrażliwość pośrednią między trotylem a heksogenem, przyczem przejście od mieszanek zawierających 30% trotylu do zawierających 45% charakteryzuje się raptownym skokiem wrażliwości.

Przy przejściu od mieszanek bogatych w trotyl (ponad 90%) do czystego trotylu znajdujemy znów raptowne zmniejszanie wrażliwości.

Podobnie jak w poprzednich mieszankach, dodanie małowrażliwego trotylu do hekso-



Rycina 2.

geny powoduje uczulenie heksogenu. Dodanie znów heksogenu do trotylu powoduje raptowne zwiększenie czułości (krzywa I i II).

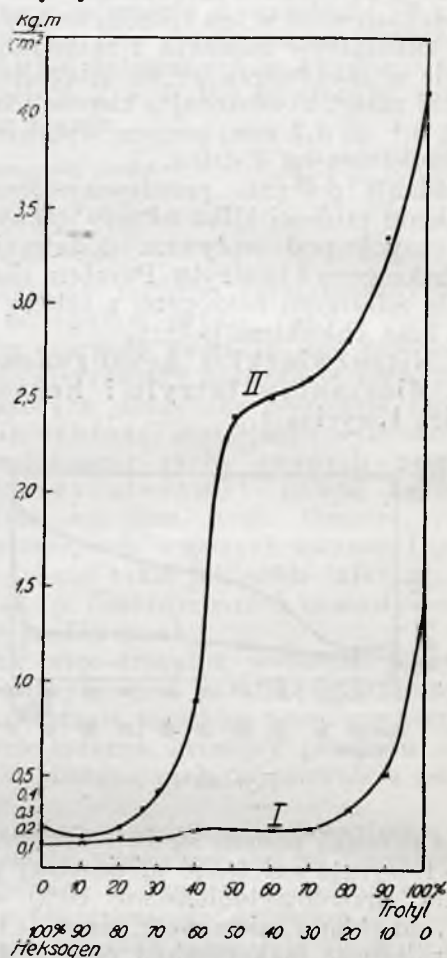
## II. Nitrozwiązki z pentrytem.

4. Mieszaniny tetrylu z pentrytem (tablica 4, rycina 4).

Zasadniczy kształt krzywych nie odbiega od podanych poprzednio. Różnica między układem tetryl—pentryt, a układem tetryl—heksogen polega głównie na większym obszarze mieszanek o dużej czułości. Obszar ten ogarnia mieszanki zawierające do 40% pentrytu, przyczem mieszanki zawierające 10—20% tetrylu są czulsze niż czysty pentryt.

Obszar przejściowy średniej czułości zawarty jest między mieszankami o 50—90%

trotylu. Podobnie jak w poprzednio opisanych przypadkach, dodanie pentrytu do tetrylu wywołuje raptowne zwiększenie czułości, co widoczne jest jednakowo wyraźnie na obu krzywych: I i II.

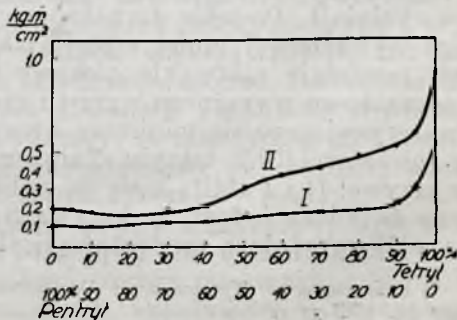


Rycina 3.

5. Mieszaniny trotylu z pentrytem. (tablica 5, rycina 5).

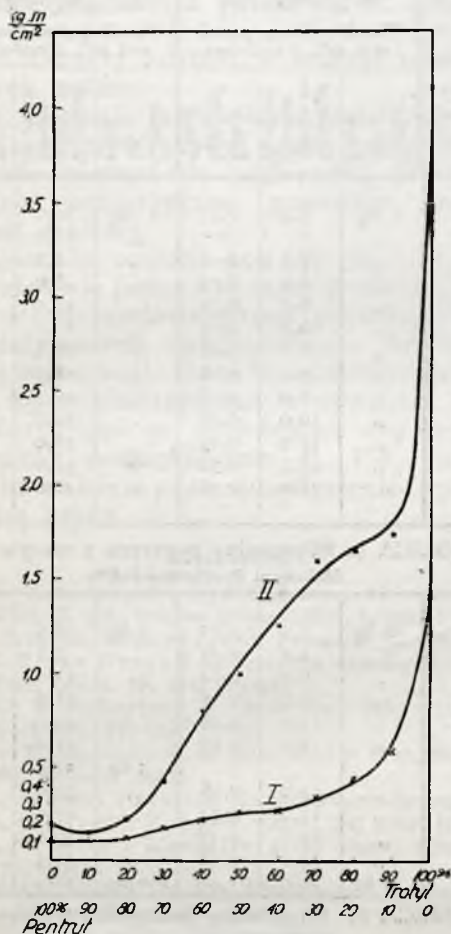
Bieg krzywej I i II przypomina ogromnie przypadek mieszanin kwasu pikrynowego z heksogenem.

Podobnie jak i tam mamy łagodne przejście (krzywa II) od mieszanek bardzo czułych do mieszanek średniej czułości. Poza-



Rycina 4.

tem obserwujemy te same zjawiska, co i w poprzednich układach: gwałtowny spadek czułości trotylu pod wpływem dodania niewielkich ilości pentrytu, uczulenie pentrytu przez dodanie do niego trotylu.

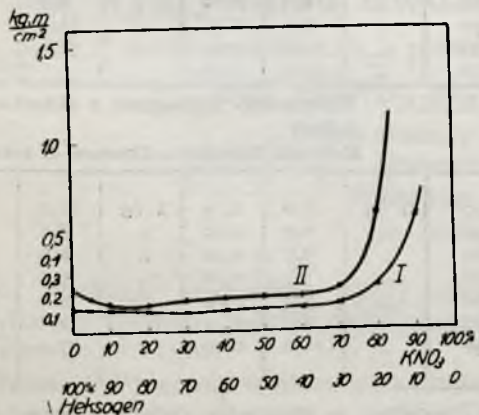


Rycina 5.

III. Substancja wybuchowa znośnikiem tlenu.

6. Mieszanki heksogenu z saletrą potasową (tablica 6, rycina 6).

Obserwacje są tu podobne do poprzednich. Dodanie saletry potasowej uczula he-



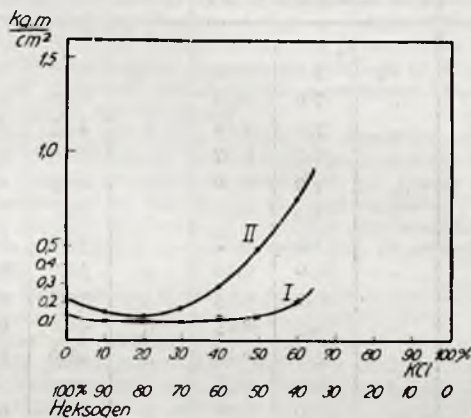
Rycina 6.

ksogen na bardzo dużej przestrzeni, obejmującej mieszanki, zawierające do 60% saletry potasowej, co uwydatnia się widocznie na obu krzywych — I i II.

IV. Substancja wybuchowa z solą niewybuchową.

7. Mieszanki heksogenu z chlorkiem potasu. (tablica 7, rycina 7).

Uczulenie heksogenu jest tutaj również bardzo silne, jednak obejmuje nieco węższy obszar, co się tłumaczy pewnego rodzaju



Rycina 7.

flegmatyzującym działaniem większych ilości chlorku potasu, wskutek czego również mieszanki o zawartości heksogenu mniejszej niż 40% wybuchają od uderzenia z dużym trudem i bardzo nierównomiernie.

Streszczenie.

Stosując metodę kafarową badania czułości materiałów wybuchowych z pewnemi wprowadzonymi poprzednio (1) ulepszeniami, dającemi dokładność pomiarów do 10% autor zbadał wrażliwości na uderzenie szeregu mieszanek, składających się z pentrytu lub heksogenu z jednej strony a rozmaitych nitrozwiązków aromatycznych, nośnika tlenu lub soli niewybuchowej z drugiej strony.

Badanie te doprowadziły do spostrzeżeń następujących:

1) Mieszanki dwóch substancji wybuchowych o niejednakowej wrażliwości wykazują wrażliwość zależną od składu mieszanin. Obserwujemy przytem, że mieszanki bogate w składnik wrażliwszy są zbliżone pod względem wrażliwości do tego składnika; mieszanki o równych ilościach obu składników lub bogatsze w składnik mniej wrażliwy, wykazują wrażliwość średnią, leżącą między wrażliwościami obu składników. Przejście od wrażliwości mieszanek bardziej wrażliwych do mniej wrażliwych charakteryzuje się dosyć wyraźnym przeskokiem (nieciągłością).

2) Jeżeli do substancji takich jak heksogen i pentryt doda się substancji wybuchowej

TABLICA 1.

## Mieszanki heksogenu z tetrylem

Melanges: Hexogène—Tetryl

Skład mieszanin % wagowe heksogenu	I Min. praca dająca 10% wybuchów			II Maks. praca dająca 50% wybuchów		
	Travail minimum produisant 10% d'explosions			Travail maximum produisant 50% d'explosions		
	CieŜar kg	Poids	Praca kgm/cm <sup>2</sup> Travail	CieŜar kg	Poids	Praca kgm/cm <sup>2</sup> Travail
100	2 kg	7,0	0,14	2 kg	11,0	0,22
90	"	7,0	0,14	"	7,5	0,15
80	"	7,0	0,14	"	11,5	0,23
70	"	8,5	0,17	"	21,0	0,42
60	"	9,0	0,18	"	25,5	0,51
50	"	10,0	0,20	"	29,0	0,58
40	"	11,5	0,23	"	29,0	0,58
30	"	12,0	0,24	"	33,0	0,66
20	"	12,0	0,24	"	35,5	0,71
10	"	12,5	0,25	"	40,0	0,80
5	"	13,0	0,26	"	43,0	0,86
2	"	19,0	0,38	"	—	—
0	"	28,0	0,56	"	46,0	0,92

TABLICA 2: Mieszanki heksogenu z kwasem pikrynowym

Melanges: Hexogène—acide picrique

Skład mieszanin % wagowe heksogenu	I Min. praca dająca 10% wybuchów			II Maks. praca dająca 50% wybuchów		
	CieŜar kg	Poids	Praca kgm/cm <sup>2</sup> Travail	CieŜar kg	Poids	Praca kgm/cm <sup>2</sup> Travail
100	2 kg	7,0	0,14	2 kg	11,0	0,22
95	"	6,0	0,12	"	8,5	0,17
90	"	7,0	0,14	"	7,5	0,15
85	"	7,0	0,14	"	10,5	0,21
80	"	7,0	0,14	"	12,0	0,24
70	"	9,5	0,19	"	21,0	0,42
60	"	10,0	0,20	"	29,0	0,58
50	"	10,5	0,21	"	34,0	0,68
40	"	12,0	0,24	"	44,0	0,88
30	"	12,0	0,24	"	48,0	0,96
20	"	12,0	0,24	"	55,0	1,10
10	"	13,0	0,26	"	68,0	1,36
5	"	13,0	0,26	—	—	—
0	"	32,0	0,64	10 kg	35,0	2,55

TABLICA 3: Mieszanki heksogenu z trotylem

Melanges: Hexogène—Tolite

Skład mieszanin % wagowe heksogenu	I Min. praca dająca 10% wybuchów			II Maks. praca dająca 50% wybuchów		
	CieŜar kg	Poids	Praca kgm/cm <sup>2</sup> Travail	CieŜar kg	Poids	Praca kgm/cm <sup>2</sup> Travail
100	2 kg	7,0	0,14	2 kg	11,0	0,22
90	"	7,0	0,14	"	8,0	0,16
80	"	8,5	0,17	"	10,5	0,21
70	"	8,0	0,16	"	21,0	0,42
60	"	11,0	0,22	5 kg	30,0	0,95
50	"	11,0	0,22	10 kg	32,0	2,40
40	"	11,0	0,22	"	34,0	2,50
30	"	11,0	0,22	"	36,0	2,60
20	"	17,0	0,34	"	39,0	2,80
10	"	26,0	0,52	"	44,0	3,35
0	10 kg	20,0	1,40	"	55,0	4,10

TABLICA 4.

## Mieszanki pentrytu z tetrylem

Melanges: Penthrite—Tetryl

Skład mieszanin % pentrytu	I Min. praca dająca 10% wybuchów			II Maks. praca dająca 50% wybuchów		
	Travail minimum produisant 10% d'explosions			Travail maximum produisant 50% d'explosions		
	CieŜar kg	Poids	Praca kgm/cm <sup>2</sup> Travail	CieŜar kg	Poids	Praca kgm/cm <sup>2</sup> Travail
100	2 kg	5,5	0,11	2 kg	10,0	0,20
95	"	—	—	"	10,0	0,20
90	"	5,5	0,11	"	8,5	0,17
80	"	6,0	0,12	"	8,0	0,16
70	"	6,5	0,13	"	10,0	0,20
60	"	6,5	0,13	"	10,0	0,20
50	"	8,0	0,16	"	15,5	0,31
40	"	9,0	0,18	"	18,5	0,37
30	"	9,0	0,18	"	20,5	0,41
20	"	10,0	0,20	"	24,0	0,48
10	"	11,5	0,23	"	26,0	0,52
5	"	15,0	0,30	"	30,0	0,60
0	"	28,0	0,56	"	46,0	0,92

TABLICA 5: Mieszanki pentrytu z trotylem

Melanges: Penthrite—Tolite

Skład mieszanin % pentrytu	I Min. praca dająca 10% wybuchów			II Maks. praca dająca 50% wybuchów		
	CieŜar kg	Poids	Praca kgm/cm <sup>2</sup> Travail	CieŜar kg	Poids	Praca kgm/cm <sup>2</sup> Travail
100	2 kg*	5,5	0,11	2 kg	10,0	0,20
90	"	5,5	0,11	"	7,5	0,15
80	"	6,0	0,12	"	11,0	0,22
70	"	9,0	0,18	"	21,0	0,42
60	"	11,0	0,22	"	40,0	0,80
50	"	13,0	0,26	"	51,0	1,02*)
40	"	13,0	0,26	5 kg	30,0	0,95*)
30	"	17,0	0,34	"	39,0	1,25
20	"	22,0	0,44	"	47,0	1,60
10	"	29,0	0,58	"	49,0	1,65
0	10 kg	20,0	1,40	10 kg	55,0	4,10

TABLICA 6: Mieszanki heksogenu z saletą potasową

Melanges: Hexogène—Nitrate de potassium

Skład mieszanin % heksogenu	I Min. praca dająca 10% wybuchów			II Maks. praca dająca 50% wybuchów		
	CieŜar kg	Poids	Praca kgm/cm <sup>2</sup> Travail	CieŜar kg	Poids	Praca kgm/cm <sup>2</sup> Travail
100	2 kg	7,0	0,14	2 kg	11,0	0,22
95	"	6,5	0,13	"	9,5	0,19
90	"	6,0	0,12	"	7,0	0,14
80	"	6,0	0,12	"	6,5	0,13
70	"	5,0	0,10	"	8,0	0,16
60	"	6,0	0,12	"	8,5	0,17
50	"	6,0	0,12	"	8,5	0,17
40	"	6,0	0,12	"	9,0	0,18
30	"	7,0	0,14	"	11,0	0,22
20	"	12,0	0,24	"	31,0	0,62
10	"	30,0	0,60	"	—	—

TABLICA 7: Mieszanki heksogenu z chlorkiem potasu

Melanges: Hexogène—Chlorure de potassium

Skład mieszanin % heksogenu	I Min. praca dająca 10% wybuchów			II Maks. praca dająca 50% wybuchów		
	CieŜar kg	Poids	Praca kgm/cm <sup>2</sup> Travail	CieŜar kg	Poids	Praca kgm/cm <sup>2</sup> Travail
100	2 kg	7,0	0,14	2 kg	11,0	0,22
90	"	5,0	0,10	"	8,0	0,16
80	"	5,0	0,10	"	6,5	0,13
70	"	5,0	0,10	"	9,0	0,18
60	"	6,0	0,12	"	14,0	0,28
50	"	6,0	0,12	"	24,5	0,49
40	"	10,0	0,20	"	37,0	0,74

\*) Przeciętnie z oznaczenia ciężaru 2 kg i 5 kg — 0,99 kgm/cm<sup>2</sup>.

mniej wrażliwej, jak np. tetryl, trotyl, kwas pikrynowy w ilości do 10%, to osiąga się zwiększenie czułości heksogenu i pentrytu.

3) Zwiększenie czułości osiąga się również przez dodanie do heksogenu nośnika tlenu takiego jak saletra potasowa w ilości do 60% oraz przez dodanie soli niewybuchowej i nie biorącej udziału w reakcji takiej jak chlorek potasu.

4) Dodanie niewielkich ilości (do 5%) substancji wybuchowej czulej takiej jak heksogen, pentryt do małowulej jak nitrozwiazki aromatyczne powoduje znaczny wzrost czułości.

Zjawiska opisane pod (2), (3) i (4) mają niewątpliwie jedno i to samo podłoże: wzrost czułości spowodowany jest prawdopodobnie oddziaływaniem mechanicznym kryształów obcej substancji, które to oddziaływanie polega na zwiększeniu tarcia wewnątrz masy.

Korzystam ze sposobności aby wyrazić serdeczne podziękowanie P. Płk. inż. S. Witkowskiemu za umożliwienie wykonania tej pracy.

#### Literatura.

1. T. Urbański, Przemysł Chemiczny 19
2. Will, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 1, 209, (1906).
3. Muraour, Mém. de l'Artill. Française 12, 559, (1933).
4. C. F. van Duin i B. C. Roeters van Lennep, Rec. Trav. Ghim. 39, 171, (1920).
5. Sir R. Robertson, J. Chem. Soc. 119, 1 (1921).
6. Will, Ber. 47, 704, (1914).
7. W. E. Garner i C. L. Abernethy, Proc. Roy. Soc. [A], 99, 213, (1921).
8. L. Wöhler i Martin, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 2, 181, (1907); Z. angew. Chem. 24, 2092, (1911).
9. L. Wöhler i Wenzelberg, Z. angew. Chem. 46, 173, (1933).
10. Nobel, według Naouma, Nitroglycerin u. Nitroglycerinsprengstoffe, str. 126, (1924).
11. Mowbrey według Naouma, ibid.
12. Beckerhinn według Naouma, ibid.
13. Hess, Mitt. Artill. u. Geniewesen. 1876, 213.
14. Will, Z. Berg-Hütten u. Salinen-Wes. 1905, 26.
15. J. Hackel, Praca nieogłoszona (dysertacja — Warszawa, 1935).
16. Hibbert, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 9, 305, (1914).

17. F. Lenze, Atti VI Congr. intern. 2, 522, (1907).
18. Snitko, Teorja wzywczatych wieszczestw. str. 35, Leningrad, (1934).
19. O. Wenzelberg, dysert. Darmstadt 1930. str. 25.
20. L. Wöhler, Ber. 46, 2045, (1913).
21. Cronquist, Berg- u. Hütten. Z. 1894, 221.
22. Gody, Matières explosives, str. 271, (1896).
23. Will, Ber. V Intern. Kongress 2, 421, (1903).
24. Taylor i Weale, Proc. Roy. Soc. [A], 138, 92, (1932).
25. Brunswig, Explosivstoffe, Lipsk 1923 str. 11.
26. Snitko, ibid., str. 37.
27. Jahresber. Chem. Techn. Reichsanstalt, 8, 121, (1929).

#### RESUME:

Au moyen de la méthode du mouton qui a été antérieurement modifiée par l'auteur en vue de l'augmentation de la précision des essais l'auteur a examiné la sensibilité au choc de quelques mélanges composés de penthrite et d'hexogène avec les différents nitrocomposés aromatiques ainsi qu'un nitrate ou un sel indifférent.

Les essais ont permis d'établir les régularités suivantes:

1) Un mélange de deux substances explosives à sensibilités inégales possède une sensibilité qui change suivant la composition du mélange de la façon suivante:

a) les mélanges riches en composé plus sensible possèdent une sensibilité du même ordre que le composé plus sensible;

b) les mélanges ayant des quantités à peu près égales des deux composés, ou riches en composé moins sensible possèdent une sensibilité correspondante à une sensibilité moyenne (entre la sensibilité des deux composants).

Le passage de la sensibilité des mélanges plus sensibles aux mélanges moins sensibles peut être quelquefois très brusque, s'accroissant sur les courbes: *sensibilité—composition* par une discontinuité nette (fig. 3, 5). Parfois cependant il peut être plus doux (fig. 1, 2, 4).

2) En ajoutant à la penthrite ou à l'hexogène une certaine quantité (ne dépassant pas 10 p. c.) d'un explosif moins sensible comme le tetryl, la tolite, l'acide picrique — on augmente la sensibilité de la penthrite ou de l'hexogène.

3) On obtient une forte augmentation de la sensibilité d'un explosif au choc par l'addition des sels tels que  $\text{NO}_2\text{K}$  ou  $\text{ClK}$ . Dans le cas de la penthrite et de l'hexogène la quantité des sels serait de 5 à 60 p. c.

4) L'addition d'une toute petite quantité (moins de 5 p. c.) d'un explosif très sensible (comme la penthrite, l'hexogène) aux explosifs peu sensibles comme les nitrocomposés aromatiques provoque une augmentation nette de la sensibilité.

On peut généraliser la cause du fait décrit sous (2), (3) et (4) comme suit: l'augmentation de la sensibilité d'un explosif au choc pourrait être attribuée à l'action mécanique des cristaux étrangers qui provoquent l'accroissement de la friction au sein de la masse explosive.

## O wykrywaniu dwuacetylu w tłuszczach jadalnych

La détermination de la présence du diacétyle dans les graisses comestibles

Mag. KRYSZYNA PRZYBYSZEWSKA-SPORZYŃSKA

Z Działu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku

Państwowego Zakładu Higjeny

Kierownik Działu: Dr. S. KRAUZE

Nadeszło 30 marca 1936

Na rynkach krajowych coraz częściej spotyka się tłuszcze jadalne, fałszowane dodatkiem dwuacetylu.

Dwuacetyl<sup>1)</sup>, znany w literaturze chemicz-

nej pod nazwą dwumetyloglioksalu, jest to ciecz zielonkawo-żółta, o cięż. wł. 0,9734 (22°) i temperaturze wrzenia 87,5°—88°. Rozpuszcza się łatwo w wodzie (1 część dwuacetylu w 4 częściach wody), w alkoholu i chloroformie. Posiada bardzo silny, swoisty

<sup>1)</sup> Beilstein, t. I, str. 1015 (1905).

zapach, w dużym stężeniu bardzo nieprzyjemny, w wielkich zaś rozcieńczeniach, w dawkach nieprzekraczających kilku *mg* zapach ten jest miły, charakterystyczny dla masła. Stąd pochodzi najczęściej spotykana nazwa handlowa niemiecka: *Bulleraroma*. Dzięki tej własności używa się często dwuacetylu w przemyśle spożywczym, szczególnie margarynowym.

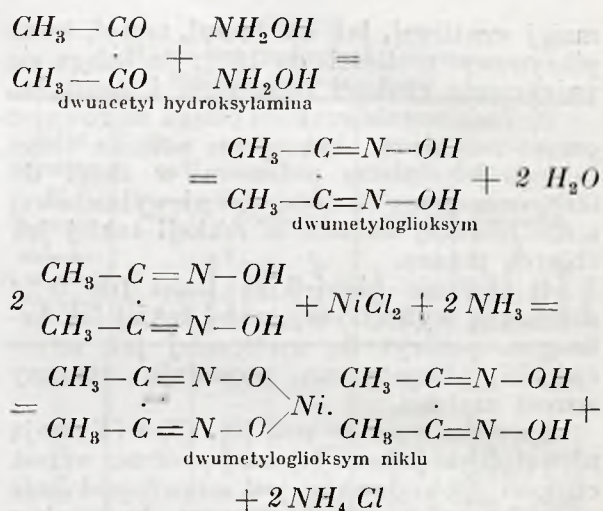
Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych z dnia 21. 7. 30. (Dz. U. R. P. Nr. 53, poz. 453) zabrania dodawania do tłuszczów roślinnych, zwierzęcych, zestalonych i mieszanych, jakichkolwiek środków zapachowych. W Niemczech dopuszczalny jest dodatek tych substancyj do tak zwanych tłuszczów sztucznych (*Kunstspeisefette*).

W ostatnich latach zajęto się kwestją badania rozmaitych produktów spożywczych na obecność dwuacetylu. Jako pierwszy badacz w tej dziedzinie wymienić należy: Testoni i Ciusa<sup>2)</sup>, Vizerna i Guillota<sup>3)</sup>, Schmalfussa<sup>4)</sup> i Barthmayera<sup>5)</sup>.

Obecność dwuacetylu stwierdzono w następujących produktach<sup>6)</sup>: w maśle, miodzie, tytoniu, moczu, przy procesach palenia (w palonej kawie), lub przy silnym ogrzewaniu węglowodanów. Fizjologowie uważają go za produkt bakteryjnej przemiany materii. Hoduje się specjalne szczepy bakteryj<sup>7)</sup>, które wytwarzają przede wszystkim bardzo duże ilości butylenoglikolu i metyloacetylokarbinolu; utlenianie się następuje tych produktów do dwuacetylu następuje bardzo powoli, tak, że dwuacetyl w poszczególnych produktach znajduje się w nieznacznych ilościach. Np. w świeżym maśle według Schmalfussa (l. c.) ilość dwuacetylu w 1 *kg* masła waha się w granicach od 0,0002 *g* w październiku do 0,0006 *g* w maju.

Ze wszystkich znanych i wypróbowanych metod wykrywania dwuacetylu, najdokładniejszą i najprostszą w użyciu okazała się metoda przeprowadzania dwuacetylu działaniem hydroksylaminy w dwumetyloglioksym, który z solami niklu tworzy czerwony osad (reakcja Czugaiewa<sup>8)</sup>).

Reakcja przebiega według następującego równania:



Jest to reakcja nadzwyczaj czuła. Wykonanie całego szeregu prób dało mi możność stwierdzenia, że czułość reakcji jest tak znaczna, że pozwala na wykrycie 0,025 *mg* dwuacetylu.

Przy wykonywaniu reakcji dla tak małych ilości dwuacetylu należy roztwór zawierający utworzoną sól dwumetyloglioksymu niklu wyklócać z chloroformem. Dwumetyloglioksym niklu przechodzi ilościowo do roztworu chloroformowego. Po odparowaniu chloroformu pozostaje na parownicze czerwona plama soli niklu, wolna od wszelkich zanieczyszczeń. Wielkość jej i intensywność zależy jedynie od ilości dwuacetylu w badanym roztworze. Metodę tę zastosowali w swej pracy Mohler i Herzfeld<sup>9)</sup>, którzy po przygotowaniu całego szeregu rozcieńczeń badanego roztworu dwuacetylu dochodzili do granicy czułości reakcji. Przyjmując tę granicę za 0,03 *mg*, oraz mnożąc tę ilość przez dane rozcieńczenie, otrzymywali ilość dwuacetylu, znajdującą się w badanym roztworze. Praca ich wymaga całego szeregu kolejnych oznaczeń dla przeprowadzenia jednej analizy nieznanego roztworu dwuacetylu.

Korzystając z wielu wskazówek, znajdujących się w pracy Mohlera i Herzfelda, zastosowałam pewną modyfikację, polegającą na porównywaniu wielkości i intensywności powstałej plamy dwumetyloglioksymu niklu ze skalą, przygotowaną zapomocą znanych ilości dwuacetylu.

Badanie tłuszczu na zawartość dwuacetylu przeprowadzałam w sposób następujący:

50 do 250 *g* (w zależności od przypuszczalnej zawartości dwuacetylu) niestopionego tłuszczu wprowadza się do kolby destylacyjnej, połączonej z długą chłodnicą, zalewa alkoholem 96° w ilości 1/10 (objętościowo)

2) Ann. fals. 25, 459 (1932).

3) Ann. chim. and chim. appl. 21, 147 (1931) i Chem. Zentr. 1931, II, 511.

4) Biochem. Z. 216, 330, (1929).

5) Z. Untersuch. Lebensm. 63, 283 (1932) Chem. Zentr. 1932, II, 142.

6) Häffner, Z. Untersuch. Lebensm. 70, 117 (1935).

7) Ann. fals. 28, 278 (1935).

8) Z. anorg. Chem. 46, 144 (1905) i B. 38, 2520 (1905).

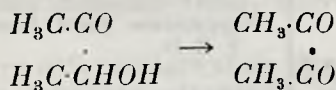
9) Mitt. Lebensm. Hyg. 26, 34 (1935).



użytego do badania tłuszczu. Destylację przeprowadza się, ogrzewając w łaźni glicerynowej, której temperaturę doprowadza się do 130°, przyczem odbieralnik oziębia się lodowatą wodą, aby uniknąć strat bardzo lotnego dwuacetylu. Należy zwrócić uwagę na to, aby powierzchnia stopionego tłuszczu nie wystawała ponad powierzchnię gliceryny w łaźni, a następnie na temperaturę, w której odbywa się destylacja. Po przeprowadzeniu licznych badań zaobserwowałam, że wtedy, gdy termometr w kolbie destylacyjnej wskazuje 80° i alkohol zaczyna destylować, należy łaźnię silnie podgrzewać, a szyjkę kolby destylacyjnej okryć ściereką lub azbestem, gdyż w tej temperaturze dwuacetyl nie przechodzi do destylatu ilościowo. Dla uniknięcia strat Mohler i Herzfeld (l. c.) proponują nawet powtórna destylację z nową porcją alkoholu. Gdy w odbieralniku zbierze się ilość alkoholu równa tej, którą dodano do tłuszczu, należy destylację przerwać, a całą ilość destylatu przelać do rozdzielacza. Następnie dodaje się podwójną ilość wody i wyciąga trzykrotnie chloroformem (każdorazowo po 3 cm<sup>3</sup>). Do wyciągu chloroformowego dodaje się kolejno 0,5 cm<sup>3</sup> 10%-owego wodnego roztworu chlorowodoru hydroksylaminy, 0,6 cm<sup>3</sup> 1 n ługu sodowego, wstrząsa przez 2 minuty, a następnie dodaje 0,5 cm<sup>3</sup> 1%-owego roztworu siarczanu niklu i 0,2 cm<sup>3</sup> 1 n kwasu octowego. Po silnem wyklóceniu pozostawia się roztwór w rozdzielaczu. Po całkowitem rozdzieleniu się warstw, co trwa około godziny, zlewa się warstwę chloroformową przez mały sączek do parowniczkę, przemywa sączek 1 cm<sup>3</sup> chloroformu i po złączeniu przesączy odparowuje do sucha na łaźni wodnej.

Czerwona plama dwumetylogliksymu niklu wskazuje na obecność dwuacetylu.

Badając masło, lub margarynę na obecność dwuacetylu, należy zwrócić uwagę na możliwość utlenienia się metyloacetylokarbinolu na dwuacetyl



Metyloacetylokarbinol powstaje jako produkt naturalnej fermentacji przy kwaśnieniu mleka lub śmietany. Ponieważ przy fabrykacji margaryny dodaje się często mleka kwaśnego, metyloacetylokarbinol może się znajdować w niewielkiej ilości i w margarynach. W celu uniknięcia zarzutów, że przy ogrzewaniu mogło nastąpić wspomniane utlenienie, przepuszczałam przy destylacji, w myśl wskazówek Schmalfussa, (l.c.), silny strumień dwutlenku węgla.

Porównując wielkość i intensywność czerwonej plamy dwumetylogliksymu niklu ze skalą porównawczą, określa się ilość miligramów dwuacetylu w badanym produkcie, następnie wynik przelicza na 1 kg produktu.

Dla otrzymania skali porównawczej odważa się 5 razy po 100 g tłuszczu, wolnego od dwuacetylu (najlepiej czystego tłuszczu kokosowego), potem miesza się każdą próbę z 10 cm<sup>3</sup> alkoholu 96% oraz z 1 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu dwuacetylu, która to ilość roztworu zawierać ma:

w I	próbie	1 mg	dwuacetylu
"	II	"	0,75 "
"	III	"	0,5 "
"	IV	"	0,25 "
"	V	"	0,12 "

W powyższych mieszaninach określałam dwuacetyl w sposób podany wyżej.

Stosując się ściśle do opisanych wyżej warunków przy przeprowadzaniu doświadczenia, należy przede wszystkim zwrócić uwagę na to, aby użyte ilości chloroformu były zawsze jednakowe i aby chloroform był poddawany powolnemu odparowywaniu w parowniczkach o jednakowej średnicy, tak, aby plamy czerwone były równomiernie odparowane na dnie parowniczeki. Skala taka, przechowywana w suchem i czystym miejscu, zdala od światła, nie ulega zmianie przez dłuższy okres czasu.

Próba, oznaczona Nr. V załączonej skali porównawczej, daje bardzo małą, jednak wyraźną czerwoną plamkę. Tak przygotowana skala pozwala nam zatem na określanie 0,12 mg dwuacetylu.

Przystępując do badania jakiegoś nieznanego tłuszczu, należy zatem, na podstawie jego cech zewnętrznych (zapachu), użyć do badania takiej jego ilości, aby zawartość dwuacetylu wahała się w granicach skali (do 1 mg). Przy pewnej wprawie nie jest to trudne, tembardziej, że tłuszcze—nawet bardzo silnie perfumowane—nie zawierają więcej niż 15 mg dwuacetylu w 1 kg produktu.

Należy zaznaczyć, że metoda opracowana przez B. van Niela<sup>10)</sup>, a uzupełniona następnie przez Schmalfussa i Rethorna<sup>11)</sup>, pozwala na wagowe określenie zawartości dwuacetylu w ilościach nie mniejszych jednak, niż 0,05 g.

Tłuszcze jadalne rynku warszawskiego poddałam systematycznym badaniom na obecność dwuacetylu.

<sup>10)</sup> Biochem. Z. 187, 472, (1927).

<sup>11)</sup> Z. Untersuch. Lebensmittel. 70, 233, (1935).

T A B L I C A 1.

Nr. próby	Nazwa produktu	Rodzaj tłuszczu	Z a p a c h	Zawartość dwuacetylu w mg/kg
1	Axa	margaryna	dość przyjemny świeżego masła	4
2	Rekord	"	bardzo silny	10—14
3	Damara	"	słaby, dość przyjemny	4
4	Menora	"	silny	7
5	Standart-Amada	"	dość przyjemny	4
6	Triumf	"	bardzo silny	10
7	bez firmy	"	silny	6
8	bez firmy	"	silny	8
9	bez firmy	t. zw. tłuszcz piekarski	po stopieniu bardzo silny	8
10	Ogus	100% tłuszcz kokosowy	bez zapachu	0
11	Ceres	" "	" "	0
22	bez firmy	" "	" "	0

Otrzymane wyniki zebrane są w tabelicy 1.

Badając masła na obecność dwuacetylu, przekonałam się, że produkt otrzymany ze śmietany, poddanej normalnej fermentacji kwasowej, zawiera bardzo małe ilości dwuacetylu (od 0,2 mg do 1 mg dwuacetylu na

1 kg masła), natomiast masła, przygotowane za pomocą specjalnego zakwasu, zawierające zapomocą bakterje, wytwarzające bardzo duże ilości metyloacetylokarbinolu, wykazały obecność dwuacetylu w ilości 5—8 mg na 1 kg masła. Masło o tak dużej zawartości dwuacetylu (8 mg) nie jest jednak produktem

T A B L I C A 2.

Nr. próby	N A Z W A F I R M Y	Z A P A C H	Użyta ilość masła w gramach	Znaleziona ilość mg dwuacetylu	Ilość dwuacetylu w 1 kg masła	U W A G I
1	Masło Luksusowe Ml. „Drobin“	swoisty, przyjemny	250	0,2	0,8	Przygotowane przez fermę Służew P. Z. H.
1	„Lubraniec“	swoisty, przyjemny	250	0		
3	„Dla Znaców“	swoisty	250	0		
4	„Lubienica“	swoisty	250	0		
5	masło normalne	swoisty	250	0		
6	masło normalne	swoisty	500	0,2	0,4	
7	masło specjalne	bardzo silny swoisty	100	0,75	7,5	
8	masło specjalne	trochę zjełczały	200	0		} Jak Nr. 7, badane po 2 tygodniach.
9	masło specjalne	trochę zjełczały	500	0		
10	masło specjalne	swoisty, przyjemny	250	1,25	5,0	Masło wyrabiane zapomocą specjalnego szczepu bakteryj.
11	bez firmy	bardzo silny	125	1,00	8,0	} Masła sprzedawane z napisem „masło z zapachem“.
12	bez firmy	bardzo silny	120	0,75	6,0	
13	„Ciechanów“	dość silny	100	0,75	7,5	

normalnym, posiada bowiem ostry, specyficzny zapach.

Większe zatem od 8 mg ilości dwuacetylu w maśle należy uważać za sztuczny dodatek wolnego dwuacetylu, sprzedawanego jako roztwór w oleju.

Wyniki badania masel zebrane są w tabelicy 2.

Porównując wyniki badań, dochodzimy do wniosku, że ilości dwuacetylu, znalezione w margarynach (4—14 mg/kg) nie mogą być w żadnym wypadku wytlómaczone dodatkiem specjalnie zakwaszonego mleka. Rozporządzenie Min. Spr. Wewn. z dnia 21. VII. 30. (Dz. U. R. P. Nr. 53, poz. 453) dozwala bowiem na dodatek 4% tłuszczu z masła do margaryny, zawartość więc dwuacetylu w 1 kg margaryny mogłaby wynosić conajwyżej 0,2—0,3 mg. Stwierdzenie zatem tak znacznych ilości dwuacetylu w badanych próbkach margaryn wskazuje niezbicie na dodatek niezgodzowanego wolnego dwuacetylu przy fabrykacji tłuszczów jadalnych.

## RÉSUMÉ

L'auteur présente une méthode simplifiée de détermination quantitative du diacétyle dans les matières grasses, basée sur la réaction de Czugaiew et les travaux de Mohler et Herzfeld (*Mitt. Lebensm. Hyg.* 26, 34 (1935)). La méthode consiste à comparer la tache laissée par le sel de diméthylglyoxime de nickel avec un étalon préparé de la manière suivante: à une graisse qui ne renferme pas de diacétyle (graisse de coco) on en ajoute des quantités déterminées (0—1 mg); après avoir distillé avec de l'alcool, on exécute la réaction de Czugaiew. À l'aide de cette méthode on peut déceler 0,12 mg de diacétyle.

Les quantités de diacétyle trouvées dans les graisses comestibles sont de 4—14 mg/kg (Tableau 1) dans le beurre ordinaire de 0—1 mg/kg, dans les beurres préparés avec de la crème préalablement fermentée (à l'aide de microbes dont l'effet est de produire de grandes quantités de diacétyle contenu dans le beurre normal ne doit pas dépasser 8 mg/kg et dans les graisses comestibles 0,2—0,3 mg/kg. Les grandes quantités de diacétyle qu'on trouve parfois dans les graisses comestibles (4—14 mg/kg) prouvent que le produit a été falsifié avec du diacétyle libre, ce qui est interdit par l'ordonnance du Ministre de l'Intérieur. (Dz. U. R. P. Nr. 53, p. 453).

En examinant les graisses comestibles et les beurres en vente à Varsovie, l'auteur arrive à la conclusion que la quantité de diacétyle contenu dans le beurre normal ne doit pas dépasser 8 mg/kg et dans les graisses comestibles 0,2—0,3 mg/kg. Les grandes quantités de diacétyle qu'on trouve parfois dans les graisses comestibles (4—14 mg/kg) prouvent que le produit a été falsifié avec du diacétyle libre, ce qui est interdit par l'ordonnance du Ministre de l'Intérieur. (Dz. U. R. P. Nr. 53, p. 453).

Institut d'Hygiène d'Etat.

Laboratoire des recherches des matières alimentaires.

## Szybkość rdzewienia różnych gatunków żelaza i stali w wodzie zawierającej tlen

La vitesse de formation de la rouille sur diverses sortes de fer et d'acier dans l'eau contenant de l'oxygène

Dr. WALTER BECK i mgr. EDWARD MALEC

Zakład Chemii Fizycznej Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego

Nadeszło 14 lutego 1936

### Wstęp.

Do badań szybkości rdzewienia żelaza pod działaniem atmosfery, Kröhnke<sup>1)</sup> stosował metodę objętościową, polegającą na mierzeniu zmiany ciśnienia tlenu, zużywanego na korozję.

K. Arndt<sup>2)</sup> posługiwał się tą metodą, porównując szybkość rdzewienia różnych gatunków żelaza. W nowszych czasach Bengough<sup>3)</sup> wykazał, że można stosować tę me-

todę także wówczas, gdy metal jest zanurzony w cieczy. W ostatnich czasach zaczęto stosować zwłaszcza w Ameryce, nieco inną metodę, polegającą na oznaczaniu zmiany stężenia tlenu, rozpuszczonego w cieczy, podczas korozji badanego metalu. Jest to metoda miareczkowa oznaczania rozpuszczonego tlenu, podana przez Winklera, którą stosował Speller<sup>4)</sup>, Forrest<sup>5)</sup> i współpracownicy. Porównanie obu metod prowadzi do wniosku, że tlen zużywa się nie tylko na sam proces rdzewienia żelaza, lecz także na utlenianie związków żelazowych w żelazowe. Zaletą metody miareczkowej jest ta, że wydzielający się w małych ilościach wodór, nie wpływający przez działanie wody na żelazo, nie wpływa na pomiary. Stąd wynika, że można stosować tę metodę nawet do roztworów słabo kwaś-

<sup>1)</sup> O. Kröhnke i W. Beck: *Korrosion*.

<sup>2)</sup> K. Arndt: *Feststellungen und Untersuchungen der Rost-Gefahr bei schweisseisernen, flusseisernen und harten flusseisernen Rohren sowie bei gusseisernen Rohren*. Bericht erstattet dem Deutschen Gussrohren-Syndikat, A.-G. in Köln, von Professor Dr.-Ing. Alwin Nachtweh in Hannover und Professor Dr. phil. Kurt Arndt in Charlottenburg, 1911.

<sup>3)</sup> G. D. Bengough: *Proc. Roy. Soc. Edinburg.* 116, 425 (1927).

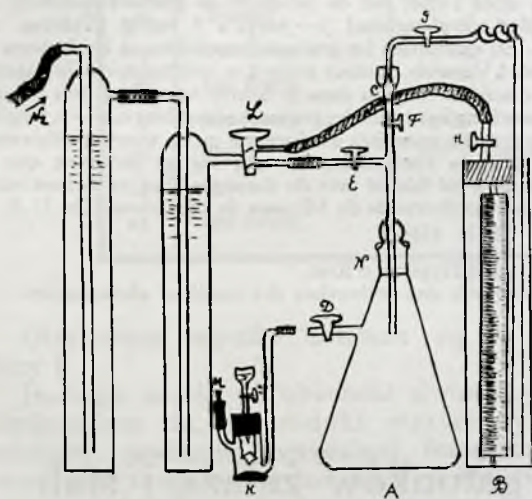
<sup>4)</sup> F. N. Speller: *J. Ind. Eng. Chem.* 15, 434 (1923).

<sup>5)</sup> H. O. Forrest: *Eng. Chem.* 22, 1197 (1930).

nych. Do celów technicznych dogodniejszą jest jednak metoda objętościowa, gdyż oznaczania miareczkowe tlenu, rozpuszczonego w cieczy, są dość uciążliwe.

### Opis metody.

Praca, którą wykonaliśmy w Zakładzie Chemji Fizycznej Uniwersytetu J. P. w Warszawie, miała na celu porównanie szybkości rdzewienia różnych gatunków żelaza i stali w przyrządzie, przedstawionym na rycinie 1.

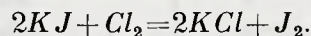
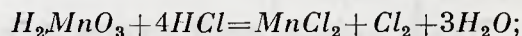
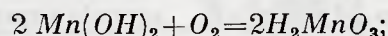


Rycina 1

Zasada przyrządu polega na metodzie miareczkowej. Do szklanego cylindra B, napełnionego wodą, nasyconą powietrzem, wstawia się odcinek rury, wypełnionej wewnątrz woskiem i oczyszczonej papierem szmerglowym. Zewnętrzna powierzchnia rury była dokładnie wymierzona. Cylinder B zamyka się szczelnie korkiem gumowym, przez który przechodzą dwie rurki szklane z kranami, za pomocą których można połączyć cylinder z właściwym przyrządem. Kran G połączony jest z cylindrem B za pomocą węzownicy, która czyni to połączenie bardziej elastycznym. co ułatwia dopasowanie szlif lejka C. Przez wlanie wody do cylindra oznaczamy w niej ilość rozpuszczonego tlenu. Po upływie pewnego czasu analizujemy wodę z cylindra, w którym odbywała się korozja danej próbki żelaza.

Analizy tlenu, rozpuszczonego w wodzie, wykonywaliśmy metodą Winklera. Metoda ta polega na tem, że określona objętość wody w naczyniu, zamkniętym od dostępu powietrza, zadaje się wodorotlenkiem manganowym, który utlenia się do kwasu manganowego kosztem rozpuszczonego tlenu. Ilość zużytego tlenu oznacza się jodometrycznie

przez zadanie kwasu manganowego jodkiem potasu i kwasem solnym; wydzielony jod miareczkuje się tiosiarczanem sodu. Zachodzą tu następujące reakcje:



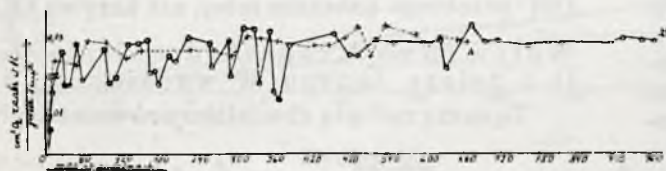
1000  $\text{cm}^3$  1/10 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  odpowiada 16 : 20 = 0,8 g tlenu czyli 560,5  $\text{cm}^3$  w warunkach normalnych. Z różnicy ilości początkowej i końcowej tlenu, rozpuszczonego w danej objętości wody, określamy szybkość korozji żelaza. Wartość otrzymaną przeliczamy na 1  $\text{cm}^2$  powierzchni żelaza i z szeregu pomiarów wykreślamy krzywą, która wskazuje szybkość korozji danego gatunku żelaza.

### Wykonywanie analiz.

W kolbie A, zaopatrzonej w szlif N, wytwarzamy najpierw próżnię, potem łączymy kolbę A za pomocą kranu D z przyrządem K i usuwamy resztę powietrza z kolby za pomocą azotu, który przepuszczamy z bomby przez płóćki z podsiarczynem sodu i pyrogalolem i przez dwudrożny kran L. Gdy azot wypełni kolbę, wtedy łączymy ją z przyrządem K, który służy do stwierdzenia, czy w kolbie znajduje się jeszcze powietrze. Azot uchodzi przez wentyl Bunsena M. Wewnątrz przyrządu zawieszony jest skrawek bibuły, zwilżony roztworem  $\text{MnCl}_2$ , a przez korek gumowy przechodzi mały lejek, zawierający rozcieńczony ług potasowy. Lejek ten jest zakończony kapilarą, napełnioną stałym ługiem, który spływa kroplami po otwarciu kranu I. Jeżeli po wlaniu paru kropel ługu nie powstanie na bibule brunatne zabarwienie (utworzone przez utlenienie wodorotlenku manganowego), dowodzi to, że niema już tlenu w przyrządzie. Po usunięciu powietrza przekreślamy dwudrożny kran L tak, aby azot wchodził do cylindra B, wypierając wodę przez rurkę ze spiralką do kolby A. Po wyparciu 250  $\text{cm}^3$  wody z cylindra B do kolby A, zamykamy krany E i F oraz G i H i odłączamy cylinder, wyjmując rurkę ze szlifem C oraz zdejmując rurkę kauczukową przy kranie H. Wykonywamy analizę, dodając do wody najpierw ługu potasowego, zawierającego jodek potasu, potem zaś chlorku manganowego i kwasu solnego. Po wydzieleniu się jodu otwieramy kolbę, przepłukujemy lejek i miareczkujemy jod. Do cylindra wlewamy świeżą wodę i postępujemy w ten sam sposób, jak poprzednio opisaliśmy. W ten sposób możemy rozciągnąć badania korozji danego gatunku żelaza na dłuższy okres czasu.

Wyniki badań.

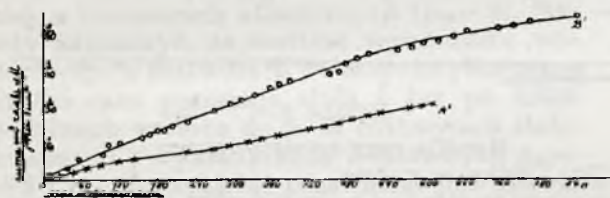
Na wykresie 1 podaliśmy szybkości rdzewienia rur stalowych w zetknięciu z wodą. Krzywa przerywana OA wskazuje



Rycina 2.

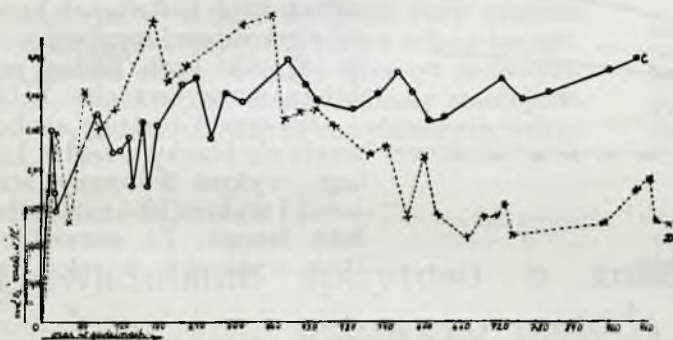
Korozja rury stalowej.

- ... tylko w wodzie
- + ... w wodzie i w powietrzu (po 360 godz).



Rycina 3.

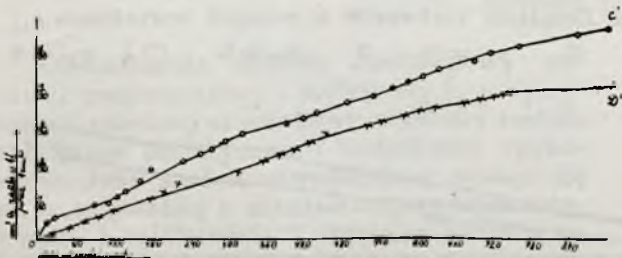
- ... tylko w wodzie.
- + ... w wodzie i w powietrzu.



Rycina 4.

Korozja blachy żelaznej.

- ... tylko w wodzie.
- + ... w wodzie i w powietrzu (429 godz w wodzie, 520 godz w powietrzu).



Rycina 5.

- ... tylko w wodzie.
- + ... w wodzie i w powietrzu.

szybkości rdzewienia rury stalowej, która znajdowała się naprzemian 12 godzin w wodzie i 12 godzin w powietrzu. Należy nadmienić, że rdzewienie w powietrzu odbywa się szybciej niż w wodzie, gdyż tlen działa w tym przypadku bezpośrednio na wilgotną powierzchnię stali, podczas rdzewienia w wodzie zaś tlen musi dyfundować przez dość znaczną warstwę wody. Na wykresie (rycina 2) podane są tylko szybkości rdzewienia w wodzie, oznaczone zapomocą wyżej opisanej metody. Przebieg krzywej OA wskazuje, że szybkość rdzewienia badanej rury stalowej w wodzie pozostaje stała, pomimo ciągłego narastania warstwy rdzy na powierzchni rury. Dowodzi to, że warstwa ta nie stanowi powłoki ochronnej na powierzchni metalu lecz jest łatwo przepuszczalna dla tlenu.

Krzywa ciągła OB (rycina 2) podaje szybkości rdzewienia rury stalowej o tym samym składzie chemicznym, która stale znajdowała się w wodzie. Charakterystyczne są perjodyczne zmiany szybkości rdzewienia, które występują również podczas rdzewienia żelaza lanego. W ogólności jednak należy stwierdzić, że średnia szybkości rdzewienia stali pozostaje stała w ciągu bardzo długiego okresu (960 godzin).

Na następnym wykresie (rycina 3) podano całkowite ilości pochłoniętego tlenu. Krzywa OB' dotyczy rury stalowej, która się ciągle znajdowała w wodzie, krzywa OA' rury stalowej, która naprzemian znajdowała się 12 godz w wodzie i 12 godz w powietrzu. Z porównania tych dwóch krzywych wynika, że rura stalowa, która znajdowała się naprzemian w zetknięciu z wodą i z powietrzem, utlenia się wolniej niż rura, która stale znajduje się w zetknięciu z wodą.

Wykresy na rycinach 4 i 5 podają szybkości rdzewienia, względnie całkowite ilości tlenu, zużytego na rdzewienie blachy z żelaza kutego w tych samych warunkach, które podaliśmy poprzednio. A więc krzywa przerywana OD na rycinie 4 wskazuje przebieg szybkości rdzewienia żelaza kutego w wodzie w tym przypadku, kiedy blacha znajdowała się naprzemian w wodzie i w powietrzu po 12 godzin. Widzimy, że szybkość rdzewienia blachy, początkowo bardzo znaczna po 360 godzinach spada nagle do 1/3 maksymalnej wartości. Możemy więc stwierdzić, że podczas rdzewienia blachy z kutego żelaza w powietrzu powstaje spoista warstwa rdzy, dość

silnie przylegająca do powierzchni metalu i przeszkadzająca dalszemu procesowi rdzewienia.

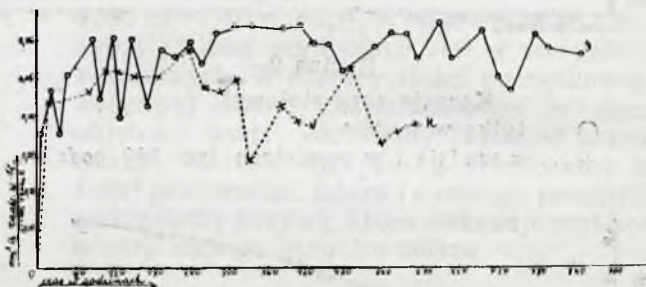
Natomiast przebieg krzywej ciągłej OC na tym samym wykresie dowodzi, że blacha kutego żelaza, pozostająca w ciągłym zetknięciu z wodą, rdzewieje w coraz szybszym tempie i jest w ogólności mniej odporna na działanie wody niż stal. Podobny wniosek możemy wyciągnąć z wykresu na rycinie 5, który podaje całkowite ilości tlenu, zużytego na rdzewienie badanej blachy. Krzywa OC', ilustrująca zachowanie się żelaza w ciągłym zetknięciu z wodą, przebiega znacznie wyżej, niż krzywa OD', ilustrująca zachowanie się tego samego żelaza podczas rdzewienia naprzemian: to w wodzie, to w powietrzu.

Wykresy na rycinach 6 i 7 podają nam zachowanie się rury z żelaza lanego podczas rdzewienia. Krzywa OH na wykresie 6 wskazuje nam, jak się zachowuje żelazo, pozostające naprzemian w zetknięciu z wodą i z powietrzem. Krzywa zaś OG na tym samym wykresie ilustruje zachowanie się żelaza lanego, znajdującego się w ciągłym zetknięciu z wodą. Krzywe OH' i OG' na wykresie 7 ilu-

po 360 godzinach szybkość rdzewienia znacznie spada; dowodzi to, że tlen powietrza, działając na żelazo, tworzy warstwę spoiwą rdzy, chroniącą je częściowo od dalszego rdzewienia. Tem można też objaśnić, że krzywa OH' przebiega znacznie niżej, niż krzywa OG'

Wpływ  $p_H$  na szybkość rdzewienia stali i żelaza lanego w wodzie.

Tą samą metodą zbadaliśmy również szyb-

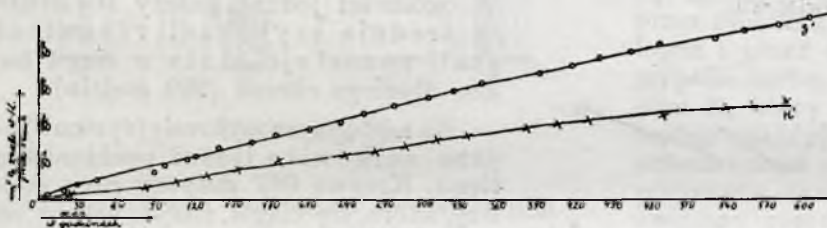


Rycina 6.

Korozja rury z żelaza lanego.

○ ... tylko w wodzie

+ ... w wodzie i w powietrzu (234 godz w wodzie, 352 godz w powietrzu).



Rycina 7.

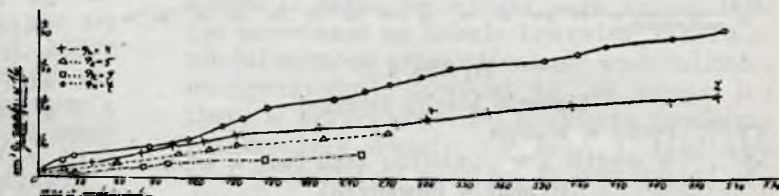
○ ... tylko w wodzie.

+ ... w wodzie i w powietrzu

kości rdzewienia różnych gatunków żelaza w bardzo rozcienionych roztworach kwasu siarkowego i ługu sodowego. Wyniki tych badań podane są na wykresach 8, 9, 10.

Wykres 8 ilustruje zachowanie się blachy z żelaza kutego, wykres 9 — rury stalowej i wykres 10 — rury z żelaza lanego. Ze wszystkich tych wykresów wynika, że

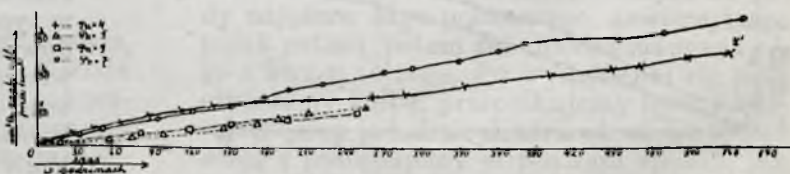
strują zachowanie się rury z żelaza lanego w tych samych warunkach. Łatwo zauważyć, że rura z żelaza lanego rdzewieje znacznie silniej niż rura stalowa. Już prosta obserwacja wykazuje, że żelazo lane rdzewieje równomiernie na całej powierzchni w przeciwieństwie do stali, która rdzewieje tylko w pewnych miejscach. Przebieg krzywej OG wskazuje, że szybkość rdzewienia nie zmniejsza się nawet po upływie dłuższego czasu. Polega to na tem, że rdza, powstająca na powierzchni żelaza lanego, nie chroni go od dalszego rdzewienia. Jeżeli jednak rura z lanego żelaza znajduje się naprzemian 12 godzin w wodzie i 12 godzin w powietrzu, wówczas już



Rycina 8.

Blacha żelazna. Działanie roztworów w różnych wartościach  $p_H$ .

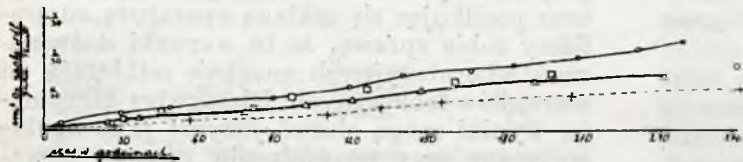
+ ...  $p_H = 4$  □ ...  $p_H = 9$  Δ ...  $p_H = 5$  ○ ...  $p_H = 6$



Rycina 9.

Rura stalowa. Działanie roztworów o różnych wartościach  $p_H$ .

korozja wszystkich trzech badanych gatunków żelaza odbywa się najszybciej w roztworze obojętnym o wykładniku wodorowym  $p_H=7$ ,



Rycina 10.

Korozja rury z żelaza lanego w roztworach o różnych wartościach  $p_H$ .

□ ...  $p_H = 4$     Δ ...  $p_H = 5$     + ...  $p_H = 9$     0 ...  $p_H = 7$ .

ślabej w roztworach kwaśnych o wykładnikach wodorowych  $p_H=4$  i  $p_H=5$ , a najsłabiej w roztworach alkalicznych ( $p_H=9$ ). Należy zaznaczyć, że wartość wykładnika wodorowego w roztworach kwaśnych tylko przez krótki czas pozostaje stała i już po kilku godzinach wzrasta do 6. W roztworach słabo kwaśnych o wykładnikach wodorowych  $p_H=4$  i  $p_H=5$  szybkość rdzewienia jest prawie jednakowa.

#### Zakończenie.

Reasumując, można opisać wyniki, jak następuje: w wodzie do picia rury stalowe rdzewieją powolniej, niż rury z żelaza lanego. W okresie czasu, w ciągu którego prowadziliśmy pomiary, nie stwierdziliśmy zmniejszenia szybkości rdzewienia rur stalowych wsku-

tek powstawania rdzy na ich powierzchni (należy tu zaznaczyć, że wszystkie doświadczenia robiliśmy z rurami o powierzchni gładko wyszmerglowanej). To samo dotyczy żelaza lanego i blachy z żelaza kutego, pozostających stale w wodzie. Doświadczenia, przeprowadzone w roztworach o różnych wartościach wykładników wodorowych, wykazały, że szybkość rdzewienia jest największa w roztworze obojętnym, a najmniejsza w roztworze alkalicznym.

Szanownemu Panu Profesorowi Dr. M. Centnerszwerowi składamy serdeczne podziękowania za kierownictwo i pomoc w pracy.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Die Rostgeschwindigkeit von Stahl und verschiedenen Eisenarten in Sauerstoffhaltigem Wasser.

In der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt:

- 1) dass Stahlröhren im Trinkwasser langsamer rosten als gusseiserne Röhren;
- 2) dass während der Dauer unserer Versuche, welche mit gut abgeschmirgelten Metalloberflächen angestellt wurden, keine Verminderung der Rostgeschwindigkeit infolge der Bedeckung der Oberfläche mit Rost eingetreten ist;
- 3) dass in Lösungen von verschiedenen  $p_H$  die Rostgeschwindigkeit am grössten in ganz neutralen Lösungen ist; sie ist kleiner in sauren und am kleinsten in alkalischen Lösungen.

Physikalisch-chemisches Institut  
der Józef Piłsudski Universität. Warszawa.

## Odwadnianie spirytusu o znacznej zawartości aldehydu octowego metodą azeotropową

La déshydratation par la méthode azeotropique de l'alcool contenant des quantités sensibles d'aldéhyde acétique.

S. BĄKOWSKI, E. TRESZCZANOWICZ i J. DULOWSKI

Komunikat 103

Dział Spirytusowy Chemicznego Instytutu Badawczego

Nadeszło 22 maja 1936

Odwadnianie metodą azeotropową surówki ziemniaczanej i melasowej t. j. spirytusu o znacznej stosunkowo czystości zostało całkowicie teoretycznie i technicznie opanowane. Jako środek odwadniający stosuje się m. in. mieszanę o składzie empirycznie ustalonym, a mianowicie 2 objętości benzolu na 1 objętość benzyny<sup>1)</sup>. Proces odwadniania

<sup>1)</sup> Guinot. Pat. franc. 29112 (1924). Jako benzynę stosuje się frakcję zebraną w granicach wrzenia od 100—101°, lub od 101—102°.

jest tu połączony z procesem usuwania zawartego w surówkach aldehydu octowego. Mianowicie z górnej części kolumny odwadniającej odbiera się pary przedgonów, stanowiących mieszaninę heteroazeotropu trójskładnikowego z dużą ilością aldehydu octowego. Kondensat tych par przemywa się wodą, przyczem w rozdzielaczu tworzą się dwie warstwy. Aldehyd zostaje usunięty wraz z dolną warstwą, składającą się głównie z rozcieńczonego spirytusu, górna warstwa,

zawierająca czynnik azeotropujący, wraca na kolumnę odwadniająca. Warstwę dolną frakcjonuje się w specjalnej kolumnie na t. zw. „lekkie frakcje”, oraz wolny od aldehydów spirytus, który przerabia się następnie na kolumnie wzmacniającej.

Ponieważ niektóre gatunki spirytusu, mianowicie t. zw. poślednie gatunki i surówka drożdżowa, ze względu na bardzo znaczną zawartość w nich aldehydu octowego i innych zanieczyszczeń, nie znajdowały dotychczas zastosowania i stanowiły poniekąd produkt odpadkowy, wyłoniło się zagadnienie przeróbki ich na spirytus odwodniony.

Próby odwadniania i oczyszczania przeprowadzone na skalę fabryczną w aparaturze przeznaczonej do odwadniania surówek o niewielkiej zawartości aldehydów, dały wyniki negatywne. Mianowicie otrzymywany jako produkt spirytus odwodniony nie odpowiadał stawianym mu warunkom, pozatem w samym procesie fabrykacji następowały zakłócenia.

Obecność aldehydu może wpływać na przebieg procesu odwadniania w dwojaki sposób: bezpośrednio i pośrednio. Niskowrzący aldehyd octowy (o temperaturze wrzenia 20,8°) powoduje obniżenie temperatury na górnych półkach kolumny odwadniającej, oraz jako dobry homogenizator, utrudnia rozwarstwianie cieczy w rozdzielniku lekkich frakcyj. W jeszcze większym stopniu wpływa obecność aldehydu na proces odwadniania pośrednio. Otrzymywany jako produkt spirytus odwodniony nie powinien mianowicie zawierać aldehydu<sup>2)</sup>, który tworzy stałe produkty polimeryzacji i uniemożliwia zastosowanie spirytusu jako paliwa do silników spalinowych. Dlatego też aldehyd musi być możliwie całkowicie wyodrębniony i usunięty w toku procesu odwadniania.

Celem niniejszej pracy było zbadanie na skalę laboratoryjną przebiegu odwadniania spirytusu o znacznej zawartości aldehydu. Chodziło mianowicie o ustalenie, czy i w jakim stopniu proces odwadniania azeotropowego może być jednocześnie procesem oczyszczania spirytusu. W tym celu zbadano:

1. Wpływ ilościowego składu mieszanki odwadniającej benzol-benzyna, oraz zawartości aldehydu w spirytusie wyjściowym na przebieg krzywej dystalacji w procesie odwadniania.

2. Zawartość octaldehydu w poszczególnych frakcjach, otrzymywanych podczas dystalacji azeotropowej, oraz w spirytusie odwodnionym.

3. Wpływ zawartości aldehydu na rozdział warstw w rozdzielniku, oraz jaka ilość wody jest conajmniej potrzebna do rozwar-

<sup>2)</sup> Zawartość aldehydu nie powinna przekraczać 0,2 g/l spirytusu.

stwienia i przemycia poszczególnych frakcyj heteroazeotropów i azeotropów.

Prowadząc proces odwadniania w sposób perjodyczny, z niewielkimi ilościami cieczy, oraz posiłkując się szklaną aparaturą, zdawaliśmy sobie sprawę, że te warunki doświadczeń laboratoryjnych znacznie odbiegają od warunków fabrycznych. Dlatego też otrzymane wyniki mogą służyć jedynie jako ogólne wytyczne przy prowadzeniu procesu odwadniania na skalę techniczną.

#### Część doświadczalna.

W celu zbadania wpływu składu mieszanki odwadniającej benzol-benzyna na przebieg procesu odwadniania, wykonano serję doświadczeń, stosując środki odwadniające o następującym składzie:

TABLICA 1.

Nr.	Benzolu % obj.	Benzyny % obj.
1	100	—
2	66,7	33,3
3	50	50
4	—	100

Wykonano ogółem 12 doświadczeń, poddając odwadnianiu spirytus o zawartości aldehydu ok. 7 g/l i 22 g/l, oraz dla porównania przebiegu krzywych dystalacji, spirytus, nie zawierający aldehydu.

Sposób prowadzenia procesu odwadniania. 1000 cm<sup>3</sup> rektyfikatu pierwszego gatunku rozcieńczano wodą dystalowaną do mocy 92° objętościowych<sup>3)</sup>, zadawano odpowiednią ilością chemicznie czystego aldehydu octowego. W zanieczyszczonym w ten sposób spirytusie oznaczano dokładnie zawartość aldehydu metodą: kolorymetryczną<sup>4)</sup>, jodometryczną<sup>5)</sup>, oraz zapomocą chlorowodoru hydroksylaminy<sup>6)</sup>.

Jako środków odwadniających używano benzolu i benzyny, które mieszano w odpowiednim stosunku. Benzol posiadał ciężar właściwy  $d_{15}^0 = 0,879$  i granicę wrzenia 78°—80,5°, był więc, praktycznie biorąc, chemicznie czystym benzenem. Skład i własności benzyny używanej do odwadniania zostały opisane w oddzielnej publikacji<sup>7)</sup>. Teoretyczną ilość środka, potrzebną do całkowitego odwodnienia spirytusu, obliczano na podstawie składu podanego przez Sidney Younga dla heteroazeotropu: benzen—alkohol—woda, oraz oznaczonego przez jednego z nas

<sup>3)</sup> Przeciętą moc spirytusu poddawanego odwadnianiu.

<sup>4)</sup> Wojciechowska-Struszyńska. Przemysł Chemiczny 14, 222, (1930).

<sup>5)</sup> Lunge-Berl. Chem. Techn. Untersuchungs-methoden III. 870, (1923).

<sup>6)</sup> G. Foth. Handb. Spiritusfabr. 1088 (1929); patrz również Morasco, Ind. Eng. Chem. 18, 702, (1926).





$$a'_b = \frac{a'_w \cdot V_w}{a_w \cdot V'_w - a'_w \cdot V_w}$$

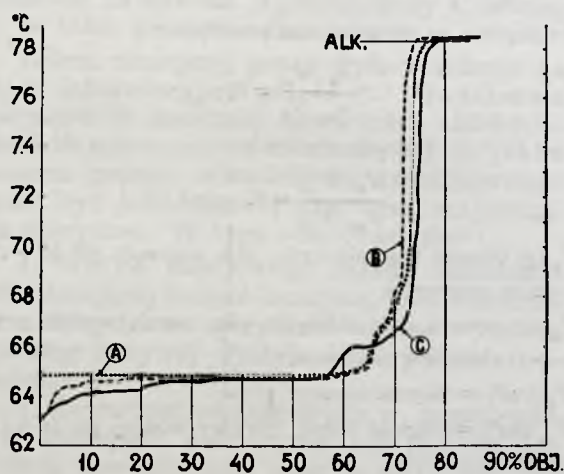
Mając oznaczone na drodze analizy  $a'_w$  oraz znając  $V_w$ , można na podstawie powyższego równania obliczyć  $a'_b$ , t. j. ilość aldehydu pozostałą w warstwie górnej.

### Przebieg procesu odwadniania zapomocą benzolu.

A. Odwadnianie spirytusu, niezawierającego aldehydu. Przed przystąpieniem do właściwych prób nad odwadnianiem spirytusu o różnej zawartości aldehydu, wykonano próbę odwadniania rektyfikatu rozcieńczonego do mocy 92° objętościowych. Na 904 cm<sup>3</sup> spirytusu wzięto 1096 cm<sup>3</sup> benzolu, co odpowiadało ilości teoretycznej plus 10% nadmiaru. Przebieg krzywej dystalacji uwidocznił się na wykresie (rycina 1, krzywa A).

Jak wynika z przebiegu krzywej, temperatura wrzenia początkowych frakcji odpowiadała ściśle temperaturze wrzenia heteroazeotropu: benzen — alkohol etylowy — woda (64,85°). Dolna warstwa frakcji azeotropu trójskładnikowego stanowiła 16% całości (patrz na tablicę 4, w rubryce A). Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 98,8° objętościowych.

B. Odwadnianie spirytusu, zawierającego w litrze 7,81 g aldehydu. Stosunek ilości środka odwadniającego do ilości użytego spirytusu był taki sam, jak w poprzednich doświadczeniach. Przebieg krzywej dystalacji przedstawiono na wykresie (rycina 1, linja B). Jak wynika z przebiegu krzywej, temperatura wrzenia pierwszych



Rycina 1.

6 frakcji była niższa od temperatury wrzenia heteroazeotropu (64,85°). Na tej podstawie frakcje te, jako zawierające znaczną ilość aldehydu, można zaliczyć do przedgonu, który stanowił ok 60% całości. Wskutek homo-

genizujących własności aldehydu dolne warstwy w pierwszych frakcjach były mniejsze, niż w przypadku odwadniania czystego spirytusu (tablica 4, rubryka 6). Zawartości aldehydu w poszczególnych frakcjach podano w tablicy 2.

TABLICA 2.

Nr. frakcji	Przemycano za każdym razem 100 cm <sup>3</sup> wody	Zawartość aldehydu	
		w g	w %-ach całkowitej ilości
I	po 1-em przemyciu . . . . .	3,32	64,8
	„ 2-em „ . . . . .	0,84	
	„ 3-em „ . . . . .	0,27	
	„ 4-em „ . . . . .	0,11	
	„ 5-em „ . . . . .	0,03	
	pozostało w warstwie benzolowej razem . . . . .	0,011 4,581	
II	po 1-em przemyciu . . . . .	0,644	13,5
	„ 2-em „ . . . . .	0,207	
	„ 3-em „ . . . . .	0,070	
	pozostało w warstwie benzolowej razem . . . . .	0,036 0,957	
III	po 1-em przemyciu . . . . .	0,41	7,08
	„ 2-em „ . . . . .	0,09	
	razem . . . . .	0,50	
IV	po 1-em przemyciu . . . . .	0,059	0,83
V	po 1-em przemyciu . . . . .	0,176	3,10
	„ 2-em „ . . . . .	0,044	
	razem . . . . .	0,220	
VI	po 1-em przemyciu . . . . .	0,137	2,32
	„ 2-em „ . . . . .	0,027	
	razem . . . . .	0,164	
VII	po 1-em przemyciu . . . . .	0,159	3,0
	„ 2-em „ . . . . .	0,053	
	razem . . . . .	0,212	
VIII	po 1-em przemyciu . . . . .	0,116	2,18
	„ 2-em „ . . . . .	0,038	
	razem . . . . .	0,154	
IX		0,120	1,17
X		0,056	
	łącznie . . . . .	6,964	

Otrzymany spirytus odwodniony (frakcja X) posiadał moc 98,74° obj. i zawierał 0,23 g ald./l.

Jak wynika z liczb przytoczonych w tabelicy 2, aby osiągnąć możliwie dokładne przemycie (t. j. aby dojść do zawartości aldehydu w warstwie wodnej, odpowiadającej ok 0,1 g na 100 cm<sup>3</sup>, trzeba było użyć do przemycia:

I frakcji	500 cm <sup>3</sup> wody
II „	300 „ „
III „	200 „ „
IV „	100 „ „
V „	200 „ „
IV „	200 „ „
VII „	200 „ „
VIII „	200 „ „
IX „	100 „ „
razem 2000 cm <sup>3</sup> wody	

C. Odwadnianie spirytusu, zawierającego w litrze 20,16 g aldehydu. Na wykresie (rycina 1) przedstawiono graficznie przebieg dystylacji (krzywa C). Jak wynika z przebiegu krzywej, temperatura wrzenia pierwszych pięciu frakcyj była niższa od temperatury wrzenia heteroazeotropu (64,85°). Frakcje te, jako zawierające znaczną ilość aldehydu, można zaliczyć do przedgonu, który stanowił ok 50% całości. Wpływ homogenizujących własności aldehydu na zmniejszenie dolnej warstwy azeotropu został uwidoczni-  
 ny liczbowo w tabelicy 4 (rubryka C).

Zestawienie zawartości aldehydu w poszczególnych frakcjach zostało podane w tabelicy 3.

TABELICA 3.

Nr. frakcji	Zawartość aldehydu	
	g	w %-ch całkowitej ilości
I	8,119	44,9
II	4,774	26,3
III	3,106	17,11
IX	1,252	6,9
V	0,213	1,18
VI	0,139	0,76
VII	0,124	0,6
VIII	0,133	0,7
IX	0,158	0,87
X	0,137	0,7
łącznie: 18,155		

Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 98,1° objętościowych i zawierał 0,5 g ald./l.

Aby osiągnąć dokładne usunięcie aldehydu z poszczególnych frakcyj, trzeba użyć do przemycia:

I frakcji	500 cm <sup>3</sup> wody
II „	500 „ „
III „	400 „ „
IV „	300 „ „
V „	200 „ „
VI „	200 „ „
VII „	200 „ „
VIII „	200 „ „
IX „	100 „ „
razem: 2,800 cm <sup>3</sup> wody	

W tabelicy 4 zestawione zostały dane, dotyczące %-wej zawartości warstwy dolnej w pierwszych frakcjach, otrzymanych:

1) przy odwadnianiu spirytusu czystego (rubryka A),

2) spirytusu, zawierającego 7,84 g ald/l. (rubryka B),

3) spirytusu, zawierającego 20,16 g ald/l. (rubryka C).

TABELICA 4.

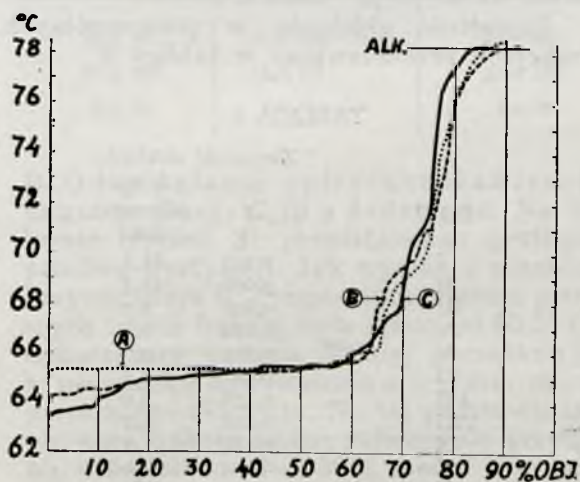
Nr. frakcji	A. (Spir. bez- aldehydowy)	B. (Spir. zaw. 7,81 g ald/l.)	C. (Spir. zaw. 20,16 g ald/l.)
	% - wa zawartość dolnej warstwy		
I	16	13,5	13
II	16	15	13
III	16	15	14,5
IV	16	15	14,5
V	16	15	14,5

Z powodu homogenizujących własności aldehydu, przy większej jego zawartości, następuje zmniejszenie warstwy dolnej dystrylatu, co jest niekorzystne z punktu widzenia gospodarki cieplnej procesu.

**2. Przebieg procesu odwadniania zapomocą mieszanek o składzie objętościowym: 66,7% benzolu i 33,3% benzyny.**

A. Odwadnianie spirytusu, nie zawierającego aldehydu. Do odwadniania używano 890 cm<sup>3</sup> spirytusu 92°-go i 1100 cm<sup>3</sup> mieszanek odwadniającej, co odpowiada ilości teoretycznej plus 10% nadmiaru.

Przebieg krzywej dystylacji przedstawiono na wykresie (rycina 2, krzywa A). Jak wynika z przebiegu krzywej, temperatura



Rycina 2.

wrzenia początkowych frakcyj była wyższa od 64,85° t. j. temperatury wrzenia heteroazeotropu: benzen — alkohol etylowy — woda, a mianowicie wynosiła ok. 65,3°.

Dolna warstwa frakcji azeotropu trójskładnikowego wynosiła ok 19% całości (patrz tablicę 7, rubrykę A). Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 98,6° obj.

B. Odwadnianie spirytusu, zawierającego 7,19 g aldehydu w litrze. Na wykresie (rycina 2) przedstawiono przebieg krzywej dystylacji. Jak wynika z przebiegu krzywej, temperatura wrzenia pierwszych czterech frakcyj była niższa od 65,3°, odpowiadającej temperaturze wrzenia początkowych frakcyj w przypadku odwadniania spirytusu czystego. Frakcje te można zaliczyć do przedgonu, który stanowił w danym wypadku ok. 40% całego dystylatu.

Procentowy stosunek warstwy dolnej do całości został przedstawiony w tablicy 7 (rubryka B).

W tablicy 5 zestawione są dane, dotyczące zawartości aldehydu w poszczególnych frakcjach i spirytusie odwodnionym.

Aby osiągnąć dokładne usunięcie aldehydu z poszczególnych frakcyj, trzeba było użyć do przemycia:

I frakcji	400 cm <sup>3</sup> wody
II „	300 „ „
III „	300 „ „
IV „	200 „ „
razem: 1200 cm <sup>3</sup> wody	

C. Odwadnianie spirytusu, zawierającego w litrze 20,16 g aldehydu. Na wykresie (rycina 2) przedstawiono przebieg krzywej dystylacji (linja C). Temperatura wrzenia pierwszych czterech frakcyj była niższa od temp. 65,3°. Na tej podstawie frakcje te można zaliczyć do przedgonu, który stanowił około 40% całości.

Zawartość aldehydu w poszczególnych frakcjach przedstawiono w tablicy 6.

TABLICA 6.

Nr. frakcji	Zawartość aldehydu	
	g	w % całkowitej ilości
I	9,303	65,1
II	3,066	21,5
III	0,808	5,7
IV	0,272	1,9
V	0,104	0,7
VI	0,111	0,8
VII	0,136	0,9
VIII	0,255	1,8
IX	0,182	1,3
X-a	0,014	1,0
X-b	0,043	0,3
łącznie:		14,294

Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 98,4° objętościowych i zawierał 0,25 g ald./l.

TABLICA 5.

Nr. frakcji	Przemywano za każdym razem 100 cm <sup>3</sup> wody	Zawartość aldehydu	
		g	w % całkowitej ilości
I	po 1-em przemyciu . . . . .	2,853	61,1
	„ 2-em „ . . . . .	0,732	
	„ 3-em „ . . . . .	0,200	
	„ 4-em „ . . . . .	0,078	
	pozostało w warstwie benzol.-benzyn. . . . .	0,049	
	razem . . . . .	3,912	
II	po 1-em przemyciu . . . . .	1,415	28,4
	„ 2-em „ . . . . .	0,278	
	„ 3-em „ . . . . .	0,083	
	„ 4-em „ . . . . .	0,030	
	pozostało w warstwie benzol.-benzyn. . . . .	0,017	
	razem . . . . .	1,823	
III	po 1-em przemyciu . . . . .	0,233	6,7
	„ 2-em „ . . . . .	0,129	
	pozostało w warstwie benzol.-benzyn. . . . .	0,060	
	razem . . . . .	0,432	
IV	po 1-em przemyciu . . . . .	0,232	4,15
	„ 2-em „ . . . . .	0,028	
	„ 3-em „ . . . . .	0,006	
	razem . . . . .	0,266	
V		0,042	0,6
VI		0,011	0,2
VII		0,005	0,1
VIII		0,009	0,1
IX		0,011	0,2
X-a		0,005	0,1
X-b		0,051	0,8
	łącznie . . . . .	6,627	

Otrzymany spirytus odwodniony (frakcja X-b) posiadał moc 98,3° objętościowych i zawierał 0,36 g ald./l.

Aby osiągnąć możliwie dokładne usunięcie aldehydu z poszczególnych frakcyj, trzeba było użyć do przemycia:

I frakcji	500 cm <sup>3</sup> wody
II „	400 „ „
III „	300 „ „
IV „	200 „ „
V „	200 „ „
VI „	200 „ „
VII „	200 „ „
VIII „	200 „ „
IX „	200 „ „

razem: 2400 cm<sup>3</sup> wody

W tabelicy 7 zestawione zostały dane, dotyczące zawartości dolnej warstwy w pierwszych frakcjach, otrzymanych przy:

- 1) odwadnianiu spirytusu czystego (rubryka A),
- 2) spirytusu, zawierającego 7,19 g ald./l. (rubryka B), oraz
- 3) spirytusu, zawierającego 20,16 g ald./l. (rubryka C).

TABLICA 7.

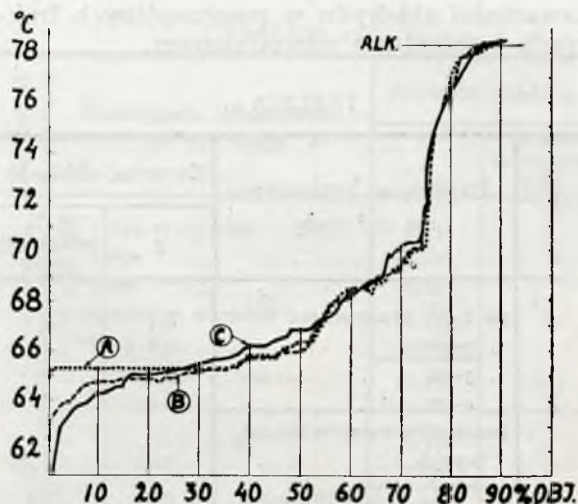
Nr. frakcji	A (Spir. b:z- aldehadowy)	B (Spir. zaw. 7,19 g ald./l)	C (Spir. zaw. 20,16 g ald./l)
	% -owa zawartć dolnej warstwy		
I	19,1	16	11
II	19,2	17,5	15,5
III	19,2	18,5	17,5
IV	19,0	19,0	18,5
V	19,5	19,5	20,0
VI	21,0	21,0	21,5

Dzięki dehomogenizującym własnościom benzyny objętość warstwy dolnej jest większa w przypadku odwadniania zapomocą mieszanki benzolowo-benzynowej, niż w przypadku użycia samego benzolu. Wpływ homogenizujących własności aldehydu zaznacza się wyraźnie jedynie w pierwszych 3 — 4 frakcjach.

### 3. Przebieg procesu odwadniania zapomocą mieszanki o składzie 50% benzolu i 50% benzyny.

A. Odwadnianie spirytusu, niezawierającego aldehydu. Do odwadniania wzięto 880<sup>o</sup> cm<sup>3</sup> spirytusu 92<sup>o</sup>-go i 1120 cm<sup>3</sup> mieszanki, co odpowiada ilości teoretycznej plus 10% nadmiaru. Krzywą dystalacji przedstawiono na wykresie (rycina 3, linja A). Jak wynika z przebiegu krzywej, temperatura wrzenia początkowych frakcyj również w tym wypadku była wyższa od 64,85<sup>o</sup> t. j. temp. wrzenia azeotropu: benzen — alkohol — woda, wynosiła mianowicie ok 65,3<sup>o</sup>. Objętość dolnej warstwy wynosiła ok 19% całości (tablica 11, rubryka A). Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 98,84<sup>o</sup>.

W związku z zaobserwowanem podwyższeniem temp. wrzenia początkowych frakcyj w wypadku użycia jako środka



Rycina 3.

odwadniającego mieszanki benzolu z benzyną, wykonano analizę frakcyj: I i II.

Wyniki analizy podano w tabelicy 8, gdzie przytoczono również dla porównania dane liczbowe składu objętościowego heteroazeotropu benzol—alkohol—woda i „heteroazeotropu” benzyna—alkohol—woda. Jak wynika z porównania składów, frakcję badaną można uważać za mieszaninę dwóch wyżej wymienionych heteroazeotropów. Znacząc ciężary właściwe i cząsteczkowe benzenu, wody, alkoholu, temperaturę wrzenia azeotropu benzen—alkohol—woda, ciężar właściwy i pozorny ciężar cząsteczkowy benzyny, oraz temperaturę wrzenia azeotropu „benzyna—alkohol—woda”<sup>8)</sup> można obliczyć skład molowy, a następnie temperaturę wrzenia cieczy badanej, jeśli przyjąć, że mieszanina dwóch azeotropów podlega prawu Raoult’a. Obliczona w ten sposób temperatura wrzenia wynosiła 65,5<sup>o</sup>, wobec 65,3<sup>o</sup>, oznaczonej doświadczalnie.

TABLICA 8.

Skład w % objętościowych		
heteroazeotrop bl.-alk.-w.	Frakcja badana	„heteroazeotrop” bz.-alk.-w.
73,2 bl.	71,1 (bl.+bz.)	64,0 bz.
20,3 alk.	23,0 alk.	31,0 alk.
6,5 w.	5,9 w.	5,0 w.

B. Odwadnianie spirytusu, zawierającego w litrze 7,19 g aldehydu. Na wykresie (rycina 3) przedstawiono graficznie przebieg dystalacji. Jak wynika z przebiegu krzywej (linja B) temperatura wrzenia pierwszych trzech frakcyj była niższa od 65,3<sup>o</sup> t. j. temperatury wrzenia frakcyj początkowych w przypadku odwadniania spirytusu, nie zawierającego aldehydu. Na tej podstawie trzy pierwsze frakcje można zaliczyć do przedgonu, który stanowił ok 30% całości. Procentowy stosunek warstwy dolnej do całości dystalatu został przedstawiony w tabelicy 11 (rubryka B).

W tabelicy 9 podane są liczby, dotyczące

<sup>8)</sup> S. Sosnowski i E. Treszczanowicz, l. c. str.

zawartości aldehydu w poszczególnych frakcjach i spirytusie odwodnionym.

TABLICA 9.

Nr. frakcji	Przemywano każdorazowo 100 cm <sup>3</sup> wody	Zawartość aldehydu	
		g	w % całkowitej ilości
I	po 1-em przemyciu . . .	3,7	78,5
	„ 2-em „ . . .	0,8	
	„ 3-em „ . . .	0,29	
	„ 4-em „ . . .	0,10	
	pozostało w warstwie benzol.-benzyn. . . . .	0,05	
	razem . . .	4,94	
II	po 1-em przemyciu . . .	0,86	17,0
	„ 2-em „ . . .	0,17	
	„ 3-em „ . . .	0,04	
	razem . . .	1,07	
III	po 1-em przemyciu . . .	0,15	2,8
	„ 2-em „ . . .	0,03	
	razem . . .	0,18	
IV		0,006	
V, VI VII		0,023	
VIII		0,023	
IX-Xa		0,033	
X-b		0,064	
	Łącznie we frakcjach I-Xb znaleziono . . .	6,338	

Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 98,95<sup>o</sup> objętościowych i zawierał 0,36 g ald./l.

Aby osiągnąć dokładniejsze usunięcie aldehydu z poszczególnych frakcyj, trzeba było użyć do przemycia:

I frakcji	500 cm <sup>3</sup> wody
II „	300 „ „
III „	200 „ „
	razem: 1000 cm <sup>3</sup> wody

C. Odwadnianie spirytusu, zawierającego w litrze 20,16 g aldehydu. Na rycinie 3 przedstawiono przebieg krzywej dystalacji (linja C). Poniżej 65,3<sup>o</sup> przedystrylowały trzy pierwsze frakcje, co stanowi 30% całości. W tabelicy 10 podano zestawienie zawartości aldehydu w poszczególnych frakcjach.

TABLICA 10.

Nr. frakcji	Zawartość aldehydu	
	g	w % całkowitej ilości
I	13,784	77,4
II	3,342	18,7
III	0,511	2,8
IV	0,075	0,4
V	0,008	0,05
VI	0,007	0,04
VII	0,005	0,03
VIII	0,01	0,06
IX	0,038	0,21
Xa	0,051	0,28
	łącznie: 17,831	

Otrzymany spirytus posiadał moc 98,38<sup>o</sup> objętościowych i zawierał 0,3 g ald./l.

Aby osiągnąć dokładne usunięcie aldehydu z poszczególnych frakcyj, trzeba było użyć do przemycia:

I frakcji	600 cm <sup>3</sup> wody
II „	400 „ „
III „	300 „ „
	razem: 1300 cm <sup>3</sup> wody

W tabelicy 11 zestawione zostały dane, dotyczące dolnej warstwy w pierwszych frakcjach, otrzymanych przy:

- 1) Odwadnianiu spirytusu czystego (rubryka A),
- 2) spirytusu, zawierającego 7,19 g ald./l. (rubryka B),
- 3) spirytusu, zawierającego 20,16 g ald./l. (rubryka C).

TABLICA 11.

Nr. frakcji	A (Spir. b=aldehyd.)	B (Spir. zaw. 7,19 g ald/l)	(Spir. zaw. 20,16 g ald/l)
	% zawartość dolnej warstwy		
I	19,2	16	15,2
II	10,4	18,2	18,0
III	19,4	19,5	19,0

#### 4. Przebieg procesu odwadniania zapomocą benzyny.

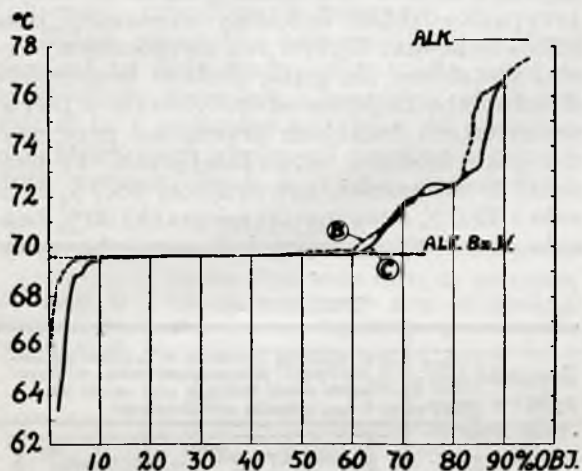
Odwadnianie spirytusu, zawierającego w litrze 7,5 g aldehydu. Ponieważ temperatura wrzenia „azeotropu” benzyna — alkohol — woda, wynosząca 69,6<sup>o</sup>, została oznaczona na podstawie poprzednio wykonanych doświadczeń<sup>9)</sup>, dodatkowej dystalacji azeotropowej spirytusu czystego z benzyną nie powtarzano, a przystąpiono od razu do odwadniania spirytusu, zawierającego w litrze 7,5 g aldehydu. Na 848 cm<sup>3</sup> spirytusu 92<sup>o</sup>-go użyto 1152 cm<sup>3</sup> benzyny, co odpo-

<sup>9)</sup> S. Sosnowski i E. Treszczanowicz, l. c. str.

wiada ilości teoretycznej plus 10% nadmiaru. W tych warunkach powinno się otrzymać<sup>10)</sup> po rozdystylowaniu 2000 cm<sup>3</sup> cieczy:

„heteroazeotropu“ trójskładnikowego . . . 1636 cm<sup>3</sup>  
 „azeotropu“ dwuskładnikowego . . . 199 „  
 spirytusu odwodnionego . . . . . 165 „

Przebieg krzywej dystylacji przedstawiono na wykresie (rycina 4, krzywa B). Poni-



Rycina 4.

żej temperatury wrzenia „heteroazeotropu“ (69,6°) przedystylowało zaledwie 200 cm<sup>3</sup> przedgonu (pierwsza frakcja). Jak wskazuje przebieg krzywej dystylacji, nie osiągnięto temperatury wrzenia alkoholu 78,3°, jakkolwiek teoretycznie winno było oddystylować 165 cm<sup>3</sup> spirytusu odwodnionego.

Pozostała w kolbie ciecz posiadała ciężar właściwy 0,85, a więc wyższy od użytego do odwadniania spirytusu 92°-go. Po zadaniu wodą ciecz uległa rozwarstwieniu, co wskazywało, że prócz alkoholu zawierała ona węglowodory.

Po rozdzieleniu w rozdzielaczu warstwy górnej, przemyto nasyconym roztworem NaCl i wysuszono nad CaCl<sub>2</sub>. Wyodrębniona w ten sposób ciecz, posiadała zabarwienie brunatne, ciężar właściwy 0,89 i wrzała w granicach od 82°—120°. Po rozdystylowaniu cieczy stwierdzono, że zawierała ona ok. 60% toluenu, pochodzącego z benzyny użytej do odwadniania.

Jak wiadomo toluen tworzy z alkoholem i wodą azeotropy wrzące w temperaturze 74,5° i 76,7°, które, ze względu na małą różnicę temperatur wrzenia, bardzo trudno jest oddzielić od spirytusu odwodnionego<sup>11)</sup>. Zawartości aldehydu w poszczególnych frakcjach, otrzymanych w toku procesu odwadniania, przedstawiono w tablicy 12.

Aby osiągnąć dokładne usunięcie aldehydu z poszczególnych frakcyj, trzeba było użyć do przemycia:

<sup>10)</sup> Nie uwzględniając zjawiska kontrakcji.

<sup>11)</sup> Prawdopodobnie z tego względu w niektórych patentach (pat. hol. 31413) zastrzeżone jest stosowanie do odwadniania spirytusu benzyny, nie zawierającej węglowodorów aromatycznych.

TABLICA 12.

Nr. frakcji	Przemycano każdorazowo 100 cm <sup>3</sup> wody	Zawartość aldehydu	
		g	w % całkowitej ilości
I	po 1-em przemyciu . . . . .	5,23	81,05
	„ 2-em „ . . . . .	0,173	
	„ 3-em „ . . . . .	0,045	
	pozostało w warstwie benzynowej . . . . .	0,015	
	razem . . . . .	5,463	
II	po 1-em przemyciu . . . . .	0,340	5,6
	„ 2-em „ . . . . .	0,040	
	razem . . . . .	0,380	
III	po 1-em przemyciu . . . . .	0,280	4,4
	„ 2-em „ . . . . .	0,020	
	razem . . . . .	0,300	
IV	po 1-em przemyciu . . . . .	0,19	3,08
	„ 2-em „ . . . . .	0,018	
	razem . . . . .	0,208	
V	po 1-em przemyciu . . . . .	0,010	0,14
VI	po 1-em przemyciu . . . . .	0,015	0,22
VII	po 1-em przemyciu . . . . .	0,110	1,7
	„ 2-em „ . . . . .	0,010	
	razem . . . . .	0,120	
VIII	po 1-em przemyciu . . . . .	0,120	1,9
	„ 2-em „ . . . . .	0,010	
	razem . . . . .	0,130	
IX		0,120	1,7
X		Zawartości aldehydów nie oznaczono	
	łącznie . . . . .	6,74	

I frakcji	300 cm <sup>3</sup> wody
II „	200 „ „
III „	200 „ „
IV „	200 „ „
V „	100 „ „
VI „	100 „ „
VII „	200 „ „
VIII „	200 „ „
IX „	100 „ „
razem:	1600 cm <sup>3</sup> wody

Odwadnianie spirytusu zawierającego w litrze 22,52 g aldehydu.

Przebieg krzywej dystylacji przedstawiono na wykresie (rycina 4, linja C). Poniżej temperatury 69,6° przedystylowało zaledwie 200 cm<sup>3</sup> przedgonu (frakcja I). W tablicy 13

podane zostały zawartości aldehydu w poszczególnych frakcjach.

TABLICA 13.

Nr. frakcji	Zawartość aldehydu	
	g	w % całkowitej ilości
I	15,277	87,3
II	0,560	3,2
III	0,126	0,72
IV	0,105	0,6
V	0,075	0,4
VI	0,170	0,97
VII	0,358	2,0
VIII	0,701	4,0
IX	0,118	0,67

łącznie: 17,490

Aby osiągnąć dokładne usunięcie aldehydu z poszczególnych frakcji, trzeba było użyć do przemycia:

I frakcji	300 cm <sup>3</sup> wody
II	200 „ „
III	200 „ „
IV	200 „ „
V	100 „ „
VI	200 „ „
VII	200 „ „
VIII	200 „ „
IX	100 „ „

razem: 1700 cm<sup>3</sup> wody

W tablicy 14 zestawiono liczby, dotyczące procentowej zawartości dolnej warstwy w pierwszych frakcjach, otrzymanych przy odwadnianiu spirytusu, zawierającego 7,5 g ald/l (rubryka B) i 22,5 g ald/l (rubryka C). Przy odwadnianiu spirytusu czystego warstwa dolna „heteroazeotropu” wynosi ok. 40% całości.

Wpływ obecności aldehydu na stosunek objętościowy warstw występuje jedynie w frakcji I, gdzie zgrupowana jest główna ilość aldehydu. Prawdopodobnie wskutek złej rozpuszczalności aldehydu w benzynie następuje nieznaczne powiększenie dolnej warstwy kosztem górnej.

TABLICA 14.

Nr. frakcji	B. Spir. zaw. 7,5 g ald./l	C. Spir. zaw. 22,5 g ald./l.
	% zawartość dolnej warstwy	
I	41	43
II	40	40
III	40	40
IV	40	40

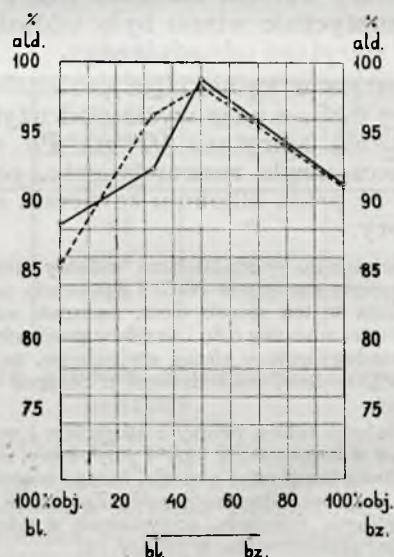
Przy odwadnianiu spirytusu o znacznej zawartości zanieczyszczeń chodzi o zgrupowanie całej ilości aldehydu w pierwszych frakcjach. Ze względu na gospodarkę cieplną

procesu należy dążyć do tego, aby przedgon, w którym zgrupowane są lotne zanieczyszczenia, był jaknajmniejszy i żeby nietylko spirytus odwodniony, lecz również azeotrop dwuskładnikowy i główna masa azeotropu trójskładnikowego były wolne od aldehydu. Jak wynika z przeprowadzonych doświadczeń, na ten podział aldehydu między poszczególne frakcje, wpływa w znacznym stopniu rodzaj użytego środka odwadniającego, w danym przypadku skład ilościowy mieszanki benzol — benzyna. Wpływ ten uwidocznił się w tablicy 15, gdzie podano procentowe ilości aldehydu, które oddystylowały w pierwszych trzech frakcjach przedgonu przy użyciu jako środków odwadniających: 1) benzolu, 2) mieszanki, zawierającej 66,7% benzolu i 33,3% benzyny, 3) mieszanki 50% benzolu oraz 50% benzyny i 4) samej benzyny.

TABLICA 15.

Zawartość aldehydu w spirytusie wyjściowym g/l	Ilość aldehydu (wyrażona w % całkowitej ilości aldehydu), jaka przedystylowała w pierwszych trzech frakcjach przy użyciu jako środka odwadniającego			
	benzolu	m. 66,7% benzolu i 33,3% benzyny	m. 50% benzolu i 50% benzyny	benzyny
ok. 7 (krzywa B)	85,4	96,2	98,3	91,1
ok. 22 (krzywa C)	88,3	92,4	98,9	91,2

Graficznie wyniki doświadczeń przedstawiono na wykresie (rycina 5, krzywa B i C).



Rycina 5.

Jak wynika z danych liczbowych oraz przebiegu krzywych, najgorsze wyniki, jeśli chodzi o zgrupowanie i wydzielenie aldehydu, osiąga się, stosując jako środek odwadniający sam benzol, lepsze przy użyciu mieszanki zawierającej 33,3% benzyny, najlepsze przy



odwadnianiu zapomocą mieszanki o składzie 50% benzolu i 50% benzyny. Dalsze powiększenie zawartości benzyny w mieszance odwadniającej jest niecelowe, gdyż: 1) następuje wówczas ponownie spadek zawartości aldehydu w pierwszych frakcjach, 2) benzyna jest mniej ekonomicznym środkiem odwadniającym od benzolu.

Pozatem, stosując samą benzynę, otrzymano spirytus odwodniony, zanieczyszczony toluenem, zawartym w benzynie.

Skład mieszanki odwadniającej wpływa również na ilość wody, jaką trzeba użyć do całkowitego wymycia i usunięcia aldehydu. Widać to z podanego w tablicy 16 zestawienia, które sporządzono na podstawie poprzednio przytoczonych wyników doświadczeń.

TABLICA 16.

Zawartość aldehydu w spirytusie wyjści. g/l	Ogólna ilość wody użyta do przemycia frakcyj, otrzymanych przy odwadnianiu zapomocą:			
	benzolu cm <sup>3</sup>	m. zaw. 33,5% benzyny cm <sup>3</sup>	m. zaw. 66,7% benzyny cm <sup>3</sup>	benzyny cm <sup>3</sup>
ok. 7	2000	1200	1000	1600
ok. 22	2900	2500	1300	1700

Ponieważ w całym procesie odwadniania należy możliwie unikać wprowadzenia większych ilości wody, za najkorzystniejsze należy uważać wyniki, otrzymane przy użyciu mieszanki o składzie 50% benzolu i 50% benzyny jako środka odwadniającego.

### Wnioski.

Na podstawie wyników przeprowadzonych prób można wysunąć następujące wnioski, dotyczące wpływu zawartości aldehydu w spirytusie wyjściowym, oraz składu wziętej mieszanki odwadniającej na przebieg procesu odwadniania:

1. Metoda odwadniania azeotropowego pozwala zasadniczo na otrzymanie alkoholu bezwodnego i wolnego od zanieczyszczeń nawet, jeśli stosuje się jako produkt wyjściowy spirytus o znacznej zawartości aldehydu.

2. Obecność aldehydu wpływa na obniżenie temperatury wrzenia jedynie pierwszych frakcyj, otrzymywanych w toku destylacji azeotropowej, nie wpływając na dalszy przebieg krzywej destylacji.

3. Zależnie od składu użytej mieszanki odwadniającej benzol—benzyna, wzrasta lub maleje zawartość aldehydu w przedgonach. Najlepsze wyniki, jeśli chodzi o zgrupowanie i wydzielanie aldehydu w pierwszych frakcjach, osiąga się, stosując mieszankę o składzie ok. 50% benzolu i 50% benzyny.

4. Niepożądanym składnikiem w benzynie frakcyjnej, zbieranej w granicach 100—101° i używanej do odwadniania, jest toluen,

którego azeotropy z alkoholem i wodą trudno jest oddzielić od spirytusu odwodnionego.

5. Dzięki swym własnościom homogenizującym aldehyd octowy wpływa na stosunek objętościowy warstw otrzymanego heteroazeotropu i utrudnia ich rozdzielanie.

6. Do wymycia aldehydu z frakcyj azeotropowych i oddzielenia go wraz ze spirytusem od środka odwadniającego teoretycznie należałoby użyć przy jednorazowym przemycaniu dużych ilości wody, ponieważ stosunek stężenia aldehydu, zawartego w warstwie górnej (środek azeotropujący) do stężenia aldehydu zawartego w warstwie dolnej (alkoholowo-wodnej) jest dla stałej temperatury wielkością stałą. Praktycznie wystarczyło kilkakrotne przemycie niewielką ilością wody.

7. Do całkowitego wymycia i usunięcia znacznych ilości aldehydu z heteroazeotropu, trzeba użyć dużej stosunkowo ilości wody. Ilość ta zależy również od składu użytej mieszanki odwadniającej, mianowicie najmniej wody zużywa się, stosując do odwadniania mieszankę o składzie 50% benzolu i 50% benzyny.

Z tych wniosków, wysnutych na podstawie doświadczeń laboratoryjnych, wynikają następujące wskazówki, dotyczące modyfikacji aparatury i sposobu prowadzenia procesu przy odwadnianiu spirytusu o znacznej zawartości aldehydu w sposób ciągły, na skalę techniczną.

1. Ze względu na znaczne ilości aldehydu, jakie w toku procesu trzeba usuwać, należy powiększyć kolumnę do przerobu lekkich frakcyj oraz kolumnę wzmacniającą.

2. Do całkowitego wymycia aldehydu z mieszanki odwadniającej, trzeba użyć znacznych ilości wody, kilkakrotnie większych, niż przy odwadnianiu surówki o niewielkiej zawartości zanieczyszczeń. Zamiast przemycia jednorazowego korzystniej jest zastosować przemycanie i rozdzielanie kilkakrotne w kilku (2 lub 3) ustawionych szeregowo rozdzielaczach. W ten sposób, ten sam stopień oczyszczenia można osiągnąć, stosując mniejszy nadmiar wody.

3. Zamiast stosowanej mieszanki o składzie 2 objętości benzolu i 1 objętości benzyny korzystniej jest stosować, jako środek odwadniający, mieszankę o większej zawartości benzyny (n. p. 50% benzolu i 50% benzyny).

4. Benzyna frakcyjna, używana do odwadniania nie powinna zawierać węglowodorów aromatycznych, w szczególności toluenu.

### ZUSAMMENFASSUNG.

Die Entwässerung von Spiritus mit einem bedeutenden Gehalt an Acetaldehyd nach der Azeotropmethode.

Ausgangsprodukt war ein künstlich mit verschiedenen Mengen von Acetaldehyd verunreinigtes Rektifikat. Der Entwässerungsprozess wurde periodisch geführt.

Geprüft wurde der Einfluss des Aldehydgehaltes im Spiritus sowie der der Zusammensetzung des zu entwässernden Gemisches auf den Verlauf der Reinigung und Entwässerung.

Es wurde festgestellt:

1. Nach dem Entwässerungsverfahren mit Hilfe der Azeotropmethode kann man auch bei grossen Gehalten an Aldehyd im Rohspiritus grundsätzlich einen wasserfreien reinen Alkohol erhalten.

2. Die Gegenwart des Aldehyds hat eine Erniedrigung des Siedepunktes nur bei den ersten Fraktionen zur Folge, während sie auf den weiteren Verlauf der Destillation ohne Einfluss bleibt.

3. Je nach der Zusammensetzung der, der Entwässerung dienenden, Benzol-Benzin-Mischung, ändert sich der Gehalt an Aldehyd im Vorlauf. Am vorteilhaftesten, zwecks Ansammlung und Abscheidung des Aldehyds in den ersten Fraktionen, ist es, mit einer Mischung etwa gleicher Volumina Benzol und Benzin zu arbeiten.

4. Unerwünscht ist im Entwässerungsbenzin, das bei 100—101° gewonnen wird, ein Gehalt an Toluol, dessen Azeotrope mit Alkohol und Wasser sich vom wasserfreien Spiritus schwer abscheiden lassen.

5. Dank seinen homogenisierenden Eigenschaften ist der Acetaldehyd von Einfluss auf das Volumenverhältnis der Schichten des erhaltenen Heteroazeotrops und erschwert deren Scheidung.

6. Um die bedeutenden Mengen des Aldehyds aus dem Heteroazeotrop auszuwaschen, sind verhältnismässig grosse Wassermengen vonnöten. Auch die Menge dieses Was-

sert ist abhängig von der Zusammensetzung des angewandten Entwässerungsgemisches: es ist nämlich am wenigsten Wasser nötig, wenn das Gemisch aus 50 Vol-% Benzol und 50 Vol-% Benzin besteht.

Bei der technischen kontinuierlichen, Entwässerung von Spiritus mit hohem Aldehydgehalt wären folgende Änderungen in der bisherigen fabrikmässigen Apparatur und in der Leitung des Prozesses notwendig:

1. Wegen der grossen Aldehydmengen die man im Laufe der Verarbeitung abzuscheiden hätte, wären die Fraktionierkolonne für die leichten Fraktionen sowie die Rektifikationskolonne zu vergrössern,

2. Zwecks vollkommen Auswaschens des Aldehyds aus der azeotropierenden Mischung, werden grosse Wassermengen gebraucht, die um ein Vielfaches grösser sind als gewöhnlich. Statt der einmaligen Waschung ist es vorteilhafter, das Auswaschen wiederholt vorzunehmen, in 2 oder 3 hintereinander aufgestellten Scheidetrichtern. So kann man mit einem geringeren Wasserüberschuss den gleichen Reinheitsgrad erreichen.

3. Statt des bisher in Verwendung stehenden Entwässerungsgemisches aus 2 Volumenteilen Benzol und 1 Volumen Benzin, ist es vorteilhafter zum selben Zwecke ein Gemisch von höherem Benzingeht (etwa ein solches aus gleichen Volumenteilen Benzol und Benzin) zu benutzen.

4. Die zur Entwässerung dienende Benzinfraktion soll keine höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe, besonders keinen Toluol, enthalten.

## Badania nad przydatnością krajowego alkoholu amyłowego do celów butyrometrycznych

Sur la possibilité de faire emploi en butyrométrie de l'alcool amylique produit en Pologne

EUGENIUSZ PIJANOWSKI

Zakład Mikrobiologii i Przemysłu Rolnego Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Nadeszło 28 października 1935.

### WSTĘP.

Butyrometryczna metoda Gerbera, w przeciwieństwie do rozpowszechnionej w Ameryce Północnej metody Babcocka, wymaga, obok kwasu siarkowego, również alkoholu amyłowego w ilości 1 ml na każde oznaczenie tłuszczu. Alkohol amyłowy ułatwia z jednej strony zebranie się tłuszczu w jednolity, o ostro zarysowanej granicy dolnej i klarowny słupek prawdopodobnie dzięki zwiększeniu napięcia powierzchniowego na granicy zetknięcia w szyjce butyrometru dwóch faz: wodnej i tłuszczowej oraz z drugiej strony alkohol amyłowy sprawia, że tłuszcz ma mniejszą przyczepność do szklanych ścianek butyrometru, dzięki czemu unika się błędów, jakie mogłyby powstać przy niecałkowitem ścięnięciu tłuszczu, np. przy dokręcaniu korka.

Alkoholi amyłowych o ogólnym wzorze:  $C_5H_{11}OH$  może być ośm, z czego cztery pierwszorzędowe, trzy dwurzędowe i jeden trzeciorzędowy. Różnicom budowy cząsteczeki odpowiadają różnice w ciężarze właściwym

(0,810 — 0,827), punkcie wrzenia (102, 113—138) i innych własnościach fizycznych alkoholi amyłowych.

Przydatność alkoholu amyłowego dla celów butyrometrycznych wyraża się w tem, by alkohol ten nie przechodził do tłuszczu ani też nie rozpuszczał w sobie tłuszczu, co mogłoby już to powiększać, już to zmniejszać objętość słupka tłuszczu w butyrometrze. W tym celu przeprowadza się próbę kontrolną, która od normalnego oznaczenia tłuszczu różni się tem, że, zamiast mleka, wlewamy do butyrometru 11 ml wody. Po wymieszaniu i odwirowaniu nie powinno się dostrzegać żadnej warstewki, oddzielonej od fazy wodnej. Alkohol musi całkowicie przechodzić do roztworu wodnego kwasu siarkowego, z którym tworzy połączenia estrowe.

More<sup>1)</sup> zaleca sprawdzanie alkoholu amyłowego w sposób następujący: 10 ml alkoholu amyłowego zadać 10 ml HCl (c. wł. 1,16)

<sup>1)</sup> More A. Analyst. 58, 277, (1933). ref. Le Lait, 15, 289, (1935).

i wymieszać. Następne dodawanie wody do tej mieszaniny winno wywoływać zmętnienie.

Według Grimmera<sup>2)</sup> do metody Gerbera najlepiej nadaje się alkohol amyłowy o wzorze:  $C_2H_5.CH(CH_3).CH_2OH$  czyli metylo-etylo-karbino-karbinol o *t*. wrz. 128° i c. wł. = 0,816 (20°/4°): Alkohol ten ma jeden t. zw. asymetryczny atom węgla i dlatego jest optycznie czynny. Nazywa się go również alkoholem amyłowym *fermentacyjnym*, gdyż w dużej mierze reprezentuje on alkohole amyłowe, uzyskiwane z olejków fuzlowych przy rektyfikacji surówki ziemniaczanej. Produkt, otrzymany z fuzli skręca płaszczyznę polaryzacji w lewą stronę o kąt — 1,3° do — 2,1° w rurce o długości 2 dm, przyczem czysty fermentacyjny metylo-etylo-karbino-karbinol ma  $[\alpha]^{20}_D = -5,9^\circ$ . Jako lewo-skrętny ma jeszcze nazwę: alkohol d-amyłowy. Wykazuje on silne właściwości odurzające.

Dla celów butyrometrycznych wyłącznie stosuje się alkohol amyłowy, uzyskany z fuzli. Produkt taki, obok wyżej opisanego alkoholu d-amyłowego, w większym lub mniejszym stopniu jest jeszcze reprezentowany też przez pierwszorzędowy, alkohol amyłowy o wzorze  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2OH$  czyli przez izo-butylo-karbinol lub prościej przez alkohol *izo-amyłowy*. Jego *t* wrz. wynosi 131° oraz *d* 20°/4° = 0,823. Jest on nieczynny optycznie. 1 l wody rozpuszcza 32,84 ml alkoholu izo-amyłowego, zaś 1 l tego alkoholu rozpuszcza w sobie 22,14 ml wody. W przeciwieństwie do alkoholu d-amyłowego pary jego drażnią błony oddechowe, zmuszając do kaszlu. Wykazuje on silne działanie trujące, 10 razy prawie silniejsze, niż alkohol etylowy<sup>3)</sup>.

Mając na względzie własności fizyczne dwóch omówionych alkoholi, More (1) podaje następujące granice dla alkoholu amyłowego do próby Gerbera: c. wł.: 0,813 — 0,816, *t* wrz.: 124 — 132°.

Według Herringtona<sup>4)</sup> odpowiedni alkohol amyłowy wrzeć powinien w granicach 128 — 132° oraz, oczywiście, nie powinien dawać słupka „tłuszczu” w próbie kontrolnej.

Tenże autor donosi jednak o próbkach alkoholu amyłowego, które w próbach z mlekiem dawały rezultat wyższy od rzeczywistości o 0,6 — 0,8%, podczas gdy z samą wodą dawały słupki na przestrzeni tylko 0,3 — 0,4%, wobec czego zachodzi uzasadniona obawa, że niektóre próbki alkoholu amyłowego, używane w mleczarniach, jako

niedające żadnego słupka „tłuszczu” w próbie z wodą, w rzeczywistości mogą być źródłem błędów w oznaczeniach, powodując wzrost odczytu o 0,1 do 0,3%. Wobec absolutnie niedużej zawartości tłuszczu w mleku (3—4%) błąd ten sięgać mógłby aż do 10% w stosunku do całej ilości tłuszczu w mleku.

Możliwość popełniania aż tak dużych błędów w praktyce oznaczeń tłuszczu w mleku skłoniła mnie do podjęcia prób w celu zbadania przydatności krajowych alkoholi amyłowych i to tembardziej, że z poprzednich, pojedynczych oznaczeń otrzymywałem temperaturę wrzenia około 127°, a więc poniżej wartości, podawanych przez Herringtona.

#### Doświadczenia.

Zbadano siedm próbek alkoholu amyłowego, dostarczanego mleczarniom przez domy handlowe i organizacje mleczarskie w Warszawie.

W każdej próbce oznaczono najpierw: 1) temperaturę wrzenia, 2) ciężar właściwy zwykle przy 15,5°, 3) polaryzację w rurce 2 dm przy 20° oraz 4) współczynniki załamania przy 16°. Poza tem z każdym alkoholem przerobiono próbę kontrolną (ślepa), nie uzyskując w żadnym wypadku oddzielnego słupka alkoholu. Rezultaty oznaczeń podane są w tablicy w pierwszych czterech kolumnach, skąd wynika, że punkt wrzenia w dwóch tylko próbkach wykazuje 128°, w pozostałych zaś pięciu wynosi od 126 do 127°. Ciężar właściwy wartością przeciętną zbliża się do gęstości alkoholu d-amyłowego, wynosząc średnio 0,816 przy wahaniach od 0,814 do 0,818 (15,5°/15,5°). Ujemna polaryzacja pozostaje w zgodzie z fermentacyjnym pochodzeniem badanych próbek. W alkoholach A, B, C, D, E i F skrócenie płaszczyzny polaryzacji (światło sodowe) jest przeważnie około — 1,7°, w próbce F, dochodząc do — 2,0°. Natomiast dla alkoholu G polaryzacja jest znacznie wyższa: — 3,65°. Skrócenie właściwe dla alkoholu d-amyłowego wynosi — 5,9°. Przeliczając nasze wyniki na wartości  $[\alpha]^{20}_D$ , otrzymamy dla próbek od A do F około — 1,0°, zaś dla próbki G: — 2,1°. Wychodząc z założenia, że jedyna, praktycznie czynna przy polaryzacji, jest w technicznym alkoholu amyłowym zawartość alkoholu d-amyłowego, możnaby wnioskować, że badane próbki od A do F składały się w przybliżeniu w 20% z czynnego optycznie metylo-etylo-karbino-karbinolu a w około 80% z nieczynnego optycznie izo-butylo-karbinolu, zaś próbka G w około 35% z alkoholu d-amyłowego a w 65% z izo-amyłowego.

Wartość współczynnika załamania (16°) wykazała dużą stałość (1,4075 — 1,4088).

<sup>2)</sup> Grimmer W. Milwirtschafliches Praktikum. Lipsk 1926, str. 47.

<sup>3)</sup> Ullmann F. Enzyklopedie der technischen Chemie. wyd. II, Berlin 1928, t. I., str. 456 — 463.

<sup>4)</sup> Herrington B. L. Journal of Dairy Science. 16, 557. (1933).

Rezultaty oznaczeń fizycznych w siedmiu próbkach alkoholu amyłowego oraz próby nad przydatnością jego do celów butyrometrycznych.

Sign. próbki	Oznaczenia fizyczne				Ilość mg tłuszczu o $d_{65/4} = 0,880$ , odważona do butyrom	„1%” skali butyrometru odpowiada objętości ml	Odczyt w butyrometrze przy 65° (średnio)	Ilość mg tłuszczu otrzymana z obliczenia	Różnica między ilością analizowaną i odważoną	Wyniki oznaczeń w %	
	Temp. wrzenia 760 mm C.	Ciężar właściwy 15.5/15.5°	Polaryzacja $\alpha_{20}$ $l = 2$ dm	Współcz. refrakcji 16°						Poszczeg. oznaczenia	Średnio dla danej próbki alk. amył.
A	127	0,818	-1,65	1,4088	510	0,1251	4,52	509	-1	99,8	100,1
					857	0,1258	7,66	862	+5	100,6	
					519	0,1250	4,60	518	-1	99,8	
B	126	0,818	-1,65°	1,4090	539	0,1250	4,84	545	+6	101,1	101,1
					533	0,1254	4,80	539	+6	101,1	
C	126	0,814	-1,65°	1,4080	671	0,1242	6,04	676	+5	100,7	100,7
					457	0,1253	4,08	460	+3	100,7	
D	127	0,817	-1,7°	1,4083	393	0,1260	3,50	398	+5	101,3	100,1
					637	0,1244	5,65	630	-7	98,9	
E	127	0,815	-1,7°	1,4075	444	0,1251	3,93	442	-2	99,6	99,8
					453	0,1247	4,085	458	+5	101,1	
					530	0,1250	4,73	531	+1	100,2	
					796	0,1247	7,09	791	-5	99,4	
F	127	0,816	-2,0°	1,4085	548	0,1250	4,88	548	0	100,0	99,9
					627	0,1252	5,605	629	+2	100,3	
					551	0,1254	4,85	546	-5	99,1	
					397	0,1253	3,515	397	0	100,0	
G	128	0,814 (20°/4°)	-3,65°	1,4 88	711	0,1252	6,34	711	0	100,0	99,8
					617	0,1250	5,485	616	-1	99,8	
					700	0,1250	6,235	699	-1	99,9	
					715	0,1247	6,34	711	-4	99,5	
Średnio	127	0,816	-2,0°	1, 084	—	0,1252	—	—	—	—	100,1

Świadczy to o braku większych różnic w konstytucji cząsteczek obecnych w badanych próbkach alkoholi amyłowych.

Przydatność alkoholi amyłowych do celów butyrometrycznych przeprowadzono na, wiadomych zgóry, ilościach tłuszczu mlecznego. Tłuszcz ten zupełnie świeży, wykazał  $d_{65/4} = 0,8880$ .

Kontrolę rezultatów można było przeprowadzić dwójako:

1) wychodząc z założenia, że butyrometr daje na skali osetki wagowe tłuszczu w mleku przy użyciu 11 ml mleka o średnim c. wł. = 1,032, skąd wynika, że 1% skali odpowiada  $11 \cdot 1,032 / 100 = 0,1133$  grama tłuszczu oraz:

2) dokładniej przez uprzednie wymierzenie np. z pomocą ręki objętości, reprezentowanych przez podziałki skali użytych butyrometrów i obliczanie wagi tłuszczu przez pomnożenie objętości, zajmowanej w butyrometrze, przez znany ciężar właściwy użytego tłuszczu, przy uwzględnianiu objętości, zajmowanej przez menisk.

Sposób 2) uniezależnia nas od błędów, którymi obciążona jest skala każdego butyrometru oraz od zmiennej, w pewnym zakresie, gęstości tłuszczu mlecznego i dlatego zastosowano go w tych badaniach.

Kolumna VII tablicy podaje objętości, reprezentowane przez „1%” skali poszczególnych butyrometrów od mleka. Wartości te

są przeciętne dla każdego butyrometru i używane w wyniku pomiarów ręką objętości całej skali każdego butyrometru. Z pomiarów tych wynika, że kalibrowanie butyrometrów (7 firm niemieckich) przeprowadzane jest dość precyzyjnie. Wypadło, że „1%” skali butyrometru do mleka odpowiada średnio objętości 0,1252 ml przy wahaniach od 0,1242 do 0,1260. W stosunku do przeciętnej rozpiętość ta wynosi ok. 0,5%. Na wartości odczytu przy normalnych oznaczeniach tłuszczu w mleku błąd taki się jeszcze nie odbija, gdyż normalnie nie przekroczy jednej piątej części podziałki, wskazującej 1/10% na skali butyrometru, podczas gdy dokładność odczytu tłuszczu w warunkach praktycznych nie przekracza połowy podziałki. W opisywanych jednak badaniach nad alkoholem amyłowym dokładność odczytywania sięgała 1/10 części podziałki, co już czyniło koniecznym uwzględnienie indywidualnych błędów butyrometrów.

W ogólnym zarysie próby właściwe nad alkoholem amyłowym przeprowadzono następująco: Do sprawdzonych z pomocą ręki i wymytych gorącą mieszaniną chromową, butyrometrów od mleka odważono z dokładnością do 0,5 mg ilości tłuszczu, zajmujące około 2/3 całej skali (400 — 800 mg), dolewano ok. 20 ml  $H_2SO_4$  65% i 1 ml badanego alkoholu amyłowego. Po wymieszaniu butyrometry wstawiano na 5 min do wody

o 65°, znów wirowano i ponownie wstawiano do kąpielii o 65°. Odczytywano trzykrotnie wartość słupka tłuszczu z dokładnością do 1/10 części podziałki (=0,01%) poprzez przezroczyste ściany naczyń z kąpielą, dzięki czemu unikano błędów, powstających przy oziębianiu się tłuszczu wkrótce po wyjęciu butyrometru z kąpielii. Łącznie dla 7-miu próbek alkoholu amyłowego wykonano 21 oznaczeń.

Dla spotęgowania kontroli wyników, próbowałem również przeprowadzać oznaczenia bez użycia alkoholu amyłowego, wyniki jednak były niedokładne, co spowodowane było zatrzymywaniem się kropli tłuszczu powyżej skalibrowanej części butyrometrów. Wynika z tego, że alkohol amyłowy zmniejsza przyczepność tłuszczu do szklanych ścianek butyrometrów.

Przy obliczaniu wagi tłuszczu, na zasadzie objętości, zajmowanej w butyrometrze należało uwzględnić również objętość tłuszczu, znajdującą się powyżej menisku dolnego w górnej części słupka. Doświadczalnie otrzymano, że objętość ta wynosi w butyrometrze do mleka, o zakresie skali 7—9%—około 0,07 ml.

Przyjmijmy teraz, że odczyt w butyrometrze wynosi  $n$  t. zw. procentów skali,  $v$  — oznacza objętość, zajmowaną przez „1%” skali,  $d$  — ciężar właściwy tłuszczu 65°/4°,  $V_m$  — objętość menisku i  $M$  — szukaną masę tłuszczu, — otrzymujemy wtedy:  $M = vnd - V_m d = d(vn - V_m)$ ; ponieważ  $d = 0,888$  a  $V_m = 0,07$ , przeto:  $M = 0,888(vn - 0,07)$ . Podstawiając na  $v$  przeciętną wartość 0,1252ml, otrzymamy:  $M = 0,1112n - 0,06$ .

Obliczane w ten sposób wartości i wyrażone w mg podane są w kolumnie IX-cj. Wartości te wyrażano jeszcze w procentach w stosunku do, odważonych na początku, ilości tłuszczu, uzyskując w ten sposób wspólną miarę porównawczą dla wszystkich próbek alkoholu amyłowego.

Wyniki prób wypadły naogół dodatnio dla wszystkich zbadanych alkoholi amyłowych. Przeciętnie uzyskano na zasadzie odczytu w butyrometrach 100,2% odważanej ilości tłuszczu przy wahanich średnich od 99,8% do 101,1%. Tak więc 5, z ogólnej liczby siedmiu, próbek alkoholu amyłowego dało wyniki, równe praktycznie 100%, dwie zaś próbki (B i C) dały w próbie butyrometrycznej tłuszczu więcej o ok. 1%. Zaznaczyć trzeba, że, jeśli chodzi o używanie próbek B i C do oznaczania tłuszczu w mleku, to podwyższenie z tego tytułu wyników o 1% praktycznie jeszcze się nie odbija na odczycie, gdyż 1% od 3,5 (największego odsetka tłuszczu w mleku krowim), wynosi 0,035, a więc mniej, niż połowę podziałki, oznaczającej 1/10% na skali butyro-

metru, podczas gdy w praktyce odczytuje się z dokładnością do 0,5 — 1 takiej podziałki. Natomiast przy oznaczaniu % tłuszczu w maśle większy o 0,5 — 1% wynik wyraźnie daje się już zauważyć na skali tak zwanego *Productenpruefer* lub też butyrometrów precyzyjnych. Rzecz charakterystyczna, że w dwóch tych próbkach alkoholu amyłowego punkty wrzenia wypadły najniższe, wynosząc po 126°.

#### Streszczenie.

Ponieważ z pracy Herringtona wynika możliwość istnienia próbek alkoholu amyłowego, które z wodą będą się w próbie kontrolnej całkowicie mieszać, a w próbie z mlekiem powodować mogą wzrost wyników oznaczeń tłuszczu o ok. 0,2%, przeto aktualnem było zbadanie pod tym względem alkoholi amyłowych krajowego pochodzenia, tembardziej, że punkty ich wrzenia leżą często poniżej 128°.

Zbadano 7 próbek alkoholu amyłowego fermentacyjnego, pochodzenia krajowego. W pierwszej tylko l wrz. wyniosła 128°, w pozostałych wynosiła od 126 do 127°. Cięż. wł. (15,5/15,5) wypadł na 0,816 przy wahanich od 0,814 do 0,818; polaryzacja przy  $l = 2dm$  od — 1,65° do — 3,65°, współczynniki załamania od 1,4075 do 1,4088.

Przydatność alkoholi amyłowych do celów butyrometrycznych stwierdzono w tłuszczu o wiadomym c. wł. i w butyrometrach, których objętości części skalibrowanych sprawdzono przy pomocy rtęci. Otrzymano wynik, że zasadniczo wszystkie 7 próbek nadaje się do oznaczeń tłuszczu w mleku, gdyż 5 próbek dało prawie równo 100%-ową wydajność tłuszczu w butyrometrze, dwie zaś wydajność za dużą o niespełna 1%, co przy próbach w mleku jeszcze nie odbija się na wynikach, przy próbach zaś w maśle już daje się odczuć.

#### SUMMARY AND CONCLUSIONS.

##### Suitability of Polish Amyl-alcohols for Butyrometric Measurements.

In order to ascertain whether Polish commercial amyl-alcohols produce certain errors in creamery tests for milk fat content, — a possibility, in spite of negative blank tests, suggested by Herrington<sup>4</sup>), — seven samples of commercial amyl-alcohols were examined for specific gravity, boiling point, polarisation and refraction. It was found that only one sample boiled at 128°, the other six boiling at 126—127° (760 mm Hg).

Special careful tests based on weighed quantities of a fat of known specific gravity as well as on milk butyrometers previously tested with mercury showed that the 7 amyl samples examined may, successfully be used for butyrometric purposes, the yield of fat being always practically 100% in 5 samples of amyl-alcohol and about 101% in two samples. An error of 1% does not affect the readings on the graduated butyrometer necks, so that 5 of the samples could be used in the Gerber tests with absolute certainty; the other two samples were admissible for such purpose only in the case of determination of fat in the milk and not in the case of butter or cheese analysis.

## Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

**Hojny dar Związku Chemików Polskich.** Pragnąc przyjąć z pomocą uczącej się młodzieży szkół handlowych i gimnazjów kupieckich, Zarząd Główny Związku Chemików Polskich postanowił przeznaczyć dla najuboższych uczniów tych szkół zł. 1000.— w postaci wydawanych przez siebie podręczników „Towaroznawstwo”.

Odpowiednia ilość podręczników została już przekazana Dyrekcjom poszczególnych szkół zarówno stołecznych, jak i prowincjonalnych, celem wręczenia ich poszczególnym uczniom.

Niezależnie od powyższego Zarząd Główny Związku Chemików Polskich w najbliższych dniach przekaże pozostałym szkołom dodatkowo jeszcze pewną ilość podręczników.

**Zjazd chemików niemieckich w Monachjum.** W czasie od 7-go do 11-go lipca r. b. odbył się w Monachjum I-szy Zjazd nowoutworzonego Związku Chemików Niemieckich (*Bund Deutscher Chemiker*). Związek powyższy powstał z inicjatywy władz państwowych, jednocząc trzy najpoważniejsze zrzeszenia chemików w Niemczech: Towarzystwo Chemiczne im. Bunsena (t. z. *Deutsche Bunsen-Gesellschaft*), Zjednoczenie Chemików Niemieckich (*Verein Deutscher Chemiker*) oraz Niemieckie Towarzystwo Chemiczne (*Deutsche Chemische Gesellschaft*). Oprócz politycznego celu — związania chemików niemieckich z ruchem narodowo-socjalistycznym i podaniu ich organizacji kontroli władz, nowoutworzony związek postawił sobie zadanie odbudowy pierwszeństwa w świecie niemieckiego przemysłu chemicznego i niemieckiej myśli chemicznej, oraz zorganizowanie planowej pracy nadawczej w kierunku rozwiązywania zagadnień gospodarki państwowej żyjącej pod hasłem autarkcji. Ciężar gatunkowy nowoutworzonego Związku wynika z faktu, że przemysł chemiczny jest w Niemczech przemysłem przodującym, dostarcza on państwu w obecnej ciężkiej sytuacji finansowej prawie połowę wszystkich dewiz, od niego też w pierwszym rzędzie zależy rozwiązanie doniosłej sprawy surowców.

Znaczenie Zjazdu było podkreślone przez udział w otwarciu Zjazdu i w dalszych jego pracach delegatów rządu i wojskowości. Nowoutworzony Związek liczy około 10 000 członków, z których około 2 800 przybyło na Zjazd. Wygłoszono około 300 referatów, zawsze przy licznych udziałach słuchaczy. Specjalne zaciekawienie budziły prace związane z zagadnieniem samowystarczalności Niemiec.

W tej dziedzinie nabiera znaczenia chemia wysokocząsteczkowych ciał. Nic w tem dziwnego, jeśli się zważy, że jeszcze obecnie wartość sprowadzanych przez Niemcy z zagranicy ciał wysokocząsteczkowych (włókna, skóry, drzewo, kauczuk), wynosi około jednego miljarda RM rocznie, co przy szczupłości zapasu dewiz jest wielkim obciążeniem państwa. Teoretyczna strona zagadnienia ciał wysokocząsteczkowych została rozpatrzona w referatach prof. Staudingera, prof. Hessa i szeregu innych. Praktyczna część przedstawiona była w odczytach dr. Konrada o kauczuku syntetycznym, dr. Kränzleina i innych o masach plastycznych. Z referatu dr. Konrada dowiedzieliśmy się, że butadien (1, 3), będący podstawowym produktem niemieckiego kauczuku syntetycznego (*Buna*), otrzymuje się z acetyleny poprzez octaldehyd i butylenoglikol, że gatunki N i S *Buny*, przewyższające cennością swoich własności kauczuk naturalny, otrzymuje się na drodze polimeryzacji emulsyj, tak samego butadienu (2, 3), jak i jego mieszanin z innymi polimeryzu-

jącymi lub spolimeryzowanymi ciałami. Polimeryzacja emulsyj jest, jak się wydaje, nową ciekawą dziedziną poszukiwań, która w kierunku mas plastycznych i wysokocząsteczkowych ciał otwiera szeroką perspektywę.

Wystawa mas plastycznych i produktów z kauczuku syntetycznego, zorganizowana w Deutsches Museum, uwidoczniła rozwój tych dwóch dziedzin wytwórczości i obiecujące możliwości na przyszłość.

Obok próbek wyrobów z kauczuku syntetycznego oraz próbek t. zw. perdurenu „H”, „L” i „G”, namiastki gumowej (siarczki etylenowej), specjalnie odpornej na benzynę i olej, uwagę zwracały wyroby z octanu winylu (poliwirole), służące jako węże do benzyn i olejów (wrażliwe na wilgoć), szkło organiczne (*Plexiglas* — z pochodnych kwasu akrylowego), szkło trójwarstwowe (*Sig'la*, *Perkaglas*) o grubości 22 mm, odporne na przebicie kuli 7,63 mm, wystrzelonej z odległości czterech kroków, oraz wyroby z produktów polimeryzacji styrolu, znajdujące coraz szersze zastosowanie w elektrotechnice.

Do zdobyczy niemieckiej pracy badawczej, ogłoszonych na Zjeździe; należy również wyprodukowanie aktywnej sadzy niemieckiej, która przy odpowiednio dobranych mieszankach wulkanizacyjnych daje gumę nie ustępującą gumie, zawierającej najlepszą aktywną sadzę amerykańską.

W niemieckim przemyśle tłuszczowym tendencja zastosowania do fabrykacji mydeł zamiast tłuszczów jadalnych innych tłuszczów mniej potrzebnych do żywienia ludności, doprowadziła do eksperymentalnego stwierdzenia, że ciała białkowe nadają się również doskonale jako dodatki do mydeł. Jest to zdobycz ważna, gdyż w Niemczech jest dużo ciał białkowych — odpadkowych. Prowadzone badania pozwoliły również wynaleźć nowy surowiec krajowego pochodzenia wypuszczony obecnie na rynek pod nazwą *Synourinöl*. Olej powyższy nadaje się specjalnie dla przemysłu lakierniczego dzięki swoim własnościom dawania specjalnych efektów lakierniczych.

Dr. H. Popp z Frankfurtu n. M. informował o specjalnej metodzie uszlachetniania tytoniu zapomocą nadtlenuku wodoru, zaś prof. dr. W. Stopp z Monachjum poruszył ważną sprawę racjonalnego żywienia ludności, podkreślając konieczność opracowania wzoru chleba, któryby był bogatszy w witaminy.

Referent obrony przeciwgazowej w Ministerstwie Wojny Dr. Knipfer wygłosił odczyt o obronie przeciwgazowej, ilustrowany krótkim, doskonale ułożonym, filmem propagandowym. W referacie zostały podkreślone zagadnienia i pytania, specjalnie interesujące władze, a dotychczas nierozwiązane. Do nich należy pytanie, czy można zmniejszyć palność drzewa przez odpowiednią zmianę warunków jego hodowli, zagadnienie znalezienia produktów do odkazania terenu zagazowanego, dających się dobrze magazynować, znalezienia prostych środków do wykrywania gazów, wyprodukowania odpowiednich tkanin do ubrań przeciwgazowych, poprawy filtrów w maskach, znalezienia sztucznych sposobów wytwarzania naturalnych mgieł etc.

Z dużej ilości ciekawych teoretycznych referatów zasługuje na podkreślenie główny temat sekcji nieorganicznej chemii o reakcjach w stanie stałym. Temat ten został szeroko rozwinięty w odczytach profesorów W. Jandera, G. F. Hüttinga, G. Massinga i W. Eitela.

Cykl referatów na Zjeździe został zakończony pięknym odczytem prof. dr. P. Waldema na temat *Alte Weisheit und neues Wissen*. Zgodnie z programem Zjazdu odbyły się dla uczestników Zjazdu wycieczki po Bawarii, przedstawienie w Teatrze Narodowym w Monachjum, oraz szereg zebrań towarzyskich. Szukiewicz.

# Wiadomości Związku Inżynierów Chemików R. P.

Rok I.

Warszawa, Krucza 14, tel. 727-06

Nr. 4

## Odczyt inż. Tadeusza Śliwińskiego. *Perspektywę rozwoju przemysłu Chemicznego w Wielkopolsce.*

Na V Zjeździe Związku Inżynierów Chemików R. P. w Poznaniu wystąpił z referatem pod powyższym tytułem, dyrektor cukrowni w Gnieźnie inż. T. Śliwiński, znany z prac chemiczno-doświadczalnych na terenie Wielkopolski. Referent podkreśla dwa zagadnienia, którymi winni się zająć chemicy wielkoposcy. Jedno — to sprawa obrony kraju; drugie — to współpraca z rolnictwem nad przerobem płodów rolnych celem ich uszlachetnienia i zwiększenia tą drogą dochodów rolnictwa. Sprawę obrony kraju, prelegent omawia ze stanowiska koniecznych przekształceń ogólnogospodarczych, które podniosłyby naszą odporność, szczególnie pod względem technicznym. Z konkretnych zagadnień inż. Śliwiński na pierwsze miejsce wysuwa sprawę elektryfikacji Wielkopolski i połączenia jej w jedną sieć ze zelektryfikowanym Pomorzem i Śląskiem. Najdogodniejszy sposób elektryfikacji Wielkopolski widzi prelegent w wyzyskaniu istniejących, a nowoczesnie urządzonych i pracujących z kotłami wysokiego ciśnienia elektrowni przy cukrowniach Wielkopolski, które w liczbie 15 mają zainwestowane razem 30 000 kW. Prąd, ze względu na to, że te elektrownie już istnieją i są przeznaczone do pracy tylko na okres 1 — 2 miesięcy w roku, będzie tańszy, aniżeli byłby z elektrowni wodnych, których wybudowanie wymagałoby wielkich nakładów. Oprócz zagadnienia elektryfikacji referent wskazuje na kilka innych problemów, które mają wpływ na podniesienie stanu obronności i na ogólne podniesienie kultury technicznej w kraju. Do takich ważnych inwestycji na terenie Wielkopolski należą fabryki cementu i aluminium oraz zakłady elektrochemiczne. Silny nacisk kładzie inż. Śliwiński na współpracę chemji z rolnictwem. W wykazach statystycznych naszego importu figuruje cały szereg chemikaliów roślinnego pochodzenia, których wytwarzanie przysporzyłoby rolnictwu poważne korzyści.

Szerzej rozwodzi się referent nad zagadnieniem tłuszczowem w jego należytem ujęciu t. j. przy oparciu się na krajowych nasionach oleistych. Podkreśla też inż. Śliwiński duży przywóz papieru i konieczność wykorzystania odpowiedniego surowca drzewnego dla celów chemiczno-przetwórczych. Z zagadnień związanych z morzem i polskim rybaństwem winni też chemicy, zdaniem prelegenta wysnuć odpowiednie wnioski i opracować aktualne zagadnienia. Nawołuje wreszcie do poszukiwania minerałów, nadających się do celów przetwórczych, które za ogromne sumy przywożone są do Polski.

Za przeszkodę w rozwoju przedsiębiorczości chemicznej uważa prelegent brak odpowiedniego organu społeczno-państwowego, który byłby czynnikiem opiniodawczym w stosunku do poczynań chemicznych i uzgadniałby prywatne sprawy przemysłowe ze sprawami państwowymi.

W myślnym ustosunkowaniu się władz do przedsiębiorczości i w nadmiarze wymagań biurokracji zupełnie niekcm-

petentnej w prowadzeniu spraw gospodarczych, widzi referent przyczynę słabego rozwoju naszego przemysłu.

Papiery państwowe, jak np. pożyczka stabilizacyjna, mogą dawać 11%, natomiast jeśli przemysł daje 10%, uważa się to za rzecz zdrożną i niemoralną, a w niektórych wypadkach reguluje się ustawowo na 5%. Przemysł musi mieć wolną rękę w rozwoju, a inwestycje stworzone z kapitałów obrotowych winny być wolne od podatku dochodowego. Nie dorywcze roboty publiczne, lecz tworzenie stale czynnych przedsiębiorstw jest najważniejszym atutem do walki z bezrobociem, a zadaniem inżynierów chemików jest organizacyjno twórcza praca, któraby wciągnęła w szereg pracujących jaknajliczniejsze szeregi młodzieży. Nie piórkem nad biurkiem stworzy się nową pracującą Polskę, lecz dzięki inicjatywie i przedsiębiorczości prywatnej tych jednostek, które chcą tworzyć nowe warsztaty pracy. Takim ludziom trzeba dopomóc i stworzyć im warunki, w którychby mogli podejmować i wprowadzać w czyn swoją inicjatywę.

## Z działalności sekcji odczytowej Okręgu Warszawskiego Z. I. Ch.

Sekcja odczytowa Okr. Warszawskiego w maju i czerwcu b. r. przejawiała ożywioną działalność; mianowicie został zorganizowany szereg odczytów, które cieszyły się znaczną frekwencją, ilość słuchaczy przekraczała 40. Niewątpliwie cykl ten może zapoczątkować stałą działalność odczytową tak ważną w organizacjach zawodowych wogóle, a w szczególności w organizacjach chemicznych. Inżynierowie po ukończeniu politechniki niejednokrotnie tracą kontakt z postępiami techniki w zakresie swojej specjalności i zostają niekiedy zdystansowani przez ludzi młodych, świeżo kończących wyższe uczelnie. Działalność odczytowa stanowi jedną z możliwości dalszego kształcenia się.

Wybór tematów i prelegentów nie był dokonany pod kątem widzenia szukania tematów oryginalnych, przeciwnie chodziło o odczyty fachowo-sprawozdawcze, a zatem przez prelegentów całkowicie opanowane, a wzbudzające zainteresowanie w większym gronie inżynierów. Na podstawie rezultatów osiągniętych można wyrazić nadzieję, że działalność ta prowadzona będzie nadal i że do pracy wciągnięci będą liczni inżynierowie, którzy na terenie Związku mniej są skrupowani treścią i formą odczytów. Wobec powyższego w akcji tej można oczekiwać udziału tych inżynierów, którzy dotychczas na żadnym terenie działalnością odczytową się nie interesowali. Poniżej podajemy streszczenia poszczególnych odczytów.

**Synteza i kompozycja perfum.** Odczyt wygłoszony przez p. Stanisława Malinowskiego w Okręgu Warsz. Związku Inż. Ch. R. P. w dn. 5 maja 1936 r.

Tematem odczytu jest omówienie zagadnienia zapachu oraz ciała zapachowego w ujęciu fizjologicznym, psychologicznym oraz chemicznym w sensie najogólniejszym. Pragnąc poznać się z dziedziną zapachów, należy uświadomić sobie sposoby oraz cechy przejmowania wrażeń zapachowych. Ta-

kiemi cechami jest jakość zapachu, siła zapachu, dająca się ująć w określenia liczbowe pod postacią jednostki siły zapachu *olfaktie* oraz trwałość ciała zapachowego. Przejmowanie przez obserwatora tych głównych cech charakteryzujących zapach, jest w wysokim stopniu zależne od samego obserwatora oraz jego wyrobienia węchowego. Dobieranie i mieszanie ciał zapachowych przy zastosowaniu zasad harmonii do tych głównych cech zapachu pozwala na tworzenie kompozycji zapachowych, jak perfumy i t. p. W zależności od ciał, jakich w kompozycji użyjemy, oraz ich własności chemicznych, dzielimy całą kompozycję na 3 części: *fond* albo bazę, złożoną z części mało lotnych, modyfikatorów, oraz ciał najlotniejszych, dających *note de tête*. Kompozycja może dawać naśladownictwa zapachów kwiatowych, albo też kompozycje fantazyjne. Jedne i drugie noszą zupełnie wybitne piętno zależne od narcdu, epoki i t. p. przez który lub w której tworzone kompozycje. W związku z tem odróżniamy 2 lub 3 szkoły perfumeryjne, francuską, niemiecką i angielską.

**Przemysł surowców perfumeryjnych.** Odczyt wygłoszony przez p. Stanisława Malinowskiego w Okręgu Warsz. Zw. Inż. Ch. R. P. w dn. 12 maja 1936 r.

W rozwinięciu zagadnienia zależności zapachu od budowy chemicznej rozróżnia się grupy, powodujące zapach, zwane osmoforami, do których należą: aldehydowa, alkoholowa, ketonowa, estrowa, eterowa, laktonowa, nitrowa i inne. Obok tego wybitny wpływ na zapach mają: wiązania nienasycone, izomerja i t. p. Chemja tych związków stanowi zupełnie specjalny dział, w którym zastosowano wszelkie zdobycze chemji organicznej oraz która dała wielką ilość prac oryginalnych. Specjalnie wysoko rozwinięto metody otrzymywania grup osmoforowych, przedewszystkiem: aldehydów, karbinoli, laktonów i t. p. Obok chemji syntetycznej istnieje wielki przemysł przerobu surowców naturalnych, przyczem posługuje się on metodami otrzymywania olejków przez dystalację z parą wodną, ekstrakcję, pochłanianie tłuszczami i innymi. W Polsce istnieje możliwość rozwoju przemysłu olejków naturalnych z roślin, udających się w naszym klimacie. Przemysł syntetyczny, jako bardzo specjalny, wymagający ogromnego nakładu pracy chemicznej, przy bardzo stosunkowo małym rynku zbytu, nie może rokować wielkich nadziei.

**Badanie fałszerstw dokumentów i banknotów w praktyce sądowej.** Odczyt pod powyższym tytułem wygłosił inż. S. Szymankiewicz na posiedzeniu Okręgu Warszawskiego w dniu 19 maja 1936.

Na wstępie odczytu prelegent omówił ogólnie zagadnienie biegłych sądowych w sądownictwie polskim, zwracając uwagę na zakres obowiązków biegłych sądowych oraz ich kwalifikacje, jednocześnie wskazał, iż ze wszystkich dziedzin wiedzy przy badaniach dokumentów i druków wartościowych największe usługi sądownictwu oddaje chemja i chemicy. Następnie w krótkich zarysach prelegent podał: 1) opis fabrykacji papieru oraz jego badanie, 2) własności i gatunki atramentów, tuszów oraz ich badanie, 3) metody techniki drukarskiej i ich charakterystyczne cechy, 4) wyniki badań dowodów fałszerstwa banknotów i druków wartościowych. W trzeciej części odczytu prelegent mówił o fotografii i jej

znaczeniu i wynikach uzyskanych przy fotografii zwykłej, w promieniach ultrafioletowych, ultrakrótkich i infraczerwonych. Odczyt był ilustrowany licznymi zdjęciami i powiększeniami fotograficznymi dokumentów i druków wartościowych.

**Terpentyna jako produkt.** Odczyt wygłoszony przez inż. J. Horskiego na posiedzeniu Okręgu Warszawskiego w dniu 26 maja 1936.

Prelegent podał w najogólniejszej formie dane o terpentynie żywiczej, począwszy od rysu historyczno-geograficznego, poprzez produkcję światową, opisał metody żywicowania sosen, oczyszczanie i dystalację żywicy na terpentynę żywiczną i kalafonję, a w końcu własności fizyczne i techniczne tej terpentyny.

Dalej prelegent skreślił metody otrzymywania terpentyn drzewnych, jak ekstrakcyjnej z suchej dystalacji drzewa, przy produkcji masy papierowej i tak zwanych ostatecznych terpentyn, otrzymywanych jako produkty uboczne przy przeróbce terpentyny żywiczej na kamforę, terpinhydrat, terpineol i t. p., opisując ich oczyszczanie i porównując ich własności z własnościami terpentyn żywiczych.

Wreszcie prelegent omówił zastosowanie terpentyn bez przeróbki chemicznej jak np. do fabrykacji lakierów, farb olejnych, past do butów i t. p. oraz podał produkty służące do fałszowania terpentyn.

Na tle tych wszystkich zagadnień omówiono produkcję terpentyny żywiczej i innych gatunków terpentyn w Polsce i dane liczbowe produkcji krajowej tych terpentyn i ich eksport.

**Terpentyna jako surowiec.** Odczyt wygłoszony w Okręgu Warszawskim Zw. Inż. Ch. R. P. przez inż. Józefa Horskiego w dn. 23 czerwca 1936 r.

Tematem odczytu było omówienie terpentyny, jako produktu wyjściowego do otrzymywania całego szeregu pochodnych terpenowych (pierścieniowych), poczynając od kamfory i jej produktów pośrednich, poprzez wozdian terpinu, terpineole i ich estry, cymol, nemtol, barwniki, a kończąc na kauczuku.

Przy omawianiu technicznych sposobów prawidłowego prowadzenia procesów, podane były metody dawne, obecne jak i możliwości na najbliższą przyszłość.

Poza szeregiem tablic, przedstawiających przebieg wszystkich omawianych reakcyj technicznych, przedstawione było drzewo genealogiczne wszystkich produktów, otrzymywanych z terpentyny zarówno z balsamicznej jak i z rozkładowej, z sulfitowej i z ekstrakcyjnej.

Na zakończenie podane były produkty otrzymywane z terpentyn polskich i możliwości zastosowania tych terpentyn do fabrykacji pochodnych terpenowych.

Oczywistą jest rzeczą, że omówienie tak rozległego tematu w ramach stosunkowo krótkiego czasu zmusiło prelegenta do podania pewnych danych technologicznych w bardzo skróconej formie.

W dniu 9 czerwca 1936 r. inż. E. Berger wygłosił odczyt p. t. **Materiały zastępcze poza metalami** (nie metale) **stosowane w ostatnich latach w Niemczech.**

Odczyt ten organizowany był w porozumieniu z Towarzystwem Wojskowo Technicznym i odbył się w lokalu Towarzystwa Al. Róż 8.



## O D R E D A K C J I

Polska posiada naturalne warunki dla rozwoju przemysłu elektrochemicznego wogóle, a elektrometalurgicznego w szczególności. W przemysłach tych bowiem decydującą rolę odgrywają energia elektryczna i praca mózgow oraz rąk ludzkich, czyli elementy, którymi Polska najłatwiej może dysponować. Wynikiem tego stanu rzeczy jest coraz liczniejsze tworzenie się i zupełnie wyraźny rozwój bądźto zakładów samodzielnych, bądź to oddziałów, które w swej produkcji stosują metody elektrochemiczne. I tak metody galwanotechnicznego uszlachetniania powierzchni metalowych znajdują u nas coraz szersze zastosowanie. Produkcja cynku metodą elektrolityczną ma szanse dalszego utrzymania się. Pracuje w Polsce szereg pieców elektrycznych dla produkcji stali szlachetnych. Przemysł karbidowy, a szerzej azotniakowy, stoi u nas na wysokim poziomie. Posiadamy cały szereg wielkich hal dla elektrolizy chlorków na ług i chlor, na wiele tysięcy amperów. Ostatnio powstają jednostki wytwórcze dla bardzo skomplikowanych procesów elektrochemicznych, jak np. dla rafinacji elektrolitycznej aluminium. W związku z tem coraz bardziej rozszerzają zakres swej pracy przemysły pomocnicze. Fabryki elektrod podejmują się coraz trudniejszych zadań. Nasze fabryki prądnic elektrycznych wytwarzają coraz większe jednostki i to z zakresu najbardziej skomplikowanych aparatów, a mianowicie prądnic o wysokim amperażu.

Najważniejszy dział elektrochemicznego przemysłu, to jest elektrometalurgia, dla Polski staje się działem o niezwykle znaczeniu. W związku z tem pozostaje istnienie w Polsce licznych naukowych instytucyj oraz uczonych, którzy tej dziedzinie wiedzy ludzkiej swój czas i swoją pracę poświęcają. Nie da się dzisiaj zaprzeczyć, że wyniki działalności zarówno naszego przemysłu, jak i naszej nauki są ilościowo i jakościowo bardzo poważne i dają rezultaty praktyczne, przyczyniając się do postępu technicznego naszego przemysłu, podniesienia dobrobytu i kultury narodu.

Wydaje się tedy rzeczą pożyteczną, ażeby wymiana myśli nad zagadnieniami elektrochemicznymi w najszerszym ujęciu, została ześrodkowana na łamach jednego czasopisma. W naszych warunkach tworzenie samodzielnego czasopisma jest trudne do urzeczywistnienia przedewszystkiem ze względów finansowych.

Postanowiliśmy więc, jako grupa entuzjastów elektrochemików, wydawać narazie w „Przemysle Chemicznym” kwartalnik p. t. „Elektrometalurgia i Elektrochemia”. Znajdą tu miejsce prace oryginalne i opisowe, a także niektóre nowiny z wszelkich działów elektrochemji, a więc zarówno z elektrolizy wodnych roztworów, jak i z elektrotermji, termoelektrolizy, elektrolizy roztworów niewodnych, czy wreszcie elektrochemji iskrowych lub cichych wyładowań.

Po pewnym czasie dopiero będzie można się zorientować, czy kwartalnik nasz rozwinie się tak, jak to jest we wszystkich większych państwach, do rozmiarów czasopisma obszernego i zamieni się na miesięcznik, co jest ideałem każdego pisma naukowego.

W każdym razie wysiłek podejmujemy i zapraszamy wszystkich pionierów wiedzy elektrochemicznej w nauce i przemyśle do współpracy z nami.

W skład Komitetu redakcyjnego wchodzi pp. Doc. Dr. L. Wasilewski, Dr. L. Suchowiak, Inż. A. Kaczorowski, Inż. A. Weber, Inż. J. Z. Zaleski, Inż. A. Kotowicz, Inż. J. Krzyżanowski.

# Elektroliza stopionego chlorku aluminium z wydzieleniem masywów aluminiowych dowolnej grubości

Une méthode d'électrolyse de  $AlCl_3$  permettant d'obtenir des massifs d'aluminium d'épaisseur réglable à volonté

L. WASILEWSKI, A. KACZOROWSKI i A. WEBER

Chemiczny Instytut Badawczy. Dział Przemysłu Nieorganicznego

Komunikat 104

Nadeszło 17 czerwca 1936

Zainteresowanie elektrolizą chlorku aluminium sięga połowy XIX wieku, a więc zaczątków usiłowań wyodrębnienia aluminium z jego związków. Uzyskane jednakże do tej pory wyniki nie wprowadziły zmian w hutnictwie aluminiowym: w technice produkuje się aluminium wyłącznie z jego tlenku. Nic w tem dziwnego. Elektroliza bowiem stopionego chlorku aluminium nie da się podciągnąć pod żadną grupę zjawisk, ujętych zadawalająco przez elektrochemję techniczną. Nauka ta wskazała dwie drogi, prowadzące do produkcji metali z ich soli: poprzez elektrolizę wodnych roztworów, przyczem na katodzie osadza się spoista powłoka metalu, wydzielanego w stanie stałym, oraz przy pomocy elektrolizy stopionych soli z wydzieleniem metalu w stanie płynnym. Wszelkie doświadczenia ze stopionymi solami, zmierzające do wydzielenia metalu, poniżej temperatury jego topliwości, w postaci masywu, odpowiadającego wymogom techniki, dały negatywne wyniki. Opracowanie więc metody produkcji aluminium z chlorku, nastęrcza prócz swoistych trudności, związanych z własnościami badanego układu, jeszcze zadanie wytyczenia nowej drogi postępowania elektrochemicznego. Praca nasza, która stanowi próbę podjęcia na nowo tego zagadnienia, jest fragmentem badań, przeprowadzanych na terenie Chemicznego Instytutu Badawczego, zmierzających do opracowania opłacalnej metody wyodrębniania aluminium z krajowych glin. Wiąże się ona przytem pod kątem celowości z pozytywnymi wynikami chlorowania glin, uzyskanymi przez jednego z nas<sup>1)</sup>.

Publikacyj z dziedziny elektrolizy stopionego chlorku aluminium jest stosunkowo niewiele. Historyczne znaczenie posiadają prace, wykonane przez Bunsena<sup>2)</sup>, oraz St. Claire-Deville'a<sup>3)</sup> w r. 1854. Elektrolizowali oni, niezależnie od siebie, stopioną mieszanke  $AlCl_3 - NaCl$  i stwierdzili, że na katodzie wydzielają się kryształki aluminium, które można przetopić.

W nowszych czasach zgłosiła szereg paten-

tów fabryka Aluminium Industrie A. G. (Neuhausen — Szwajcarja<sup>4)</sup>), zastrzegając sobie stosowanie niskotopliwych mieszanek z  $AlCl_3$  do rafinacji aluminium. Z patentów tych odtworzyliśmy sobie niżej opisany racjonalny bieg elektrolizy.

Mieszanka winna zawierać duże ilości chlorku aluminium, by się topiła w niskiej temperaturze. Z domieszek metali szlachetniejszych oczyszcza się ją, traktując mieszanke pyłem aluminiowym. Temperatura dobrego biegu procesu 150 — 300°, gęstość katodowa 1 — 10  $A/dm^2$ . Dodatni wpływ na strukturę wydzielanego aluminium wywierają małe domieszki chlorku ołowiu, wzgl. innego metalu o potencjale katodowym nieco wyższym od aluminium. Do osadu katodowego dostają się w tych warunkach dziesiąte części procentu ołowiu, wzgl. innego metalu. Ruch elektrolitu wpływa korzystnie na przebieg procesu.

Prace badawcze z tej dziedziny wykonali Płotnikow, Fortunatow, Maschowetz i Graziansky<sup>5)</sup>. Zaobserwowali oni, że w odpowiednich warunkach wydzielalo się aluminium w postaci zwartej, ale tylko do pewnej grubości (poniżej 0,1 mm), poczem zaczynały się osadzać na katodzie rozgałęziające się kryształy dendrytów aluminiowych. Otrzymali więc oni negatywne wyniki odnośnie możliwości zastosowania tego procesu do technicznie opłacalnej metody produkcji, względnie rafinacji aluminium. Natomiast spostrzeżenia te zachęciły ich do zajęcia się bliżej sprawą zastosowania elektrolizy stopionego chlorku aluminium do celów galwanotechnicznych. Stwierdzili przytem, że najlepiej jest aluminiować w kąpieli o składzie 3  $AlCl_3 - 2 NaCl$ , lub 2  $AlCl_3 - NaCl$  w temperaturze ok. 200° przy gęstości katodowej 1  $A/dm^2$ . W tych warunkach osadza się na przedmiotach miedzianych lub żelaznych spoista i przyczepna powłoka aluminium, bardzo dobrze chroniąca podkład przed korozją.

Interesujący przyczynek do badań nad

1) A. Kaczorowski, Przemysł Chem. Elektrometalurgia Elektrochemia) 20 (1) 221 (9) [1936.]

2) Ann. Physik. 92, 648, (1854).

3) Ann. chim. phys. (3) 43, 27, (1854).

4) Pat. pol. 9746 (1928) i 11885 (1930); pat. niem. 477500 (1926) i 484196 (1929) i in.

5) Z. Elektrochem. angew. physik. Chcm. 37, 83 (1931) oraz 39, 62, (1933).

elektrolizą chlorku aluminium wnieśli J. Czochralski i W. Gawlikowski<sup>6)</sup>. Zwrócili oni uwagę na zakłócenia występujące w tym procesie, które powodują wydzielanie się osadu o różnej jakości w jednakowych warunkach doświadczenia. Ponieważ czynnikiem niekontrolowanym a zmiennym mógł być różny stopień wilgotności higroskopijnego stopu, więc postanowili zbadać wpływ dodatku wody na przebieg elektrolizy. Wstępne odwodnienie stopu przeprowadzali przy pomocy metalicznego sodu, którego nadmiar wytrącał aluminium z chlorku, przyczem stop się klarował. Wprowadzając następnie do układu wodę, stwierdzili, że małe jej ilości zmieniają radykalnie strukturę wydzielanego metalu. Przy odpowiednich ilościach tego dodatku można wydzielić spoistą powłokę aluminium o grubości kilku dziesiątych części milimetra. Przeprowadzili oni również szereg doświadczeń nad wpływem chlorku ołowiu na bieg elektrolizy i stwierdzili, że dodatek ten, objęty patentem Aluminium Industrie A. G. (Neuhausen), nie poprawia struktury osadu aluminium.

Oparając się na uprzednio przeprowadzonych badaniach na terenie Chemicznego Instytutu Badawczego, częściowo już opublikowanych<sup>7)</sup>, ułatwiających dobór elektrolitu, poddawano elektrolizie w niniejszej pracy mieszanke, zawierającą  $AlCl_3$ ,  $NaCl$  i  $KCl$  w stosunku gwarantującym dobre przewodnictwo elektrolityczne i zezwalającym na dość znaczne zubożenie stopu w chlorek aluminium, bez obawy o zakrzepnięcie mieszanek, co ma swoje znaczenie ze względu na możliwość wytrącania się soli w warstwie zwilżającej katodę, w której podczas elektrolizy zmniejsza się stężenie jonu  $Al^{+++}$ .

Stop chlorku aluminium z innymi chlorkami jest zazwyczaj ciemny i mętny. Gdy zanieczyszczeń tych jest dużo, to podczas elektrolizy wytrącają się one na katodzie, oblepiają ją i utrudniają wydzielanie się zwartej powłoki aluminiowej. W literaturze opisane są dwa sposoby klarowania stopu. Płotnikow i jego współpracownicy<sup>8)</sup> wytrącają barwne substancje z kąpeli, ogrzewając ją w temp. 450—550° w bombie ciśnieniowej. Czochralski i Gawlikowski<sup>9)</sup> stwierdzili, że stop się klaruje, gdy potraktować go sodem metalicznym. Metody te są stosunkowo skomplikowane. Szereg doświadczeń naprowadził nas na prosty sposób<sup>9)</sup>, który pozwala uzyskać klarowny stop, wyglądający jak woda. Osiąga się to przez prowadzenie wstępnej elektrolizy w wysokiej

temperaturze, przy znacznej gęstości katodowej, w naczyniu, zaopatrzonem w luźno nawet nałożoną przykrywkę. W tych warunkach wytrącają się po pewnym czasie ze stopu czarne kłaczkę, które katóforetycznie zdążają do katody. Elektrolit zaś jaśnieje i klaruje się, poczem można go zdekantować.

W pracy tej ograniczyliśmy się do badania procesu katodowego, tak, że dla ułatwienia metodyki doświadczałnej, zastosowaliśmy anody aluminiowe. Płytki anodowe, umieszczone z obu stron katodowej, były od niej nieco węższe, co daje mniejsze skupienie linii elektrycznych na krawędziach katody. Obróbkę wstępną płytek katodowych ograniczono do przecierania szczotkami metalowymi. Stwierdzono bowiem, że woda tak oczyszczone płytki całkowicie zwilża, co dowodzi czystości ich powierzchni. Doświadczenia prowadzono seryjnie, przyczem elektrolizery spinano szeregowo. Aluminium wydzielano na miedzi i aluminium. Metale te są korodowane przez stop, bardzo małe zaś nawet domieszki soli miedzi w elektrolicie wpływają na jakość wydzielanej powłoki aluminiowej. By nie zakłócić więc wyników badań, można wprowadzać płytki miedziane pod napięciem. W naszych doświadczeniach postąpiliśmy jednak nieco odmiennie, gdyż przy seryjnych badaniach, w których kilka elektrolizerów miało ruchome katody, sposób ten nie był dogodny. Oparliśmy się na badaniach J. Z. Zaleskiego, przeprowadzonych w Chemicznym Instytucie Badawczym, który stwierdził, że między stosowanym przez nas elektrolitem a płytką aluminiową, spiętą z miedzianą, istnieje siła elektromotoryczna, dzięki której miedź się nie roztwarza. Wprowadzaliśmy więc do kąpeli płytki miedziane spięte z anodami. Druciki zaś, łączące elektrody każdego elektrolizera, przecinaliśmy, gdy obwód był już zamknięty. W doświadczeniach, mających uwidocznić wpływ mieszania, poruszane były same płytki katodowe. Z płytek katodowych usuwano przy pomocy odpowiednich szczotek wszelkie odrosty, tak, że wydajność prądową obliczano tylko dla zwartej powłoki aluminium.

Doświadczenia nasze ujawniły, podobnie jak badania Płotnikowa i innych tendencję aluminium do tworzenia dużych kryształów. W procesie narastania osadu katodowego charakterystycznym jest, że początkowo wydziela się spoista powłoka, a dopiero w dalszym biegu elektrolizy pojawiają się w różnych miejscach katody szybko wysuwające się odrosty. Zwróciliśmy uwagę na znaczną różnicę wstępnego i dalszego biegu procesu. W innych procesach elektrolitycznego wydzielania metali, jak np. niklu, miedzi z wodnych roztworów ich soli, można

<sup>6)</sup> Wiadomości Instytutu Metalurgii i Metaloznawstwa 2. 31, (1935).

<sup>7)</sup> L. Wasilewski, A. Kaczorowski i M. Dynkin. Przemysł Chemiczny. 18, 608, (1934).

<sup>8)</sup> l. c.

<sup>9)</sup> Zgłoszony do ochrony patentowej.

już przy bardzo małych grubościach powłok (poniżej 0,005 mm) osadzić, jaką strukturę będzie miał wydzielony maszyn. Osadzająca się zaś początkowo powłoka aluminium do grubości około 0,02 mm, posiada bardzo dobrą strukturę. Wytrzymuje dobrze próbę gięcia, nie schodzi przy mocnym przecieraniu szczotką stalową i posiada małą porowatość. Przy dalszym zaś biegu elektrolizy jakość osadu radykalnie się psuje. By się przekonać, czy zjawisko to nie jest związane z podkładem, na którym wydzielamy aluminium, a więc z tworzeniem się roztworów stałych tych metali i t. d., spróbaliśmy stosować katody aluminiowe. Stwierdziliśmy, że proces przebiega analogicznie, jak przy stosowaniu katod z innych metali.

Radykalne pogarszanie się struktury wydzielanego metalu przypisujemy działaniu ogniw lokalnych, istniejących między mniejszymi a większymi kryształami aluminium. Wskutek występujących tu znacznych sił elektromotorycznych, małe kryształy przechodzą anodowo do elektrolitu, a równocześnie wykształcają się większe dendryty. Wzrost tych dużych kryształów postępuje oczywiście szybko naprzód również naskutek działania zewnętrznego źródła prądu. Na wysuniętych bowiem odrostach katody występuje znaczna gęstość prądu, a poza to uszeregowanie się atomów aluminium jest łatwiejsze w siatce krystalograficznej większych, jak mniejszych kryształów. Wszystkie nasze doświadczenia potwierdziły wysuniętą przez nas hipotezę mechanizmu narastania osadu katodowego aluminium. Stwierdziliśmy, że ilość metalu, wydzielającego się w formie zwartej na jednostce powierzchni wzrasta z biegiem elektrolizy tylko przez pewien czas, poczem następuje nie tylko zahamowanie tego procesu, co tłumaczylibyśmy sobie dalszym narastaniem samych tylko odrostów, ale dość szybko postępuje korozja wstępnie wydzielonej spistej powłoki. Wskazuje na to tablica 1, w której uwidocznione jest, że gdy elektrolizę prowadziliśmy w tych samych warunkach pięć razy dłużej, to otrzymaliśmy kilka razy cieńszą powłokę.

Również zmiany wydajności prądowej ze wzrostem gęstości katodowej wykazują, że

TABLICA 1.

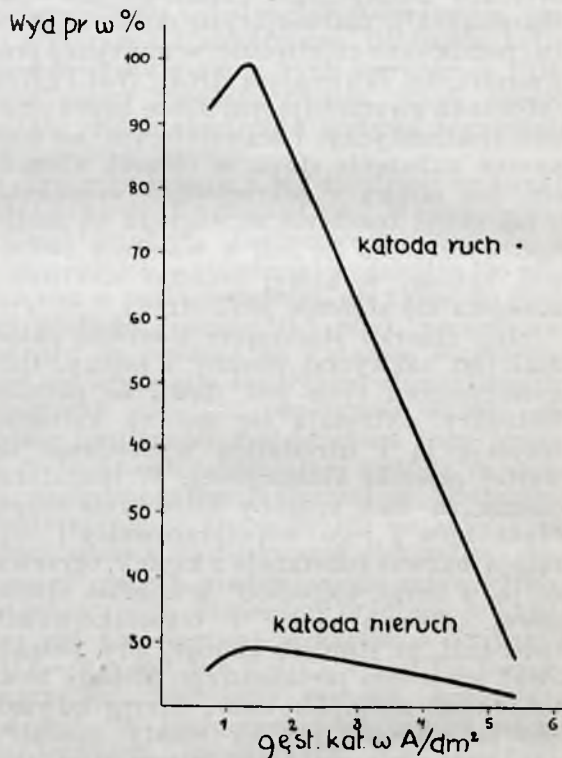
Gęstość katodowa	Ilość zwartej aluminium	
	po przepuszczeniu 0,4 amperogodz.	po przepuszczeniu 2,0 amperogodz.
0,675	0,1000	0,0368
1,30	0,1340	0,0553
2,70	0,0903	0,0485
5,40	0,0710	0,0136

lepsze wyniki otrzymuje się, gdy przez elektrolit przepuścić pewną ilość prądu w czasie krótszym. Tablice 1 i 2, oraz krzywe, podane na rycinie 1, wskazują, że występuje optimum gęstości katodowej (około 1,3 A/dm<sup>2</sup>). Poniżej tej gęstości wydzielają się mniej zwarte aluminium, gdyż elektroliza, a więc i działanie ogniw lokalnych, trwa dłużej. Po przekroczeniu zaś optymalnej gęstości obserwujemy ogólne zjawisko pogarszania się osadu przy zbyt dużym prądzie.

TABLICA 2.

Gęstość katodowa w A/dm <sup>2</sup>	Wydajność prądowa w %	
	przy nieruchomej katodzie	przy ruchomej katodzie
0,675	5,50	92,15
1,30	8,26	99,12
2,70	7,24	68,28
5,40	2,03	7,03

Znaczny wpływ mieszania na wydajność katodową obliczoną dla zwartej powłoki aluminiowej (tablica 2 i rycina 1) jest rów-



Rycina 1.

niez w zgodzie z wysuniętą przez nas hipotezą. Siła elektromotoryczna ogniw jest bowiem tem większa, im mniejsze jest w elektrolicie stężenie jonów metalu, przechodzącego anodowo do kąpeli. Przy nieruchomej katodzie wysuwające się dendryty unieruchamiają

warstewki elektrolitu, zwilżające małe kryształy aluminium, które znajdują się we wnękach elektrody. Warstwy te nie biorą udziału w ogólnej cyrkulacji elektrolitu, a więc ubożają szybko w jony  $Al^{+++}$  co zwiększa prężność roztwórczą małych kryształów aluminium. Przy energicznym poruszaniu katody polaryzacja stężeniowa jest mała, a więc proces przesuwają się w korzystnym dla nas kierunku.

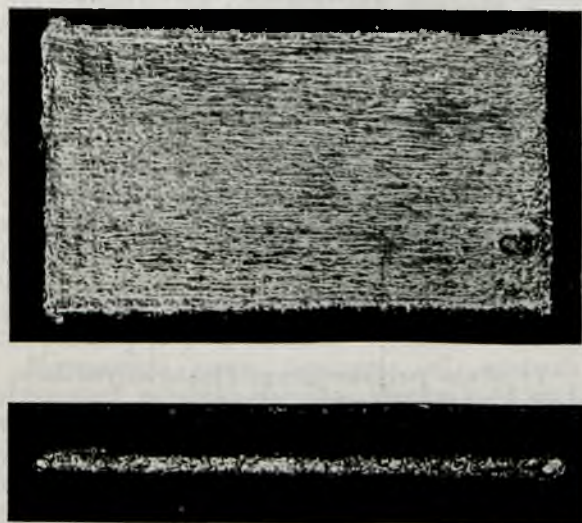
Przekonywującym dowodem destrukcyjnej działalności wspomnianych ogniw jest spadek wydajności ze wzrostem temperatury (tablica 3). W wyższej bowiem temperaturze siła elektromotoryczna ogniw jest większa, a więc i działanie ich intensywniejsze.

TABLICA 3.

Gęstość katodowa w $A/dm^2$	Wydajność prądowa w %	
	w $200^{\circ}$	w $350^{\circ}$
2,7	45,87	1,75
5,4	55,52	17,94

Opierając się na powyższych wynikach, opracowaliśmy sposób<sup>10)</sup> zezwalający na wydzielanie masywów aluminiowych dowolnej grubości. Osiąga się to przez perjodyczne lub ciągle gładzenie wydzielanego aluminium, przez co hamuje się działanie ogniw lokalnych, gdyż niszczy się na powierzchni katody strukturę krystaliczną. Można ten proces przeprowadzić np. w ten sposób, że co kilkanaście godzin wyjmujemy się płyty katodowe, rozciera kryształki przy pomocy odpowiednich szczotek i zawieszają znowu na prętach katodowych.

<sup>10)</sup> Zgłoszony do ochrony patentowej.



Rycina 2.

tach katodowych. Rycina 2 przedstawia płytkę aluminiową o grubości 2 mm, uzyskaną przez nas w wyżej opisanym sposobie. Uzyskaliśmy ją przytem przez pogrubienie uprzednio przez nas wydzielonej płytki o grub. 0,2 mm, którą zdjęliśmy z pierwotnej katody aluminiowej. Średnia wydajność prądowa wyniosła 70%, zużycie zaś energii elektrycznej (przy anodach aluminiowych) tylko 1 kWh na 1 kg Al.

Opracowana przez nas metoda wydzielenia z chlorku aluminium masywów aluminiowych dowolnej grubości może stanowić zwrot w usiłowaniach realizacji problemu produkcji aluminium z gliny.

### Streszczenie.

1) Opracowano nowy sposób klarowania<sup>11)</sup> mieszanek chlorku aluminium z chlorami metali alkalicznych. Według tego sposobu poddaje się elektrolit wstępnej elektrolizie w wysokiej temperaturze przy dużej gęstości katodowej, w naczyniu, zaopatrzonem w przykrywkę. Po pewnym czasie wytrącają się czarne kłaczkę, które zdążają do katody. Elektrolit zaś jaśnieje i klaruje się, poczem można go zdekantować.

2) Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń wysunięto hipotezę, tłumaczącą mechanizm narastania osadu katodowego podczas elektrolizy stopionego chlorku aluminium: Radykalne pogarszanie się struktury wydzielanego metalu z biegiem elektrolizy powodowane jest działaniem ogniw lokalnych, istniejących między małymi i dużymi kryształami aluminium. Naskutek występujących tu znacznych sił elektromotorycznych, wydzielające się początkowo małe kryształy przechodzą anodowo do elektrolitu, a równocześnie wykształcają się większe dendryty. Podano wyniki doświadczeń i wytłómaczono je powyższą hipotezą.

3) Opracowano metodę<sup>11)</sup>, pozwalającą na prowadzenie elektrolizy stopionego chlorku aluminium z wydzielaniem masywów aluminiowych dowolnej grubości. Osiąga się to przez perjodyczne lub ciągle gładzenie wydzielanego aluminium, przez co hamuje się niszczącą działalność ogniw lokalnych, gdyż niweczy się na powierzchni katody strukturę krystaliczną. Można ten proces prowadzić np. w ten sposób, że co kilkanaście godzin wyjmujemy się płyty katodowe, rozciera kryształki przy pomocy odpowiednich szczotek i zawieszają znowu na prętach katodowych. Podano zdjęcie płytki aluminiowej o grubości 2 mm, wydzielonej według tej metody. Średnia wydajność prądowa wyniosła 70%, zużycie energii elektrycznej (przy aluminiowych anodach) tylko 1 kWh na 1 kg Al.

<sup>11)</sup> Zgłoszono do ochrony patentowej.

## ZUSAMMENFASSUNG.

Elektrolyse von geschmolzenem Aluminiumchlorid, bei der beliebig dicke Massive von Aluminium erhalten werden können

1. Es wurde ein neues Verfahren der Klärung<sup>1)</sup> von Schmelzen der Gemische vom Aluminiumchlorid mit Alkalichloriden ausgearbeitet. Danach wird die Schmelze einer Vorelektrolyse bei hoher Temperatur und Stromdichte in bedeckten Gefässen unterworfen. Nach einiger Zeit scheiden sich schwarze Flocken ab, die zur Kathode wandern. Der Elektrolyt hellt sich auf, klärt sich und kann dann abdekantiert werden.

2. Auf Grund von Versuchen, deren Ergebnisse angegeben werden, wird folgende Hypothese, zur Erklärung des Anwachsens des Niederschlags an der Kathode während der Elektrolyse von geschmolzenem Aluminiumchlorid, herangezogen: Die tiefgreifende Verschlechterung des während der Elektrolyse abgeschiedenen Metalls ist auf die Wirkung

von lokalen elektrischen Elementen zwischen grossen und kleinen Aluminiumkrystallen zurückzuführen. Weil nun dabei bedeutende elektromotorische Kräfte auftreten, so gehen die anfangs entstehenden kleinen Krystalle anodisch in Lösung, wobei sich gleichzeitig grössere Dendrite bilden.

3. Es wurde eine Methode<sup>1)</sup> ausgearbeitet, wonach die Elektrolyse von geschmolzenem Aluminiumchlorid unter Abscheidung beliebig dicker Aluminiumblöcke möglich ist. Es wird dies durch ständiges oder periodisches Glätten des abgeschiedenen Aluminiums erreicht, wodurch die Krystallstruktur der Oberfläche beseitigt wird und so der schädlichen Wirkung der Lokalelemente vorgebeugt wird. Dieses Verfahren kann z. B. so ausgeführt werden, dass man alle paar Stunden die Kathodenplatten herausnimmt, die Kryställchen mit Hilfe entsprechender Bürsten zerreibt und die Platten wieder einhängt. Es wird eine Abbildung eines so erhaltenen Aluminiumplättchens von 2 mm Dicke vorgeführt, dass auf diese Weise erhalten wurde. Die mittlere Stromausbeute betrug 70%, der Stromverbrauch, bei Verwendung von Aluminiumanoden, nur 1 kWh/kg Al.

## Chromowanie

Le Chromage

Inż. A. WEBER

Chemiczny Instytut Badawczy. Dział Przemysłu Nieorganicznego.

Komunikat 108

### Właściwości powłoki.

Galwanotechniczne uszlachetnianie powierzchni metalowej ma zazwyczaj na celu zarówno ochronę podkładu przed korozją jak i względy estetyczne. Rozwijające się coraz więcej na przemysłową skalę postępowanie galwanotechniczne wymagało opracowania metod, pozwalających na proste, szybkie i dobre krycie wytworów metalowych. Nowoczesne, oparte na naukowych podstawach, kąpiele cechuje:

1) łatwość w obsłudze,  
2) stałość składu, osiągalna wtedy, gdy wydajność anodowa i katodowa są sobie równe, t. j. kiedy tyle metalu przechodzi z biegiem elektrolizy do roztworu, ile go się wydziela na powlekanych przedmiotach,

3) duża wydajność katodowa, przyczem zależy nam tu zarówno na maksymalnym wyzyskaniu energii elektrycznej, jak również na wydzielaniu możliwie małych ilości wodoru, powodującego kruchość i porowatość powłoki galwanotechnicznej.

4) sprawność, a więc możliwość wydzielania znacznych ilości metalu w krótkim czasie,

5) dobra wgłębność t. j. zdolność pokrywania wnęk i wydzielania równomiernej powłoki na sprofilowanych przedmiotach.

Osad wydzielany z tych kąpiei winien się odznaczać:

1) czystością składu i powierzchni,  
2) przyczepnością i elastycznością, a więc nie powinien odpryskiwać nawet przy tłoczeniu i cięciu,

3) spoiwością t. j. brakiem por, ułatwiających korozję podkładu.

Z pośród wszystkich procesów galwanotechnicznych największe zastosowanie miało do niedawna niklowanie. Warstwa bowiem niklu najbardziej odpowiadała najczęstszym wymogom techniki, domagającej się pokrycia, które prócz wymienionych wyżej właściwości, odnoszących się do wszystkich dobrych osadów galwanotechnicznych, odznaczałoby się:

1) efektywnym wyglądem,  
2) znaczną odpornością na czynniki atmosferyczne i chemiczne,

3) twardością,  
4) wytrzymałością na wyższe temperatury, w których nie powinno się utleniać lub zmieniać zabarwienie,

5) wytrzymałością na nagłe zmiany temperatury, przy których nie powinno ono pękać, co występuje, gdy metal osadzony ma rozszerzalność cieplną znacznie różną od podkładu.

W ostatnich latach wysunęło się na przodujące stanowisko w galwanotechnice chromowanie. Nowy ten proces galwanotechniczny zawdzięcza swój sukces cennym zaletom pokrycia chromowego, wyróżniającego się:

1) silnie połyskującym efektywnym kolorem, o niebieskawym odcieniu,

2) znaczną odpornością na czynniki atmosferyczne, które nie atakują go z biegiem czasu, jak to ma miejsce nawet z powłoką niklową,

<sup>1)</sup> Zum Patent angemeldet.

3) wytrzymałością na temperaturę, przy-  
czem jak zaobserwowano, występują na nim  
barwy nalotowe w temperaturze ok. 150°  
wyższej, niż na niklu,

4) bardzo dużą twardością.

Obok jednak tych zalet posiada chromo-  
wanie właściwości, wymagające stosunkowo  
skomplikowanego i swoistego postępowania.  
We wszystkich innych procesach galvano-  
technicznych wraz z grubością warstwy me-  
talu wydzielanego zmniejsza się jej poro-  
watość. Dla zabezpieczenia więc podkładu  
przed korozją, osadzamy na nim odpowiednio  
grubą powłokę metalu. Osad zaś chromu,  
wydzielony w warunkach przestrzeganych w  
technice, odznacza się połyskiem, lecz posia-  
da strukturę odmienną od innych powłok  
galwanotechnicznych i przy grubszych war-  
stwach jest bardziej porowaty, niż przy  
cieńszych. Następnie posiada chrom współ-  
czynnik rozszerzalności cieplnej znacznie  
mniejszy, niż metale, które się nim pokrywa.  
Przy znacznych więc skokach temperatury,  
warstwa chromowa pęka i odpryskuje od  
podkładu. Dla zaradzenia tym słabym stro-  
nom chromowania wykształcono postępowanie,  
dzięki któremu proces ten znalazł tak  
szerokie zastosowanie, jakie powszechnie ob-  
serwujemy. Kryje się mianowicie przedmioty  
grubą warstwą niklu, którą dopiero uszla-  
chetnia się cienką powłoką chromu (najczę-  
ściej grubości 0,0005 mm). Dzięki tej meto-  
dzie otrzymuje się pokrycie, wytrzymujące  
skoki temperatury, gdyż nikiel posiada współ-  
czynnik rozszerzalności cieplnej mniejszy niż  
podkład, lecz większy niż chrom. Pozatem  
odpowiednia warstwa obu tych metali wyka-  
zuje zadawalająco małą porowatość i dobrze  
chroni podkład przed korozją.

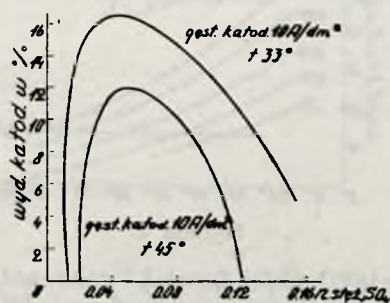
#### Teoretyczne podstawy procesu.

Chromowanie wykazuje pod wieloma  
względami znaczne odchylenie od idealnego  
przebiegu procesu. Wypływa to ze specyficznego  
charakteru elektrolizy kąpieli chromo-  
wej, w której na katodzie wywiązuje się tylko  
wodór, a dopiero we wtórnej jego reakcji  
z roztworem wydziela się metal.

Podstawowym składnikiem kąpieli chro-  
mowych, znajdujących zastosowanie w tech-  
nicie jest kwas chromowy. Pierwsze próby  
elektrolitycznego rozkładu kwasu chromowe-  
go są przypisywane A. Greutherowi. W 27  
lat później t. j. w r. 1883 wydzielali Brun  
i Papasogli przy pomocy tej metody  
błyszczące powłoki chromu. Większą od nich  
wydajność katodową, sięgającą 14% uzy-  
skali Varveth i Curry. Praktyczny cel  
przyświecał już badaniom Salcera z r. 1906,  
jednakże techniczne podstawy procesu chro-  
mowania opracowali dopiero, niezależnie od  
siebie, Sargent i Liebreich w r. 1920.

Stwierdzili oni, że dla dobrego przebiegu pro-  
cesu niezbędny jest dodatek małych ilości  
kwasu siarkowego. Wiąże się to z mechaniz-  
mem procesu chromowania, w którym za-  
sadniczą rolę odgrywa warstwa koloidalnych  
związków chromowych, produktów części-  
wej redukcji kąpieli przez wywiązujący się  
na katodzie wodór. Przy elektrolizie roztworu  
czystego kwasu chromowego oblepia katodę  
gruba, gęsta i galaretowata powłoka związków  
chromowych i dopiero przy bardzo dużych  
gęstościach prądowych wydziela się metal,  
zanieczyszczony tlenkami, o własnościach  
nieodpowiadających wymogom techniki. Do-  
datek małej ilości kwasu siarkowego rozlu-  
źnia, upłynnia i zmniejsza grubość tego filmu  
koloidalnego. Wraz z tem powstają warunki,  
zezwalające na wydzielanie chromu, odzna-  
czającego się efektywnym wyglądem i trwale  
przylegającego do podkładu. Wobec nadmia-  
ru kwasu siarkowego koloidalny film zanika,  
a wydajność prądowa spada do zera. Obser-  
wacje te pozwalają wysunąć następującą hi-  
potezę. Wodór wywiązujący się na katodzie  
wywołuje silne wiry kąpieli. Pod nieobecność  
więc diafragmy koloidalnych związków chro-  
mowych warstewka kąpieli zwilżająca katodę  
miesza się stale z resztą roztworu tak, że pro-  
ces redukcji nie może zająć do końca t. j. do  
wydzielenia metalu. Gdy znów koloidalny  
ten film jest gruby i gęsty, proces chromowa-  
nia również nie przebiega właściwie. Jedynie  
wobec określonych ilości odpowiedniego anjo-  
nu tworzy się diafragma, warunkująca dobry  
bieg chromowania.

Zależność między zawartością anjonu siar-  
kowego w kąpieli chromowej, a wydajnością  
katodową ilustruje wykres 1, obrazujący  
wyniki badań Haringa i Barrowsa<sup>1)</sup>.



Rycina 1.

Wykres ten uwidocznia, że:

1) poniżej pewnej zawartości jonu  $SO_4^{''}$   
w roztworze, chrom się wogóle nie wydziela;

2) początkowo ze wzrostem zawartości  
jonu  $SO_4^{''}$  wydajność katodowa silnie wzra-  
sta do maximum, osiąganego przy stosunku

$$CrO_3/H_2SO_4 = ok. 100;$$

3) maksymalna wydajność katodowa w

<sup>1)</sup> Bureau of Standards Nr. 346 v 10. VI. 1927.

warunkach powyższych doświadczeń, odpowiadających metodyce pracy w technice (gęstość katodowa  $10 \text{ A/dm}^2$ ,  $t$   $35 - 45^\circ$ ) wynosi zaledwie kilkanaście procent, co jest cechą charakterystyczną procesu chromowania;

4) po przekroczeniu optymalnego stężenia  $\text{SO}_4^{''}$ , wydajność katodowa równomiernie i dość szybko spada do zera.

Zależność wydajności katodowej od temperatury przy różnych gęstościach katodowych ujmując wykres, podany przez Schneidewinda, Urbana i Adamsa<sup>2)</sup> (rycina 2).

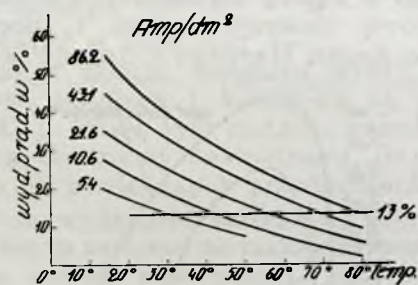
Z wykresu tego wnioskujemy, że:

1) przy każdej gęstości katodowej ze wzrostem temperatury maleje równomiernie i dość szybko wydajność katodowa;

2) przy stosowanych w technice gęstościach katodowych  $10 - 20 \text{ A/dm}^2$  otrzymuje się powyżej temperatury  $75^\circ$  wydajności katodowe mniejsze od 10%.

3) w każdej temperaturze otrzymuje się przy wyższej gęstości katodowej większą wydajność katodową; wyższa gęstość katodowa kompensuje więc straty wydajności katodowej, związane ze wzrostem temperatury.

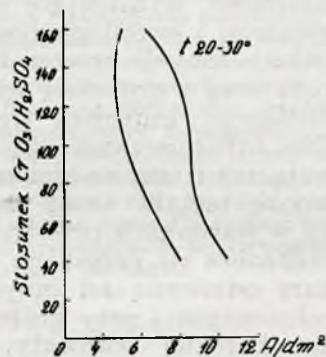
W odróżnieniu od innych procesów galwanotechnicznych optimum przebiegu chromowania nie zbiega się z warunkami, przy których otrzymuje się największe wydajności katodowe. Wspomniani wyżej badacze, Schneidewind, Urban i Adams zaobserwowali, że najlepsze wyniki, a więc najładniejszą powłokę i t. d. otrzymuje się przy doborze warunków, dających wydajność katodową 13%. Na rycinie 2 zaznaczono linią poziomą optimum przebiegu chromowania.



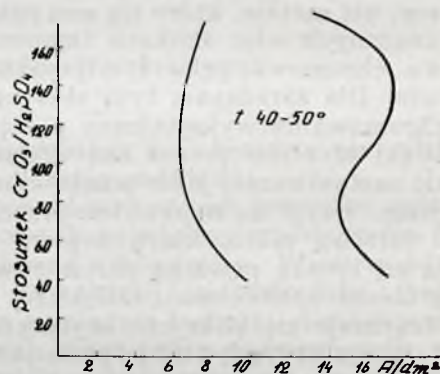
Rycina 2.

Wygląd każdej powłoki galwanotechnicznej zależy w dużej mierze od gęstości katodowej. Przy chromowaniu zależność ta jest szczególnie wyraźna. Jedynie bowiem w wąskim przedziale gęstości katodowych wydzielą się chrom z połyskiem. Poniżej tych gęstości katodowych, osadza się na przedmiotach matowo-mleczna powłoka chromu. Ze wzrostem zaś gęstości katodowych powyżej tego przedziału wydziela się początkowo matowy, a następnie t. zw. spalony osad. Zakres tego

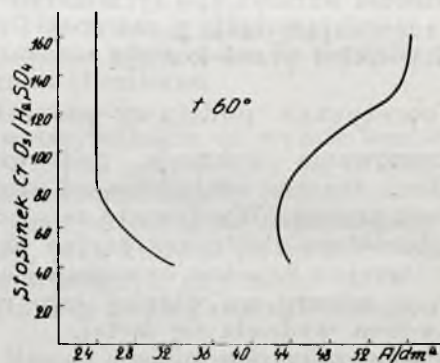
przedziału gęstości katodowych zależy przede wszystkim od stosunku  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  i od temperatury. Zależność przedziału użytecznych gęstości katodowych od stężenia jonu  $\text{SO}_4^{''}$  w kilku temperaturach ilustrują ryciny 3, 4 i 5<sup>3)</sup>



Rycina 3.



Rycina 4.



Rycina 5.

Wykresy te uwidoczniają, że:

1) ze wzrostem temperatury optymalny t. j. najszerszy przedział gęstości katodowych występuje przy większym stosunku  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

2) ze wzrostem temperatury rozszerza się przedział użytecznych gęstości katodowych. (dalszy ciąg nastąpi).

<sup>2)</sup> Bull. Eng. Res. Univ. of Michigan Nr. 10 (1928) i Trans. Am. Electrochem. Soc. 53. 499 (1928).

<sup>3)</sup> Wyniki badań Macchia, L'Elettrotecnica 17. 625 (1930).



# Z badań nad otrzymywaniem bezwodnego chlorku aluminium z glin krajowych

Recherches sur la production de  $AlCl_3$  anhydre en partant des argiles originaires de Pologne

Inż. ANTONI KACZOROWSKI

Chemiczny Instytut Badawczy—Dział Przemysłu Nieorganicznego

Komunikat 105

Nadeszło 30 marca 1936

Jednym z bardzo ważnych i ciekawych zagadnień podjętych przez Chemiczny Instytut Badawczy z dziedziny otrzymywania aluminium z surowców krajowych jest zagadnienie otrzymywania chlorku aluminium z glin, dla uzyskania z niego  $Al$  metalicznego na drodze elektrolizy. Problem ten jest dla nas aktualny tak pod kątem widzenia samowystarczalności kraju, jak również możliwości stworzenia nowej gałęzi produkcji opartej na niewyzyskanych dotychczas w odpowiednim stopniu własnych surowcach. Pomyślnie rozwiązanie tego zagadnienia dałoby proces, którego znaczną przewagę stanowiłaby niska temperatura prowadzenia elektrolizy, mniejsze zużycie energii elektrycznej i tańszy surowiec.

Chlorek aluminium znajduje coraz większe zastosowanie w przemyśle naftowym (do krakowania ropy naftowej), organicznym, jako katalizator do licznych syntez (synteza acetofenonu, bromobenzolu i t. d.), włókienniczym i innych. Rozwój wielu gałęzi przemysłu zależy w znacznym stopniu od pomyślnego rozwiązania zagadnienia otrzymania taniego chlorku aluminium.

## Zarys dotychczasowych badań.

Pierwsze próby otrzymywania bezwodnego chlorku aluminium z glin sięgają ostatnich dziesiątków lat ubiegłego stulecia. A. Faure<sup>1)</sup> działał chlorowodorem na mieszaninę, (uprzednio odwodnioną gorącymi gazami generatorowemi) gliny z węglem. Późniejsze prace nad otrzymywaniem chlorku aluminium z boksytów, kaolinów i glin prowadzone są od niedawna głównie w Niemczech (I. G. Farbenindustrie, St. Zjednoczonych Ameryki Północnej (Sinclair Refining Comp., Gulf Refining Co, Texas Co i t. d.) oraz w Rosji.

Z prac niemieckich należy wymienić dwa patenty zgłoszone przez G. Bergera i W. Kühne'go<sup>2)</sup> na sposób rozkładu gliny w mieszaninie z  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $SrCl_2$ , węglem i pirytem przy pomocy chloru w  $500^{\circ}$  oraz przy pomocy siarczku węgla, węgla i chloru w temperaturze czerwonego żaru.

Jeden z patentów<sup>3)</sup> podaje sposób otrzymywania  $AlCl_3$  z boksytu przepuszczając chlor przez mieszaninę boksytu, węgla i aluminium. Dodatek metalicznego aluminium ma na celu utrzymanie odpowiedniej temperatury procesu. Ponieważ łączenie się aluminium z chlorem przebiega silnie egzotermicznie, a więc zbytecznym jest podgrzewanie mieszaniny.

Weaver Company<sup>4)</sup> działa chlorem na wysuszoną glinę zmieszana z węglem i oczyszcza otrzymany  $AlCl_3$  od  $SiCl_4$  przez frakcjonowaną kondensację. I. G. Farbenindustrie A. G. zgłosiła kilka patentów, z których zasługują na uwagę trzy. Pierwszy z r. 1927<sup>5)</sup> podaje sposób usuwania związków żelaza z boksytów przez traktowanie tlenkiem węgla pod ciśnieniem w  $250^{\circ}$ . Powstają przytem lotne związki żelaza z  $CO$ .—Drugi z r. 1928<sup>6)</sup> opisuje sposób usuwania chlorków żelaza i tytanu przy pomocy fosgeny. Tlenki żelaza i tytanu reagują znacznie prędzej niż  $Al_2O_3$  i najpierw jako lotne chlorki zostają usunięte, następnie sublimuje czysty  $AlCl_3$ . Trzeci z r. 1928<sup>7)</sup> podaje sposób otrzymywania bezwodnych chlorków metali lotnych przy temperaturach ich powstawania. Mieszaninę tlenków miesza się z materiałami porowatymi, ewentualnie ze spoiwem i poddaje działaniu chloru.

Z prac amerykańskich należy wymienić patenty Texas Co<sup>8)</sup>, w których podane są sposoby otrzymywania  $AlCl_3$  ze związków glinowych przez przepuszczanie chloru jak również chlorowanie boksytów zmieszanych ze szlamem kwasowym z oczyszczalni olejowych.

W patentach Gulf Refining Co<sup>9)</sup> podane są sposoby chlorowania, w wyższych temperaturach, boksytów zmieszanych z węglem lub koksem i asfaltem.

A. M. Mc. Afee<sup>10)</sup> opisuje metodę Gulf

<sup>3)</sup> Pat. niem. 397673.

<sup>4)</sup> „ niem. 399434.

<sup>5)</sup> Pat. szwajc. 120854.

<sup>6)</sup> „ franc. 645355.

<sup>7)</sup> „ pol. 8609.

<sup>8)</sup> „ amer. 1503648, 1512420 i 1549766.

<sup>9)</sup> „ amer. 1616549, 1641503 i 1690990.

<sup>10)</sup> Chem. metallurg. Eng. 36, 422—24 (1929). Refiner and natural. Gasoline Manufactures 8, 57—60 (1929) i Ind. and Eng. Chem. 21, 670, (1929).

<sup>1)</sup> Pat. niem. 62907.

<sup>2)</sup> „ „ 364740 i 379627.

Refining Co otrzymywania  $AlCl_3$ , zawierającego możliwie mało żelaza i krzemu. Do boksytu dodaje się węgiel w stosunku 3:1 oraz asfalt i po zbrykietowaniu wypala się w  $800^\circ$  i chloruje w  $870^\circ$ . Prócz tego podaje opis aparatury. N. Lea<sup>11)</sup> ładuje zmielony  $Al_2O_3$  do retorty, rozpyla ciekłe węglowodory, (przyczem węgiel osadza się na tlenkach) i chloruje w temperaturze czerwonego żaru.

Z rosyjskich prac zasługują na uwagę prace Budnikowa, Adadurowa, Woronina, Galinkera, i Seferowicza.

P. Budnikow<sup>12)</sup> przeprowadził doświadczenia nad otrzymywaniem  $AlCl_3$  z gliny przez działanie  $COCl_2$ ,  $CO$ ,  $Cl_2$  lub też  $S_2Cl_2$  z dodatkiem węgla jako katalizatora.

P. Budnikow i M. Nekricz<sup>13)</sup> badali możliwość otrzymania  $AlCl_3$  z popiołu węglowego i stwierdzili, że podczas chlorowania  $Al_2O_3$  zawartego w popiele, otrzymuje się prawie ilościową wydajność  $AlCl_3$ . Razem z  $AlCl_3$  powstaje  $FeCl_3$  i częściowo  $SiCl_4$ .

J. E. Adadurov<sup>14)</sup> wyprażał najpierw glinę (z Zagłębia Donieckiego) w  $700 - 750^\circ$ , a następnie po zmieszaniu z węglem i lepiszczem i zbrykietowaniu przepuszczał w  $720 - 850^\circ$  mieszaninę chloru z powietrzem w określonym stosunku. Przy zastosowaniu dodatku  $KCl$ , jako katalizatora temperatura reakcji wynosiła  $700 - 750^\circ$ . Najlepsze wyniki otrzymał podczas chlorowania glin zawierających duże ilości kaolinitu.

N. N. Woronin i I. S. Galinker<sup>15)</sup> podają, że wystarczającą temperaturą chlorowania jest  $600^\circ$ . Oczyszczenie gliny od żelaza przez chlorowanie brykietów jest niemożliwe i dlatego trzeba odzelać samą glinę lub oczyszczać otrzymany produkt ( $Al_2Cl_6$ ). Chlorować można nie tylko czystym chlorem, lecz w mieszaninie z powietrzem. Osuszanie chloru nie jest niezbędne. Chlorki potasu i sodu nie są katalizatorami, lecz wstępują w reakcję z  $AlCl_3$ , tworząc sole podwójne, które dają się odpedzić w  $850^\circ$  tylko częściowo. Chlorowanie wobec  $CO$  lub fosgenu nie zachodzi lepiej niż samo chlorowanie brykietów z węglem.

C. Simon<sup>16)</sup> podaje krótki przegląd historii stosowania  $AlCl_3$ , następnie dość obszernie opisuje metody otrzymywania, klasyfikuje je i podaje nazwiska badaczy tych metod.

W Polsce w r. 1931 prof. J. Zawadzki<sup>17)</sup> zgłosił patent na usuwanie żelaza z gliny,

11) Pat. amer. 1713968.

12) Z. angew. Chem. 37, 100, (1924).

13) Žurn. Chim. Prom. 12 (1932).

14) Žurn. Chim. Prom. 21 i 22 (1928), 20 (1929) i 24 (1930).

15) Žurn. Chim. Prom. 2 i 3 (1930).

16) Chimie et Industrie 24, 1317, (1930).

17) Pat. pol. 16699.

zmieszanej z węglem, przy pomocy chlorowodoru. Proces ten przebiega najkorzystniej w ok.  $900^\circ$ , przyczem otrzymuje się produkt wolny od żelaza.

### Charakterystyka materiału wyjściowego.

Prace nad otrzymywaniem chlorku aluminium z glin opierają się głównie na działaniu suchego chloru i powietrza na mieszaninę gliny z materiałem węglowym takim, jak koks i smoła węglowa.

Glina jest mieszaniną kaolinu z piaskiem, tlenkiem żelaza i węglanami wapnia i magnezu, czasem z przerostami miki lub różnorodnych skaleni.

Czysta glina (kaolin) występuje na Wołyniu, w Zagłębiu Dąbrowskim i w innych okolicach kraju, lecz w niedużych ilościach. Właściwości chemiczne i mineralogiczne niektórych z nich zostały zbadane i opisane przez Dr. J. Kuhla, inż. S. Doktorowicza-Hrenbickiego oraz H. L. Piotrowskiego<sup>18)</sup>. Z badań tych wynika, że poza glinami, w których główną częścią składową jest kaolin, występują również gliny boksytowe i haloizytowe. W glinach boksytowych z opisanych terenów, prócz właściwego trójwodzianu glinu, występuje haloizyt, a niekiedy prawdopodobnie i kaolin. Gliny bardziej zbliżone do kaolinu zawierają w dużej ilości  $SiO_2$  oraz  $Al_2O_3$  rozpuszczalny w  $HCl$  (w znacznej części). W skład glin haloizytowych wchodzi głównie minerał haloizyt, który pod względem chemicznym jest identyczny z kaolinem i różni się od niego jedynie stanem fizycznym, będąc odmianą hydrożelową kaolinu. Gliny te zawierają zwykle więcej  $SiO_2$  i  $H_2O$ , a mniej  $Al_2O_3$ , którego większa część jest rozpuszczalna w  $HCl$ .

Zasadniczym składnikiem w glinie, ulegającym rozkładowi pod wpływem chloru, węgla i wysokiej temperatury, jest kaolinit.

Kaolinit, podobnie jak mika, jest kwaśnym ortokrzemianem o wzorze  $2 SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2 H_2O$ .

Zmianami składu chemicznego kaolinitów pod wpływem wysokich temperatur zajmowano się bardzo obszernie, o czym świadczą liczne prace wydane z tej dziedziny.

G. Tamman i W. Pape<sup>19)</sup> skonstatowali, że w  $550^\circ$  kaolinit rozkłada się na wolną krzemionkę, glinę i wodę, a w  $930^\circ$  pozostała glinka ulega dalszym przemianom krystalograficznym.

Według J. W. Mellora i A. Scotta<sup>20)</sup> kaolinit ogrzany powyżej  $500^\circ$  rozkłada się na

18) Archiwum mineralogiczne 9, (1933) i 10 (1934).

19) Z. anorg. allgem. Chem. 127 (1923). Przem. Chem. 11. 753. (1927).

20) Trans Ceram. Soc. 23 (1924). Przemysł Chem. 11. 543. (1927).

krzemionkę, glinę i wodę, w ok. 900° glina ulega przemianom krystalograficznym, a przez dalsze ogrzewanie do 1200° powstaje silimanit i następnie mulit.

Wernackij<sup>21)</sup> podaje następującą teorię procesów zachodzących podczas ogrzewania kaolinitu. W temp. 420 — 530° kaolinit przechodzi w bezwodnik, który w temp. 900 — 1000° ulega dalszym przemianom prowadzącym do rozerwania pierścienia kaolinitowego i powstają przytem silimanit i mulit.

Na podstawie badań przeprowadzonych przez W. Iskiuła<sup>22)</sup> kaolinit pod wpływem wyższych temperatur ulega następującym przeobrażeniom:

kaolinit:  $2 SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2 H_2O$  istnieje do 500°;

bezwodnik kaolinitu:  $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$  powstaje w 500 — 600°;

wolne tlenki  $Al_2O_3 + 2 SiO_2$  powstają w ok. 900°;

silimanit  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  powstaje w ok. 1000°;

mulit  $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$  powstaje w ok. 1200 — 1300°.

Powyzsze zestawienie daje obraz zachowania się kaolinitu czystego, bądź też zawartego w glinie w wyższych temperaturach. Jak widać z tego zestawienia, kaolinit ponad 500° traci wodę konstytucyjną i przechodzi w bezwodnik kaolinitu. Chcąc więc wodę konstytucyjną oddzielić, należy glinę przed chlorowaniem wyprażyć jakiś czas w 600°. W 900° powstają z kaolinitu wolne tlenki aluminium i krzemu i należy przypuszczać że w tej temperaturze glina powinna być najmniej odporna na działanie chloru i węgla.

Część doświadczalna.

Surowce. Do doświadczeń używane były następujące surowce:

<sup>21)</sup> Trans. Ceram. Soc. 22. (1923) i 24 (1925). Przem. Chem. 11. 735. (1927).

<sup>22)</sup> Keramika i Stiekło 1 — 2 (1925).

1. Glina (kilka gatunków o składzie chemicznym podanym w tablicy 1) wysuszona i przesiana przez sito o 1600 oczek na 1 cm<sup>2</sup>, a następnie wyprażona celem usunięcia wody konstytucyjnej.

TABLICA 1.

Nr. gliny	straty przy prażeniu %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	CaO + MgO + + alkalia %
1	29,7	74,6	1,3	21,0	3,1
3	13,3	41,9	2,4	55,2	0,5
6	21,5	39,3	1,7	55,2	3,8
7	6,44	21,1	2,2	73,7	3,0
8		21,34	1,38	75,25	2,03

2. Miał koksowy przesiany przez sito o 1600 oczek na cm<sup>2</sup>.

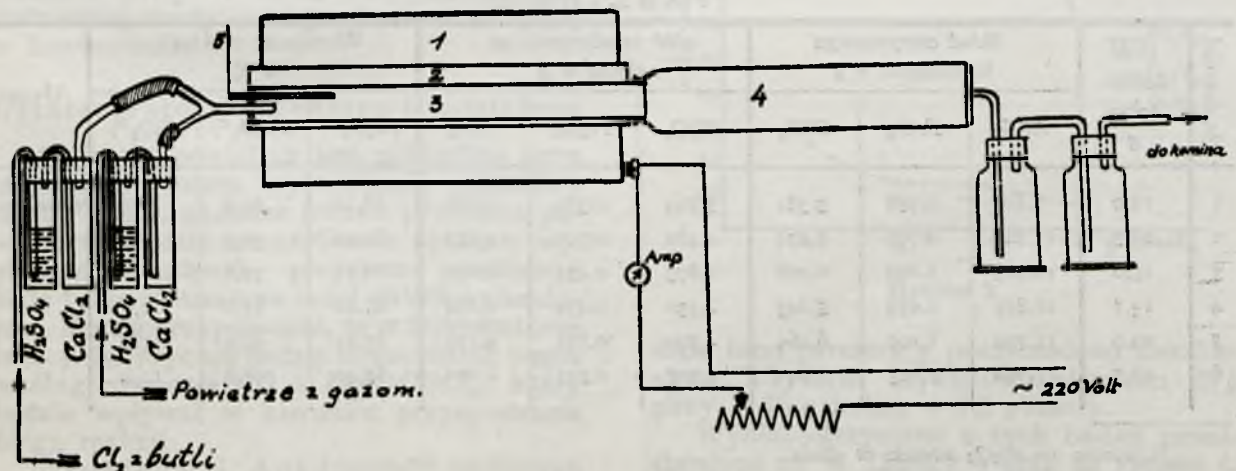
3. Smoła drogowa „K. S. I.”

4. Asfalt „Jedlicze I”.

5. Chlor z butli stalowej.

6. Chlorowódor z reakcji:  $NaCl + H_2SO_4$ .

Przygotowanie brykietów. Jak we wszystkich reakcjach, w których faza stała ma wejść w kontakt z fazą gazową, celem wytworzenia produktu reakcji, tak i w tym wypadku wskazane jest jaknajwiększe rozwinięcie powierzchni ciała stałego dla ułatwienia gazom reagującym zetknięcia z reagentem stałym. Dlatego też ciała stałe t. j. glinę i koks po uprzednim zmieleniu dokładnie ze sobą mieszano, dodając przytem smoły jako środka spajającego. Z mieszaniny tej sporządzano brykiety pod ciśnieniem ok. 20 kg/cm<sup>2</sup> i wyprażano bez dostępu powietrza w 400°, co powodowało suchą dystylację smoły, przy czem brykiety zyskiwały na porowatości skutkiem tworzenia kanalików w masie brykiety przez uchodzące gazowe produkty rozkładu smoły.



Rycina 1.

Aparatura. Schemat aparatury używanej do chlorowania podano na rycinie 1. Do przeprowadzenia reakcji stosowano elektryczny piec oporowy z poziomą rurą reakcyjną z kwarcu oraz odbieralniki na chlorek aluminium. Piec ten (1) w praktyce okazał się do naszych celów bardzo odpowiedni, gdyż przez łatwe dostosowanie oporów elektrycznych i dzięki grubej bocznej izolacji z ziemi okrzemkowej można było utrzymać stałą temperaturę wewnątrz rury reakcyjnej w granicach  $\pm 5^\circ$ . Temperaturę pieca mierzono termoparą Pt—PtRh (5).

Do rury (2) umieszczonej na stałe w piecu (1) wkładano drugą rurę kwarcową (3), załadowaną kawałkami rozdrobnionych brykietów. Wlot tej rury reakcyjnej był zamknięty korkiem azbestowym z dwoma otworami dla termopary i gazów (chloru i powietrza), wylot zaś był wprost wmontowany do rury szklanej (4) aparatów kondensacyjnych, skąd prowadził ciąg do komina.

Po każdym doświadczeniu zdejmowano rurę szklaną (4) i zbierano z niej kondensat.

Metodyka badań. Wykonano cały szereg doświadczeń nad: 1) zbadaniem wpływu różnych ilości koksu i smoły na wydajność rozkładu glin podczas chlorowania, 2) zbadaniem wpływu temperatury, 3) ustaleniem stosunku chloru i powietrza, 4) wpływem katalizatorów, 5) chlorowaniem różnych gatunków glin krajowych, zawierających do 74,6%  $Al_2O_3$  (w stanie wyprażonym), 6) odżelazianiem glin przy pomocy chlorowodoru.

Przed przystąpieniem do badań systematycznych wykonano wstępne doświadczenia orientacyjne. Do każdego doświadczenia używano brykietów kruszonych na kawałki o średnicy 0,5—2 cm sporządzonych z gliny, koksu, smoły i asfaltu. Brykiety te po uprzednim wyprażeniu poddawano działaniu chloru gazowego z domieszką powietrza.

Każda serja doświadczeń była prowadzona w tym samym czasie (4 godz) z tą samą ilością brykietów, o równej zawartości gliny. Chlor czerpano z butli chlorowej (1—2 l/godz), a powietrze—z gazomierza. Gazy przed wejściem do pieca były dokładnie suszone kwasem siarkowym i chlorkiem wapnia. Na podstawie tych wstępnych doświadczeń stwierdzono, że na wydajność chlorowania wpływa korzystnie brykietowanie gliny, dodatek substancji węglowej, dodatek powietrza do chloru oraz temperatura.

Wpływ warunków fizycznych i chemicznych na wydajność rozkładu glin podczas chlorowania.

Wpływ dodatku koksu. Sporządzano brykiety, dodając do mieszaniny złożonej z 25 g gliny i 7,5 g smoły, różne ilości koksu (10,0 g — 22,5 g). Brykiety wyprażano w 400° w ciągu 4 godz i po rozbiciu na kawałki grubości ok. 0,5 cm umieszczano w piecu elektrycznym. Po ogrzaniu pieca do 900° chlorowano, przepuszczając chlor i powietrze (w stosunku objętościowym jak 4:1) w ciągu 4 godzin.

Tablica 2 i wykresy na rycinie 2 podają wyniki przeprowadzonych doświadczeń.

W tablicy tej, jak i w następnych wydajność rozkładu podana jest w procentach tlenków, liczonych na tlenki zawarte w glinie.

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że zwiększenie dodatku koksu powoduje wzrost wydajności, lecz do pewnej granicy. Najlepszą wydajność rozkładu  $Al_2O_3$  w ilości 88,58% uzyskano w doświadczeniu 3 przy dodatku 15 g koksu do 25 g gliny.

Wykresy na rycinie 2 przedstawiają zależność wydajności procentowej  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  i  $SiO_2$  od ilości dodawanego koksu.

Wpływ dodatku smoły. Do sporządzenia mieszanki brano 25 g gliny, 15 g koksu

T A B L I C A 2.

Nr. doświadc.	Ilość dodaw. koksu g	Skład otrzymanego kondensatu w g			W przeliczeniu na tlenki w g			Wydajność rozkładu w %			Uwagi
		$AlCl_3$	$FeCl_3$	$SiCl_4$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	$Al_2O_3^{1)}$	$Fe_2O_3^{2)}$	$SiO_2^{3)}$	
1	10,0	9,405	0,756	5,381	3,594	0,372	1,938	68,12	69,5	10,5	głina Nr. 7
2	12,5	11,720	0,792	6,039	4,480	0,390	2,135	84,92	70,9	11,6	
3	15,0	12,225	0,892	6,055	4,673	0,439	2,140	88,58	79,8	11,6	
4	17,5	11,852	0,959	5,243	4,530	0,472	1,854	85,88	85,8	10,0	
5	20,0	11,792	1,107	6,164	4,507	0,545	2,179	85,44	99,0	11,8	
6	22,5	11,786	1,123	5,942	4,505	0,553	2,100	85,40	100,0	11,4	

1) liczone na  $Al_2O_3$  zawarte w glinie2) „ „  $Fe_2O_3$  „ „3) „ „  $SiO_2$  „ „

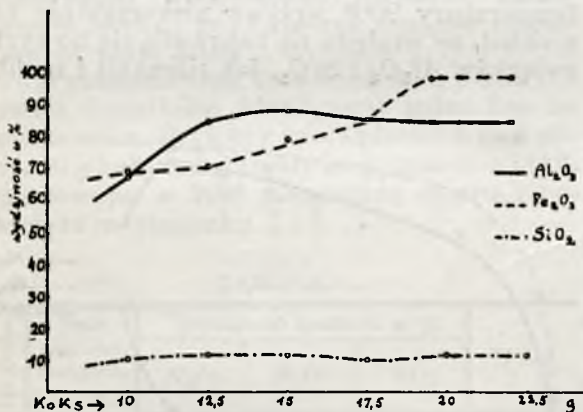
T A B L I C A 3.

Nr. doświad.	Ilość dodaw. smoły g	Skład otrzymanego kondensatu w g			W przeliczeniu na tlenki w g			Wydajność rozkładu w %			Uwagi
		AlCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
7	2,5	12,137	0,991	12,881	4,639	0,488	4,554	87,94	88,7	24,7	głina N. 7
8	5	12,546	1,057	7,394	4,796	0,520	2,614	90,91	94,6	14,2	
3	7,5	12,225	0,892	6,055	4,673	0,439	2,140	88,58	79,8	11,6	
9	10	8,880	0,974	4,008	3,394	0,479	1,417	64,34	87,2	7,7	

oraz różne ilości smoły (od 2,5 do 10 g) i chlorowano podobnie jak w doświadczeniach poprzednich.

W tablicy 3 oraz na rycinie 3 przedstawiono wpływ dodatku smoły na wydajność rozkładu.

Najlepszy wynik otrzymano przy dodatku 5 g smoły (doświadczenie 8). Wydajność roz-



Rycina 2.

kładu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wynosiła 90,91%. Również i wydajność rozkładu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w tym doświadczeniu była najwyższa (94,6%). Charakterystycznym zjawiskiem jest tu spadek wydajności rozkładu SiO<sub>2</sub>. W miarę zwiększania ilości dodawanej smoły zmniejszała się ilość SiCl<sub>4</sub> w kondensacie.

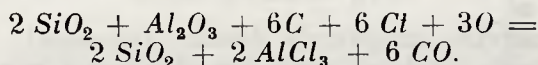
### Ustalenie stosunku chloru i powietrza

Obecność powietrza jest potrzebna przy chlorowaniu celem wytworzenia atmosfery tlenku węgla, nadmiar jednak powietrza powodować będzie bezużyteczne spalanie węgla na dwutlenek, przyczem powstawać będą tylko nieznaczne ilości chlorku aluminium. Można przypuszczać, że w temperaturze reakcji tworzyć się będzie tlenochlorek węgla według równania  $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ , który będzie wpływał w kierunku przyspieszenia biegu reakcji.

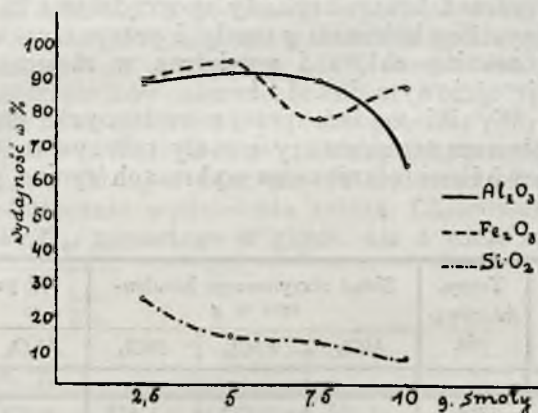
Budnikow i Adadurow<sup>23)</sup> próbowali

<sup>23)</sup> l. c.

wyjaśnić proces chlorowania i stwierdzili, że przebiega on lepiej wobec fosgeny, który działa aktywniej od samego chloru, ponieważ w temperaturze chlorowania rozpada się na swe składniki i chlor działa jakgdyby in statu nascendi. Natomiast Woronin i Galinkier<sup>24)</sup> nie przypisują tej roli fosgenowi, twierdząc, że reakcja przechodzi intensywnie z chlorem i węglem bez dodatku powietrza. W pracy niniejszej stwierdzono, że dla uzyskania dobrych wyników przy chlorowaniu konieczne jest stosowanie wszystkich trzech czynników t. j. węgla, chloru i powietrza w odpowiednim stosunku. Wydaje się więc, że chlorowanie gliny przebiegać będzie według równania:



Przeprowadzono kilka doświadczeń nad zbadaniem wpływu powietrza dodawanego do chloru, na wydajność chlorowania. W doświadczeniach tych zwiększano ilość doprowadzanego chloru, od stosunku powietrza do chloru jak 1 : 1 do 1 : 6, przyczem wszy-



Rycina 3.

stkie inne parametry pozostawiono niezmiennymi. Używano brykietów o składzie: 25 g gliny + 15 g koksu + 7,5 g smoły.

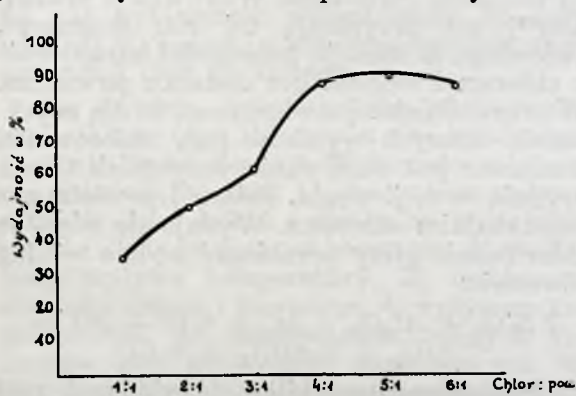
Wyniki otrzymane z tych badań przedstawione są w tablicy 4 oraz na rycinie 4.

<sup>24)</sup> l. c.

TABLICA 4.

Nr. doświad.	Stosunek chloru do powietrza (objęt.).	Skład otrzymanego kondensatu w g			W przeliczeniu na tlenki w g			Wydajność rozkładu w %			Uwagi
		AlCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
10	1 : 1	5,022	0,684		1,919	0,336		35,98	97,6		glina Nr. 8
11	2 : 1	7,140	0,700		2,728	0,344		51,14	99,7		"
12	3 : 1	8,740	0,700		3,340	0,344		62,62	99,7		"
3	4 : 1	12,225	0,892	6,055	4,673	0,439	2,140	88,58	79,8	11,6	glina Nr. 7
13	5 : 1	12,485	0,933		4,772	0,459		90,47	83,5		"
14	6 : 1	12,156	1,090		4,646	0,537		88,08	97,6		"

Jak widać z powyższych danych (tablica 4 i wykres na rycinie 4), najwyższą wydajność rozkładu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzyskano przy stosunku objętościowym chloru do powietrza, jak 5 : 1.

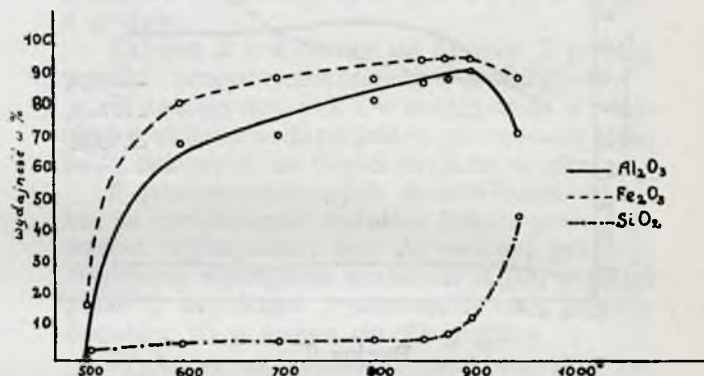


Rycina 4.

Wpływ temperatury. W procesie chlorowania glin, duży wpływ na wydajność rozkładu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posiada temperatura. Do doświadczeń brano brykiety sporządzone z 25 g gliny, 15 g koksu i 5 g smoły i przepuszczano mieszaninę chloru i powietrza w stosunku objętościowym jak 4 : 1.

Wyniki badań przeprowadzonych nad wpływem temperatury zostały zebrane w tablicy 5 i uwidocznione na wykresach (rycina 5).

Wyniki te wykazują, że w miarę wzrostu temperatury wzrasta wydajność rozkładu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W 500° glina po 4 godz działania nie ulega praktycznie rozkładowi. Podwyższenie do 600° znacznie przyspiesza reakcję, podnosząc wydajność o prawie 70%, zaś w 900° wydajność wzrosła do 90,91%. Przekroczenie temperatury 900° wpływa niekorzystnie na rozkład, ze względu na tworzenie się nowych związków Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub>, jak silimanit i mulit,



Rycina 5.

które bardzo trudno podlegają chlorowaniu. Prócz tego powstają znaczne ilości SiCl<sub>4</sub> w kondensacie, co jest zjawiskiem niepomyślnym dla procesu.

TABLICA 5.

Nr. dośw.	Temp. chlorowania	Skład otrzymanego kondensatu w g			W przeliczeniu na tlenki w g			Wydajność rozkładu w %			Uwagi
		AlCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
15	500	1,188	0,277	1,458	0,072	0,146	0,555	0,14	16,7	3,0	
16	600	9,656	0,929	3,224	3,691	0,447	1,143	69,96	81,5	6,1	
17	700	9,858	0,991	3,417	3,768	0,488	1,208	71,42	88,7	6,5	
18	800	11,394	0,991	3,598	4,355	0,488	1,272	82,56	88,7	6,9	
19	850	12,070	1,057	3,637	4,614	0,520	1,286	87,46	94,6	7,0	
20	875	12,180	1,058	4,337	4,656	0,520	1,572	88,26	94,6	8,5	
8	900	12,546	1,057	7,394	4,796	0,520	2,614	90,92	94,6	14,2	
21	950	9,949	0,892	24,013	3,803	0,439	8,489	72,09	79,8	46,0	

## Wpływ katalizatorów na wydajność chlorowania.

W doświadczeniach rosyjskich stosowano chlorki alkaliów w charakterze katalizatorów przy chlorowaniu glin. Niema jednak zgodności u różnych badaczy, co do wpływu tych katalizatorów na wydajność chlorowania. I tak Adadurow<sup>25)</sup> zaobserwował dodatni wpływ chlorku potasu na wydajność chlorowania, natomiast Woronin i Galinkier<sup>26)</sup> nie stwierdzili żadnego dodatniego wpływu, lecz przeciwnie skonstatowali niepomyślny fakt wiązania się chlorków alkaliów z chlorkiem aluminium.

Przy rozważaniu tego zagadnienia nasuwa się przypuszczenie, że katalizator będzie tem lepszy, im mniejsze jest jego ciepło tworzenia się z pierwiastków (licząc na równoważnik). Z pośród całego szeregu chlorków metali niskie ciepło tworzenia się z pierwiastków mają  $CuCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $MnCl_2$ . Postanowiono wypróbować działanie katalityczne  $MnCl_2$ , gdyż chlorek ten jest równocześnie mało lotny.

Wykonano trzy doświadczenia, z których dwa z dodatkiem  $MnCl_2$  oraz jedno bez tego dodatku. Brykiety sporządzone z 25 g gliny, 10 g koksu i 5 g smoły i wyprażone w 500°, chlorowano w 900° mieszaniną chloru i powietrza w stosunku 1 : 1.

TABLICA 6.

Nr. dośw.	Ilość chlorku manganowego w g	Wydajność rozkładu w %			Uwagi
		$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	
22	—	43,5	100,0		glina Nr. 8
23	2,5	47,1	98,0	8,3	
24	2,5	33,2	99,9		

Na podstawie wyników podanych w tablicy 6 można się zorientować, jakie różnice w wydajnościach otrzymano bez katalizatora i z jego dodatkiem w ilości 2,5 g na 25 g gliny. Ponieważ w tych doświadczeniach z  $MnCl_2$ , jak i w kilku orientacyjnych, wyko-

<sup>25)</sup> l. c.<sup>26)</sup> l. c.

nanych z zastosowaniem  $KCl$  i  $NaCl$ , nie stwierdzono zwiększenia wydajności, a przeciwnie, otrzymano mniejszą, więc zaniechano stosowania katalizatorów.

Zbadanie zachowania się różnych gatunków glin zawierających różne ilości  $Al_2O_3$  (od 21,1% do 74,6%), podczas chlorowania.

Gliny te, których skład chemiczny podano w tablicy 1, występują w różnych okolicach województwa Kieleckiego i pod względem właściwości chemicznych i mineralogicznych są bardzo różnorodne. Chlorowanie przeprowadzono w sposób podobny, jak poprzednio. Do każdego doświadczenia sporządzano brykiety złożone z 25 g gliny, 15g koksu i 7,5 g smoły. Brykiety wyprażano 4 godz w 400°, poczem chlorowano w 900° w ciągu 4 godz przy stosunku chloru do powietrza równym 4 : 1.

W tablicy 7 podano wyniki doświadczeń z glinami o różnej zawartości  $Al_2O_3$ .

Na tablicy tej widać, że z pośród różnych gatunków glin, najlepsze rezultaty na wydajność rozkładu  $Al_2O_3$  otrzymano podczas chlorowania gliny Nr. 7.

## Odżelazianie glin.

Bezwodny chlorek aluminium, otrzymywany z rozkładu glin przez działanie chloru, węgla i powietrza w wyższych temperaturach, jest zanieczyszczony chlorkami żelaza, krzemu oraz czasem tytanu.

Szereg patentów, a także i Adadurow<sup>27)</sup> w swojej pracy wskazują na to, że podczas chlorowania gliny w 300 — 400° można usunąć żelazo. Na podstawie wyników naszych prac stwierdzono, że w zakresie podanych temperatur, a nawet w 500°, przechodzą do odbieralników nieznaczne ilości  $FeCl_3$ . Wyniki te są zgodne z wynikami prac N. Woronina i I. Galinkera<sup>28)</sup>, którzy przypuszczają, że na tej drodze nie da się praktycznie uskuteczyć wydzielenia żelaza. Chlorowanie  $Fe_2O_3$ , zawartego w glinie, nie o wiele wy-

<sup>27)</sup> l. c.<sup>28)</sup> l. c.

TABLICA 7.

Nr. dośw.	Nr. gliny	Skład otrzymanego kondensatu w g			W przeliczeniu na tlenki w g			Wydajność rozkładu w %			Uwagi
		$AlCl_3$	$FeCl_3$	$SiCl_4$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	
3	7	12,225	0,892	6,055	4,673	0,439	2,140	88,58	79,8	11,6	
25	6	15,922	0,867	3,028	6,086	0,426	1,071	61,94	100,0	7,7	
26	3	8,763	1,003	1,465	3,350	0,496	0,518	31,94	82,7	3,7	
27	1	30,201	0,545	1,839	11,544	0,268	0,650	61,90	82,6	12,3	

przedza chlorowanie  $Al_2O_3$  i zachodzi prawie równolegle z nim. Tworzy się prawdopodobnie także  $FeCl_2$ , który, w odróżnieniu od  $FeCl_3$ , można odpędzić przy znacznie wyższych temperaturach.

Oprócz metod opisanych na początku niniejszej publikacji, dotyczących odżelaziania glin lub boksytów, istnieją jeszcze możliwości oczyszczania gotowego produktu ( $Al_2Cl_6$ ) od  $FeCl_3$  i  $SiCl_4$  przy pomocy frakcyjowanej kondensacji, wykorzystując różnice temperatur zestalania się tych związków w samych aparatach kondensacyjnych.  $FeCl_3$ , jako najmniej lotny związek, osiadłby na ściankach w pierwszej niechłodzonej, a izolowanej części aparatów kondensacyjnych, przyczem jednak zestalałaby się również pewna część  $AlCl_3$ . W drugiej nieizolowanej części osiadałaby reszta chlorku żelaza i prawie wszystkich  $AlCl_3$ . Chlorek krzemu natomiast, zestaliby się na ściankach najchłodniej szej części aparatów.

Przeprowadzono kilka doświadczeń celem zbadania, w jakim stopniu podlegają działaniu chlorowodoru różne gatunki glin krajowych.

Traktowanie gliny gazowym chlorowodorem, w celu oczyszczenia jej od tlenków żelaza, można uważać, jako czynność wstępną przed właściwym chlorowaniem. Do doświadczeń używano glin Nr. 1, 3, 6 i 7, z których sporządzano brykiety o składzie: 25 g gliny, 15 g koksu i 7,5 g smoły.

Brykiety po wyprażeniu i rozdrobnieniu poddawano działaniu chlorowodoru w 900° w ciągu 4 godzin.

Wyniki doświadczeń podaje tablica 8.

TABLICA 8.

Nr. dośw.	Nr. gliny	Wydajność rozkładu w %		
		$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$SiO_2$
28	7	2,1	75,4	
29	6	3,8	87,8	1,9
30	3	4,4	84,0	0,9
31	1	3,5	100,0	2,5

**Niklowanie na czarno.** I. L. Downes w czasopiśmie Monthly Rev. Am. Elektro Platers Soc. 22, 8, (1935), podaje następujący skład kąpielii, służącej do wydzielania czarnego niklu:

siarczan niklu . . . . .	63 g
„ amonowo-niklowy . . . . .	38 g
„ cynku . . . . .	31 g

Jak widać z wyników zebranych w tablicy 8, wydajność rozkładu  $Fe_2O_3$ , zawartego w glinie, dochodzi do 100%, w zależności od jakości gliny wziętej do doświadczenia, tlenek glinu zaś jest atakowany przez chlorowodór w nieznacznym stopniu.

W opracowaniu części doświadczałnej niniejszej pracy brał udział p. S. Sosiński.

### Streszczenie.

Przeprowadzono badania w skali laboratoryjnej nad otrzymywaniem bezwodnego chlorku aluminium z glin krajowych. Zbadano wpływ następujących czynników na wydajność rozkładu glin podczas chlorowania:

- 1) temperatury,
- 2) różnych ilości koksu i smoły,
- 3) katalizatorów,
- 4) stosunku objętościowego chloru do powietrza.

Prócz tego zbadano zachowanie się różnych gatunków glin podczas chlorowania, oraz wykonano doświadczenia nad odżelazianiem glin przy pomocy chlorowodoru.

W wyniku tych badań stwierdzono, że proces chlorowania glin przebiega najlepiej w 900°, przy odpowiednim dodatku koksu i smoły oraz przy stosunku chloru do powietrza ok. 4 : 1, z wydajnością dochodzącą do 90,9%. Dodatek katalizatorów nie przyspiesza biegu reakcji.

### ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurden Laboratoriumsversuche durchgeführt zur Darstellung von Aluminiumchlorid aus einheimischen Tonen. Es wurde durchgeprüft, welchen Einfluss auf die beim Chlorieren erreichbare Zersetzung der Tone folgende Faktoren haben: die Änderungen der Temperatur, der zugefügten Koks- und Teer-Mengen, des angewandten Mischungsverhältnisses von Chlor und Luft und endlich die verschiedenen Katalysatoren.

Des weiteren wurde das Verhalten verschiedener Tonarten beim Chlorieren festgestellt.

Es wurden Versuche über Enteisung der Tone vermittels Chlorwasserstoff gemacht.

In obigen Versuchen wurde festgestellt, dass die Chlorierung der Tone am besten verläuft: bei 900° unter Zusatz entsprechender Mengen von Koks und Teer und bei einem Mischungsverhältnis von Chlor und Luft wie 4 : 1 und dass eine Ausbeute bis zu 90,9% erreicht wird.

Ein Zusatz von Katalysatoren hat keinen beschleunigenden Einfluss auf die Reaktion.

rodanek sodu . . . . .	13 g
woda . . . . .	1 l

Warunki dobrego przebiegu procesu są następujące: anody węglowe, katoda poruszana, gęstość katodowa  $0,1 \div 0,15 \text{ A/dm}^2$ , napięcie  $1,5 \div 2 \text{ V}$ ,  $p_H$   $6,6 \div 6,8$ , temperatura  $18 \div 26^\circ$ .

Przed tem postępowaniem dobrze jest pokryć przedmioty cienką powłoką niklu.