

Rozwój historyczny reakcji konwersji

Le développement historique des réactions de conversion **Pl. Jedności Robotniczej 1**

TADEUSZ KUCZYŃSKI

Zakład Nieorganicznej Technologii Chemicznej Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 12 października 1936

Termin konwersja w technologii chemicznej nie jest dość ściśle zdefiniowany. Bardzo wiele reakcji chemicznych możnaby nazwać konwersją (wymianą), a w poszczególnych fabrykach tę lub ową reakcję gazową, lub też w fazie płynnej, lub stałej nazywa się konwersją, a aparat, w którym jakakolwiek „zmiana” chemiczna zachodzi konwerterem. W ściślejszym i ograniczonym jednak tego słowa znaczeniu przez konwersję (wymianę) rozumie się reakcję w roztworach pary soli, z których powstaje nowa para soli. Nie posiadamy specjalnej technologii chemicznej, traktującej o takich konwersjach, także i czysto naukowe dzieła z dziedziny reguły faz za mało uwzględniają te interesujące reakcje wymiany. Cała niemal literatura znajduje się w patentach. Dlatego też wydaje mi się nie od rzeczy przedstawić poniżej obecny stan tego działu.

Konwersje były przeprowadzane już bardzo dawno. Szczególnie łatwo przeprowadzić wymiany, w których jedna z powstających soli jest trudno lub średnio trudno rozpuszczalna. Przy wytrącaniu trudno rozpuszczalnych soli operuje się w rozcieńczonych roztworach w stosunku do soli nierozpuszczalnej. Dlatego też można stosować z pewnymi zastrzeżeniami prawo działania mas, które przy zastosowaniu pojęcia iloczynu rozpuszczalności ułatwia nam bardziej ilościowe przeprowadzenie reakcji wytrącania jednej soli. W tych wypadkach pewne znaczenie ma jeszcze adsorpcja przez sól trudno rozpuszczalną innych jonów zawartych w roztworze; tę sprawę ujmuje się przeważnie eksperymentalnie z uwzględnieniem spostrzeżeń i praw Fajansa. W technice przy przeprowadzaniu takich konwersji odmiennie postępuje się w przypadku, kiedy osad jest wartościowy, a odmiennie, gdy pozostały roztwór posiada wartość techniczną. Jednakże sprawy te pomimo wszystko są proste i łatwe do opanowania. Komplikacje występują tylko w razie tworzenia się soli podwójnych, kilku

hydratów, specjalnych wypadków wpływów wzajemnych rozpuszczalności i tworzenia się soli w postaciach źle się sączących. Kiedy jednak przejdziemy do konwersji, w której produkty są łatwo rozpuszczalne, to wówczas sprawa komplikuje się bardzo znacznie. Przede wszystkim operujemy w roztworach stężonych i dlatego nie można w sposób prosty stosować prawa działania mas. Wówczas opieramy się w zupełności na regule faz, wyprowadzonych z niej wnioskach i na badaniu stanu równowagi w układach czteroskładnikowych. Dopiero takie ujęcie sprawy, a zatem eksperymentalne zbadanie składu roztworów w zależności od soli będącej w osadzie, przedewszystkiem zatem kreślenie diagramu dwu odwracalnych par soli, bez prób teoretycznego wyliczenia i stosowania prawa działania mas, pozwala na naukowe rozważenie maksymalnej wydajności soli, o którą chodzi. Wydajność tę podaje się osobno dla kationu i anionu, choćby ze względów czysto kalkulacyjnych.

Pewną trudność sprawia kreślenie diagramów układów czteroskładnikowych w sposób przejrzysty tak, aby wyprowadzenie składów wszystkich możliwych roztworów w zależności od temperatury było zupełnie łatwe. Niestety wszystkie te metody może nie są takie, jakbyśmy sobie tego życzyli, ponieważ należałoby takie diagramy przedstawiać w przestrzeni czterowymiarowej, co stanowi trudność. W każdym razie dzisiejsze metody muszą być i są dla nas wystarczające.

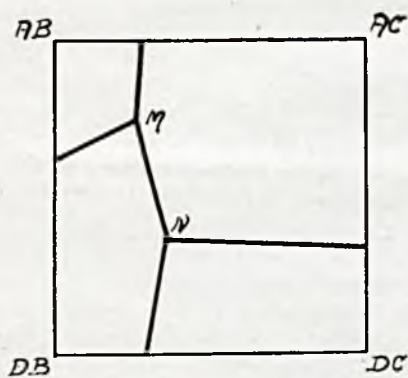
Ze wszystkich sposobów przedstawiania układów dwu par soli, może najczęściej spotykany w podręcznikach, a tu najwygodniejszy ze względu na dalsze przeprowadzone rozumowanie, jest sposób czworoboku Vannekego.

Rycina 1 przedstawia taki diagram dla pewnej pary soli i pewnej temperatury. Nie wrysowano jeszcze na niej izohydr ze względu na uproszczenie dalszego rozumowania.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
Warszawa

y-81.

Rysowanie izohydr jest kłopotliwe, i przy tym sposobie przedstawiania trudno jest szybko orientować się w składzie roztworów. Diagram ten jednak odrazu wyświecła pewną możliwość podzielenia teoretycznego wszystkich konwersji. Konwersje można podzielić na przebiegające w kierunku tworzenia się trwałej pary soli t.j. takich, które mogą istnieć obok siebie i w kierunku nie trwałej pary soli, t.j. takich, które nie mogą istnieć obok siebie. To rozróżnienie jest decydujące, dlatego, że jak dalsze rozumowanie wykaże, w pierwszym wypadku można konwersje przeprowadzać ze stuprocentową wydajnością, w drugim zaś wydajność nie może być wysoka i jest uwarunkowana rozpuszczalnością soli, czyli położeniem pewnych charakterystycznych punktów na diagramie (składem roztworów). Szczegółowe zbadanie układów czteroskładnikowych pozwala na szybkie orientowanie się w wypadkach skomplikowanych tworzenia się soli podwójnych, różnych hydratów itp.

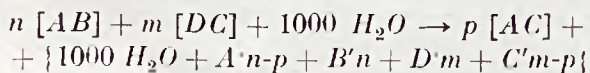


Rycina 1.

Konwersje przedstawia się zwykle symbolem, który oznacza tylko, o którą parę soli chodzi:



natomiast równanie konwersji dla pewnej temperatury można przedstawić w jakikolwiek sposób racjonalny, chociażby nawet w następujący¹⁾:



Dawniejsze sposoby przeprowadzania konwersji polegały na wprowadzeniu w roztwór przy optymalnej temperaturze soli wyjściowych, przyczem opadała jedna z soli końcowych z wydajnością większą lub mniejszą w zależności od składu roztworu końcowego. Interesuje nas tutaj narazie tylko statyka

¹⁾ Tak jak przyjęto w termochemii używam nawiasów okrągłych () dla oznaczenia fazy gazowej, nawiasów wężyka { } dla fazy płynnej, a klamery [] dla faz stałych.

tego zjawiska, a więc stosowanie prawa działania mas do soli bardzo trudno rozpuszczalnych, względnie reguły faz i diagramów do soli łatwo rozpuszczalnej. Narazie nie bierze się pod uwagę kinetyki samej reakcji. Czasem ma ona dość wielkie znaczenie, bo choć to są reakcje międzyjonowe, przebiegające bardzo szybko, to jednak rozpuszczanie może przebiegać powoli tak samo jak i dochodzenie roztworów do stanu równowagi, kiedy występują częstokroć niedosycenia lub przesylenia. Sprawa kinetyki jest natomiast bardzo ważna i decydująca przy innych sposobach rozwiązania konwersji.

Jeżeli sobie przedstawimy konwersję jako przeprowadzenie reakcji w ten sposób, że mieszamy w pewnym porządku parę soli wyjściowych i wodę, a otrzymujemy końcową sól w stanie stałym i roztwór o optymalnym składzie, to wydajność konwersji z małymi wyjątkami nie może być dobra. Skutkiem tego wysiłano się w kierunku podwyższenia tej wydajności względnie dojścia do wydajności stuprocentowej. Te drogi były następujące. Przede wszystkim można jakąś sól wartościową otrzymywać inną drogą, aniżeli drogą wymiany. I tak n.p.: dla otrzymywania azotanu potasowego nie koniecznie musi się wychodzić z azotanu sodowego i chlorku potasowego, lub też azotanu wapniowego i siarczanu potasowego, ale można zupełnie innymi drogami n.p. bezpośredniego działania kwasu azotowego na chlorek potasowy starać się otrzymać azotan potasowy. Istnieje cały szereg różnych dróg omijających konwersję, są one jednak trudne do realizacji z wielu powodów. Konwersja natomiast jest reakcją bardzo prostą, łatwą do przeprowadzenia, chodzi tylko o zwiększenie wydajności, do czego dąży się różnymi sposobami.

Jeżeli mamy do przeprowadzenia konwersję w kierunku nietrwałej pary soli, to zasadniczo nie jest możliwe podniesienie wydajności, a tylko osiągnięcie tej optymalnej wydajności, którą odczytujemy z diagramów pracując w najodpowiedniejszej temperaturze, kiedy to skład roztworu końcowego jest dla nas najkorzystniejszy. Nie mniej jednak możemy w wyjątkowych wypadkach powiększyć wydajność, a to wówczas, gdy układ jest bardziej skomplikowany i występują sole podwójne. Wówczas idąc drogą otrzymywania soli podwójnych, n.p. przez odparowanie roztworów pokonwersyjnych, można odzyskać część składnika wartościowego. Takim przykładem skomplikowanym jest przeróbka roztworów pokonwersyjnych siarczanu magnezu i chlorku potasu.

W ostatnich czasach okazało się, że stosowanie roztworów nie wodnych, ale wodno-amoniakalnych, dalej roztworów wodno-alkoholowych i alkoholowych, dalej acetonu itp.

wreszcie stosowanie jako rozpuszczalnika gazów skroplonych a szczególnie płynnego amoniaku lub dwutlenku siarki, pozwala na przeprowadzenie konwersyj z rezultatami o wiele lepszymi, choć rozpuszczalności soli są wogóle mniejsze, czyli wydajność soli z jednostki objętości roztworów dość mała. W takich roztworach przebiegają nieraz reakcje wymiany w kierunkach zupełnie nieprzewidywanych dzięki zupełnie innym stosunkom rozpuszczalności.

Koncepcja używania roztworów nie wodnych względnie częściowo wodnych da się stosować bardzo często także jako środek pomocniczy już po przeprowadzeniu właściwej konwersji przez wytrącenie z roztworu pewnej części soli wartościowych innym rozpuszczalnikiem lub gazem łatwo się rozpuszczającym. W ten sposób można uzyskać o wiele wyższe wydajności, a dodatkowy rozpuszczalnik da się łatwo regenerować z małymi stosunkowo stratami²⁾. Ogólnym sposobem przeprowadzenia konwersji na drodze okólnej jest sposób przez permutyty. W zasadzie przeprowadza się konwersję w następujący sposób: Permutyt potasowca przepłukuje się roztworem soli wapniowca (lub amonu). Wówczas tworzy się permutyt wapniowca. W roztworze otrzymujemy rozcienioną sól potasowca. Permutyt wapniowca regeneruje się na permutyt potasowca przez działanie mniej lub więcej stężonych roztworów tanih soli potasowca. Opracowanie techniczne powyższego sposobu jest dość skomplikowane, jeżeli chodzi o przeprowadzenie konwersji trochę bardziej ilościowo a zatem przeciwnie i systematycznie. Dlatego zdaje się nie ma on dotychczas ogólniejszego znaczenia. Nie mniej jednak ten sposób postępowania jest interesujący i umożliwia przeprowadzenie konwersyj takich, które innym sposobem nie byłyby do pomyślenia.

Jeszcze jednym ze sposobów ulepszenia konwersji przebiegających z małą wydajnością jest sposób przez sole pomocnicze trudnorozpuszczalne (np. *Pb*), które się przeobraża osobno.

O wiele łatwiej przedstawiają się sposoby powiększenia wydajności konwersji prowadzonej w kierunku trwałej pary soli. Proste rozumowanie na podstawie reguły faz i prawa działania mas nasuwa myśl, że należałoby znaleźć warunki, w których wydzielamy najpierw pierwszą sól pokonwersyjną, następnie w zmienionych warunkach drugą sól i w ten sposób przy pomocy jednego

roztworu moglibyśmy przeprowadzić przy najmniej teoretycznie konwersję nieskończonej ilości soli wyjściowych. (Ten sposób rozumowania jest oczywiście ważny i dla otrzymywania nietrwałej pary soli, przeprowadzenie jednak tej idei natrafia tam na poważne trudności).

Najstarszym pomysłem z tej dziedziny było otrzymywanie saletry potasowej i chlorku sodowego z saletry chilijskiej i chlorku potasowego. Wykorzystując bardzo wielkie różnice rozpuszczalności, pracuje się najpierw w temperaturze wrzenia, roztwór zadaje się chlorkiem potasowym, który przechodzi do roztworu. Wytrąca się przytem sól kuchenna, dla której współczynnik temperatury rozpuszczalności jest prawie we wszystkich wypadkach i we wszystkich roztworach praktycznie biorąc równy zeru. Po oddzieleniu chlorku sodowego od roztworu krystalizuje przy ochłodzeniu azotan potasowy. Po oddzieleniu tegoż roztwór zadajemy znowu azotanem sodowym i chlorkiem potasowym w temperaturze wrzenia i w ten sposób teoretycznie z wydajnością 100% przy pomocy małej stosunkowo ilości cieczy, można otrzymać dowolną ilość soli kuchennej i saletry potasowej. Wydajność objętościowa soli z 1 m³ roztworu jest dość dobra, a czas trwania reakcji niezbyt długi. Praktycznie ta rzecz o tyle się komplikuje, że wydzielone i odsączone kryształy szczególnie soli kuchennej, zawierają pewną ilość roztworu przyczepnego, a także i oblepiają chlorek potasowy. Temu zaradzić można częściowo przez centryfugowanie i dalej przez nakrywanie kryształów. Często zatem przy takim prowadzeniu konwersji trzeba dodatkowo te popłuczyny odparowywać.

Sposób ten da się stosować w wielu wypadkach. Pewną odmianą tego sposobu byłoby to, że najpierw roztwór wymrazamy i w niskich temperaturach krystalizujemy jedną sól, a następnie w podwyższonej temperaturze wydzielamy drugą sól. Stosuje się to z pewnymi odmianami n.p. przy konwersji soli kuchennej i kwaśnego węglanu amonowego na kwaśny węglan sodowy i chlorek amonowy. Oba powyższych sposobów nie można nazwać ogólnymi, czasem bowiem współczynniki rozpuszczalności soli w układach czteroskładnikowych nie są od siebie tak różne, aby przy pracy w dwóch różnych temperaturach otrzymywać wydajności objętościowe (t.j. z jednego metra sześciennego) dostatecznie duże, które mogłyby mieć jakiegokolwiek znaczenie techniczne. Gdy obie sole końcowe mają duży, ale prawie równy współczynnik temperatury rozpuszczalności, to można z powodzeniem do ich rozdzielania użyć sposobu opanowanej krystalizacji dwu soli z roztworów według pat. pol. 20678.

²⁾ Sposób ten wytrącania z jakichkolwiek roztworów innym rozpuszczalnikiem soli wartościowych może być ogólnie stosowany i naogół wypada taniej od odparowywania roztworów itp. zabiegów, pomimo strat ok. 3% rozpuszczalnika przy rektyfikacji.

Analogiczne są prace prof. Gluuda³⁾. Wykazały one, że można pójść jeszcze inną drogą. Przy konwersji soli kuchennej z kwaśnym węglanem amonowym zadaje on najpierw roztwór steżony obliczoną ilością jednej soli wyjściowej, otrzymując jedną ze soli końcowych, następnie zadaje drugą solą wyjściową otrzymując drugą sól końcową. Wyrażając się naukowo, pracuje on (patrz diagram) w punkcie potrójnym raz M drugi raz N, wykorzystując składy tych roztworów. W pracach Gluuda okazało się, że wydajność objętościowa przy takim postępowaniu byłaby bardzo nieznaczna. Gdy jednak dodał Gluud do tych roztworów jeszcze pewnej ilości łatwo rozpuszczalnych soli amonowych n.p. rodanku amonowego, to składy roztworów w tych punktach potrójnych zmieniły się bardzo na korzyść, umożliwiając pracę z dość dużą wydajnością objętościową.

Praca powyższa Gluuda podobnie jak inne analogiczne prace nie miałyby szczególnego znaczenia, gdyby nie poruszona przez niego zupełnie inna sprawa, z której ściśle biorąc wyszedł przy swoich badaniach.

Stwierdził on rzecz, która nam się dzisiaj wydaje zupełnie prostą i elementarną, podczas gdy podówczas nie była ogólnie znana. Gdy do roztworu o składzie leżącym w jakimkolwiek punkcie na linii MN, który jest zatem w równowadze z trwałą parą soli AC i BD (rycina I) dodamy nietrwałej pary soli, a więc AB i CD, w równoważnikowej ilości, to wówczas te sole jako nie mające prawa egzystencji na tej linii (w tych roztworach) będą musiały przechodzić do roztworu, a na to miejsce wytrącać się będzie z roztworu oczywiście przesyconego⁴⁾ trwała para soli. A więc można konwersję w sposób ogólny przeprowadzać w ten sposób, że wychodzi się z nietrwałej pary soli w stanie stałym w stosunku równoważnikowym, dodaje się jej do roztworu stojącego w równowadze z trwałą parą soli i otrzymuje się po pewnym czasie na dnie mieszaninę trwałą parę soli również w stosunku równoważnikowym.

W pierwszej chwili wydałoby się, że taki sposób postępowania nie jest korzystny dlatego, że problem rozdzielania mieszaniny dwu soli jest trudny do rozwiązania.

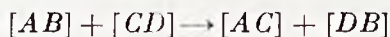
Ideę jednak poruszoną przez Gluuda opracowuje szereg badaczy w najrozmaitszy sposób. Już w tuż następujących patentach

³⁾ Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H. Dr. W. Gluud: Patenty niemieckie 388396, (19. IV. 1921, 30. XI. 1923), 530028 (22. II. 1924, 20. VII. 1931), 534211 (27. XI. 1924, 24. X. 1931), 534212 (24. XII. 1924, 24. X. 1931). Prof. Dr. W. Gluud i Dr. B. Loepmann. Z. angew. Chem. 43, 190, (1930).

⁴⁾ Stopień „bieżącego przesyconia” roztworu można ocenić sposobem inż. Grzymka przez badanie habitus kryształu.

I. G. i Bamagu⁵⁾ widzimy, że badacze zorientowali się w tym, że niektóre sole mają tendencje do krystalizacji w wielkich kryształach, a inne w mniejszych, jak to zresztą wskazał Retgers⁶⁾. N.p. azotany sodowe, potasowe, chętnie i łatwo krystalizują w wielkich kryształach, a chlorek amonowy w kryształach małych. Nadto chlorek amonowy ma ciężar właściwy bardzo mały w porównaniu z azotanami. Te spostrzeżenia umożliwiły rozdzielanie otrzymanej trwałej pary soli przez odsiewanie na mokro lub też szlamowanie. Ogólnie biorąc możnaby próbować zastosować jakikolwiek sposób wzbogacenia do rozdzielania mieszaniny trwałej pary soli, ze wszystkich tych metod prócz dwu powyższych proponuje się jeszcze flotację⁷⁾. Czystość otrzymanych soli jest dobra, szczególnie jeśli się je nakryje gorącymi roztworami.

Powyższe postępowanie stanowi ogromny postęp w dziedzinie przeprowadzenia konwersji, którą podówczas naprawdę można napisać dla trwałej pary soli w sposób następujący:



Dalszy postęp jest do zanotowania w opisie patentowym polskim 20678⁸⁾ gdzie stwierdzono, że można przy przeprowadzaniu reakcyj wymiennych otrzymywać kryształy jednej i drugiej soli w taki sposób, że jedna sól będzie krystalizowała w dużych kryształach a druga w małych, jeśli krystalizację prowadzić w sposób opanowany. Opanowana krystalizacja dziś już powszechnie znana⁹⁾, polega na tym, że reguluje się przez dodawanie ilości zarodników jednej i drugiej soli, nie dopuszcza do dzikiego zarodnikowania i w ten sposób zmusza kryształy do na-

⁵⁾ I. G. dr. Ph. Osswald. Pat. niem. 476254 (1. XI. 1924, 25. IV. 1929) konwersja azotanu amonowego i chlorku sodowego, szlamowanie. I. G. dr. Ph. Osswald. Pat. niem. 493565 (18. XI. 1924, 28. II. 1930) konwersja azotanu amonowego i chlorku potasowego, szlamowanie. — Pat. niem. 505777 (18. XI. 1924, 14. VIII. 1930) ogólnie z azotanem amonowego inne azotany. I. G. dr. Ph. Osswald i dr. K. Schäd. Pat. niem. 493000 (18. XI. 1924, 23. II. 1930) po szlamowaniu nakrywanie ciepłym roztworem. Bamag. Pat. niem. 567363 (5. III. 1930, 31. XII. 1932) odsiewanie na mokro azotanu sodowego i chlorku amonowego. — Pat. niem. 573627, dodatkowy do 567363, ulepszenie odsiewania.

⁶⁾ I. W. Retgers Z. physik Chem. 9, 278, (1892). Według dzisiejszego stanu wiedzy można zupełnie łatwo regulować „tendencje” krystalizowania dowolnego ciała na wielkie lub małe kryształy, zjawisko to jest już opanowane.

⁷⁾ Bamag. F. Nessler. Pat. niem. 567844. (24. V. 1930, 22. XII. 1932). — I. G. F. Nessler. Pat. niem. 605746. (24. III. 1923, 1. XI. 1924).

⁸⁾ Tadeusz Kuczyński Pat. pol. 20678. (21. IV. 1933, 29. X. 1934).

⁹⁾ Z. Stanisław. Przemysł Chem. 18, 25, (1934), T. Kuczyński. Kongres w Madrycie, t. III, str. 421, 1934 patrz zresztą w podręcznikach.

rastania na dowolną z góry obliczoną wielkość w granicach specyficznych własności danego ciała. Zastosowanie opanowanej krystalizacji przy przeprowadzeniu konwersji w sposób wyżej podany pozwala nie na przypadkowe otrzymywanie kryształów jednego ciała dużych, drugiego zaś małych lecz z góry opanowane i przewidziane. Dzięki temu wydajność rozdzielania tych dwóch ciał od siebie przez odsiewanie na mokro przez sito jest bardzo wysoka, a czystość bardzo znaczna. Wobec powyższego zdaje się, że nie będzie sprawiało trudności ilościowe przeprowadzenie jakiegokolwiek konwersji w kierunku trwałej pary soli (patrz jednak niżej przy solach wapniowych).

Przy przeprowadzaniu takich konwersji spotyka się także z innymi trudnościami leżącymi w dziedzinie kinetyki procesów. Normalnie przeprowadza się konwersję w ten sposób, że do jakiegokolwiek roztworu, którego skład leży na linii MN dodaje się nietrwałej pary soli. Przechodzi ona do roztworu, roztwór staje się bardzo przesycony, tak, że po pewnym czasie zaczyna krystalizować trwała para soli. Krystalizację tę prowadzi się przez sztuczne zarodnikowanie w sposób opanowany. Normalnie zatem rozpuszczanie przebiega bardzo szybko, natomiast krystalizacja jest procesem powolnym. Są jednak wypadki i odmienne. Zanim sól nietrwała się rozpuści, już roztwór przesycający się zaczyna krystalizować tak szybko, że oblepia całkowicie jedną lub też obie nietrwałe sole. W tym wypadku przeprowadzenie konwersji w sposób prosty dla otrzymania czystych soli jest niemożliwe. Dopiero I. G.¹⁰⁾ znalazła pewne rozwiązania. I tak n.p. jeżeli znajdujemy się w punkcie M w diagramie, to do tego roztworu stojącego w równowadze z trzema solami, można dodać zatem dowolną ilość soli AB. Wkraplając roztwór N całkiem powoli, powodujemy przechodzenie soli AB do roztworu; wytrąca się trwała para soli a oblepianie nie następuje.

Powyższe wywody wykazują już, jakie ogromne korzyści techniczne dają te opracowania w stosunku do dawniejszych. Dawniej dla otrzymania azotanu sodowego i chlorku amonowego trzeba było kroczyć bardzo skomplikowanymi drogami np. kwaśny węglan sodowy i chlorek amonowy otrzymywano przez wymrażanie roztworów soli kuchennej i kwaśnego węglanu amonowego. Następnie kwaśny węglan sodowy rozpuszczano w kwasie azotowym i odparowywano. Tymczasem wychodząc z azotanu amonowego i chlorku sodowego jako nietrwałej pary soli, otrzymuje się z łatwością azotan sodowy i chlorek amonowy w czysto-

ściach technicznie zadowalających. Analogicznie zupełnie otrzymuje się azotan potasowy.

Te nowe sposoby przeprowadzania konwersji ulepszone dalej patrząc na nie ze stanowiska czysto praktycznego.

Najważniejsza bezwarunkowo w przemyśle jest konwersja azotanowa. Najprostszym i najłatwiejszym do otrzymania azotanem, którym dysponuje przemysł jest azotan amonowy; otrzymuje się go przez neutralizację kwasu azotowego i odparowanie, częściowo wykorzystując ciepło neutralizacji. Oba surowce stoją do dyspozycji we fabryce syntetycznego amoniaku. Jedynym tańszym i równie wygodnym w otrzymywaniu mógłby być azotan wapniowy. Jest on jednak bardzo niedogodny do konwersji na trwałą parę soli. Układy ze solami wapniowymi są niezmiernie wysokiego stężenia i lepkości. Krystalizują one bardzo źle, a specjalnie chlorek wapniowy jest trudny w opanowaniu. Rozległe próby krystalizacji układów konwersyjnych wapniowych w roztworach kwaśnych i alkoholowych w tutejszym laboratorium nie dały narazie pozytywnego rezultatu. Sprawa ta jednak musi znaleźć jakieś dobre rozwiązanie, choćby ze względu na coraz bardziej wzrastające znaczenie chlorku wapniowego jako produktu do zbijania pyłu na drogach i koagulacji gliny na błotnistych ścieżkach i bezdrożach. Wobec jednak obecnego stanu sprawy, przy wszystkich konwersjach najważniejszym produktem wyjściowym jest azotan amonowy. Ważne do dalszego otrzymywania są azotan potasowy i sodowy, które z łatwością, jak wyżej wspomniano, otrzymuje się przez konwersję z odpowiednimi chlorkami.

Zamiast używania do tych konwersji czystego chlorku potasowego lub chlorku sodowego okazało się możliwym użycie naturalnego sylwinitu. Fakt ten jest dużego znaczenia, jeżeli uprzytomnimy sobie, że tona chlorku potasowego czystego ma wartość około 300 zł., a tona chlorku potasowego w sylwinitie wydobyłym wprost z kopalni przedstawia wartość około 18 zł. Tak samo sól kuchenna zawarta w sylwinitie przedstawia znacznie niższą wartość, raczej odpadkową, a więc ujemną, aniżeli czysta kupna sól kuchenna z warzelnii. To też kilkakrotnie próbowano już przerabiać sylwinit na azotan potasowy. Jest to możliwe n. p. przy konwersji sylwinitu z saletrą chilijską¹¹⁾. Wtedy otrzymuje się wprost azotan potasowy obok soli kuchennej. Jednakże te konwersje nie mają praktycznego znaczenia. Dopiero opracowanie konwersji sylwinitu z azotanem amonowym, może dać duże rezultaty prak-

¹⁰⁾ I. G. Pat. franc. 788521 (28.IV.1935. 11.X.1935).

¹¹⁾ n. p. B. A. S. F. Pat. niem. 306334 (11. III. 1916, 27. IX. 1920).

tyczne¹²⁾. Przy tej konwersji pracuje się w układzie pięcioskładnikowym; nie został on jeszcze całkowicie pod względem eksperymentalnym zbadany. W układzie tym interesujące dla nas są następujące punkty początkowe. Punkt nazwany przez nas K, w którym roztwór stoi w równowadze z azotanem potasowym, chlorkiem amonowym, chlorkiem sodowym i chlorkiem potasowym. Drugi punkt interesujący został nazwany N, roztwór stoi w nim w równowadze z azotanem sodowym, chlorkiem amonowym, azotanem amonowym i azotanem potasowym. Jeżeli do roztworu mającego skład punktu K dodawać będziemy drobno zmielonego sylwinitu i azotanu amonowego, to wówczas chlorek potasowy będzie przechodził do roztworu, tak samo jak też i dodawany azotan amonowy. Wytworzą się kryształy saletry potasowej, które z łatwością można wyhodować na bardzo duże, dające się ilościowo odsiąć od drobno zmielonego chlorku sodowego i drobno kryształicznego powstającego chlorku amonowego. Niestety okazało się, że przy tej konwersji często następuje wyżej wspomniane oblepianie się chlorku potasowego. Dlatego też najlepiej przeprowadzić tę konwersję w sposób następujący. Do roztworu K dodaje się drobno zmielonego sylwinitu, następnie wkrapla się do tej zawiesiny roztwór N. Wówczas przebiega reakcja tworzenia się azotanu potasu na koszt zawartego w roztworze N w wielkiej ilości azotanu sodowego. Powrotne przejście z roztworu K do N jest bardzo łatwe przez dodawanie azotanu amonowego, wytrąca się wówczas chlorek amonowy, dopóki się nie przejdzie do punktu N.

W ten sposób, jak widzimy, można ze sylwinitu otrzymać azotan potasowy przez konwersję z azotanem amonowym. Wydajność tego procesu i czystość otrzymywanych soli jest dość duża pomimo przychepności roztworu do kryształów. Przy solach polskich jest korzystny także ten moment, że ility zawarte w naturalnym sylwinitie dobrze się w tych roztworach koaguluja i przez to dają się dobrze filtrować.

Według powyższej metody otrzymuje się ze sylwinitu azotan potasowy i chlorek amonowy, lub też mieszaninę soli kuchennej i części nierozpuszczalnych, a więc ility i anhydrytu wraz z wytworzonym chlorkiem amonowym. Z tej mieszaniny należałoby zregenerować amoniak przez uciążliwą destylację tych szlamów z mlekiem wapiennym. Główne straty w tym procesie leżą w pewnej ilości roztworu przychepnego wysokowartościowego do tej pozostałości, wymywanie dokładniejsze powoduje konieczność odparowywania roztworów.

Dalszym postępowaniem w rozwoju konwersji sylwinitu surowego jest przeróbka zupełna w cyklu zamkniętym sylwinitu na azotany, czyli konwersja podwójna raz na azotan potasowy, drugi raz na azotan sodowy¹³⁾.

Pierwsza faza procesu jest identyczna z poprzednio opisanym patentem. W drugiej fazie procesu ciecz z osadem chlorku sodowego, chlorku amonowego i ciał nierozpuszczalnych zadaje się azotanem amonowym tak, aby przejść do punktu N i następnie dalej w ilości wystarczającej do konwersji soli kuchennej. Wówczas pod wpływem nadmiaru azotanu amonowego, przechodzi do roztworu cały chlorek sodowy, a na jego miejsce wytrąca się azotan sodowy i chlorek amonowy. Znowu dadzą się one rozdzielić od siebie przez mokre odsiewanie w sposób technicznie wystarczający. Pewne straty wydajności ponosi się na skutek przychepności roztworów pięcioskładnikowych do oddzielanych kryształów. Nakrywa się je przy centryfugowaniu ciepłymi roztworami pięcioskładnikowymi lub wreszcie czystymi roztworami odnośnych soli, które użyte ewentualnie w nadmiarze muszą być następnie odparowywane.

Trzecią fazą przeróbki jest odsączenie salmiaku zanieczyszczonego ciałami nierozpuszczalnymi zawartymi w surowym sylwinitie. Salmiak ten po nakryciu nadaje się do dalszej przeróbki lub na sztuczny nawóz.

W zasadzie wszystkie te konwersje przeprowadza się izotermicznie. Przejaw cieplny tych reakcyj jest w sumie zerowy, ale poszczególne stadia przebiegają już to z pochłonięciem, już to z wydzieleniem ciepła.

Okazało się jednak korzystnym przeprowadzanie konwersji w dwóch temperaturach wyższej i niższej, a to głównie w tym celu, aby uzyskać lepsze narastanie kryształów. Różnice w wielkościach kryształu są bardzo znaczne tak, że oddzielanie ich nie następuje żadnych trudności. Po wielu jednak przeprowadzonych konwersjach przy pomocy tego samego roztworu, opanowanie kryształizacji było utrudnione. Okazało się, że niektóre zanieczyszczenia surowego sylwinitu wpływają ujemnie na narastanie kryształów. Trzeba zatem od czasu do czasu czyścić te roztwory, szczególnie od siarczynu magnezu, przy pomocy wodorotlenku wapniowego.

Zaletą dalszą tego sposobu konwersji jest jego elastyczność. Ponieważ przeróbka składa się z poszczególnych stadij, które można opuścić lub zmienić, przeto, ilość otrzymanych końcowych produktów nie jest nam narzucona przez skład surowca, ale może być regulowana w zależności od potrzeb rynkowych.

Przeprowadzenie konwersji sylwinitu w a-

¹²⁾ T. Kuczyński i T. Piechowicz, zgl. pol. P. 47832 (18. X. 1935).

¹³⁾ T. Kuczyński zgl. pol. P. 49128 (4. III. 1936) i zgl. pol. P. 50273 (20. VI. 1936).

zotany w układzie pięcioskładnikowym stanowi także dalszy etap w rozwoju metod przeróbki sylwinitu. Sylwinit można przerabiać na chlorek potasowy i chlorek sodowy czy to przy pomocy krystalizacji, czy też ostatnio opracowanej flotacji. W latach wojennych zauważyć było można w literaturze bardzo silne usiłowania przeróbki sylwinitu i innych surowców potasowych na drodze chemicznej tak, aby wyzyskiwać zarówno chlorek potasowy, jak i sodowy, który przy poprzednich sposobach był odpadkiem służącym częściowo jako podsadzka dla kopalń, częściowo zaś wyrzucany na haldy, jako nieużyteczny do konsumpcji bez specjalnego czyszczenia. Wszystkie jednak sposoby chemicznej przeróbki jak n. p. otrzymywania równoczesnego węglanu sodowego i podazotu lub też bardzo skomplikowane inne metody otrzymywania azotanów itp. chromają od strony kalkulacyjnej przede wszystkim skutkiem ogromnych ilości roztworów, odparowań, a dalej także z tego powodu, że zużycie chlorku potasu jest znacznie większe, aniżeli chlorku sodowego do celów przemysłowych i nawozowych. Skutkiem tego wszystkie te sposoby jak dotychczas nie mogły się rozpowszechnić w przemyśle. Nie ulega jednak wątpliwości, że przeróbka przynajmniej części wydobywanego sylwinitu i innych surowych soli potasowych w cyklach zamkniętych bezodpadkowych, jak wyżej wskazano, może wzbudzić pewne zainteresowanie. Oczywiście znaczenie tych chemicznych sposobów przeróbki jest większe dla surowców czystszych zagranicznych aniżeli dla polskich.

Powyżej przedstawiłem rozwój dzisiejszej dziedziny konwersji pary soli. Są to dopiero początki rozwoju a ważność tego działu jest bardzo wielka. Całego szeregu konwersyj w kierunku nietrwałej pary soli, n. p. alkalizacji (kaustyfikacji) czyli reakcyj pomiędzy siarczanami lub węglanami potasowca, a wodorotlenkiem wapniowym, nie umiemy przeprowadzać z wydajnościami i stężeniami dostatecznie wielkimi, aby metody te mogły pobić inne i narazie nie widać żadnej poprawy. To się tyczy także niektórych innych konwersyj. Ilość rozmaitych konwersyj przeprowadzanych w przemyśle jest tak wielka, że trudno by je wszystkie wylizczyć. Zasadniczo możnaby się ogólnie zorientować w następujący sposób. Kationy, które często konwertuje się w technice są następujące: H , NH_4 , Na , K , Ca , Ba , Mg , i aniony OH , NO_3 , Cl , SO_4 , PO_4 , CO_3 . Oprócz tych kombinacji duże znaczenie posiadają sole kwasu borowego, cyjanki, sole kwasu żelazo- i żelazicyjanowego. Kwaszenia mają znaczenie przy wszystkich niemal kwasach organicznych i niektórych nieorga-

nicznych jak n. p. kwasie fosforowym i borowym.

Przy konwersjach tych rozmaitych typów dążymy do otrzymania jednej lub dwu soli, które mają wyższą cenę, aniżeli sole wyjściowe i koszty przeróbki. W niektórych przypadkach zamiast przeprowadzania konwersji sprzedaje się mieszaninę dwu soli wyjściowych dla dostarczenia konsumentowiżądanego kationu iżądanego anionu (mieszanki soli nawozowych). Mieszanki te stopione ze sobą, jak $NH_4NO_3 + KCl$ mogą być często już skonwertowane w stopie, jednakże zawierają zupełnie niepotrzebny dla konsumenta balast.

Opracowanie konwersyj w stopach, a więc w układach trójskładnikowych, byłoby także niezmiernie interesujące i obecnie nad tym wiele się pracuje tak w Rosji jak też i w Niemczech. Konwersje te naogół są łatwe do przeprowadzenia, a teoria ich i stosowanie prawa działania mas dość daleko posunięte. Jednakże sprawa rozdzielania stopów, a więc otrzymywanie poszczególnych soli nie została jeszcze należycie ujęta.

Stosunkowo łatwo można takie rozdzielanie przeprowadzić, gdy jedna ze soli pokonwersyjnych jest łatwo lotna jak n. p. węglan amonu lub chlorek amonu¹⁴⁾.

Przyczyny, dla których opracowuje się specjalnie dokładnie i intensywnie konwersje azotanowe, leżą w znaczeniu saletry potasowej. Dzisiejsze sposoby otrzymywania tej saletry są stosunkowo drogie, a tem samem produkt natyle drogi, że używa się go tylko do specjalnych celów technicznych. Tymczasem nie ulega wątpliwości i nieraz to podkreślano w literaturze, że produkt ten byłby najlepszym sztucznym nawozem niehygroskopijnym, którego kation i anion jest dla gleby pełnowartościowy, czyli że nawóz ten nie zawiera żadnego balastu lub szkodliwych składników. Być może, że skład jego należałoby korygować z przyczyn handlowych z 47% K_2O i 14% N_2 na 40% K_2O i 15,5% N_2 azotanem amonowym. Wreszcie jego wysoka procentowość czyni go szczególnie przydatnym do robienia mieszanek nawozowych pełnych.

Pewne trudności w przeprowadzeniu idei przeróbki sylwinitu drogami chemicznymi na końcowe produkty wysokowartościowe w cyklach zamkniętych bezodpadkowych, leżą w specyficznych organizacjach przemysłu potasowego, azotowego, a także i sody.

Część eksperymentalną z uwzględnieniem całości literatury tej pracy prowadził adiunkt Dr. inż. Tadeusz Piechowicz przy pomocy wielu pracowników, z których najbar-

¹⁴⁾ Kilka patentów niemieckich; w Polsce prof. Rozen opracował otrzymywanie siarczanu potasu z siarczynu anonowego z chlorkiem potasowym.

dziej odznaczyli się p. p. Jerzy Lotocki, Jan Hosowicz i Antoni Ozarski.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die geschichtliche Entwicklung der Konversionsreaktionen.

Die Ausbeute bei Konversionen, welche in Richtung der nichtstabilen Salze durchgeführt werden, kann durch mehrere Methoden erhöht werden und zwar: durch Anwendung nicht wässriger oder nur teilweise wässriger Lösungen, durch Fällung der Endlaugen mit wasserlöslichen Gasen oder Lösungsmitteln, durch Hilfskonversionen mit schwerlöslichen Salzen, die weiter gesondert verarbeitet werden, durch Anwendung der Permutitmethode, endlich durch sehr komplizierte Reaktionen, wel-

che eine teilweise Regeneration der wertvollen Bestandteile erlauben.

Die Ausbeute bei Konversionen, die in der Richtung der stabilen Salzpaare geführt werden, kann theoretisch immer 100% betragen. Die beiden Salze werden bei diesen Konversionen entweder gesondert oder in Mischung erhalten. Im letzten Falle ist nachträgliche Trennung notwendig, welche durch entsprechende Führung der Kristallization erleichtert wird.

Die Konversion der Salzmischung z.B. der Sylvinitrohsalze wird im 5-Komponenten-System durchgeführt, indem man in der ersten Reaktion das eine, in der zweiten das andere, Salz konvertiert.

Diese doppelten Konversionen sind aus wirtschaftlichen Gründen für die Technik von grösster Bedeutung.

Oczyszczanie i użytkowanie spirytusu III Nowe zastosowania dla lekkich frakcyj z odwadniania

Sur l'épuration et la mise à profit de l'alcool. III. Nouvelles méthodes de mise à profit de fractions légères produits pendant la déshydratation.

Dr inż. LEON KOWALCZYK

Dyrekcja Państwowego Monopoliu Spirytusowego — Biuro Badań i Norm.

Nadeszło 9 stycznia 1936

Lekkie frakcje z odwadniania, jako produkt o największej zawartości ubocznych produktów fermentacji, wrzących w temperaturze niższej aniżeli alkohol etylowy, do chwili obecnej znajdowały stosunkowo niewielkie zastosowanie, głównie do wyrobu lakierów i politur niższej jakości, co powodowało powiększanie się zapasów tego gatunku spirytusu z roku na rok. Aby znaleźć wyjście z tego nienormalnego stanu, Państwowy Monopol Spirytusowy podjął w roku 1935 cały szereg prób, mających na celu użytkowanie lekkich frakcyj z odwadniania, aby wynaleźć zużycie najwłaściwsze i najbardziej ekonomiczne. Próby te szły równocześnie w kilku kierunkach, a mianowicie nad możliwością zastosowania lekkich frakcyj z odwadniania:

- 1) do napędu traktorów,
- 2) do produkcji lakierów i politur wogóle bądź bezpośrednio, bądź po zmieszaniu z surowką w odpowiednim stosunku,
- 3) do opalania palenisk kociołów parowych i
- 4) do oczyszczania zapomocą lugu i rektyfikacji w analogiczny sposób jak rektyfikaty III gatunku¹⁾.

W niniejszym artykule zostaną omówione prace, które szły w pierwszych trzech kierunkach. Prace nad oczyszczaniem lekkich frakcyj z odwadniania stanowiąc będą tematy artykułów następných.

Aby sens przeprowadzonych prac był lepiej zrozumiały, uważam za stosowne podać

w krótkości sposób otrzymywania i własności lekkich frakcyj z odwadniania.

Otrzymywanie lekkich frakcyj z odwadniania.

Otrzymywanie lekkich frakcyj z odwadniania zostało szczegółowo omówione w artykule poprzednim²⁾.

Tutaj podam otrzymywanie tego gatunku spirytusu tylko w ogólnym zarysie. Mianowicie w toku procesu odwadniania aldehydy i inne niżej wrzące składniki spirytusu surowego gromadzą się w górnej części kolumny odwadniającej wraz z azeotropem trójskładnikowym alkohol—środek azeotropujący—woda. Pary tej mieszaniny skraplają się w dwóch skraplaczach, część kondensatu wraca na kolumnę, pozostała część po zmieszaniu z wodą ulega rozdzieleniu w rozdzielaczu na dwie warstwy: górną zawierającą pozbawiony aldehydów i alkoholu środek azeotropujący oraz dolną, składającą się głównie z rozcieńczonego alkoholu i aldehydów. Górna warstwa zawraca na kolumnę odwadniającą, dolna warstwa splywa na kolumnę rektyfikacyjną do otrzymywania lekkich frakcyj, gdzie następuje oddzielenie aldehydów i niżej wrzących składników od spirytusu, który zostaje poddany w dalszym ciągu rektyfikacji na kolumnie wzmacniającej. Aldehydy i niżej wrzące składniki, ode-

¹⁾ L. Kowalczyk. Oczyszczanie rektyfikatów III gat. *Przemysł Ch. m.* 20. 238 (1936).

²⁾ L. Kowalczyk. Odlwaniianie rektyfikatów III gat. *Przemysł Ch. m.* 20. 290 (1936).

brane z kolumny lekkich frakcji, stanowią właśnie lekkie frakcje z odwadniania.

Produkcja roczna tego gatunku spirytusu przez obydwie zakłady odwadniające w Polsce wynosi ok. 100000 l 100°.

Własności.

Jak wynika ze sposobu otrzymywania, lekkie frakcje z odwadniania nie stanowią produktu standaryzowanego, lecz spirytus odpadkowy o bardzo wysokim stopniu zanieczyszczenia, szczególnie składnikami związanymi niżej od alkoholu etylowego. Oczywiście lekkie frakcje z odwadniania, otrzymane przy odwadnianiu III gat., będą zawierać znacznie więcej zanieczyszczeń, niż otrzymane z surówki, gdyż już same III gat. stanowią produkt mocno zanieczyszczony. Z głównych zanieczyszczeń lekkich frakcji z odwadniania wymienić należy: aceton, aldehyd octowy, eter dwuetylowy, octan etylu, alkohol metylowy, metyloaminę i inne aminy alifatyczne jako uboczne produkty fermentacji, oraz benzynę i benzol, jako pozostałość środka azotropującego.

Lekkie frakcje z odwadniania stanowią produkt o najróżnorodniejszym składzie, zależnie od surowca wziętego do odwadniania oraz prowadzenia samego procesu, wskutek tego we własnościach mogą występować poważne różnice. Zatem wszelkie próby, mające na celu ustalenie jakiegoś składu przeciętnego lekkich frakcji na zasadzie szeregu analiz, mijają się z celem. Uważam więc za stosowne podać tylko kilka analiz, najbardziej charakterystycznych, lekkich frakcyj z odwadniania, które dają pojęcie o składzie tego gatunku spirytusu.

| Data analizy B. B. i N. | 17.VII 1935 r. | 7.IX 1935 r. | 28.IX 1935 r. | 14.X 2035 r. | Ch.I.B. 7.XI 1935 r. |
|----------------------------|-------------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------------------|
| Moc w 15° w % obj. . . . | 93,8 | 92,3 | 68,2 | 93 | 92,8 |
| Aldehydy } g/l | 23 | 20 | 18 | 20 | 25 |
| Aminy } alk. | — | — | — | — | 0,065 |
| Furfurol } abs. | — | — | — | — | 2 |
| Alkohol metylowy w % obj. | 25 | 9,5 | 17 | 15 | 16 |
| Benzol + benzyna „ „ | — | 7 | 6 | 3,6 | 1,5 |

Skład lekkich frakcji ogranicza bardzo ich zastosowanie.

Niżej zostaną omówione wyniki prób, mających na celu zastosowanie lekkich frakcyj z odwadniania do różnych nowych celów.

Zastosowanie do napędu traktorów.

Próby zostały przeprowadzone³⁾ na traktorze marki *Skoda*, który służy do przetaczania wagonów kolejowych na terenie wytwórni P. M. S. w Warszawie oraz na lokomotywie *Montania* w wytwórni P. M. S. w Starogardzie. Próby te, w warunkach

pracy wytwórni, nie mogły mieć charakteru ściśle laboratoryjnego, wobec braku odpowiednich przyrządów i wyposażenia technicznego. Z tego też względu mają one charakter orientacyjny, dający jednak zupełnie wystarczający pogląd na możliwość praktycznego zastosowania lekkich frakcji z odwadniania i do napędu innych traktorów, tym bardziej, że z natury swej próby te zbliżone były do tych warunków, w jakich rzeczywiście traktory w praktyce pracują.

Charakterystyka traktora na wytwórni P. M. S. w Warszawie:

- 1) marka: Skoda,
- 2) moc: 30 K. M.,
- 3) ilość obrotów: $n = 1100/\text{min.}$,
- 4) stopień sprężania: 4,15,
- 5) normalny napęd silnika — nafta,
- 6) mieszanka gazowa jest podgrzewana gazami wydechowymi.

Traktor przed próbą nie pracował już na nafcie, a na mieszance spirytusowo-benzynowej firmy *Polmin*.

Celem dostosowania silnika traktora do napędu lekkimi frakcjami z odwadniania trzeba było przeprowadzić następujące zmiany:

1) powiększyć otwory w ulatniaczach gaźnika:

a) głównego z średnicy 0,95 mm na 1,25 mm,

b) pomocniczego z średnicy 0,85 mm na 1,10 mm,

2) zainstalować grzejnik dla powietrza, dopływającego do gaźnika, pod postacią osłony na rurze wydechowej, pomimo, że silnik, jak wynika z konstrukcji, posiadał już urządzenie w komorze wydechowej dla podgrzewania mieszanki gazowej.

Jednocześnie przed próbą oczyszczono z nagaru komory wybuchowe silnika oraz zbadano stan ścianek cylindrów, tłoków i zaworów.

Do uruchomienia i podgrzewania silnika używano mieszanki benzynowo-spirytusowej, a następnie przełączano na napęd lekkimi frakcjami z odwadniania. Po przejściu na lekkie frakcje silnik nie wykazywał żadnych zmian w swej normalnej pracy. Szczegółowych pomiarów mocy silnika, jego sprawności oraz ilości obrotów nie można było wykonać, bowiem praca traktora polegała na przetaczaniu wagonów kolejowych na terenie wytwórni. Na podstawie jedynie obserwacji traktora w pracy stwierdzić można, że praca jego nie była gorsza, niż przy mieszance spirytusowo-benzynowej, używanej przedtem do napędu traktora. Zaobserwowano poza tym, że silnik po upływie pewnego czasu po zatrzymaniu kiedy był jeszcze ciepły, dawał się uruchamiać lekkimi frakcjami bez potrzeby stosowania mieszanki.

³⁾ Przez Biuro Techniczne D. P. M. S.

Powietrze, dopływające do gaźnika po założeniu dodatkowego grzejnika było podgrzewane do około 50°. Temperatury mieszanki gazowej nie można było zmierzyć z przyczyn trudności technicznych. Na podstawie obserwacji traktora w pracy stwierdzono, że uzyskana ilość, jakość i temperatura mieszanki gazowej z lekkich frakcji z odwadniania była odpowiednia. Wypływające gazy wydechowe były zupełnie przezroczyste i bezwonne.

Traktor w pracy, np. przy ruszaniu z miejsca naraz czterech cystern ładownych, nie wykazał żadnych zmian w sile pociągowej w porównaniu z siłą, dawaną uprzednio przy napędzie mieszanką spirytusowo-benzynową w identycznych warunkach obciążenia.

W celu porównania zużycia paliw: 1) lekkich frakcji z odwadniania i 2) mieszanki spirytusowo-benzynowej, przyjęto za podstawę średnie zużycie dzienne (dzienna praca traktora wynosi około 6 godzin). W wypadku pierwszym używano (średnio) na dzień: lekkich frakcji z odwadniania 25 l, oliwy 0,43 l, w drugim zaś — mieszanki spirytusowo-benzynowej 15,5 l, oliwy 0,49 l.

Procentowo zużycie lekkich frakcji z odwadniania wzrosło o 61,3% obj. zaś w stosunku kalorycznym (przy wartości opałowej lekkich frakcji z odwadniania 4445 kal/l oraz mieszanki spirytusowo-benzynowej 6665 kal/l) wzrosło o 8,9%.

Po ukończeniu prób zbadano silnik wewnątrz, gdzie stwierdzono nieco więcej nagaru, niż otrzymano przy napędzie mieszanką. W samym silniku po oczyszczeniu ścianek cylindra oraz tłoków i zaworów z nagaru nie zauważono śladów korozji.

Wobec pomyślnego wyniku prób obydwu traktory P. M. S. są pędzone na stałe lekkimi frakcjami z odwadniania i do chwili obecnej (listopad 1935 r.) pracują na nich ku zupełnemu zadowoleniu. Traktor na wytwórni P. M. S. w Warszawie zużył już ok. 12000 l 100° lekkich frakcji z odwadniania. Oczyszczanie komory wybuchowej odbywa się jedynie wtedy, gdy silnik wymaga innej naprawy, co powtarza się po 2—3 miesiącach pracy traktora. Znajdująca się przytęm w cylindrach ilość nagaru jest tylko o 5—10% większa, jak przy używaniu benzynału (handlowej mieszanki benzynowo-spirytusowej). Ponieważ jednak obok jakości paliwa na powstawanie nagaru w komorze wybuchowej składa się cały szereg innych czynników, jak zbyt niska temperatura mieszanki paliwowej, zbyt mały stopień sprężenia mieszanki paliwowej w silniku, nieszczelność zaworów lub świec, wyrobione tłoki (co wpływa na obniżenie się stopnia sprężania mieszanki oraz większe przedostawanie się oliwy karterowej do komory wybuchowej),

źle wyregulowane ulatniacze (żychlery) gaźnikowe, mała iskra w świecach, zła regulacja magnetem w stosunku do szybkości ruchu tłoka, zbyt niska temperatura wody chłodzącej, kurz przedostający się z cylindra przez gaźnik wraz z powietrzem, itp., przeto można równie dobrze przypuszczać, że przyczyną większego nagaru w cylindrach jest niedość dokładne wyregulowanie silnika na napęd lekkimi frakcjami.

Aby wyrobić sobie ogólne pojęcie nad zachowaniem się lekkich frakcji z odwadniania w cylindrach silników spalinowych przy stosowaniu ich do napędu, należałoby przeprowadzić większą ilość prób w różnych warunkach pracy, przy różnym składzie lekkich frakcji i przy użyciu różnych typów silników, co nie opłaca się z tego względu, że roczna produkcja tego gatunku spirytusu jest stosunkowo niewielka. Jednak na zasadzie już posiadanych wyników pracy obydwu traktorów P. M. S. stwierdzić należy, że lekkie frakcje z odwadniania całkowicie nadają się jako paliwo do silników traktorów.

Zastosowanie do produkcji lakierów i politur.

Stosowanie lekkich frakcji z odwadniania do fabrykacji lakierów i politur niższej jakości było doniedawna jedynym ich zastosowaniem, bowiem sprzedaż do celów napędowych datuje się dopiero od końca 1934 r. i wyniosła ona w ubiegłym okresie gospodarczym zaledwie 15000 l 100°, przyczem lekkie frakcje z odwadniania do napędu były sprzedawane w mieszaninie z surówką w stosunku 1:1. Szerszemu zastosowaniu tego gatunku spirytusu do produkcji lakierów i politur wogóle stoją na przeszkodzie nieodpowiednie jego własności. Jak wiadomo lakiery spirytusowe są to roztwory różnych żywic w spirytusie. Jako żywice są używane: szelak naturalny i bielony, sandarak, kopal (najczęściej kopal Manila), kalafonja, smocza krew, gumiguta (gumożywica kroplińowa), mastyks, akaroid (żywica australijska) itp.

Dla zwiększenia elastyczności, polysku i krycia są dodawane żywice miękkie, terpentyna gęsta lub wenecka, elemi, olej rycynowy, kamfora, balsam tolueniński i peruwjański, galipol (biała żywica sosnowa) itp. Barwne lakiery spirytusowe zawierają rozpuszczone przeważnie barwniki anilinowe.

Dobry lakier spirytusowy powinien posiadać następujące własności: 1) być klarowny i przezroczysty, 2) szybko schnąć i dawać twardą i błyszczącą powierzchnię, 3) nie posiadać zbyt przykrego zapachu, 4) warstwa lakieru po wyschnięciu nie powinna mięknąć przy dotknięciu od ciepła ręki. Tymczasem lakier, sporządzony na lekkich

frakcjach z odwadniania, jest niezawsze przezroczysty, oraz czas jego schnięcia jest zwykle dłuższy od czasu schnięcia normalnego lakieru spirytusowego, przyczem podczas schnięcia ma bardzo nieprzyjemny zapach. Poza tym lakiery jasne, sporządzone na lekkich frakcjach z odwadniania są zawsze ciemniejsze od lakierów sporządzonych na innych gatunkach spirytusu, oraz ciemniejszą jeszcze przy dłuższym przechowywaniu.

Niezależnie od powyższego miał miejsce zasadniczy sprzeciw Wydziału Zdrowia Mir. Opieki Społecznej co do stosowania spirytusu skażonego do wyrobu lakierów i politur ze względu na szkodliwość środków skażających dla zdrowia robotników i robotnic w fabrykach, gdyż praca odbywa się w lokalach zamkniętych, napełnionych oparami ulatniającym się spirytuu i środków skażających. Z tego względu lekkie frakcje z odwadniania, zawierające znaczne ilości alkoholu metylowego oraz benzolu i benzyny, będą wywierały ujemny wpływ na zdrowie pracujących przy wyrobie lakierów. Ten wzgląd stanowi również poważną trudność co do umieszczenia większych ilości lekkich frakcji z odwadniania do produkcji lakierów i politur.

Zastosowanie zatem lekkich frakcji z odwadniania do wyrobu lakierów i politur nie rozwiązuje sprawy zużytkowania całej ilości tego spirytusu, bowiem ze względu na specyficzny skład i własności nadają się one jedynie do produkcji lakierów i politur niższej jakości, w szczególności do wyrobu lakierów ciemnych, a do produkcji lakierów wogóle mogą mieć zastosowanie tylko w mieszaninie z surówką lub rektyfikatami III gat. i to w nieznacznym stosunku np. 1 : 10 lub 1 : 5.

Zastosowanie do opalania palenisk kotłowych.

Próby zastosowania lekkich frakcji z odwadniania do opalania palenisk zostały przeprowadzone⁴⁾ na terenie wytwórni P. M. S. w Warszawie. Wobec tego, że przystosowanie kotła płomieniowego do opalania spirytusem wymagało większych przeróbek i wydatków, próby opalania spirytusem przeprowadzono w palenisku przegrzewacza na oddziale regeneracji węgla drzewnego. Palenisko to było najbardziej przystosowane do powyższych celów i zmontowanie odpowiedniej instalacji nie przedstawiało większych trudności.

Próbie wykonano przy pomocy palnika (forsunki), wypożyczonego w Laboratorium Maszyn Ciepłych Politechniki Warszawskiej, przystosowanego do spalania ropy naftowej⁵⁾.

Zbiornik na lekkie frakcje z odwadniania: pojemności 350 l ustawiony był na wysokości około 4,5 m (dno zbiornika) nad wylotem palnika. Spirytus rozpylano zapomocą pary lekko przegrzanej pod ciśnieniem $3 \div 4 \text{ atm}$. Umocowanie palnika w drzwiczkach paleniska przegrzewacza pokazane jest na załączonej fotografii.

Lekkie frakcje, użyte do opalania, posiadały moc 92,7°.

Między zbiornikiem i palnikiem nie było filtra do oczyszczania spirytusu od zanieczyszczeń mechanicznych.

Szczegółowe wyniki przegrzewania pary zapomocą lekkich frakcji z odwadniania umieszczone są w poniższej tablicy.

| L. p. | Godzina | Ciśnienie pary | | Temperatura pary za przegrzewaczem | Poziom spirytusu w zbiorniku | U w a g i |
|-------|---------|----------------------------|--------------------|------------------------------------|------------------------------|--|
| | | przed przegrzaniem | odlotowej z retort | | | |
| 1 | 8,40 | | | | | początek ogrzewania retort |
| 2 | 9,30 | 3,5 | 1,3 | 370 | | |
| 3 | 9,50 | puszczono spiryt. do paln. | | | 380 mm | przekrój zbiornika 82 dcm ² |
| 4 | 10,30 | 3,5 | 1,0 | 440 | | |
| 5 | 11,30 | 3,5 | 1,3 | 430 | | |
| 6 | 12,30 | 3,0 | 1,2 | 430 | | |
| 7 | 13,30 | 3,0 | 0,9 | 425 | | |
| 8 | 14,30 | 3,2 | 1,0 | 425 | | |
| 9 | 15,15 | 3,2 | 1,1 | 440 | 124 | zamknięto dopływ spirytusu |

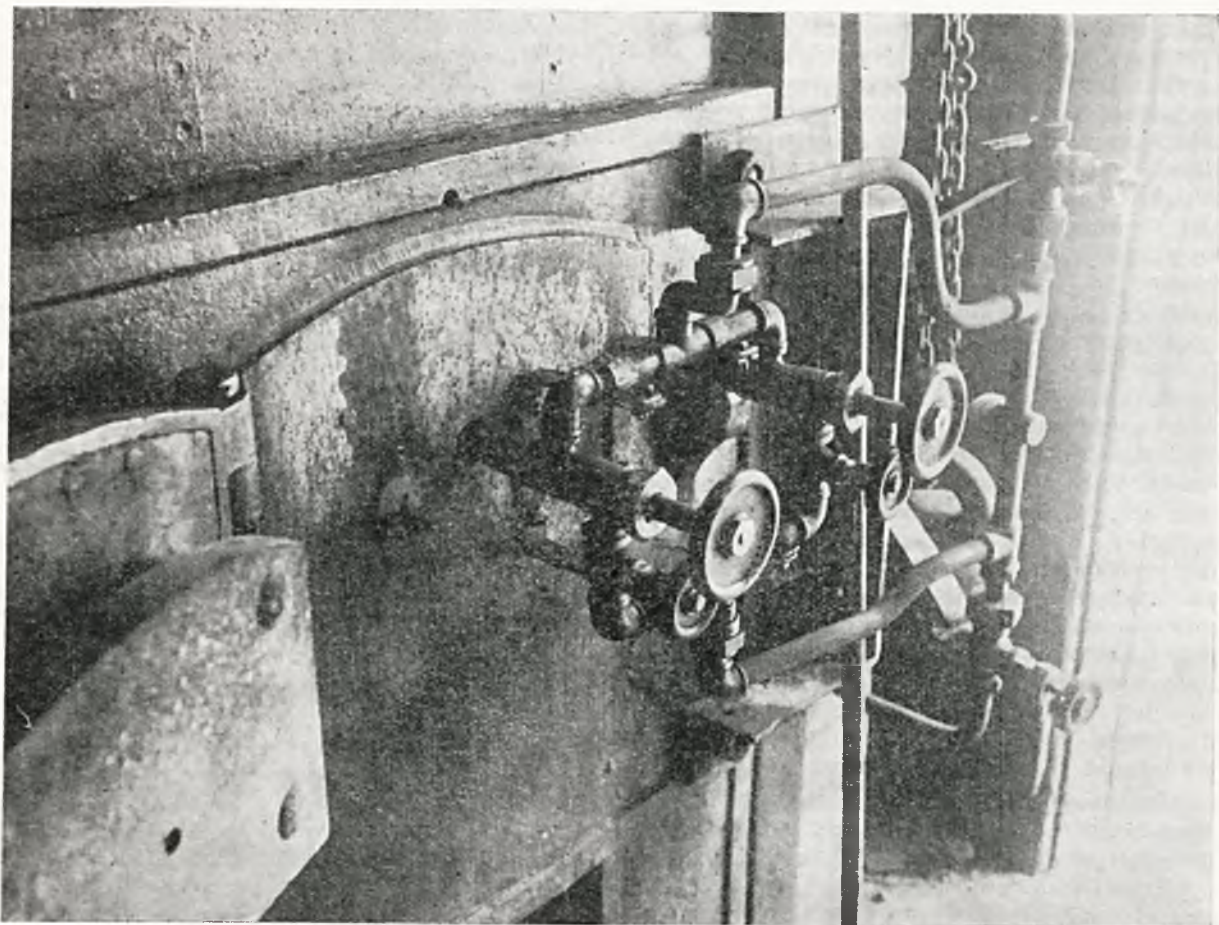
Otrzymano gotowego węgla filtracyjnego z regeneracji 575 kg. Zużyto 210 l lekkich frakcji z odwadniania o wartości opałowej 445 kal/l oraz na początku próby (dla rozgrzania paleniska) 47 kg węgla kostka I z kopalni Lilhandra o wartości opałowej 7200 kal/kg czyli na 1 kg węgla zregenerowanego zużyto 2200 kal/kg. Według dawniej przeprowadzonych pomiarów zregenerowano zapomocą 213 kg węgla o tej samej wartości opałowej 818 kg węgla drzewnego czyli zużycie ciepła wyniosło 1875 kal/kg.

Wynika z tego, że zużycie ciepła przy opalaniu spirytusem jest nieco większe (o 17%) niż przy węglu. Jednakże wzięwszy pod uwagę pewne niedomagania, nieuniknione przy pierwszej próbie ze spirytusem, jak np., zbyt duży nadmiar powietrza i pary, które przy stałym opalaniu spirytusem można odpowiednio zmniejszyć i ustalić warunki optymalne, zużycie spirytusu wtedy nie byłoby prawdopodobnie większe, niż przy węglu.

Po całodziennym opalaniu przegrzewacza stwierdzono, że spalanie spirytusu nie nastęrcza żadnych poważniejszych trudności. Należałoby tylko zachować pewne ostrożno-

⁴⁾ Przez inż. Z. Świątkowskiego.

⁵⁾ Prof. B. Tollaczko, kotły parowe, cz. I, str. 213, 1925.



Rycina 1

ści przy rozpalaniu, gdy obmurze nie jest jeszcze dostatecznie nagrzane. Można osiągnąć nawet pewne oszczędności na obsłudze, gdyż zmniejszyłyby się koszty dostarczania paliwa oraz odpadłoby wywożenie żużla.

Dla opalania kotłów spirytusem niezbędne byłoby wykonanie czterech palników, zainstalowanie zbiornika i pompy mechanicznej lub ręcznej, zmontowanie odpowiedniego rurociągu spirytusowego i parowego, wykonanie pary drzwiczek paleniskowych z ochronnymi płytami oraz wyłożenie szamotą rur płomienicowych na długości ok. 2 m. Ponieważ roczna produkcja lekkich frakcji z odwadniania wynosi ok. 100000 l 100°, przy czym część może być użytkowana do innych celów, np., do napędu traktorów, przeto do spalania pod kotłami możnaby zużyć ok. 80000 l 100°. Dzielne zapotrzebowanie kotła płomienicowego wyniosłoby zależnie od obciążenia od 2000 do 3000 l lekkich frakcji z odwadniania czyli spirytusem tym możnaby kociół opalać przez 1 miesiąc. Zastosowanie natomiast do tego celu innych wyższych gatunków spirytusu nie wytrzymuje kalkulacji. Wobec tego urządzenie dość kosztownej instalacji byłoby niecelowe ze względu na mo-

żliwość spalania tak niewielkiej ilości spirytusu.

Bardziej celowe jest natomiast spalanie lekkich frakcji z odwadniania, np., w palenisku przegrzewacza w oddziale regeneracji węgla drzewnego. Przy dziennym zużyciu około 250 l spirytusu, produkcja lekkich frakcji z odwadniania wystarczyłaby na prawie całoroczne palenie. Również koszt instalacji w tym wypadku jest stosunkowo nieznaczny.

Streszczenie.

W wyniku szeregu prób, mających na celu wynalezienie najodpowiedniejszego zastosowania dla lekkich frakcji z odwadniania stwierdzono, że:

1) lekkie frakcje z odwadniania nadają się i mogą być stosowane do napędu traktorów,

2) lekkie frakcje z odwadniania nadają się do wyrobu lakierów i politur, lecz ze względu na wymagane własności tych towarów mogą być stosowane do produkcji tylko gatunków niższej jakości,

3) lekkie frakcje z odwadniania nadają

się do spalania w paleniskach kotłowych, lecz zastosowanie ich do tego celu nie jest właściwe ze względu na wysoki koszt instalacji.

ZUSAMMENFASSUNG.

Reinigung und Nutzbarmachung von Spiritus III. Neue Verwendungsmöglichkeiten für die leichten Fraktionen aus Spiritusentwässerungsanlagen.

Eine Reihe von Versuchen wurde mit der Absicht durchgeführt, die beste Verwendung für die leichten Fraktionen aus den Spiritusentwässerungsanlagen zu finden. Im Verlauf dieser Versuche wurde festgestellt:

1. Die Fraktionen sind zum Antrieb von Traktoren verwendbar.

2. Die Fraktionen eignen sich für die Lackindustrie, mit Rücksicht aber die auf Anforderungen, welche an die Produkte dieser Industrie gestellt werden, eignen sich die Fraktionen nur zur Herstellung von Produkten geringerer Qualität.

3. Die Fraktionen sind zwar zur Verbrennung im Kesselhaus geeignet jedoch ist diese Verwendung nicht angebracht, in Anbetracht der hohen Installationskosten und der kleinen jährlich zur Verfügung stehenden Mengen der Fraktionen, welche den Jahresbedarf eines grossen Kessels nicht decken.

Od Redakcji.

Wobec ustąpienia z redakcji „Elektrochemii i Elektrometalurgii” jej głównego redaktora pana Doc. Dr. Ludwika Wasilewskiego, dalsze prowadzenie jej agend przypadło redakcji „Przemysłu Chemicznego”. W tych okolicznościach uważamy, że najlepiej uczynimy włączając materiał „Elektrometalurgii i Elektrochemii” do zwykłego tekstu „Przemysłu Chemicznego”, co się też już w bieżącym zeszycie stało.

W pięćdziesięciolecie przemysłu aluminiowego

Le cinquantenaire de l'industrie de l'aluminium

A. WEBER

Aluminium produkuje się do tej pory w technice wyłącznie według metody, opracowanej przed pięćdziesięciu laty przez francuza Paul Héroutla i amerykańnika Charles M. Halla. Znamienny jest i wielce chwalebny dla tych twórców przemysłu aluminiowego fakt, że rzucone przez nich podstawy procesu zostały się do dziś dnia bez żadnej istotnej zmiany.

kryolitem. Wskazuje na to, że właściwym surowcem jest tlenek glinu, który pod wpływem prądu elektrycznego rozkłada się na tlen i aluminium. Nadmienia, że elektrody mogą być węglowe, przy czym tlen, wywiązujący się na anodzie, będzie ją spalał. Aluminium zaś będzie się gromadziło na dnie elektrolizera. Zaznacza on już również, że elektrolizer może być wykonany z węgla.



Paul Hérault.



Charles M. Hall.

W pierwszym swym patencie z 23 kwietnia 1886 przedstawia Hérault jasno metodę, która stała się dzwignią współczesnego, wielce rozbudowanego przemysłu aluminiowego. Zastrzega sobie w nim elektrolityczny rozkład stopionej mieszaniny tlenku glinu z

Podobnie przedstawia przebieg tego procesu patent Halla z 9 lipca 1886. W odróżnieniu od Héroutla, który zadowolił się sformułowaniem jednego racjonalnego postępowania, przedstawia Hall szereg modyfikacji aparatury i mieszanek.

Interesujące jest, że badacze ci, choć pracowali niezależnie od siebie, zgłosili w jednakowym prawie czasie tak podobne do siebie patenty. Dało to powód do dociekań pierwszeństwa tego wartościowego wynalazku. Sprawy tej jednak nie wyświetlono i obu uważa się za współrząnych twórców elektrolitycznej metody produkcji aluminium. Jest to najsluszniejszy pogląd już chociażby dlatego, że nie ograniczyli się oni do opatentowania tego nowego pomysłu, lecz zajęli się w różnych krajach budową fabryk aluminium, pracując w charakterze doradców technologicznych.

W opisach obu patentów z roku 1886 jest zaznaczone, że wysoką temperaturę stopionego elektrolitu utrzymuje się przy pomocy zewnętrznego ogrzewania. Już jednak w następnym roku zgłasza Héroult patent, odnoszący się zresztą do produkcji stopów aluminiowych, w którym podkreśla, że do przebiegu procesu wystarczy ciepło dostarczane przez prąd elektryczny, przepływający przez elektrolit. Łącznie więc z poprzednim patentem daje to całkowicie współczesne rozwiązanie problemu aluminiowego.

Pierwszeństwo pomysłu stosowania wewnętrznego ogrzewania elektrolitu, przypisać należy właściwie amerykańnikowi Charles S. Bradeyowi, który już w roku 1883 zgłosił do ochrony patentowej ten sposób utrzymywania kąpieli w stanie ciekłym. Patent ten jednak został mu udzielony dopiero w 9 lat później, tak, że Héroult i Hall wprowadzili do techniki ten system grzania elektrolitu nim pomysł Bradleja został ujawniony.

Z wynalazkiem swym zgłasza się Héroult do znanego przemysłowca Péchiney, który zainteresował się raczej możliwościami bezpośredniej produkcji stopów aluminiowych. Héroult sądzi więc, że większe zastosowanie może znaleźć w technice wyrób brązów aluminiowych i ferroaluminium, niż czystego aluminium i rozwiązuje to zagadnienie w r. 1887, w którym zgłasza swój drugi patent, chroniący równoczesny rozkład glinki i tlenków metali ciężkich. Sprawą tą udało się Héroultowi zainteresować grupę przemysłowców szwajcarskich, którzy organizują w roku 1887 konsorcjum *Schweizerische Metallurgische Gesellschaft* o kapitale 200 000 franków. Towarzystwo to zaangażowało Héroulta jako doradcę technicznego i wybudowało fabrykę w Neuhausen u wodospadu Renu. Pierwszy piec, zbudowany w tej fabryce dla produkcji stopów aluminiowych, brał 6000 amperów przy 30 — 70 voltach. Przedsiębiorstwo to rozwijało się bardzo dobrze i już pod koniec roku 1888 zostało znacznie rozszerzone i przeobrażone w *Aluminium Industrie A. G.* o kapitale 10 000 000 franków.

Wytwórnia ta przeszła stopniowo, głównie za sprawą swego, wielce dla przemysłu aluminiowego zasłużonego dyrektora Kilianiego, do produkcji czystego aluminium. W roku 1935 wyprodukowano w Szwajcarii ok 12 000 ton, co odpowiada 5% światowej wytwórczości.

Pierwszy więc ośrodek współczesnego przemysłu aluminiowego powstał w Neuhausen. Znakomity rozwój tego przedsiębiorstwa przyczynił się do budowy hut aluminiowych w szeregu innych krajów.

Już w październiku r. 1888 zorganizował Héroult spółkę *Société Electro-Métallurgique Française*, która wybudowała pierwszą swoją fabrykę w Froges, następnie zaś i w innych miejscowościach Francji. Z biegiem czasu powstał we Francji szereg hut aluminiowych, które w roku 1935 wyprodukowały łącznie ok 22 000 t. Wynosi to 8,6% światowej produkcji.

W Anglii uruchomiono pierwszą fabrykę aluminium w roku 1896 w Foyers. Pracowała ona na podstawie licencji, uzyskanej od *Aluminium Industrie A. G. Neuhausen*. Produkcja angielskich hut aluminiowych wyniosła w roku 1935 ok 15 000 t, czyli 6% światowej wytwórczości.

Naturalne warunki pomyślnego rozwoju przemysłu aluminiowego posiada Norwegia, gdzie znajdują się duże ilości wodospadów. Pierwsza fabryka aluminium powstała w tym kraju w roku 1908 na zachodnim wybrzeżu nadmorskim. Obecnie jest Norwegia jednym z większych producentów aluminium, pracującą w głównej mierze na eksport. W r. 1935 wyprodukowały norweskie huty aluminiowe 16 000 t, co wynosi ponad 6% światowej wytwórczości.

We Włoszech, dysponujących własnymi pokładami boksytu, uruchomiono pierwszą fabrykę w r. 1907. Produkcja włoskich hut aluminiowych wzrasta ostatnio bardzo silnie. Z 7 000 t w roku 1929 podskoczyła ta wytwórczość do 14 000 t w roku 1935.

W Niemczech rozwinął się przemysł aluminiowy dopiero od czasów wojny światowej. Mimo braku pokładów boksytu uważają Niemcy aluminium za metal zastępczy dla innych importowanych metali i starają się wzmoczyć jego produkcję do poziomu, odpowiadającego rozwojowi ich techniki. Produkcję ich w roku 1935 ocenia się na 70 000 t, co odpowiada 27% światowej wytwórczości.

Rosja Sowiecka, która swe huty aluminiowe wybudowała dopiero w ostatnich latach, wyprodukowała w r. 1935 ok 25 000 t, co wynosi ok 10% światowej wytwórczości.

Młody przemysł aluminiowy ma również Japonia. Wytwórczość jej z 700 t w roku 1934 wzrosła w roku następnym do 4 700 t aluminium.

W ostatnich czasach wybudowano huty aluminium w Szwecji i na Węgrzech.

W Ameryce rozwijał się przemysł aluminiowy zupełnie niezależnie od Europy. Produkcję aluminium podjęto tam pod kierownictwem Halla towarzystwo Pillsburgh Reduction Co. Wybudowało ono pierwszą hutę w roku 1888, przy czym — w odróżnieniu od początków europejskiego przemysłu aluminiowego, który wyrabiał początkowo stopy aluminiowe, zaczęto w Ameryce od razu produkować czyste aluminium. Produkcja hut aluminiowych Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej wyniosła w roku 1935 ok 54 000 t, co odpowiada prawie 20% światowej wytwórczości.

Rozwinięty przemysł aluminiowy posiada również Kanada, która w roku 1935 wyprodukowała ponad 20 000 t aluminium.

W pięćdziesięciolecie elektrolitycznej metody produkcji aluminium można stwierdzić,

że rozwój tego przemysłu ma duże znaczenie zarówno dla gospodarstwa krajowego, jak i przygotowania wojennego.

Dobrze się więc stało, że i u nas przystąpiono do realizacji huty i rafinerii aluminium.

Przekraczając pięćdziesięciolecie przemysłu aluminiowego, należy wskazać — jako jedno z najpilniejszych zadań naszego pokolenia chemików — problem użytkowania nieliczonych pokładów glin i innych glinokrzemianów do produkcji aluminium.

ZUSAMENFASSUNG.

Verfasser gibt einen kurzen geschichtlichen Rückblick auf das nunmehr bereits 50-jährige Bestehen der modernen Aluminium metallurgie, den er mit etlichen statistischen Angaben über ihrer gegenwärtigen Stand in den verschiedenen Ländern erläutert.

Składniki brudnej wełny owczej

Sur les composants de la laine brut de mouton

Inż. LUCJAN MILLER

Polski Instytut Wełnoznawczy

Nadeszło 17 września 1936

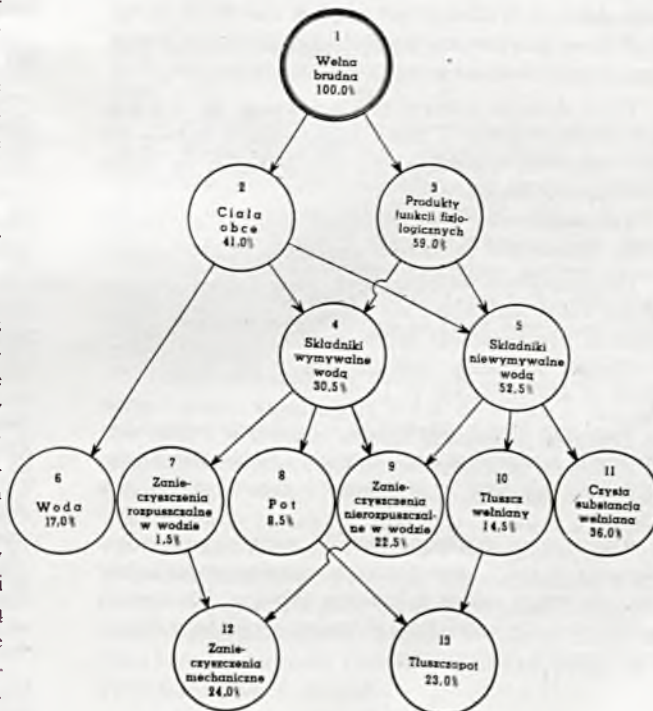
Pod powyższym tytułem ukaże się w najbliższym czasie w druku kolejna praca Polskiego Instytutu Wełnoznawczego Nr 5. Brak w literaturze polskiej danych, dotyczących poruszonego tematu, zabranych razem i odpowiednio opracowanych, szczególnie podnosi wartość tej pracy i, niewątpliwie, zainteresuje ona sfery hodowlane i przemysłowe. produkujące i przerabiające wełnę krajową. Wobec powyższego umieszczamy tutaj obszernie streszczenie wymienniczej pracy.

Skład jakościowy i ilościowy brudnej wełny owczej zilustrowano w tej pracy specjalnym schematem (rycina 1) poglądowo przedstawiającym z jakich i w jakiej ilości substancji składa się brudna wełna owcza.

Zestrzyżoną z owcy brudną wełnę (1) (patrz ryc. 1) podzielić można na dwie zasadnicze części składowe: ciała zupełnie obce (2), jedynie mechanicznie zanieczyszczające okrywę zwierzęcia oraz produkty funkcji fizjologicznych (3), które składają się przeważnie z substancji wełnianej oraz tłuszczopotu, a mają na celu uchronienie zwierzęcia od szkodliwych wpływów atmosferycznych.

Wymienione zasadnicze części składowe wełny można rozdzielić następnie na: wodę (6); składniki wymywalne wodą (4) i składniki niewymywalne wodą (5). Wodą wymywają się i uchodzą z wełny następujące substancje: z produktów funkcji fizjologicznych (3) — pot owczy (8), część moczu, kału i inne zanieczyszczenia rozpuszczalne w wodzie (7), zaś z ciał obcych (2) — różne zanieczyszczenia rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie (7 i 9), uchodzące względnie

oddzielane od wełny przy jej myciu w wodzie, jak np. t. zw. błoto (glinka, części ziemiste), pył (kurz), piasek,



Ryc. na 1. Schemat charakteryzujący skład jakościowy i ilościowy brudnej wełny owczej (handlowej).

części paszy, ściółki, nawozu, pasorzyty, nasiona, owoce roślin.

Reszta wełny (5), pozostająca po wymyciu jej wodą, zawiera: z produktów funkcji fizjologicznych — tłuszcz (wosk) wełniany (10) i substancję wełnianą (11) oraz z ciał obcych pewną jeszcze ilość zanieczyszczeń mechanicznych (9) (cząsteczek paszy, słomy, piasku itp.) zlepionych z tłuszczopotem.

Reasumując zaznaczyć należy, że do wełny brudnej wchodzi następujące składniki główne: woda (6); zanieczyszczenia mechaniczne (obce) (12), składające się z substancji organicznych i mineralnych, rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w wodzie; pot (8), tłuszcz (wosk) wełniany (10); tworzące razem „tłuszczopot” (13), i czysta substancja wełniana (11).

Ilość wymienionych wyżej składników w wełnie brudnej waha się w bardzo szerokich granicach. Posiadane przez Instytut dane i zestawienia dla brudnej wełny handlowej wykazują następujące wartości:

Zawartość wody (6) waha się od 9 do 20%, a nawet do 28% (w stosunku do ciężaru brudnej wełny). Przeciętnie (z 973 oznaczeń) 16,9% (17%).

Zanieczyszczenia mechaniczne (12) w brudnej wełnie występują w ilości do 50% (minimum ok. 1%). Przeciętnie (z 14 oznaczeń) 24%.

Pot (8) od 7 do 12%. Przeciętnie (z 6 oznaczeń) 8,5%.

Tłuszcz wełniany (10) od ok. 1 do 18%, a nawet do 26%, najczęściej 6 — 18%. Przeciętnie zaś (z 14 oznaczeń) około 14,5%.

Pot i tłuszcz wełniany tworzą w wełnie tak zwany tłuszczopot (13), którego ilość w brudnej wełnie waha się od 8 do 58%. Przeciętnie (z 951 oznaczeń) 23%.

Czystej substancji wełnianej (11) wełna brudna handlowa zawiera od 10 do 82%. Przeciętnie (z 1029 oznaczeń) 36%.

Podane w schemacie liczby przedstawiają dane przeciętne składu ilościowego brudnej wełny handlowej.

O ile chodzi o wełnę t. zw. hodowlaną, tj. pobieraną w ustalony sposób z kilku miejsc owcy i badaną dla celów orientacji hodowlanej, to wyniki badań tej wełny wykazują następujące dane.

Zawartość wody w tych wełnach waha się od 6,5 do 25,5%. Przeciętnie (z 526-ciu oznaczeń) 14,85% (15%).

Zanieczyszczeń mechanicznych wraz z tłuszczopotem (razem) wełny hodowlane zawierają od 5 do 67%. Przeciętnie (z 513 oznaczeń) 33,1% (33%).

Czystej substancji wełnianej od 21 do 71%. Przeciętnie (z 682 oznaczeń) 50,5%.

Oznaczeń innych składników w brudnych wełnach hodowlanych przeprowadzono niewiele i wobec tego Instytut narazie nie dysponuje pewnymi danymi co do ich zawartości.

Dalsze opisy analizują składniki, przedstawione schematycznie na ryc. 1, szczegółowo je charakteryzując i omawiając ich wpływ tak na substancję wełnianą, jak również na inne produkty wydzielania skórznego. Opisy te w streszczeniu poniżej umieszczamy.

Woda.

Woda z powietrza jest zazwyczaj chciwie pochłanianą przez wełnę, przedstawiającą masę bardzo porowatą

o olbrzymiej powierzchni adsorbcyjnej¹⁾. Przy pochłanianiu wody przez wełnę mamy do czynienia nie z „absorbcją”, która jest zjawiskiem wchłaniania i częściowego łączenia się ciała z wodą, lecz z „adsorbcją”, czyli kondensacją wody na powierzchniach poszczególnych włókienek i micell wełny, gdyż przy suszeniu wełny przez czas dłuższy w normalnych warunkach i temperaturze 105—110° woda z wełny ulatnia się zupełnie. W wełnie wysuszonej do stałego ciężaru w podanych warunkach można skonstatować czasem zaledwie kilka setnych procentu wody, obecność której wytłumaczyć należy jedynie zjawiskiem wielkiej higroskopijności wełny, czyli jej właściwością chciwego wchłaniania wody z otoczenia i utrzymywania wody w sobie.

O ile chodzi o intensywność tego zjawiska, to właściwość ta (higroskopijność) dzięki znacznej porowatości struktury włosowej jest w wełnie rozwinięta w bardzo silnym stopniu. Włókniasta (porowata) budowa poszczególnych włosów tworzy olbrzymią wolną powierzchnię, na której łatwo gromadzi się wilgoć z powietrza. Z odnośnych badań Astbury'ego (Anglja) wynika, że w ilości wełny o ciężarze jednej uncji (28,35 g) wszystkie micelle, zawarte w tej ilości wełny, posiadają sumaryczną powierzchnię równą 126,3 milionów cm^2 . Nic przeto dziwnego, że posiadając taką strukturę wewnętrzną, włosy wełny chłoną z otaczającego ją powietrza bardzo chciwie duże ilości wody.

Wspomnianą wewnętrzną powierzchnię kondensacyjną w poszczególnych włosach znacznie zwiększa obecność więcej, lub mniej rozwiniętego kanału rdzeniowego. Włosy tak zwane rdzeniowe, posiadające kanał wewnętrzny i budowę więcej luźną, tworzą powierzchnię dla kondensacji wilgotności znacznie większą, niż włosy wełny cienkie, jednolitej, nie posiadającej kanału wewnętrznego, o budowie bardziej ścisłej i wobec tego o mniejszej higroskopijności, niż włosy wełny rdzeniowych. Podkreślić zatem należy, że higroskopijność wełny jest tem większa, im bardziej jest rozwinięty wewnętrzny kanał rdzeniowy poszczególnych włosów. Najbardziej higroskopijne są włosy martwe, następnie stopniowo mniej higroskopijne są włosy rdzeniowe grube, potem cienkie i najmniej higroskopijny jest puch.

Następnym czynnikiem, warunkującym stopień higroskopijności wełny jest zawartość w niej większych, lub mniejszych ilości tłuszczopotu, oraz jego jakość.

Odtłuszczona i prana wełna jest naogół bardziej higroskopijna i zawiera więcej wody, niż wełna brudna z tłuszczopotem. Z brudnych wełn więcej higroskopijna

1) Istota porowatej budowy włosów wełnianych przedstawia się następująco: zasadniczo ni jednostkami włókniastej budowy poszczególnych włosów są komórki, czyli włókienka, zbudowane z jeszcze drobniejszych tworów, jak gdyby z poszczególnych cegiełek, zwanych micellami, które składają się już bezpośrednio z łańcuchów różnych cząsteczek substancji włosowej. Micelle, tworzące komórki, jak również i komórki, występują od siebie w pewnych odległościach, a owe przestrzenie między micellami i komórkami są właśnie porami włosa. Wewnątrz micell już niema żadnych przestrzeni, dostępnym czynnikiem zewnętrznym i wszystko co trafia do wnętrza miceli łączy się z substancją włosową.

Porowata struktura włosa może być mniej lub więcej luźna, zależnie od wielkości przestrzeni między poszczególnymi micellami i komórkami. Poza tem obecność wewnętrznego kanału rdzeniowego w niektórych gatunkach wełny, w znacznym stopniu zwiększa wolne powierzchnie i przestrzenie wewnątrz włosów.

jest wełna gruba, zawierająca zawsze mniejsze ilości tłuszczopotu. Z wełn znacznie przetłuszczonych większą jest wilgotność wełny z tłuszczopotem bardziej stałym.

Najgłówniejszym czynnikiem, warunkującym stopień wilgotności wełny jest wilgotność otaczającego powietrza. Wilgotność wełny jest to procentowa ilość znajdującej się w wełnie wody w stosunku do ciężaru wełny absolutnie suchej. Wilgotność ta jest w pewnym stopniu proporcjonalna do wilgotności powietrza. Wobec tego wilgotność wełny jest wartością bardzo zmienną, zależną od warunków, w jakich wełna się znajduje. W odpowiednich warunkach wilgotności powietrza wełna może pochłonąć do 30 — 50% wody, zaś w cieplejszych i suchych składach fabrycznych zawartość wody w wełnie często zmniejszyć się może do 6 — 8%. Zaznaczyć przytem należy, że czynnikiem chroniącym wełnę od szybkiego i nadmiernego wysychania, jest zawarty w wełnie tłuszczopot.

Zmiana wilgotności wełny w zależności od wilgotności powietrza ogromnie wpływa na ciężar wełny, ponieważ z powiększeniem się wilgotności zwiększa się odpowiednio ciężar wełny. Wobec tego przy sprawiedliwych transakcjach wełnę, szczególnie zaś szlachetną, merynosową, do rozrachunków przyjmuje się zawsze nie suchy ciężar wełny, lecz z normalną wilgotnością, pod którą rozumieć należy procentową zawartość wody w wełnie przy wilgotności względnej powietrza 65% i temperaturze 16°.

Normalna wilgotność wełny w różnych krajach, w zależności od warunków klimatycznych, jest różna, a mianowicie:

| | | |
|---|-------------------|-----------|
| w Anglii | wełna cienka 16%, | gruba 16% |
| na całym kontynencie Europy, jak również w Polsce | „ „ 17%, | „ 17% |
| w Rosji Sowieckiej. . . | „ „ 17%, | „ 15% |

Przeliczenie ciężaru wełny na ciężar o wilgotności normalnej przeprowadza się w zupełnie odmienny sposób, niż zwykle przyjęty, stosowany tradycyjnie specjalnie dla wełny i półfabrykatów z wełny. Mianowicie: na każde 100 części absolutnie suchej wełny (lub półfabrykatów) dodaje się 17 części wody i w taki sposób obliczony ciężar uważany jest za ciężar wełny o normalnej wilgotności. Naprzykład, jeśli określony absolutnie suchy ciężar jakiejś partii wełny wynosi 855 kg, to ciężar tej partii wełny po przeliczeniu na normalną wilgotność (17%) będzie wynosił: $855 \cdot 117/100 = 1000,35$ kg.

Na zakończenie charakterystyki wilgotności wełny wspomniano o roli i znaczeniu, jakie odgrywa woda w wełnie. Zasadniczą właściwością włosów, jako okrywy zwierzęcej i jako włókna przędzalnego, jest ich elastyczność, sprężystość, ciągliwość, giętkość i miękkość. Jeśli włos nie posiadał porowatości, lecz był zupełnie masywny, nie byłby giętki, lecz naodwrot sztywny i bardzo łamliwy. W związku z tem włos posiada budowę włóknistą, bardzo porowatą. Jednak powierzchnie poszczególnych włókienek znajdują się bardzo blisko siebie i, jeśli te powierzchnie nie były niczem smarowane, wytwarzałyby się przy zginaniu włosów tarcie włókienka o włókienko, włos byłby sztywny i szybko się niszczył. W tym wypadku rolę smaru i środka podtrzymującego giętkość i miękkość włosa odgrywają wspólnie woda i wydzielany przez zwierzę tłuszcz wełniany. Tłuszcz i woda smarują powierzchnię poszczególnych włókienek, ułatwiają poślizg włókienka o włókienko i w ten

sposób zmniejszają znacznie tarcie wewnętrzne, przez co włosy stają się giętkie i miękkie.

Właściwości wełny najbardziej dodatnio ujawniają się przy wilgotności wełny około 20%. Jeśli wełna zawiera wody znacznie mniej, będzie ona za sucha, a zatem krucha, łamliwa, nieciągliwa itp., co w znacznym stopniu utrudnia, a czasem uniemożliwia jej przeróbkę. Wobec tego przy pewnych procesach przeróbki wełny (np. przy produkcji czesanki, przędzeniu itp.) pomieszczenia, w których te procesy odbywają się, są znacznie nawilgotnione. Natomiast, gdy wełna, szczególnie brudna, jest zbyt wilgotna, to przy dłuższym jej magazynowaniu i nieprzewietrzaniu w odpowiednich warunkach ciepłoty, staje się ona doskonałym podłożem dla rozwoju różnych drobnoustrojów (mikroorganizmów), które wywołują gnicie i butwienie wełny w taki sposób, że staje się ona zupełnie niezdatna do użycia.

Zanieczyszczenia mechaniczne.

Zanieczyszczenia te, składające się z ciał obcych, trafiają do wełny przypadkowo: z powietrza (kurz, piasek); przez ocieranie się owcy o różne rośliny na pastwisku (nasiona, owoce roślin); podczas leżenia owcy na wygonie, lub w stajni, szczególnie niedostatecznie czysto utrzymywanej (błoto, mocz, nawóz, części ściółki); przez zaśmiecanie wełny cząsteczkami podawanej owcom paszy (szczególnie gdy pasza jest przechowywana w stajni na strychu nad owcami i drobne jej cząsteczki wraz z pyłem sypią się na owcę) itp. w przypadkach. Czystość wełny zależy zatem w dużym stopniu od właściwych sposobów jej pielęgnacji. Gdyby wełna była sucha i nietłusta, zanieczyszczenia te stosunkowo łatwo z niej wypadłyby, jednak dzięki lepkości i kleistości zawartego w wełnie tłuszczopotu, zanieczyszczenia łatwo utrzymują się w wełnie, przylepiając się do włosów wełny w taki sposób, że można je usunąć zupełnie (z wyjątkiem kolczystych zanieczyszczeń roślinnych) dopiero po usunięciu (wypraniu) z wełny tłuszczopotu.

Z wyliczonych zanieczyszczeń bardzo szkodliwe są owoce rzepienia, ostu, itp. części roślinne, które przy normalnych procesach przeróbki wełny (praniu, zgrzebłaniu itp.) nie dają się z wełny usunąć i dla pozbycia się ich wymagają zastosowania t.zw. karbonizacji (prania w roztworze kwasu) wełny, względnie gotowej tkaniny, a proces ten obniża wytrzymałość i inne techniczne właściwości oraz wpływa szkodliwie na kolor barwionego surowca lub towaru.

Najszkodliwszym dla wełny jest zabrudzenie jej moczem i kałem, które czynią wełnę, w miejscach zabrudzenia, żółtą i w pewnym stopniu zniszczoną, ponieważ procesy fermentacyjne i gnilne, zachodzące w wilgotnym kale (oblepiającym wełnę) i moczu, najpierw rozkładają pokrywający włosy tłuszcz, a następnie wywierają działanie niszczące na substancję wełnianą w taki sposób, że w tych miejscach (zażółconych) obniżają się mechaniczne właściwości wełny, jest ona tutaj mniej wytrzymała i elastyczna, bardziej sztywna, łamliwa i krucha. Miejsca te źle się barwią i surowiec wełniany z takimi wadami nie nadaje się do produkcji wyrobów jasných.

Tłuszczopot.

Umieszczony w omawianej pracy rysunek (pionowy przekrój skóry) przedstawia poglądowo powstanie włosa,

jego rozwój i zamieranie, jak również poszczególne składowe części włosa oraz gruczoły tłuszczowe i potowe, które są źródłem wytwarzania i wydzielania tłuszczu i potu. Po bardzo szczegółowym omówieniu istoty i znaczenia wydzielin tych gruczołów, omówiono następnie skład i znaczenie tłuszczopotu, tworzącego się przez zmieszanie i złączenie się u podstawy włosów wewnątrz runa, wydzielanych przez zwierzę, tłuszczu i potu.

Tłuszczopot przedstawia substancję w postaci emulsji, jednolitą masę, mniej lub więcej stałą, kleistą i lepłą.

Wydzielający się z gruczołów tłuszczowych tłuszcz, posiada konsystencję dość gęstą i po wyjściu z torebki włosowej szybko twardnieje. Jednak w takim czystym stanie znajduje się bardzo krótko, ponieważ zaraz na powierzchni skóry łączy się częściowo ze składnikami wydzielin gruczołów potowych, zmienia swój skład pierwotny i znacznie się rozrzedza. Wobec tego u podstawy włosów tłuszczopot posiada zazwyczaj konsystencję dość ciekłą. Ponieważ jednak rozprzestrzenia się on następnie na bardzo dużej powierzchni włosów, to w miarę posuwania się w górę, tłuszczopot gęstnieje wobec ulatniania się składników ciekłych i lotnych. Na powierzchni okrywy została się zupełnie i staje się bardziej odporny na działania atmosferyczne. Gatunki tłuszczopotu o składzie mniej stałym wewnątrz runa nigdy nie trwadnieją, a znajdują się tutaj bardzo często w postaci małych błyszczących kuleczek, zawieszonych na włoskach. Twardnieją one dopiero na powierzchni runa. Przyczyną twardnienia tłuszczopotu jest nie tylko ulatnianie się składników płynnych (głównie wody), lecz również utlenianie się tłuszczu, szczególnie na powierzchni runa, i tworzenie się różnych utlenionych produktów (żywicowatych, smolistych i innych), zestalających się na powierzchni runa. Zjawisko to (konsystencja ciekła tłuszczopotu wewnątrz runa i stała na powierzchni) jest zupełnie normalne i konieczne ze względu na rolę, jaką tłuszczopot odgrywa w życiu zwierzęcia. U zdrowego, odpowiednio hodowanego zwierzęcia tłuszczopot nie powinien być zbyt trudno rozpuszczalny, ażeby nie skupiał się na włosach w postaci ziarenek i gruzełków. Nie powinien on być zbyt intensywnie zabarwiony na kolor czerwony, ciemno-brunatny, lub zielony, nie powinien być również żywiczawy, smolisty, po-

nieważ wskazywałyoby to na anormalne warunki chowu i utrzymywania owiec, względnie na zły stan sanitarny owczarni. Ciemne i trudnorozpuszczalne tłuszczopoty najczęściej spotyka się u gęstowłnistych owiec merynosowych. Takiego rodzaju tłuszczopoty bardzo trudno z wełny usunąć i konieczne jest użycie przy praniu wełny intensywnie działających środków chemicznych i wyższych temperatur, szkodliwych dla substancji włosowej.

Pomijając dalsze opisy, dotyczące jakości i ilości tłuszczopotu u różnych ras owiec oraz jego znaczenia w życiu zwierzęcia, przytaczamy poniżej tablicę, charakteryzującą ogólny skład chemiczny tłuszczopotu owczego.

Pot wełniany.

Wobec zachodzących w tłuszczopocie połączeń pomiędzy jego składnikami, ściśle rozdzielenie potu i tłuszczu w taki sposób, ażeby ustalić ich skład pierwotny, jest zadaniem bardzo trudnym zwłaszcza, że dotychczas nie opracowano wystarczających w tym celu sposobów analitycznych.

W praktyce wełnoznawczej przyjęto zaliczać do „potu wełnianego” wszystkie takie substancje, wchodzące w skład tłuszczopotu, które łatwo rozpuszczają się w wodzie zimnej. Większość ich (obacz poniżej podaną tablicę) należy do składników pierwotnych lub przemienionych potu właściwego (gruczołowego), do których dochodzi pewna część mydeł, powstałych z kwasów tłuszczowych tłuszczu wełnianego. Reszta tłuszczopotu, która zupełnie nie rozpuszcza się w wodzie, lecz łatwo rozpuszcza w rozpuszczalnikach tłuszczowych (eterze, siarczku węgla, benzenie i innych) stanowi to co nazywamy „tłuszczem wełnianym”.

Jako kryterjum wspomnianego podziału tłuszczopotu na pot i tłuszcz wełniany przyjęto rozpuszczalność składników tłuszczopotu w zimnej wodzie (16°) z uwagi na to, że w cieplej wodzie (30 — 40°) zaczynają ujawniać się dość silne właściwości emulgujące składników potu (sole potasowe, mydła, amoniak) i w tych warunkach do wody mogą przejść czasami dość znaczne ilości składników tłuszczu wełnianego, chociaż w wodzie nierozpuszczalnych, to jednak zemulgowanych i w ten sposób oddzielonych od tłuszczu.

| Tłuszczopot zawiera | Źródło powstania produktów | Produkty wchodzące w skład tłuszczopotu | Stosunek tych produktów do wody |
|------------------------|--|---|--|
| a) Produkty gruczołowe | Gruczoły potowe | Mocznik Sole potasowe i inne Kwasy organiczne | Rozpuszczalny w wodzie Rozpuszczalne „ „ „ „ „ „ |
| | Gruczoły tłuszczowe | Tłuszcz gruczołowy Wolne kwasy tłuszczowe | Nierozpuszczalny w wodzie Nierozpuszczalne „ „ |
| b) Produkty przemiany | Z mocznika Z soli potasowych | Węglan amonowy Węglan potasowy | Rozpuszczalny w wodzie „ „ „ |
| | Z kwasów tłuszczowych i węglanu potasowego Z tłuszczu i kwasów tłuszczowych | Mydło potasowe Produkty utlenienia | Rozpuszczalne w wodzie Nierozpuszczalne w wodzie |

W dalszym ciągu omówiono skład chemiczny potu wełnianego oraz sposoby otrzymania z potu soli potasowych, czyli potażu, jak również zastosowania tego potażu w przemyśle.

Tłuszcz wełniany.

Po wymyciu potu z wełny zimną wodą, pozostaje w niej ta część tłuszczopotu, która w wodzie nie rozpuszcza się i powszechnie jest niewłaściwie nazywaną tłuszczem wełnianym. Tłuszcz właściwy, jak wiadomo, przedstawia mieszaninę trójglicerydów różnych kwasów organicznych, zwanych tłuszczowymi. Tłuszcze stosunkowo łatwo zmydlają się, tworząc z alkalicznymi solami, czyli mydła. Charakterystycznym wzorem tłuszczu właściwego jest np. łój bydłocy. Natomiast w tak zwanym tłuszczu wełnianym estry z kwasami tłuszczowymi tworzy nie gliceryna, której tłuszcz wełniany nie zawiera zupełnie, lecz jednowartościowe alkohole jak cholesteryna, izocholesteryna i inne. Z tego względu, jak również z powodu stosunkowo trudnego zmydlenia się, tłuszcz wełniany raczej jest woskiem, a nie tłuszczem, we właściwym tego słowa znaczeniu. Jedynie konsystencja i wygląd zewnętrzny tłuszczu wełnianego upodobniają go w pewnym stopniu do tłuszczu.

Tłuszcz wełniany często nazywany *łojem wełnianym* lub *siarką wełnianą* jest, jak wyżej wyjaśniono, podobnym do tłuszczu woskiem zwierzęcym. Surowy tłuszcz wełniany, uzyskany z wełny, nieco oczyszczony i odsączony od obcych zawiesin i zanieczyszczeń, przedstawia tłustą masę o konsystencji mazistej, o barwie jasno, lub ciemnobrunatnej, posiadającą charakterystyczną nieprzyjemną woń owczą. Mazistość tłuszczu, mniej lub więcej gęsta, uzależniona jest od składu chemicznego, a więc od stosunku części stałych do ciekłych. Tłuszcz ten topnieje w temperaturze 30—42°, tworząc przezroczysty płyn oleisty. Na bibule pozostawia tłuste plamy (wskutek wsiąkania do bibuły części ciekłej tłuszczu). Rozpuszcza się w eterze etylowym, eterze naftowym (benzynie), benzynie, chloroformie, siarczku węgla, czterochlorku węgla, trójchloroetylenie i innych rozpuszczalnikach organicznych. W wodzie nie rozpuszcza się. Z wodą łączy się dość słabo, natomiast w obecności soli alkalicznych może pochłonąć spore ilości (do 80%) wody bez widocznej zmiany swej konsystencji.

Surowy tłuszcz wełniany stosuje się do: fabrykacji smarów (używanych do tłuszczenia skór w garbarstwie i przy konserwacji obuwia); do sporządzania sztucznych degreasów; w mydlarstwie np. do produkcji mydeł, używanych do prania wełny; do otrzymywania lanoliny i innych produktów z tłuszczu wełnianego, mających zastosowanie przemysłowe.

Po omówieniu terminologii obcej tłuszczu wełnianego, jego liczb stałych, charakteryzujących właściwości fizykochemiczne, następują szczegółowe opisy, dotyczące składu chemicznego tłuszczu wełnianego.

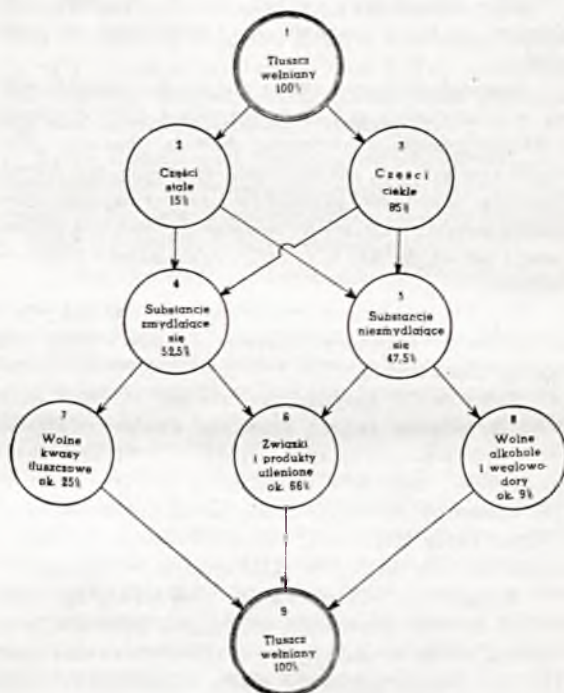
Tłuszcz wełniany przedstawia złożoną mieszaninę:

- estrów wyższych alkoholi z kwasami tłuszczowymi,
- wolnych wyższych alkoholi,
- różnych produktów przemiany, powstałych z alkoholi i kwasów,
- wolnych kwasów tłuszczowych.

Tłuszcz wełniany związków gliceryny nie zawiera.

Przytoczone wyżej cztery zasadnicze grupy składników tłuszczu wełnianego są złożone z tak dużej ilości poszcze-

gólnych substancji i związków różnego rodzaju i charakteru, że przedstawienie składu chemicznego tłuszczu wełnianego w zwykłym przyjętym sposobie opisowym jest dość zawile i często mało zrozumiałe. Ażeby jednak skład chemiczny tego tłuszczu uczynić bardziej przejrzystym i możliwie dla wszystkich zrozumiałym, zastosowano dwojaki sposób: graficzny i opisowy. Schemat graficzny (rycina 2) przedstawia skład tłuszczu wełnianego ogólnikowo, lecz poglądowo i przejrzysto, zaś szczegóły, dotyczące składników tego tłuszczu, zawierają przytoczone dalej opisy. Umieszczone w kółkach dane cyfrowe przedstawiają przybliżony skład ilościowy poszczególnych, wymienionych w schemacie, składników.



Rycina 2. Schemat charakteryzujący skład chemiczny tłuszczu wełnianego.

Jak z powyższego schematu wynika, tłuszcz wełniany (1) dzieli się na dwie zasadnicze części składowe.

Część stała (2) o charakterze woskowym, wysokotopliwa, znacznie mniejsza ilościowo niż druga część ciekła, składa się z substancji wysokotopliwych, a mianowicie: cholesteryny, izocholesteryny, alkoholi cerylowego i kar-naubyłowego; wysokotopliwych kwasów tłuszczowych (około 60% ogólnej ilości części stałej) — mirystynowego, kar-naubowego, lanocerynowego, lanopalmitowego; estrów powyższych alkoholi i kwasów oraz wysokotopliwych produktów przemiany i utlenienia powyższych składników.

Część ciekła (3) o charakterze tłuszczowym, znacznie większa ilościowo od części stałej, składa się z estrów i innych związków oraz wolnych kwasów tłuszczowych (około 40—50% ogólnej ilości części ciekłej) o temperaturze topnienia 15—20°, względnie w pokojowej temperaturze ciekłych. Wchodzą tutaj również produkty utlenienia wyższych alkoholi, jak np. metacholesteryny.

Jednym z głównych składników tej ciekłej części tłuszczu wełnianego jest pewien, dotychczas bezimienny

kwasy tłuszczowe, o bliżej nieznanym budowie i właściwościach chemicznych, posiadający temperaturę topnienia $14-19^{\circ}$, który z wyglądu i konsystencji podobny jest do kwasu olejowego ($C_{18}H_{34}O_2$), ale identyczny z nim nie jest. W dalszej treści niniejszej pracy, celem łatwiejszego zrozumienia przytoczonych opisów, nazywano go *kwasm tłuszczowym wełnianym*²⁾. Posiada on w temperaturze pokojowej konsystencję ciekłą, oleistą. Nie wdając się w dociekanie sposobu i źródła powstania tego kwasu w tłuszczopocie, stwierdzić należy, że *kwasy tłuszczowe wełniane* nadaje charakter tłuszczowy tłuszczowi wełnianemu i jest dla niego rozpuszczalnikiem, ponieważ znajduje się w tłuszczu wełnianym w ilości ok. 40% i wraz z innymi substancjami ciekłymi stanowi tę ciekłą część tłuszczu, w której rozpuszczone i zawieszony są części stałe.

Stosunek ilościowy części stałych do ciekłych waha się w dość dużych granicach, jest jednak taki, że tłuszcz wełniany posiada konsystencję półstałą (mazistą). Więc części ciekłych jest zawsze ilościowo więcej niż stałych. Oceniając właściwości składników i zawsze mazistą konsystencję tłuszczu wełnianego, stosunek ten można z grubsza ocenić jak 15 do 85, t. j. 15% części stałych i 85% — ciekłych.

W obu tych zasadniczych częściach składowych (2 i 3) tłuszczu wełnianego znajdują się dwa rodzaje substancji chemicznych.

Substancje zmydlające się (4) w ilości 45 do 60% (przeciętnie 52,5%), które pod działaniem alkaliów mniej lub więcej łatwo zmydlają się, t. j. tworzą z alkalijskimi związkami, czyli sole alkaliczne o charakterze mydła. Do substancji zmydlających się należą przede wszystkim wyższe kwasy tłuszczowe wolne i uwolnione z różnych związków, wchodzących w skład tłuszczu wełnianego.

Substancje nie ulegające zmydleniu (5) w ilości 40 do 55% (przeciętnie 47,5%), na które alkalia nie działają, a więc substancje te z alkalijskimi nie tworzą mydeł. Do tego rodzaju substancji należą wszystkie, wchodzące w skład tłuszczu wełnianego, alkohole wolne i uwolnione z estrów oraz niektóre produkty utlenienia alkoholi.

Do tej niezmydlającej się (alkoholowej) części tłuszczu wełnianego należą następujące dwa rodzaje składników: alkohole krystaliczne: izocholesteryna w ilości ok. 15—20%, nieduże ilości cholesteryny właściwej (ok. 1%) oraz inne wyższe alkohole — 10 do 15%; substancje bezpostaciowe: oksycholesteryna oraz inne produkty utlenienia cholesteryny i kwasów tłuszczowych w ilości 15 do 20%.

Głównymi rozpoznawczymi składnikami tłuszczu wełnianego są izocholesteryna i cholesteryna. Cholesteryna jest typowym i charakterystycznym składnikiem wszystkich tłuszczów zwierzęcych i w postaci różnych estrów jest produkowana przez organizmy zwierzęce. Jest więc przy badaniu tłuszczów tą substancją rozpoznawczą, która daje możliwość odróżniania tłuszczów zwierzęcych od roślinnych, nie zawierających cholesteryny³⁾.

²⁾ Jest to nazwa zupełnie dowolna, własnego pomysłu, uzasadniona tylko tym, że, jak dotychczas, kwas ten spotyka się tylko w tłuszczu wełnianym.

³⁾ Tłuszcze i oleje roślinne zawierają natomiast swój specyficzny składnik fitosteryny, która dla tłuszczów roślinnych jest tak samo charakterystyczna, jak cholesteryna dla tłuszczów zwierzęcych.

Tłuszcz wełniany charakterystycznie odróżnia się od innych tłuszczów zwierzęcych tym, że zawiera znacznie mniej cholesteryny właściwej, niż izocholesteryny, która w innych tłuszczach zwierzęcych nie występuje, a wobec tego tożsamość tłuszczu wełnianego dość łatwo ustalić przez wykonanie charakterystycznych reakcji na izocholesterynę.

W dalszych opisach omówiono szczegółowo skład chemiczny tłuszczu wełnianego, t. j. z jakich mianowicie alkoholi, kwasów i związków składa się ten tłuszcz, podano wzory chemiczne poszczególnych składników i ich krótką charakterystykę oraz wzory tworzenia się estrów tego tłuszczu. Na zakończenie rozdziału o tłuszczu wełnianym podano jego ilościowy skład chemiczny, a mianowicie: tłuszcz wełniany (9) niezależnie od rodzaju i charakteru jego składników, składa się przede wszystkim ze związków (estrów alkoholi i kwasów) ok. 46% oraz produktów utlenienia ok. 20%, (6) następnie wolnych kwasów (7) ok. 25%, a pozatem wolnych alkoholi ok. 5% i węglowodorów ok. 4% (8). Substancje te pomieszane między sobą, a właściwie stałe częściowo rozpuszczone, a częściowo zawieszony w ciekłych, stanowią to, co nazywamy tłuszczem wełnianym (9).

Produkty z tłuszczu wełnianego.

Opracowując opisy otrzymywania tłuszczu wełnianego z wód ściekowych pralni wełny oraz bezpośrednio z wełny zapomocą ekstrakcji, przytoczymy tutaj w streszczeniu opis niektórych produktów otrzymywanych z tego tłuszczu.

Surowy tłuszcz wełniany nie posiada zbyt wielkiego zastosowania. Wobec tego zagranicą⁴⁾ przerabiają go na produkty bardziej cenne, posiadające szersze zastosowanie, przyczem otrzymują trzy rodzaje przetworów tłuszczu wełnianego: produkty, powstałe przez dokładne oczyszczenie tłuszczu wełnianego — lanolina, produkty powstałe z wyodrębnionych z tłuszczu pewnych tylko składników np. t. zw. euceryna, wosk wełniany itp.; produkty, otrzymane przy destylacji tłuszczu wełnianego z parą wodną: oleina, stearyna wełniana itp.

Lanolinę otrzymuje się z surowego tłuszczu wełnianego, stosując specjalne sposoby czyszczenia, jako produkt, nie zawierający prawie wolnych kwasów tłuszczowych, mydeł, barwników i pozbawiony pierwotnego nieprzejemnego zapachu. Oczyszczenie surowego tłuszczu wełnianego w zasadniczych rysach przedstawia się następująco: surowy tłuszcz zobojętnia się oraz częściowo zmydla w temperaturze ok. 70° zapomocą ługu alkalicznego, poczem mydła z tłuszczu oddziela się i wymywa, a resztę tłuszczu oczyszcza się dalej różnymi sposobami od domieszek obcych, aż otrzyma się żółtą, bezwoną masę, składającą się prawie wyłącznie z estrów oraz substancji niezmydlających się tłuszczu wełnianego.

Tak oczyszczony tłuszcz wełniany występuje w handlu w dwóch postaciach:

1) bezwodny, marka handlowa *Adeps lanac*, zwany także lanoliną bezwodną;

2) zmieszany z 22 — 25% wody, czyli zwyczajna lanolina handlowa, zwana również aguina, alapuryna.

⁴⁾ U nas w kraju jest tylko jedna wytwórnia tłuszczu wełnianego przy pralni wełny w fabryce Tow. Anon. Zakładów Allart, Rousseau i Ska w Łodzi.

Lanolina bezwodna (*adepts lanae*) przedstawia delikatną masę mazistą, ciągliwą, przezrystą, bezwonną o barwie jasno żółtej, lub żółtej, o charakterze tłuszczowym i podobną do gęstego miodu. Topi się w temperaturze około 40°, tworząc ciecz przezroczystą. Łatwo rozpuszcza się w eterze etylowym, chloroformie i częściowo tylko w alkoholu. W wodzie nie rozpuszcza się, natomiast łatwo pochłania wodę w ilości do 300% (wagowych), pozostając jednolitą, mazistą i bez widocznej zmiany innych właściwości. Smalec wieprzowy w tych samych warunkach może pochłonąć do 15% wody.

Te hydrofilne właściwości lanoliny, według twierdzenia Lifschütz'a, powodują nie estry lecz wolne alkohole cholesterynowe, a szczególne oksy- i metacholesteryny.

Lanolina zasadniczo nie zmydla się. Może jednak ulec w mniejszym lub większym stopniu zmydleniu, lecz tylko w pewnych specjalnych warunkach. Nie utlenia się, nie jętczeje i jest obojętna na różnego rodzaju wpływy czynników zewnętrznych. Lanolina wykazuje te same reakcje barwno (na izocholesterynę i inne) jak i tłuszcz wełniany.

Lanolinę bezwodną w największych ilościach używa się w kosmetyce do wyrobu kremów, mydeł itp. celów. Ponadto stosuje się ją w przemyśle włókienniczym do produkcji tkanin nieprzemakalnych.

Zwyczajna lanolina handlowa zawiera zwykle 22 — 25% wody i z wyglądu mało różni się od lanoliny bezwodnej. Przedstawia żółtą, lepką masę mazistą. Przy rozpuszczaniu w eterze i chloroformie otrzymuje się roztwór mętny. Używa się jej przeważnie do najrozmaitszych celów leczniczych i farmaceutycznych.

Euceryna. Oksy- i metacholesteryny, które w specjalny sposób wydzielane są z ciekłej (miękkiej) części tłuszczu wełnianego, dodaje się w ilości 5% do zwyczajnej wazeliny⁶⁾ i otrzymuje się znaną maść obojętną, używaną w medycynie — eucerynę bezwodną (*Eucerinum anhydricum*). Po zmieszaniu tej maści z równą (wagowo) ilością wody otrzymuje się zwykłą eucerynę — maść chłodzącą bardzo często używaną w dermatologii. Euceryna ma nad lanoliną tę wyższość, że jest jeszcze trwalsza⁶⁾, zupełnie bezwonna i łatwo wciera się do skóry. Reklamowany bardzo t.zw. krem Nivea (firmy Beiersdorf und Co w Hamburgu) jest perfumowaną euceryną, do której dodaje się jeszcze większe ilości wody dla uzyskania większych właściwości chłodzących.

Wosk wełniany. Jeśli surowy (względnie oczyszczony) tłuszcz wełniany poddać prasowaniu pod wysokim ciśnieniem i to w pewnej temperaturze, rozdzieli się on na dwie części: ciekłą (oleiny) i twardą, z której po dalszym oczyszczeniu otrzymuje się t.zw. wosk wełniany. Zalicznie od wyrobu i pochodzenia (angielskiego, belgijskiego lub niemieckiego) istnieje kilka gatunków wosku wełnianego o różnych właściwościach. Jest to twarda masa o charakterze wosku, używana często jako surogat wosku pszczelnego, względnie do jego fałszowania. Wosku wełnianego używa się również jako stałego smaru maszynowego, do

⁶⁾ Mazisty tłuszcz mineralny, otrzymywany z ropy naftowej i odpowiednio oczyszczony.

⁶⁾ Wazelina jest całkowicie obojętna na wszelkiego rodzaju reakcje, nie zmydla się, nie utlenia się, nie jętczeje zupełnie itp.

impregnacji skór, do wyrobu nieprzemakalnych tkanin itp.

Produkty otrzymane przez destylację tłuszczu wełnianego. Przy destylacji tłuszczu wełnianego w specjalnych aparatach z przegrzaną parą wodną zachodzi rozkład i przemiana składników tłuszczu w taki sposób, że oddestylowują się najpierw lekkie oleje, składające się przeważnie z węglowodorów, potem destylaty ciężkie (przeważnie wyższe kwasy tłuszczowe) i wreszcie najcięższe, wysokowrzące składniki tłuszczu. Wszystkie destylaty tłuszczu wełnianego dzielą się następnie na dwa zasadnicze rodzaje produktów: oleiny i stearynę wełnianą.

Oleiny z tłuszczu wełnianego. Wszystkie części ciekłe destylatów tłuszczu stanowią to, co nazywa się oleiną (a właściwie oleinami) tłuszczu wełnianego. Ponieważ na ten produkt składają się różne frakcje, otrzymane przy destylacji tłuszczu, przeto istnieje kilka gatunków tych olein o różnym składzie i właściwościach.

Są to przezroczyste ciecze o barwie żółtawej, lub czerwono-brunatnej, posiadające zielonkawo-niebieską fluorescencję. Ich ciężar właściwy waha się od 0,900 do 0,920; posiadają one zapach tłuszczu wełnianego.

Z uwagi na dużą zawartość substancji niezmydlających się, oleiny te nie nadają się do natłuszczenia surowca wełnianego przed jego przędzeniem, ani też do fabrykacji mydeł, używanych do prania brudnej wełny. Stosuje się je natomiast do wyrobu stałych smarów maszynowych (np. towotów).

Stearyna wełniana. Otrzymane ciężkie destylaty tłuszczu wełnianego (frakcja powyżej 310°) ochładza się stopniowo i po zupełnym stwardnieniu wyciska się z nich (w prasach) pod bardzo wysokim ciśnieniem (200 atmosfer) na zimno (w zwykłej temperaturze pomieszczenia) części ciekłe (oleinę) i otrzymuje twardą białą, lub żółtą masę bezpostaciową⁷⁾, która nazywa się stearyną wełnianą. Jest to twarda masa, topniejąca w temperaturze powyżej 45° i posiadająca ciężar właściwy od 0,920 do 0,998.

Stearyna wełniana jest używana w mydlarstwie, do tłuszczenia skór i napawania pasów transmisyjnych, do impregnacji tkanin, do produkcji papieru pakunkowego, do wyrobu szlichty (do krochmalenia tkanin), do natłuszczenia giłz, przy produkcji materiałów wybuchowych i innych celów. Do produkcji świec nie nadaje się, gdyż świece z tej stearyny są zbyt kopące.

Z tłuszczu wełnianego otrzymuje się ponadto szereg innych produktów przemysłowych jak np. kwasy tłuszczu wełnianego (używane w mydlarstwie), smołę z tłuszczu wełnianego i inne.

Wszystkie produkty tłuszczu wełnianego zawierają większe, lub mniejsze ilości cholesteryny i izocholesteryny. Wobec tego łatwo je odróżnić od innych, podobnych produktów handlowych, zapomocą reakcji na izocholesterynę.

Czysta substancja wełniana.

Czysta substancja wełniana składa się z masy włókien (włosów) mniej lub więcej grubych i długich, które są wytworem skóry zwierzęcia i służą mu do ochrony przed szkodliwymi wpływami atmosferycznymi.

⁷⁾ Zwykła handlowa stearyna (z loju itp.) jest krystaliczna.

Czystą substancję wełnianą otrzymuje się z wełny brudnej po usunięciu z niej wszystkich zanieczyszczeń i wymyciu tłuszczopopu. W oczyszczonej wełnie pozostaje jednak zawsze część trudnorozpuszczalnego tłuszczu wełnianego w ilości 1—2%, który stanowi nieodłączną część czystej substancji wełnianej, gdyż jest konieczny, ażeby zachować i utrzymać te właściwości wełny, jakie są potrzebne do dalszej jej przeróbki. Wełna zawierająca mniej niż 0,75—1% tłuszczu wełnianego jest lamliwa, łatwo ulega uszkodzeniu i nie nadaje się do dalszej przeróbki.

Włókno wełny składa się z substancji rogowej, zwanej keratyną, która jest również głównym składnikiem wszelkiego rodzaju innych włosów, pazurów, paznokci, kopyt, rogów, kości niektórych ryb itp. części ciała zwierząt. Skład chemiczny włosów wełny, warunki jego wzrostu,

właściwości fizyczne i chemiczne t.j. charakterystyka wełny z punktu widzenia hodowlanego oraz przemysłowego stanowi zagadnienie pielęgnacji wełny. O ile chodzi o wpływ na substancję wełnianą różnego rodzaju roztworów, używanych przy różnych procesach przeróbki wełny, to temat ten zostanie objęty pracą o praniu wełny.

W zakończeniu omawianej pracy umieszczono sposoby ilościowego oznaczania poszczególnych składników, wchodzących w skład brudnej wełny owczej. Ponadto podano spis dotyczącej tematu literatury z powołaniem się na te jej miejsca, które stwierdzają dane i określenia Instytutu, uzyskane na podstawie przeprowadzonych badań, względnie doświadczeń i studjów odpowiednich zagadnień, dokonanych bezpośrednio we fabrykach wyrobów wełnianych.

W SPRAWIE NOMENKLATURY, GLIN—ALUMINIUM

Zapytanie w sprawie słownictwa chemicznego do redakcji Przemysłu Chemicznego

W nr. 8—9 pisma z r. b. w dodatku, stanowiącym zaowiedź kwartalnika *Elektrometalurgia i Elektrochemia*, czytelnik znajduje w tytułach i tekście dwóch artykułów, mianowicie w artykule pp. L. Wasilewskiego: A. Kaczorowskiego i A. Webera: *Elektroliza stopionego chlorku aluminium z wydzieleniem masywów aluminiowych dowolnej grubości* i w artykule inż. Antoniego Kaczorowskiego: *Z badań nad otrzymywaniem bezwodnego chlorku aluminium z glin krajowych*, terminy: aluminium, chlorek aluminium itd. za niast glin, chlorek glinu, stosowanych w podręcznikach polskich i literaturze naukowej polskiej. Artykuły omawiają wyniki prac, dokonanych w Chemicznym Instytucie Badawczym, placówce naukowej, na którą zwrócone są oczy całego narodu polskiego, a przede wszystkim uczącej się młodzieży polskiej, której szkoła wdraża zamiłowanie do czystości języka ojczystego. Ta młodzież, dzisiaj nawet z gimnazjum, zagląda do *Przemysłu Chemicznego* i oto—stwierdza ze zdziwieniem, że przedstawiciele naukowej instytucji polskiej, tak poważanej, o której w szkole od nauczyciela i z podręczników dowiaduje się stale, używają żargonu technicznego w swych publikacjach, okazując nieposzanowanie dla ogólnie przyjętego słownictwa polskiego.

Może istnieją ważne względy, które każą autorom wymienionym tak postępować. Zapytujący będzie bardzo wdzięczny Redakcji, jeżeli sama da wyjaśnienie lub uprosi autorów o nie, przez co wybawi nauczyciela szkoły polskiej z kłopotliwej sytuacji wobec ucznia.

J. Harabaszewski.

Odpowiedź.

W piśmie do redakcji *Przemysł i Chemicznego* Pan Prof. Harabaszewski zapytuje, dlaczego w artykułach kwartalnika *Elektrometalurgia i Elektrochemia* autorzy używają wyrazu *aluminium* w miejsce wyrazu *glin*.

Otóż przyczyny zmuszające autorów i piszącego niniejsze wyjaśnienie do używania słowa *aluminium* są natury zarówno formalnej, jak i rzeczowej. Obecnie podam tylko przyczyny formalne. Niżej podpisany dawniej używał sam wyłącznie słowa *glin*, o czym świadczą publikacje do roku 1931, zamieszczane w *Przemysle Chemicznym*, jak np.: *Glin i problem jego produkcji*; *Piec obrotowy do otrzymywania soli glinowych*

z gliny; *Zastosowanie chiolitu do elektrolizy tlenku glinowego* i wiele jeszcze innych.

W tym jednak czasie następuje uchwała Polskiego Komitetu Normalizacyjnego, wydrukowana nr 3 *Wiadomości P. K. N.* z 1931 r., przyjmująca właśnie nie słowo *glin*, lecz *aluminium* jako obowiązujące w słownictwie polskim.

W skład Komitetu Normalizacyjnego wchodzili ludzie, którzy nie tylko mieli coś do powiedzenia w podobnych sprawach w ogóle, ale którzy z racji swych bardzo wybitnych i poważnych prac mieli bardzo dużo do powiedzenia w sprawie aluminium w szczególności.

Wymienię tylko prof. Czochrańskiego, Dyrektora Gierdziejewskiego, prof. Łoskiewicza, inż. Szumskiego i wielu innych jeszcze wybitnych przedstawicieli nauki i przemysłu.

Uważam, że uchwała, która zapadła ostatnio, musi być honorowana przede wszystkim i swoim istnieniem anuluje uchwały poprzednie.

Niewątpliwie inna sytuacja była w połowie XIX stulecia, w którym to czasie, zaczęto używać słowa *glin*, gdy w Polsce słowo to właściwie bardzo niewiele mówiło, chyba tylko dla niektórych pracowników po zacisznych laboratoriach szkolnych, a inna sytuacja jest dzisiaj, gdy mamy już sporo w tej sprawie do powiedzenia.

Posiadamy już bowiem szereg fabryk przerabiających aluminium, szereg walcowni, odlewni, rafinerii aluminium, a budujemy już i fabrykę samego aluminium. W tych ośrodkach od dawna nie słyszało się i nie usłyszy słowa *glin*. Znadto blisko ono leży słowu *głina*, z którą wiążą się tak popularne i znane własności fizyczne.

Ale i nie tylko w warsztatach pracy słowo *glin* się przyjęło. W publikacjach również spotykamy wyrażenie *aluminium* co najmniej w równej mierze, jak i *glin*.

Licząc się zapewne z uchwałą Komitetu Normalizacyjnego, już Zjazd Chemików Polskich w Poznaniu oraz później Zjazd Mechaników przyjmuje uchwałę, mówiącą o konieczności stworzenia u nas przemysłu aluminiowego.

Feszczenko-Czopiński w części I, (rok 1930) swego *Metaloznawstwa* mówi o: *Glinie i stopach glinowych*, w części zaś II z 1931 r. mówi już o: *Aluminium, związkach aluminiowych, o stali aluminiowej*. Podobnie i w nr. 1 z 1935 r. w *Wiadomościach Instytutu Metalurgii i Metaloznawstwa* spotykamy artykuł prof. Świętosławskiego i Czochrań-

skiego pt.: *Efekty cieplne występujące w procesie samoulepszenia się stopów aluminiowych*. Zdaje się, że tych kilka nazwisk i prac zniewalają do zaniechania w stosunku do słowa aluminium brzydkiego określenia „żargon techniczny” i zezwalają co najmniej na równorzędne traktowanie słów *aluminium* i *glin*.

W każdym razie nie wiem, czy by się ktoś odważył spolszczyć takie wyrażenie dziś już spotykane w najpoważniejszej literaturze naukowej, jak *duraluminium*. Bo jeżeliby się spolszczyło jedną połowę, tj. *aluminium*, to jaka dobra racja jest, ażeby nie spolszczyć jeszcze i drugiej połówki, tj. *dur*.

Doc. Dr L. Wasilewski.

Pracownia i Szkoła

Laboratoire et enseignement

Średnie szkolnictwo zawodowe w świetle potrzeb polskiego przemysłu chemicznego.

Pod powyższym tytułem podaliśmy w roku ubiegłym¹⁾ odczyt p. kpt. inż. Jerzego Kaltenberga. Obecnie autor donosi nam, że otrzymał z dyrekcji szkoły chemiczno-garbarskiej w Radomiu uzupełniające dane co do stanu zatru-

dnienia absolwentów tej szkoły. Mianowicie 21 absolwentów zajętych jest w przemyśle garbarskim, a to 9 w garbarstwie, 5 w przemyśle chemicznym wytwarzającym produkty dla przemysłu garbarskiego 2 w warsztacie szkolnym w charakterze asystentów, 2 jako rzeczoznawcy przy odbiorze skór w Centralnych Zakładach Zaopatrywania Intendentury w Warszawie, 2 prowadzą własne przedsiębiorstwa garbowania i handlu skórami, 1 pracuje w Izbie Poleskiej w charakterze instruktora.

¹⁾ Przemysł Chem. 20. 153 (1936).

Wiadomości Związku Inżynierów Chemików R. P.

Rok II.

Warszawa, Krucza 14, tel. 727-06

Nr. 1

Audjencja u Pana Prezydenta Rzeczypospolitej.

W dniu 22. I. 37 r. Pan Prezydent Rzeczypospolitej Prof. Dr. Ignacy Mościcki, przyjął delegację Zarządu Głównego Związku Inżynierów Chemików R. P. w osobach inż. inż. J. Milewskiego, B. Rogi, A. Zmaczyńskiego i B. Karpińskiego, którzy prosili Pana Prezydenta o łaskawe objęcie Wysokiego Protektoratu nad I-ym Ogólnopolskim Zjazdem Inżynierów Chemików, mającym odbyć się w Warszawie w dniach 2–3 maja r. b.

Pan Prezydent raczył przychylić się do prośby naszej delegacji, a w dłuższej z nią rozmowie żywo interesował się organizacją i celami Zjazdu, wyrażając zadowolenie, że Związek Inżynierów Chemików R. P. podejmuje tak ważne dla Państwa zagadnienia.

Po za sprawami Zjazdu Pan Prezydent informował się o pracach Związku, jego rozwoju i obecnej liczebności członków, wyrażając zwłaszcza żywe zainteresowanie pracami związanymi z wydawnictwem Polskiego Kalendarza Chemicznego, oraz organu Związku – Przeglądu Chemicznego.

I Ogólnopolski Zjazd Inżynierów Chemików. Pod Wysokim Protektoratem Pana Prezydenta Rzeczypospolitej Profesora Dra Ignacego Mościckiego, odbędzie się w dniu 2–3 maja 1937 r. w Warszawie I-szy Ogólnopolski Zjazd Inżynierów Chemików.

Naczelnyymi hasłami Zjazdu są:

1. Chemia na usługach obrony kraju,
2. Zagadnienie samowystarczalności w dziedzinie surowców.

Przewodnictwem Komitetu Honorowego Zjazdu raczył objąć p. Wicepremier inż. Eugeniusz Kwiatkowski.

Obrazy Zjazdu toczyć się będą w następujących sekcjach:

1. Inżynierii Chemicznej i Chemii Gospodarczej,
2. Koksowniczo-Gazowniczej,
3. Kształcenia Chemików,
4. Materiałów Wybuchowych i Chemii Wojskowej,
5. Metalurgii i Hutnictwa,
6. Przemysłu Nieorganicznego,
7. Przemysłu Organicznego.

W związku z tym apelujemy do ogółu inżynierów chemików, pracujących w przemyśle chemicznym o nadsyłanie referatów na Zjazd, ze wszystkich dziedzin chemii. Czas wygłoszenia referatu nie powinien przekraczać 15 minut. Pełne teksty referatów wraz z krótkim streszczeniem, przygotowanym do druku, należy nadsyłać do 1 kwietnia 1937 r. pod adresem: Zarząd Główny Związku Inżynierów Chemików R. P. Warszawa, Krucza 14 (godziny urzędowe: 18–19 codziennie oprócz sobót i dni świątecznych).

W czasie Zjazdu przewiduje się na posiedzeniu Sekcji Kształcenia Chemików kilka referatów, które poruszają zagadnienie studiów w naszych Politechnikach, oraz sprawę kształcenia chemików techników z niższym, niż akademickie, wykształceniem. Wobec ważności tych spraw dla przyszłych pokoleń chemików naszych, zwracamy się z prośbą do Szanownych Kolegów, aby zechcieli wziąć możliwie liczny udział w dyskusji nad tymi sprawami na Zjeździe.

Sekcja Pracy Związku Przemysłu Chemicznego R. P.

W dniu 11 stycznia b. r. odbyło się zebranie Sekcji Pracy Związku Przemysłu Chemicznego R. P. w sprawie zgłoszonego w Sejmie projektu *Ustawy o załatwianiu za-targów zbiorowych pomiędzy pracodawcami a pracownikami*.

Delegatem Związku Inżynierów Chemików R. P. był kolega Horski.

Po omówieniu przez insp. Jastrzębskiego dawnego projektu Ministerstwa Opieki Społecznej i obecnego projektu, zgłoszonego przez posła K o p c i a oraz zapoznaniu zebranych z dobrymi i złymi stronami omawianych projektów, przewodniczący zebrania dyr. H o l t o r f wskazał na niebezpieczeństwo, jakie w sobie kryją pewne paragrafy projektowanej ustawy. Dotyczy to między innymi składu Komisji (pojedynczej i arbitrażowej) i ich uprawnień, które wyraźnie godzą w przemysł chemiczny, oparty w wielu wypadkach na recepturze, stanowiącej o rentowności i powodzeniu przedsiębiorstw chemicznych.

Uprawnienia Komisji arbitrażowych do wglądu do ksiąg, tajemnic handlowych i technicznych przedsiębiorstw mogą w niedługim czasie uczynić z arbitra—groźnego konkurenta przemysłowego.

Omawiając udział w Komisjach arbitrażowych delegatów robotniczych dyr. H o l t o r f wyraził zdanie, że z tych czy innych powodów wszelkie sekrety fabryczne mogą dostać się wkrótce do wiadomości publicznej i być roztrząsane jawnie i w szczególności na zebraniach sfer robotniczych.

Obawy wyrażone przez dyr. H o l t o r f a podzielili całkowicie wszyscy zebrani. Po dyskusji ogół zebranych wypowiedział się jednogłośnie za odrzuceniem projektu ustawy, wniesionej przez posła K o p c i a, jako niekorzystnej dla przemysłu chemicznego, uchwalając przekazać Sekcji Pracy Przemysłu Chemicznego R. P. prowadzenie w tym duchu dalszej akcji.

Warunki bezpieczeństwa przy instalacjach gazowych. Odczyt wygłoszony w dniu 15. XII. 36 przez inż. Józefa Ciepłego.

Ażeby mówić o warunkach bezpieczeństwa przy instalacjach gazowych, należy chociaż pobieżnie znać pojedyncze działy tych instalacji. Jednym z działów jest sieć rur podziemnych, służąca do rozprowadzania gazu od zbiorników do pojedynczych domów. Instalacje te wykonuje całkowicie gazownia, która jako producent gazu, jest zainteresowana w tem, ażeby były one trwałe i solidnie wykonane.

Uszkodzenie przewodów podziemnych ma różne przyczyny. Jedną z nich są zmiany temperatury w ziemi, gdy ziemia marznie na głębokość rur lub z wiosną, gdy ziemia taje. Często uszkodzenia mogą powstać przy różnych pracach ulicznych, przy osadzaniu się nawierzchni, domów itp.

Przy pęknięciu rury gaz szuka sobie ujścia i może się zdażyć, że gaz znajduje drogę wzdłuż rur, gdzie pewna przestrzeń powstaje ze względu na różną rozszerzalność żelaza i ziemi przedostając się do ubikacji w domu gdzie mieści się wlot. Stąd też dla pomieszczenia na wlot gazownia żąda przy wprowadzeniu gazu, takiej ubikacji, aby z łatwością mogło się pomieścić dwóch ludzi, aby była widna i dokładnie wentylowana. Klucz do tego pomieszczenia winien znajdować się u dozorczy.

Sieć rur wewnątrz budynku, dostarcza gazu do poszczególnych mieszkań. Materiał używany do budowy musi być wyborowy i stawia mu się cały szereg wymagań, co do grubości, wytrzymałości, sposobu fabrykacji oraz montażu. Instalacje wewnętrzne wykonują przeważnie koncesjonowani instalatorzy, nad którymi nadzór i przyjęcie robót przepro-

wadza gazownia poddając instalację szczegółowo badaniu na szczelność.

Wewnątrz pojedynczych mieszkań zwrócić należy uwagę na gazomierz, który stosunkowo łatwo można uszkodzić. Gazomierz należy chronić przed uderzeniami, wstrząsami, wilgocią itp., gdyż jest to przyrząd precyzyjny, a więc i delikatny. Nie powinien też służyć z tych względów jako półeczka, wieszadło itp., jak się to często u konsumentów spotyka. Gazomierz jest cechowany przez Urząd Miar i Wag. Nie należy zbliżać się do gazomierza z płomieniem i oświecać przewodów.

Dzisiejsze nowoczesne aparaty gazowe dają maksimum bezpieczeństwa. Posiadają wszelkiego rodzaju zabezpieczenia działające niezawodnie. Że jednak wypadki powstają winna temu w przeważającej ilości nieostrożność ludzka przy obchodzeniu się z gazem, wywołana zdaniem mówcy prostotą użycia gazu jako paliwa.

Przy instalowaniu aparatów zaniebdywana jest nieroztropnie sprawa odprowadzenia spalin, gdzie pole do popisu ma architekt. Na spalanie 1 m³ gazu potrzebna 3,8 m³ powietrza i stąd brak odpowiedniego ciągu i wentylacji łatwo wywołać może, zwłaszcza w małych pomieszczeniach, jak łazienki, warunki zabójcze dla organizmu ze względu na brak tlenu, oraz nadmiar CO₂ i nadmiar wilgoci jako produktów spalania. Na 12 wypadków śmiertelnych w łazienkach, badanych w 1934 r. tylko w dwóch wypadkach znaleziono CO-hemoglobinę, co świadczy, że pozostałe wypadki powstały z przyczyny złego odprowadzania spalin.

Brak wentylacji w nowoczesnych mieszkaniach jest dość powszechny choćby ze względu na to, że architekci dla wyglądu zewnętrznego i stylu starają się kominy jaknajbardziej ukryć. Gazownia Warszawska wszędzie, gdzie tylko jej funkcjonariusze napotkają na brak ciągu, zamyka urządzenia gazowe dając znać równocześnie do Inspekcji Budowlanej Miejskiej. Dopiero po orzeczeniu Inspekcji Budowlanej i usunięciu na jej zlecenie błędów w wyciągu otwiera się urządzenia gazowe dla użytku.

Gazownia Warszawska ma duże zasługi, jeżeli chodzi o bezpieczeństwo. Wydała swoim kosztem instrukcje dla dozorców, jak należy obchodzić się z gazem, na gazomierzach zawiesza kartki z instrukcją, jak zachowywać się w wypadku uchodzenia gazu, prowadzi bardzo ważną pracę nad uświadomieniem szerokich mas konsumentów jak należy obchodzić się ze sprzętem gazowym, prowadzi prace konserwacyjne nad siecią rur. Budżet na renowacje jest pięciokrotnie większy obecnie niż w latach poprzednich.

Należy tu jeszcze poruszyć sprawę wykrywaczy i bezpieczników gazowych. Na rynku ukazują się od czasu do czasu różne bezpieczniki, które jednak nigdzie nie znalazły większego zastosowania, gdyż są zrównoważone jak i zbyt jednostronne.

Aktualna jest również sprawa odtruwania gazu.

Prace w tym kierunku są prowadzone, lecz sprawa ta nie dojrzała jeszcze do realizacji. Poza kilku próbnymi małymi gazowniami, żadna większa gazownia w świecie odtruwania nie przeprowadza.

Kalendarz Chemiczny. Członkowie Związku, mogą otrzymać w sekretariacie Okręgu Warszawskiego I-szy Polski Kalendarz Chemiczny wydany nakładem Okręgu.

WYDAWNICTWO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

POD REDAKCJĄ PROF. DR. BOGDANA KAMIENSKIEGO

ADRES REDAKCJI: ZAKŁAD CHEMII FIZYCZNEJ I ELEKTROCHEMII
UNIwersytetu Jagiellońskiego UL. GRODZKA 53. KRAKÓW

Wolfgang Pauli (Wiedeń).

O NAJCZYSTSZYCH KOLOIDACH I ZWIĄZKU MIĘDZY ICH BUDOWĄ ELEKTROCHEMICZNĄ I WŁASNOŚCIAMI KOLOIDALNYMI.*)

Tłumaczyła Inż. K. Kasprzykówna.

Zadaniem niniejszego referatu jest podanie sprawozdania z prac wykonanych w ostatnich latach w naszym Zakładzie. Różnorodność i bogactwo materiału zmusza mnie do ograniczenia się do najbardziej ważkich rezultatów i do wyboru materiału z uwzględnieniem głębszych zależności. Podanie tych zależności stawia mi znowu przed oczyma całą chemii koloidów problematyczność, której przyczyna leży tak w trudnej naturze i skomplikowanej treści chemii koloidów jakoteż w przebiegu rozwojowym tej gałęzi wiedzy.

Zdając sobie sprawę z niebezpieczeństwa powtarzania rzeczy znanych pragnęłbym przecież podać w krótkich słowach główne linie rozwoju chemii koloidów, ograniczając się przede wszystkim do koloidów elektrokratycznych, ściśle zależnych od ładunku. Historycznie można mówić o czasie początkowym jako o epoce, w której różnica stopnia rozdrobnienia (dyspersji) miała całkowicie tłumaczyć zachowanie się koloidów. Dzięki pracom W. B. Hardy'ego, W. Biltza i innych wzrastało powoli zrozumienie znaczenia ładunku elektrycznego dla trwałości roztworów koloidalnych. To doprowadziło najpierw do zastosowania teorii podwójnej warstwy elektrycznej (*elektrische Doppelschicht*), więc do obrazu odpowiadającego kondensatorowi z dwiema okładkami — miejscami rozmieszczenia ładunku na cząstkach. Ten mało elastyczny pogląd doznał dalszych zmian zamieniony dzięki uwzględnieniu jonowego pochodzenia ładunku cząsteczki. Znalazło to swój wyraz w hipotezie o dyfuzji warstwy podwójnej (Gouy—Stern) o zwolna zmniejszającym się zagęszczeniu jonów dookoła cząstki koloidu w środowisku dyspersji. Powyższe tłumaczenie może być również określone jako ogólnie już przyjęta nowoczesna teoria powłoki (*Belegung*) zewnętrznej warstwy podwójnej.

Co do pochodzenia wewnętrznej powłoki (*Belegung*) warstwy podwójnej, któremu zajmujemy się dzisiaj, panuje wielka różnica zdań. Teorie adsorpcji ładunku cząsteczek można nazwać okresem trzecim w naszym przedmiocie. W tym właśnie okresie znajdujemy się obecnie. Według tej teorii przyczyną naładowania cząsteczki byłyby jony zadsorbowane z ośrodka (*Medium*), adsorbując zaś jony odmiennie naładowanych powodowałyby rozładowanie i wypadanie cząstek zolu.

Każdy z cytowanych okresów rozwoju przyniósł ważny postęp, by jednak następnie przez swą przesadę doprowadzić

do zahamowania badań. Do dzisiejszego dnia pozostało wiele błędów każdego okresu. Przypomnimy tutaj mniemanie, popierane ze strony bardzo poważnej, że w barwnikach koloidalnych, stopień rozdrobnienia decyduje o barwie; jako przykład podano sławną kongorubinę. Bardziej rozdrobniona powinna być czerwona, słabiej rozdrobniona zielona, według ogólnej reguły stwierdzającej, że ze zwiększaniem się wielkości cząsteczki przesuwa się maksimum adsorpcji ku większej długości fali. Zobaczymy jednak, że zmiana barwy barwników koloidalnych wywołana jest tak jak przy krystaloidach zmianami chemiczno-konstytucyjnymi, którym towarzyszą jako reakcje wtórne zmiany stopnia rozdrobnienia.

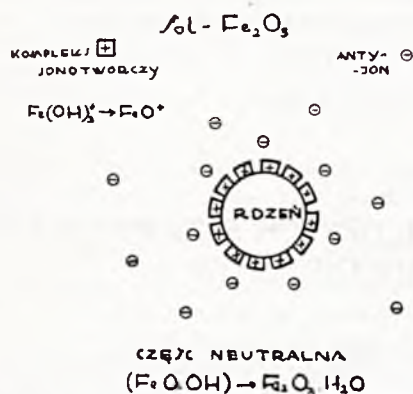
Dalszym przykładem błędów, mających swe źródło w przebiegu rozwojowym chemii koloidów jest przykład następujący: ujemne koloidy jak np. zole As_2S_3 wykazują zwiększenie się szybkości wędrowki jonów w polu elektrycznym przez dodanie ściśle obojętnych soli jak KCl w stężeniu do $1 \cdot 10^{-3}$, a więc zwiększenie wolnego ładunku, przy dalszym jednak dodawaniu soli następuje zmniejszenie szybkości wędrowki. Powyższe zjawisko tłumaczy się podwójną adsorbacją. Koloidy ujemne miałyby adsorbować obydwa rodzaje jonów, z początku więcej anionów, przy dalszym dodatku soli więcej kationów. Jednak nie wolno zapominać, że chodzi o koloidy występujące jako kwasy i teoria konstytucyjna musi uwzględnić przede wszystkim zwiększenie się dysocjacji, a więc wzrost stałej dysocjacji po dodaniu soli, przy większym zaś stężeniu soli musi nastąpić zmniejszenie dysocjacji, jak to ma miejsce w przypadku kwasów organicznych.

Dalsze me wywody ilustrowane przykładami oprę na następującym doświadczeniu¹⁾: koloidy elektrokratyczne są to elektrolity o różnej wielkości jonów. Duży jon koloidu niesie wiele ładunków, jony zaś naładowane odmiennie (antijony) tworzą dookoła cząstki zolu atmosferę lub rozsypaną chmurę. Czyste koloidy elektrokratyczne składają się praktycznie tylko z jonów koloidowych i antijonów. Naładowanie cząstek koloidów pochodzi z kompleksów jonotwórczych przytwierdzonych do powierzchni cząsteczek, a których dysocjacja jest źródłem antijonów. (Rycina 1).

Budowa chemiczna tych kompleksów, określa również ich działanie chemiczne, a co za tym idzie zachowanie się w stanie zolu. Nie może więc być ono określane tylko ilością i gęstością ładunku. Budowa cząstek koloidów, ich asocjacja

*) Odczyt wygłoszony w Warszawie 5 marca 1936 r. na zaproszenie Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

i agregacja zależy w dużej mierze od budowy kompleksów. Kompleksy ładujące są utrwalone przez siły siatkowe (*Gitterkräfte*) na części obojętnej cząsteczki koloidu, tworzącej najczęściej jej masę główną. Ta część obojętka może się w swym składzie bardzo różnić od twórczego kompleksu. Np. w zło-



Rycina 1. Schemat zolu tlenku żelaza.

cie koloidalnym część obojętka podobna do jądra tworzy atomy metalu, gdy tymczasem kompleksem powierzchniowym ładującym jest kwas złotawy. Część obojętka może ze swej strony wpływać na własności pokrywającego ją kompleksu. Z powyższego wynika, że nie tylko pochodzenie ładunku jest uwarunkowane budową chemiczną, lecz w stopniu o wiele wyższym, niż przypuszczano, od tejże budowy zależy charakter reakcji koloidu i jego budowa koloidalna.

II. W czystych zolach zmienia się stosunek części obojętnej do ładujących kompleksów jonotwórczych, najczęściej kompleksy te tworzą tylko drobny ułamek całkowitej masy cząsteczek. Zdysocjowana część jonotwórczych kompleksów decyduje o wolnym ładunku cząstek, który można oznaczyć aktywnością antyjonów. Ładunek ten określa również szybkość ruchów cząstek w polu elektrycznym. Równowaznikiem koloidalnym nazywamy ilość cząstek przypadającą na jeden wolny ładunek t. zn. stosunek stężenia cząsteczkowego do aktywności antyjonów (*Gegenion*).

Koloidy elektrokratyczne zawierają na ogół rozmaite elektrolity, pochodzące ze sposobu ich przyrządzania. Elektrolity te są w stanie równowagi rozpuszczenia, rozmieszczenia i hydrolizy z jonotwórczymi kompleksami powierzchni cząstek koloidu i z reguły stanowią wielokrotność tych ostatnich. Ponieważ świeżo przyrządzone zole są również na ogół bardzo rozcieńczone, np. zol złota Zsigmondy'ego zawiera 60 mg Au na liter, musimy starać się przy określaniu budowy kompleksów jonotwórczych o szczególną czystość i zagęszczenie zolu. W nielicznych tylko przypadkach przy zastosowaniu specjalnych sposobów otrzymywania udaje się otrzymać wprost zole odpowiadające tym wysokim wymaganiom. Przykładem koloidów tego rodzaju są pewne zole tlenków *Al* i tlenków *Th*.

Można np. przez katalizę amalgamowanego *Al* przyspieszyć tworzenie się $\text{Al}(\text{OH})_3$ w wodzie, a powstały wodorotlenek peptyzować przy pomocy małych ilości AlCl_3 ²⁾. Ten sposób został następnie zastosowany w celu otrzymania zolów tlenku *Al* o różnych równoważnikach koloidalnych przez stopniowanie peptyzatora ³⁾. Następująca tablica podaje taki rząd zoli.

TABLICA 1.
Zole tlenku *Al*.

| zol | <i>m Al</i> | $a_{\text{H}} \cdot 10^5$ | $n_{\text{Cl}} \cdot 10^{12}$ | $a_{\text{Cl}} \cdot 10^{12}$ | $K = \frac{m \text{ Al}}{a_{\text{Cl}}}$ |
|-----|-------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| 1 | 0,55 | 1,19 | 16,6 | 5,2 | 10,6 |
| 2 | 0,50 | 2,49 | 11,4 | 3,0 | 16,5 |
| 4 | 0,61 | 0,95 | 5,6 | 0,88 | 68,8 |
| 7 | 0,51 | 0,32 | 1,2 | 0,46 | 107,8 |
| 8 | 0,56 | 0,09 | 0,96 | 0,32 | 175,7 |

Osiągnięto tu wielką czystość. Obecny *HCl* wynosi zaledwie 1/10000 część *Cl*, który gra rolę antyjonów. Obecny *HCl* ma do dyspozycji tyle $\text{Al}(\text{OH})_3$, że cały AlCl_3 przechodzi w $\text{Al}(\text{OH})_2^+ \text{Cl}^-$ lub $\text{AlO}^+ \text{Cl}^-$ tworząc kompleks ładujący. Już w 1921 r. ⁴⁾ zdołano odtworzyć wszystkie fazy przejściowe z prostej soli tlenkowej *Al* do zolu. Połączenie stechiometryczne $(\text{Al}(\text{OH})_3)_2 \text{AlO}^+ \cdot \text{Cl}^-$ z $3\text{Al} : 1 \text{ Cl}$ jest przez asocjacje wodorotlenków połączeniem wielocząsteczkowym lub koloidalnym. Podobnie przez peptyzację i zagęszczenie zdołano przyrządzić czyste, stężone zole tlenku *Th* ⁵⁾ o stosunku *HCl*, $n_{\text{Cl}} = 1 : 20\,000$. Tablica 1 wskazuje, że zole przyrządzone w ten sposób nie osiągają nawet równoważnika koloidalnego $K=200$, jeśli porównać je z przyrządzonymi przez szczególne czyszczenie, któremu teraz poświęcimy uwagę.

Daleko idące oczyszczenie i zagęszczenie licznych zoli jest możliwe przez elektrodekantację (E. Dek.). Postępowanie jest takie same jak przy elektrodializie (E. D.) i również elektrody są umieszczane w komórkach zewnętrznych, koloid odgradzony błoną z celofanu, pergaminu lub innego materiału w komorze środkowej. E. Dek. nie ma jednak nic wspólnego ani z przechodzeniem jonów przez błonę (E. D.) ani też z przechodzeniem cieczy przez nią (elektrosmoza). Chodzi tu raczej o przesunięcie naładowanych cząstek koloidu do odpowiedniej błony i silne zagęszczenie ich na niej w mikrowarstwie, przy czym cząstki układają się podług swego ciężaru właściwego ⁶⁾. Już od roku 1913 stężyliśmy i rozdzielaliśmy w ten sposób w naszym Zakładzie białka i roztwory skrobi (M. Samec) ⁷⁾, Z pośród zoli nieorganicznych oczyszczono najpierw kwas krzemowy ⁸⁾, przez E. D. i zagęszczono go przez E. Dek. W ten sposób można dojść do trwałych zoli o K równym od 12 000 do 15 000 więc o bardzo słabym naładowaniu ponieważ zole kwasu krzemowego są z powodu silnej hydratacji bardzo trwałe. Oczyszczenie przez E. Dek. odbywa się w ten sposób, że uwarstwia się zole w polu elektrycznym i powtarza się to odciażając górną warstwę i zastępując ją czystą wodą tak długo, dopóki górna warstwa nie wykaże przewodnictwa czystej wody. W ten sposób zdołano przez 7- lub 8-krotną E. Dek. doprowadzić dobrze oczyszczone zole tlenku żelaza ⁹⁾ do zawartości $\text{Fe} \text{ III } 15 \cdot 10^{-2} n$ przy $p_{\text{H}} = 7$ lub $a_{\text{H}} = 1 \cdot 10^{-7}$. Antyjonem był Cl^- . Równoważnik koloidalny zdołano doprowadzić do granic od 400 do 900 *Fe* na jeden wolny ładunek. Podobnie udało się niedawno ¹⁰⁾ doprowadzić zole $\text{Al}(\text{OH})_3$ przez E. Dek. do równoważnika koloidalnego 2308 przy $a_{\text{H}} = 2,24 \cdot 10^{-7}$. Takie czyste zole mogą służyć do ważnych badań nad pewnymi przebiegami koagulacji bez dodatków jak przez zamrażanie, wytrząsanie, zagęszczenie itd., ponadto jak to zobaczymy do otrzymywania kompleksów twórczych.

III. Podobne, dobrze oczyszczone koloidy np. dodatni zol tlenku żelaza można zastosować do badania zjawiska przeladowania, które następuje np. po dodaniu soli o wielowarto-

ciowych anionach. Aniony wielowartościowe powodują wytrącanie w niższych stężeniach — w wyższych ustaje wypadanie, a zol staje się ujemnie naładowany, co można stwierdzić po kierunku wędrówki w polu elektrycznym. Dopiero przy bardzo dużym stężeniu soli następuje drugi obszar wypadania jako efekt działania kationów na zol ujemnie naładowany. Silnie oczyszczony przez E. Dek. zol tlenku żelaza, o zawartości $Fe^{III} 4,04 \cdot 10^{-2} n$ rozcieńczony ośmiokrotnie $K_4(Fe(CN)_6)^I$, daje pierwsze wytrącenia między stężeniem $5,10^{-5} \div 2,10^{-1} n$, następnie między stężeniem $3,10^{-4} \div 3,10^{-2} n$ układ jest trwały, a powyżej $4 \cdot 10^{-2} n$ występuje drugi obszar wytrącenia. Te tak zwane nieregularne szeregi wytrącenia były często badane z punktu widzenia fizycznego. Chcemy obecnie zastanowić się nad mechanizmem tego zjawiska ze strony fizyczno-konstytucyjnej, więc w myśl naszych wywodów uwzględnić zmiany, jakim ulega kompleks ładujący przy przeladowaniu dobrze oczyszczonego zolu tlenku żelaza ¹¹⁾. Ustalono przy tym następujące ugrupowanie badanych elektrolitów zmieniających ładunek.

TABLICA 2.

| | | | |
|--------|--|--|------------------------------------|
| 1) Ług | 2) Sole hydrolizujące zasadowo z 3 ⁻ anionami | 3) Sole obojętne z 3 ⁻ anionami | 4) 4 ⁻ aniony |
| | fosforany cytryniany | żelazi cyjanek | pirofosforany żelazo cyjanek |

Działanie ługu polega na rozładowaniu przez tworzenie wodorotlenków, w zakresie zjawiska przeladowania na tworzeniu ujemnych jonów żelaziniowych z dodatnich kompleksów ferrytowych. Rozładowanie przez aniony polega na ich osadzeniu się na ładujących kompleksach dodatnich. Przy zasadowej grupie 2 przy rozładowaniu i przeladowaniu jest zawsze czynna grupa OH' . Trójwartościowy anion żelazi cyjanku może jedynie rozładować, nie może jednak zmienić znaku ładunku. Dokonać tego mogą cztero-wartościowe aniony, których osadzenie się umożliwia powstanie nadmiernego ładunku ujemnego. Rozróżniamy więc dwie grupy zasadnicze, zmieniające znak ładunku: a) Związki działające przy współudziale OH i b) tworzące przeladowane kompleksy ujemne bez współudziału OH . Jedynie zole przeladowane w grupie a) są wrażliwe na CO_2 . Są one wreszcie wytrącane przez mniej więcej równe stężenia kwasów słabych i silnych — stosowanie do zobojętnienia OH . Natomiast przy ujemnej grupie zoli b) miarodajna jest tylko aktywność H^+ ; silne kwasy bowiem powodują wytrącanie w stężeniu odpowiednio niższym niż kwasy słabe. Świadectwem tego jest następująca tablica 3.

TABLICA 3.

Wytrącanie kwaśne

| zol Fe_2O_3 przeladowany grupą (OH) | Wartość graniczna przeladowania | |
|---|---------------------------------|---------------------------|
| | $HCl n$ | $CH_3COOH n$ |
| Na $3,10^{-4} n$ | $2,10^{-4}$ | $2,10^{-4}$ |
| $K_3PO_4 5,10^{-4} n$ | $3,10^{-4}$ | $2,5,10^{-4}$ |
| przeladowane 4 war- tościowym anionem | $HCl n(a_{II})$ | $CH_3COOH n(a_{II})$ |
| $Na_4P_2O_7 7,10^{-4} n$ | $8,10^{-4} (8,10^{-4})$ | $3,10^{-2} (7,7,10^{-4})$ |
| $K_4FeCy_6 1,10^{-3} n$ | $9,10^{-4} (9,10^{-4})$ | $2,10^{-2} (6,2,10^{-4})$ |

Możemy krótko dodać, że przez zablokowanie jonotwórczego kompleksu dodatniego zolu tlenku żelaza przez $Fe^{III}Cy_6^{-3}$ można było udowodnić, że jedynie kompleksy

jonotwórcze biorą udział przy zmianie znaku ładunku, i wykazać ponownie na zolach z zablokowanymi kompleksami, że mechanizm przeladowania jest u obu grup różny. Niedawno po raz pierwszy udało się otrzymać zole tlenków Fe i Th w stanie bardzo czystym przez elektrodekantację przeladowane żelazocyjankiem, pirofosforanami, wolframianem. Udało się następnie w powyższy sposób wywołać koagulację ujemnie naładowanych tlenków przez dodanie produktu wyjściowego naładowanego ujemnie.

IV. Poprzednie wywody poświęcone były przeladowaniu jonotwórczego kompleksu ładującego. Obecnie omówimy zmiany jego przy zachowaniu znaku ładunku. Świetnych przykładów dostarczają zole metali szlachetnych. Jeszcze w roku 1930 ¹²⁾ rozpowszechnione było przekonanie, że powierzchnia cząstek zolu złota jest czysto metaliczna, a jej ujemny ładunek powstaje przez wysyłanie jonów metalu na wzór elektrody metalowej Nernsta. Tworzenie się zoli przez rozproszenie (*Zerstäubungssole*) w łuku elektrycznym między dwoma metalowymi drutami według Brediga, dochodzi do skutku nie tylko przez termo-mechaniczne rozzerwanie metalu (The Swedberg) jonogenicznych kompleksów ładujących na powierzchni cząstek skutkiem elektrolizy. Gdzie nie ma elektrolizy, jak przy rozdrobnieniu złota w H_2O , HNO_3 , H_2SO_4 , $H_2S_2O_8$ nie mamy tworzenia się zolu. Natomiast łatwo następuje tworzenie zolu np. w HCl . Tutaj powstaje zol złota z kompleksami chlorowymi, w ługach zaś z kompleksami wodorowymi. Powstawanie jonotwórczego połączenia na cząstce złota można przez odpowiednie urządzenie podzielić na dwa etapy, pierwszy: powstanie chlorku złota podczas rozdrobnienia w HCl , drugi ważniejszy uzupełnienie chlorku złota przez przyłączenie do niego HCl i powstanie przez to ujemnego jonu kompleksowego kwasu chlorozłotowego. Zole wodorotlenko-złotowe są ze zrozumiałych powodów wrażliwe na CO_2 , jak również na gotowanie w przeciwieństwie do zoli chlorozłotowych nie wrażliwych ¹³⁾. Występują tu zatem różnice własności rozmaicie przyrządzonych typów zoli złota. Występowanie różnic nie da się pogodzić z dawnymi zapatrywaniami, ale nowsze poglądy zdają się tłumaczyć to zjawisko.

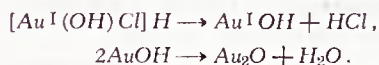
Można było osiągnąć ważny postępek w badaniach nad budową koloidalnego złota dzięki otrzymaniu czystych i silnie zagęszczonych zoli przez E. Dek. ¹⁴⁾. Zole te otrzymano przez rozproszenie w roztwie. HCl np. $8,10^{-1} n$ i zagęszczenie przy małych napięciach (5–10 V) dopóki górna warstwa nie wykazywała przewodnictwa czystej wody. W ten sposób zdołano otrzymać stężenie do 6 gAu/l. Drugim ważnym krokiem było wytrącenie (koagulacja) przez zamrożenie, przy czym następuje odłączenie kompleksu ładującego. Do ściślejszych badań nad budową nadają się szczególnie chlorozozole, gdyż daje się w nich osobno oznaczyć Cl wolny i Cl kompleks związany. Jako antjony mamy w naszym wypadku jedynie jony H^+ . Okazało się, że przy zamrożeniu czystych zoli chlorozłotowych występuje w zamrożonej cieczy kwas chlorozłotowy obok HCl w stosunku 1:2. Ten stosunek otrzymuje się według równania Wohlwilla, gdy kwas chlorozłotowy nietrwale w stanie wolnym rozpadnie się na



W najrozmaitszy sposób zdołano stwierdzić, że w tych przypadkach kompleksem ładującym jest kwas chlorozłotowy.

Jeśli dalej posuwamy E. Dek. zole stają się nietrwale

na gotowanie, podobnie jak zole wodorotlenkowe, otrzymane w roztworze zasadowym. Okazało się¹⁵⁾, że przy dalszej E. Dek. kompleksy chlorowe zolu złota trwale na gotowanie przechodzą stopniowo w mieszaninę kompleksów chlorowych i wodorotlenowych i przy przewodzie tych ostatnich zol staje się nietrwały na gotowanie. Takie mieszane połączenia rozpadają się według równań



Otrzymujemy więc jedynie HCl , a żadnego $(Au^{III}Cl_4)H$. Takie nietrwałe zole dadzą w zamrożonym płynie duże ilości HCl , a mało $(AuCl_4)H$. Gdy do zoli dodać HCl to mieszane kompleksy zamieniają się na czyste kompleksy chlorowe według równania $Au(OH)Cl + HCl \rightarrow (AuCl_2)H + H_2O$ i zol staje się trwały na gotowanie, a stosunek $(AuCl_4)H : HCl$ w zamrożonym płynie znacznie się zwiększa. Po usunięciu nadmiaru HCl może on zawierać dokładny stosunek 1 : 2. Z przyrostu $(AuCl_4)H$ i zużycia dodanego HCl można dokładnie oznaczyć kompleksy mieszane obok czystych kompleksów chlorowych. Następująca tablica podaje kilka tego przykładów wraz z podaniem trwałości na gotowanie:

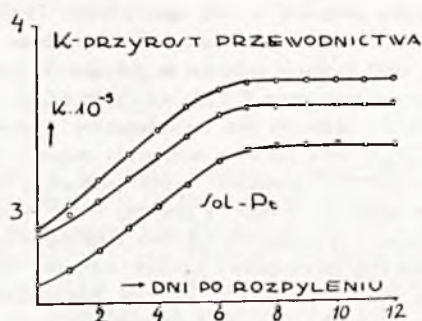
TABLICA 4.

| Zole Au | trwa- łość na gotowa- nie | trwa- łość na gotowa- nie Au g/l | $(AuCl_4)H : HCl$ w zamrożonym płynie | $\% (AuCl)H_2$ w zolu |
|------------------------------|------------------------------------|--|---|--------------------------|
| 1 | — | 3,5 | 1:31 | 11 |
| + HCl $2,10 \cdot 10^{-4} n$ | + | 3,6 | 1:4 | 100 |
| 2 | — | 5,6 | 1:25 | 19 |
| + HCl $0,9 \cdot 10^{-4} n$ | + | 5,6 | 1:6 | 62 |
| + HCl $3,2 \cdot 10^{-4} n$ | + | 5,6 | 1:4 | 100 |
| 3 | + | 2,6 | 1:2 | 100 |
| 4 | — | 4,5 | 1:32 | 16,6 |
| + HCl $4,1 \cdot 10^{-4} n$ | + | 4,5 | 1:7 | 100 |
| 5 | — | 3,8 | 1:22 | 14 |
| + HCl $2,6 \cdot 10^{-4} n$ | + | 3,8 | 1:3 | 100 |

Wreszcie udało się uzyskać na tym samym przykładzie całkowity odwracalny proces kołowy przez przejście z zolu chlorowego w zol chlorowo-wodorotlenkowy i zol chlorowy przez systematyczną E. Dek., dodawanie HCl i E. Dek. aż do oczyszczenia. Należy pamiętać, że kompleksy złotawe są trwałe dopiero po utrwaleniu na cząsteczkach złota, w stanie wolnym zaś nie są trwałe. Można przyjąć, że to utrwalanie jest korzystniejsze dla formy złotawej niż dla trójwartościowego złota, dzięki elektronowej budowie złota. Również przy wielkim rozwinięciu powierzchni podczas rozdrabniania złota zachodzi prawdopodobieństwo utworzenia połączenia złotawego przy dużym stosunku Au : Cl statystycznie o wiele większe niż utworzenie związku złotawego, gdyż wymaga jednego tylko zderzenia.

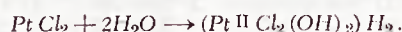
V. Wyniki doświadczeń dotyczących budowy soli złota znalazły wielokrotnie zastosowanie przy badaniu zoli platyny. Stwierdzone różnice okazały się możliwe do wytłumaczenia normalnymi różnicami chemicznymi tych dwóch metali szlachetnych. Po raz pierwszy otrzymano chlorowozole Pt przez rozdrobnienie w $1-2 \cdot 10^{-4} n HCl$. Podczas rozdrabniania następuje najpierw zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego K o 30%, po stanie zolu następuje zwiększenie tegoż

a wartość jego może znacznie przewyższyć wartość dodanego, HCl (Rycina 2)¹⁶⁾, W tym czasie znika z zolu wolny Cl' . Przy-

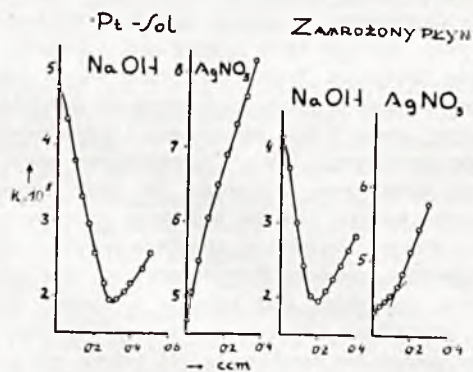


Rycina 2.

rost odpowiada ilości jonów H^+ . Zjawisko powyższe można tłumaczyć tym, że powstające przez elektrolizę na powierzchni cząstek platynowe chlorki łączą się z wodą na kwasy plato-chlorowodorowe według równania:



Z powyższym zjawiskiem łączy się przyrost jonotwórczego kompleksu ładującego. Przez E. Dek. przy 2-3 V można te zole zagęszczać do 2 g Pt/l i potem oczyszczać. Przy zamro-

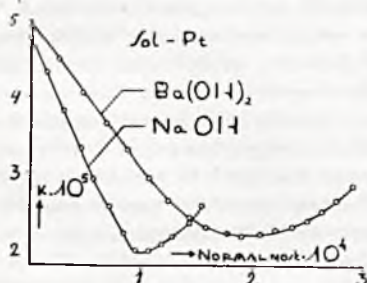


Rycina 3.

zeniu oddziela się ładny osad od przejrzystego płynu. Rycina 3 przedstawia wyniki miareczkowania przy pomocy $NaOH$, i $AgNO_3$ w zolu i w zamrożonym płynie, które wskazują, że w zamrożonym płynie występują obok jonów H^+ , jony Cl' których brak w zolu.

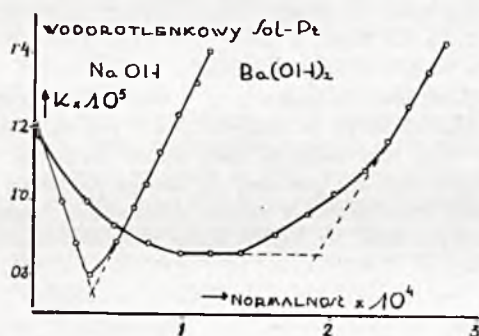
Podczas gdy kwas chloroplatynowy dałby stosunek 1 H : 3 Cl, wszystkie analizy oczyszczonych zoli przed i po redukcji zgodnie wykazują stosunek niższy od 1 H : 1,5 Cl, który odpowiadał mieszaninie kwasów platynowych z przeważającym $(Pt^{II}Cl_2(OH)_2)H_2$ i mniejszej ilości $(Pt^{II}Cl_3(OH))H$. W rzeczywistości takie platynokwasy są również znane w roztworze i można w nich dopatrywać się ładujących kompleksów jonotwórczych. Badanie oddzielnego i przemyczonego osadu i porównanie miareczkowania przy pomocy $NaOH$ i $Ba(OH)_2$ wskazują, że tlenowe połączenia Pt na powierzchni cząstek łączą się z $Ba(OH)_2$, dając platyniny zwłaszcza z powodu silnego aktywującego działania jonu Ba^{++} . Ponieważ nie zjonizowane z początku połączenia tlenowe tworzą na powierzchni cząstek wielokrotność ładunków jonotwórczych kompleksów ładujących, zużycie $Ba(OH)_2$ przy miareczko-

waniu jest bardzo duże. Rycina 4 ilustruje powyższe zachowanie się i wskazuje w jaki sposób można oznaczyć grupy jonotwórcze, ładujące powierzchnię cząstek obok grup niejonizowanych.



Rycina 4.

Dodam jeszcze, że Pt w odróżnieniu od Au z powodu silnie kwaśnego oddziaływania tlenków, które z H_2O tworzą bardzo trwale kwasy wodorotlenkowe, może utworzyć nawet



Rycina 5.

przez rozpylenie w zupełnie czystej wodzie zole wodorotlenkowe. Tylko część tlenków jest w jonotwórczym kompleksie ładującym, który można powiększyć przez gotowa-

Nowe estry kwasu azotowego jako materiały wybuchowe.

Przegląd literatury ostatnich lat wykazuje wzmoczone tętno prac nad nowymi materiałami wybuchowymi — a w szczególności nad materiałami opartymi na łatwo dostępnych surowcach syntetycznych. Niektóre z tych materiałów przeszły już próby ogniowe i dopuszczone zostały do produkcji w skali fabrycznej — reszta znajduje się obecnie w stadium prób i badań. Możliwe, że większość z nich nie znajdzie, z tych czy innych powodów, praktycznego zastosowania, jednakże godzi się o nich wspomnieć na dowód wielostronności poszukiwań pewnych połączeń wybuchowych.

Nie wchodząc w ocenę poszczególnych pomysłów ograniczę się jedynie do przytoczenia napotkanych w literaturze nowych materiałów wybuchowych z działu estrów kwasu azotowego.

Z pośród azotanów glikoli wymienić należy, wspomniane przez pat. niem. Nr. 548427 azotany poliglikoli np. azotan eteru dwuoksyetylowego $O(CH_2 \cdot CH_2ONO_2)_2$ odznaczający się zdolnością żelatynowania nitrocelulozy nawet w niskich temperaturach. Silne własności wykazują produkty działania mieszanek nitracyjnych na glikole, posiada-

nie. E. W. Pennycuick¹⁷⁾ badał takie zole jednakże nieoczyszczone, opierając się w zupełności na naszych założeniach i mimo niezbyt odpowiedniego materiału badawczego, zanieczyszczonego kwasami Pt, zdołał po raz pierwszy stwierdzić różne zachowanie się połączeń ładujących powierzchni i połączeń niezjonizowanych. Takie zole wodorotlenkowe Pt dawały się przez E. Dek. doskonale oczyszczać i zagęszczać i można w nich stwierdzić z pomocą wody barytovej 20 razy więcej aktywnych tlenków niż poprzednio było ładujących kompleksów. Rycina 5 podaje przykład takiego miareczkowania dla dobrze oczyszczonego zolu wodorotlenkowego Pt.

W takim zolu występuje zjawisko dające się analogicznie tłumaczyć, a mianowicie hydroliza soli o wielowartościowych kationach, dodanych do zolu; zasada reaguje z tlenkiem na powierzchni cząstek, a kwas dodanej soli uwolniony przez hydrolizę daje się miareczkować przez przewodnictwo. Nagle przyrosty przewodnictwa na rycinie 6 oznaczają dodatek $Ba(NO_3)_2$ lub $LaCl_3$, do zolu chlorowców platyny

Zol wodorotlenkowy jest w zolach Pt, w przeciwieństwie do zoli złota, trwalszy od zolu chlorowego i nie może przejść w ten ostatni przez dodanie HCl . Zjawisko to motywuje się silniej kwaśnym charakterem tlenków Pt. Przejście zolu chlorowego w zol wodorotlenkowy przez daleko posuniętą E. Dek. jest równocześnie przejściem w formę trwalszą, która też w przeciwieństwie do zolu wodorotlenkowego Au nie jest wrażliwą na CO_2 i powietrze, natomiast przez redukcję H_2 koaguluje całkowicie. Fakt, że właśnie platynozwiązki nadają charakter zolom Pt zasługuje na uwagę zwłaszcza przy katalizie Pt.

Dodać jeszcze należy, że zole siarczków, z pośród których zagęszczone i oczyszczone zostały dotychczas As_2S_3 i zol siarki¹⁸⁾ przedstawiają bardzo korzystny obiekt dla E. Dek., gdyż znoszą nawet 25-krotne zagęszczenie bez zmniejszenia swej trwałości. Niestety wyczerpujące omówienie ich własności zaprowadziłoby nas zdaleko, tym bardziej, że chcemy omówić jeszcze jedną grupę koloidów, przy których szczególnie jasno występuje związek między własnościami elektro-chemiczno-konstytucyjnymi a budową koloidalną. Są to zole barwników. (D. c. n.)

jące podstawioną grupę fenilową np. wspomniany w pat. niem. Nr. 558126 azotan nitrofeniloglikolu $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2ONO_2$ i dwuazotan dwunitrofeniloglikolu $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot CH \cdot O \cdot NO_2 \cdot CH_2O \cdot NO_2$. Do rzędu silnych materiałów wybuchowych należy azotan eteru trójtrofeniloglikolowego $(NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONO_2$ (t. t. 105°). Związek ten powstaje przez sulfonowanie i nitrację eteru feniloglikolowego, otrzymanego z fenolanu sodu i chlorohydryny glikolu (pat. niem. Nr. 551306). Pat. niem. Nr. 572937 zastrzega użycie do wyrobu materiałów wybuchowych azotanów eterów glikolofenilowych, posiadających w fenilu podstawione grupy CH_3 lub C_2H_5 np. azotan eteru dwunitrokrezyloglikolowego $CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONO_2$ (t. t. 83–86°).

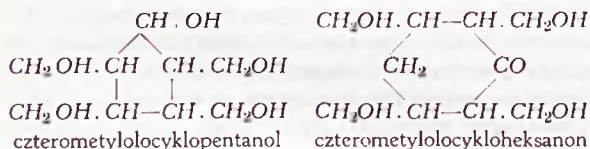
Związkami o zbliżonym charakterze chemicznym i wybuchowym są azotany eterów trójnitrofeniloglicerynowych lub, jak je inaczej określić można, pikryniany nitrogliceryny, np. zbadany przez Desvergnesa (1932) pikrynian dwunitrogliceryny $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot ONO_2 \cdot CH_2ONO_2$ otrzymany przez działanie mieszanek nitracyjnych na produkt kondensacji dwunitrochlorobenzenu z gliceryną. Materiałem opartym na produkcie kondensacji aniliny i gliceryny i po-

siadającym obok grup nitrowych i azotanowych także grupy nitroaminowe jest azotan trójnitrofenilopropilenoglikolinitraniny $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot N \cdot NO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2CH_2 \cdot O \cdot NO_2$ wymieniony w pat. niem. Nr. 576152. Związkiem posiadającym grupy azotanowe i nitroaminowe jest dwuazotan metylnitroamidu kwasu winowego $(CHONO)_2(CO \cdot N \cdot CH_3 \cdot NO_2)_2$ otrzymany i zbadany przez T. Urbańskiego (1936).

Na uwagę zasługuje związek posiadający w cząsteczce grupę N_3 i grupę $O \cdot NO_2$, jakim jest azotan trójazotanolu $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONO_2$ otrzymany i zbadany przez T. Urbańskiego i A. Rusieckiego (1934). Związek ten otrzymuje się przez estryfikację trójazotanolu, powstającego z azotku sodu i chlorhydrynu glikolu. Pod względem chemicznym związek ten zbliżony jest do azotanu nitroetanolu $NO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONO_2$, tworzącego się przy działaniu mieszanek nitracyjnych na etylen.

Oddzielny, niejako, dział materiałów wyjściowych przy otrzymywaniu estrów kwasu azotowego, stanowią produkty kondensacji aldehydu mrówkowego z innymi aldehydami czy ketonami. Najważniejszym przedstawicielem tej grupy związków jest pentaerytryt $C(CH_2OH)_4$, którego czteroazotan znajduje coraz to szersze zastosowanie. Kondensacja aldehydu propionowego z aldehydem mrówkowym prowadzi do otrzymania trójmetylo-metylo-metanu $CH_3C(CH_2OH)_3$ zwanego pentagliceryną, której trójazotan zastrzeżony został jako materiał do wyrobu prochów i materiałów kruszących przez włoskie wytwórnie Bombrini Paradi Delfino. Pat. amer. Nr. 1883045 wymienia azotan trójmetyloetylo-metanu, otrzymywany przez działanie mieszanek nitracyjnych na produkt kondensacji aldehydu mrówkowego z norm. aldehydem butylowym. Aldehyd izobutyloowy daje w tych warunkach dwumetylo-dwumetylo-metan $(CH_3)_2C \cdot (CH_2OH)_2$ a aldehyd izowalerianowy daje trójmetylo-propilometan $(CH_3)_2CH \cdot C \cdot (CH_2OH)_3$. Kondensacja aldehydu mrówkowego z nitrometanem prowadzi do otrzymania nitroizobutylogliceryny $NO_2 \cdot C \cdot (CH_2OH)_3$, której trójazotan, znany od dawna, jest silnym materiałem wybuchowym.

W latach ostatnich zbadane zostały przez Wöhlera i Rotha (1934) własności wybuchowe azotanów czterometylo-cyklopentanonu, czterometylo-cyklopentanolu i czterometylo-cykloheksanonu. Materiałami wyjściowymi przy otrzymywaniu tych azotanów są: aldehyd mrówkowy i cyklopentanon, względnie cykloheksanon, które w środowisku alkalicznym tworzą związki, posiadające zdolne do estryfikacji grupy metylowe. O azotanach tych związków wspomina poraz pierwszy pat. niem. Nr. 508118.



Nie brak też wzmianki o azotanach alkoholi wielowodorotlenowych. Np. pat. niem. Nr. 513397 wspomina o azotanie sorbitu a pat. amer. Nr. 1850224 i 1850225 o azotanach takich alkoholi cyklicznych – jak inozyt i kwebrachit.

W literaturze patentowej spotyka się szereg patentów zwłaszcza amerykańskich (np. Nr. 1887290, 1891225, 1905285, 1947530) zastrzegających do wyrobu prochów i dynamitów użycie nitrocukrów samych lub w mieszaninie z innymi substancjami wybuchowymi.

Z pośród azotanów cukrów brane są pod uwagę azotany maltozy, sacharozy, glukozy, fruktozy.

Z pośród wyższych polioz najważniejszym przedstawicielem surowców tej grupy jest nadal celuloza, chociaż ostatnie lata wykazują wzrost zainteresowań innym rozpowszechnionym w naturze węglowodanem: skrobią. Azotany skrobi stanowią podstawowy składnik wielu materiałów wybuchowych produkowanych w Stanach Zjednoczonych Ameryki Południowej. Sposoby otrzymywania i własności wybuchowe azotanów skrobi o różnej zawartości azotu, zostały ostatnio zbadane przez Hackla i Urbańskiego (1933) i przez Berla i Kunzego (1935). W tym miejscu wspomnieć też należy o pat. amer. Nr. 1922123 zastrzegającym zastosowanie azotanów inuliny do wyrobu prochów i materiałów kruszących.

J. H.

Azotany amin jako materiały wybuchowe.

W grupie azotanów amin alifatycznych, szeregu nowych połączeń wybuchowych dostarcza etanoloamina. Dwuazotan etanoloaminy $HNO_3 \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONO_2$ (t. t. 103°), którego użycie jako materiału wybuchowego zastrzeżone zostało pat. niem. Nr. 500407, 513653, 514955, 516284, 517832, zbadany został dokładnie przez Aubryego (1933). Związek ten, ze względu na rozpuszczalność w wodzie i wysoką higroskopijność, zdaje się, praktycznego zastosowania nie znajdzie. To samo odnosi się do azotanów dwu- i trój-etanoloaminy, które poza tym wykazują małą stałość chemiczną. Tych ujemnych cech nie posiadają już azotany produktów kondensacji etanoloaminy z innymi połączeniami. Naprzykład według pat. niem. Nr. 530704, azotan trójnitrofeniloetanoloaminy $C_6H_2(NO_2)_3N \cdot NO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$ (t. t. 126°) jest ciałem stałym pod względem chemicznym i posiadającym własności wybuchowe odpowiadające tetrylowi. Związek otrzymuje się przez nitrowanie dwunitrofeniloetanoloaminy, ciała otrzymywanego z etanolaminy i dwunitrochlorobenzenu.

Związkiem o budowie podobnej do poprzedniego jest azotan sześciociono-dwufeniloetanoloaminy $[C_6H_2(NO_2)_2]_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONO_2$ (t. t. 184°), zbadany przez L. Roy V. Clarka (1934).

Połączenie etanoloaminy z kwasem szczawiowym i następnie nitracją otrzymanego produktu prowadzi do azotanu dwunitroetanoloamidu $(CO \cdot N \cdot NO_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONO_2)_2$ (t. t. 88°), który według pat. niem. Nr. 543174 posiada wybitne własności wybuchowe, a ze względu na niski punkt topnienia nadać się może do wyrobu topliwych materiałów wybuchowych. (pat. niem. Nr. 568000).

Poza etanoloaminą spotyka się patenty dotyczące użycia azotanów butanoloaminy do wyrobu materiałów wybuchowych.

Ponadto rzuca się w oczy ponowny wzrost zainteresowań takimi materiałami jak azotan mocznika, guanidyny, metyloaminy i etylenodwuaminy, a więc materiałami znanymi od dawna, nie stosowanymi jednak dotychczas na większą skalę. Zwrot ku tym materiałom tłumaczy się łatwością otrzymywania ich z surowców syntetycznych jak amoniak, aldehyd mrówkowy, cyjanamid, co ma specjalne znaczenie w czasie wojny lub blokady, a więc w warunkach utrudniających dołów węglowodorów aromatycznych, podstawowych jak dotąd surowców przy produkcji materiałów wybuchowych.

Wspomniane azotany łącznie z saletrą amonową stanowią podstawowe składniki nowych materiałów amonosaletrzanych

jak np. albit, lub też materiały wybuchowe topliwe wspomniane w patentach: niemieckim Nr. 581814, angielskim 384966, francuskim 472312.

J. H.

Cukier z drzewa. W przyrodniczej literaturze angielskiej poruszono niedawno w sposób krytyczny zagadnienie ekonomicznego otrzymania cukru z drzewa. Wprawdzie sprawa nie jest aktualna w czasach pokojowych, jak twierdzi autor, ale mimo to poświęcono temu zagadnieniu wiele uwagi w Stanach Zjedn. Am. P. i w Niemczech. Z buraków cukrowych otrzymuje się dwie do trzech ton cukru z jednego akra (4047 m^3), zaś cztery do pięć i pół tony z akra trzciny cukrowej (ang. akker jest mniejszy niż nasza morga polska równa 5598 m^3). Biorąc jako roczny przyrost drewna na akrze 3 t, oraz założwszy, że z tych trzech ton otrzymać można 2 t cukrów, otrzyma się wynik niezupełnie korzystny. Wprawdzie przyrost obliczony na trzy tony rocznie jest nieduży, gdyż jest to przeciętna całego wieku drzewa, a drzewo rośnie w swych latach młodości szybciej, niż w wieku dojrzałym, ale też wartość cukru drzewnego pozostawia dużo do życzenia w stosunku do cukru trzcinowego. Składniki drzewa biorąc przeciętnie są: 50 do 60% celulozy, 10 do 15% hemicelulozy i 20 do 30% ligniny. Drzewo twarde zawiera jednak poważne ilości pentosanów (ksylanów). Hemiceluloza zaś składa się z szeregu cukrów jak galaktoza, arabinoza, mannoza i ksuloza. Cukier otrzymany z drzewa zawiera zatem rozmaite gatunki cukrów, które maksymalnie zawierają około 60% glukozy. Zasadniczo różni się dwie metody otrzymywania cukrów z drzewa. Jedną z nich jest działanie kwasami rozcieńczonymi na drzewo w wyższej temperaturze i pod wyższym ciśnieniem; druga polega na działaniu stężonymi kwasami w temperaturze zwyczajnej. Metoda druga daje lepszą wydajność. Ostrużyny traktuje się siedmioma częściami 10% kwasu solnego (metoda Bergiusa) w sposób ciągły w baterjach. Przez próżniową destylację kwasu otrzymuje się pozostałość zawierającą 60% cukru i 8% kwasu (solnego). Przez wysuszenie otrzymuje się pozostałość zawierającą 90% cukru i 1% kwasu solnego. Regeneracja kwasu solnego przedstawia duże trudności. Twierdzą niektórzy, że strata kwasu solnego wynosi 10% wagi otrzymanego cukru. Nie wydaje się narazie rzeczą ekonomiczną produkować cukier z drzewa, chyba żeby znalazł się jakiś dobry zbytny na ligninę, która występuje w dużej ilości jako produkt uboczny. Autor A. G. N. przedstawiający to zagadnienie w *Nature* przypuszcza, że powinien się znaleźć jakiś zbytny na taki produkt, jak lignina, która jest odporna na działanie bakterii w znacznym stopniu, jak również na inne „silne” chemikalia za wyjątkiem odczynników utleniających.

B. K.

Bibliografia chemiczna. Na rynku angielskim pojawił się przed pewnym czasem drugi tom termodynamiki chemicznej J. A. Butlera (Birmingham) *The Fundamentals of Chemical Thermodynamics* (Macmillan and Co., Ltd 1934). Cena jest przystępna, wynosi bowiem 8 szylingów i sześć pen. t. j. około 11 zł. Równocześnie pojawiło się także nowe wydanie I tomu w cenie 7 s. 6 p. Z wielu termodynamik chemicznych, które pojawiają się na rynkach zagranicznych, jest to moim zdaniem jedna z najlepszych termodynamik dla chemików. Nosi ona znamiona doskonale przetrzeźwionego materiału. Autor książki zajmuje się oddawna elektrochemią. Elektrochemia zaś jest jednym z najbardziej dostosowanych materiałów do demonstracji w termodynamice. Książka ta no-

si na sobie wpływy najlepszych termodynamików jak W. Gibbsa, Duhema, Prestona i Plancka. Nie pominięto w niej ani starego ani nowego materiału chemicznego szczególnie ważnego dla chemików. Są również wyraźne wpływy szkoły amerykańskiej Lewisa.

Usterki można znaleźć także w tej książce, przed którymi chciałbym ostrzec czytelników. Butler wprowadza nie wiedząc dlaczego nazwę energii swobodnej wszędzie tam, gdzie w literaturze światowej przyjęto nazwę potencjału termodynamicznego W. Gibbsa. W treści jednak stosuje to pojęcie poprawnie. Książka ta wydana jest w małym formacie bardzo wygodnym do czytania i byłoby rzeczą bardzo pożądaną, by znalazła się w rękach polskich czytelników. Bardzo liczne są zadania podane przy końcu każdego rozdziału. Usterką jeszcze jedną jest zbyt pośpieszne przeprowadzona korekta tych zadań tak, że czasami wyniki podane są mylne. Zmniejsza to wprawdzie wartość książki dla czytelników nieobeznanych dokładnie z termodynamiką, ale należy mieć nadzieję, że w następnych wydaniach te usterki zostaną usunięte.

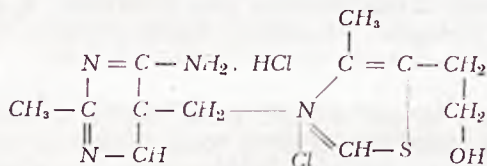
B. K.

Korozja chemiczna w wodzie morskiej. Departament naukowych i przemysłowych badań w Londynie ogłasza od czasu do czasu swe badania korozji w wodzie morskiej. Ponieważ interesuje to także opinię polską, trzeba zwrócić uwagę na kilka szczegółów, które można znaleźć w ostatnich publikacjach departamentu. Badania te obejmują długi okres czasu i dlatego też są szczególnie cenne. Korozja bowiem odbywa się czasem niedostrzegalnie, ale pociąga fatalne skutki i ogromne wyrządza szkody. Pominę tu działanie niszczycielskie zwierząt jak np. *teredo*. Słynna jest szkoda jaką wyrządziły te robaki w czasie czwartej podróży Kolumba. Komitet londyński doszedł do przekonania, że niema lepszej metody przeciw korozji bakteriologicznej i zwierzęcej jak impregnowanie kreozotem. Wprawdzie nie wydaje się rzeczą pewną, czy kreozot jest dostateczną ochroną przeciw skorupiakom, ale bądź co bądź dał on najlepsze dotychczas wyniki. Czternaście gatunków żelaza i stali poddano badaniu. Na ogół nie znaleziono wielkiej różnicy w korozji żelaza ciągnionego i zwyczajnych gatunków stali. Zwiększenie zawartości węgla od 0,24 do 0,40% nie zmienia w sposób wyraźny szybkości korozji. Dodatek miedzi od 0,6 do 2,2% do miękkich gatunków stali jest bardzo korzystny przeciw korozji atmosferycznej i korozji w wodach słodkich, nie daje jednak dodatnich efektów w wodzie morskiej, bez względu na to, czy stal zanurzona jest całkowicie, czy też częściowo i zmiennie w wodzie morskiej. Dodatek chromu wpływał korzystnie, ale przede wszystkim na te części, które przeważnie wystawały ponad poziom morza, a były tylko od czasu do czasu zależnie od przypływu i odpływu, albo stanu pogody zwilżane. Najlepsze rezultaty otrzymano na stalach niklowych. Czy zanurzone całkowicie, czy też wystające najlepiej opierały się działaniu wody morskiej. Najkorzystniejszy był dodatek dużej ilości niklu do 36,6%. Łane żelazo odporne na korozję powietrzną jest bardzo mało odporne na działanie wody morskiej. Interesujące są badania trwałości rozmaitych gatunków. Splot działań fizykochemicznych jest w tym wypadku tak zawiliły, że trudno jak na dzisiejszy rozwój nauki przewidywać efekty rozmaitych środków ochronnych: korzystniejsze jest niewątpliwie wykonanie racjonalnych prób pod kierownictwem wytrawnych marynarzy i fizykochemików. Tak np. okazało się, że usunięcie powierzchniowej warstwy stali przy pomocy

dmuchawy piaskowej przed malowaniem jest bardzo korzystne. Dla porównania używano farby żelazistej Fe_3O_4 (czerwonej) oraz Pb_3O_4 . Podczas gdy farba zawierająca duży procent miedzi dawała doskonale rezultaty na tych częściach, które są czasowo zanurzone, nie dawała lepszych rezultatów niż farba żelazista na częściach stale w wodzie zanurzonych. Bardzo korzystnym okazało się cynkowanie ale warstwą grubą (około 600 g/m). Smoła węglowa dawała z reguły lepsze wyniki niż farby żelaziste lub ołowiowe. Roztwory bitumiczne dawały liche rezultaty nad wodą, ale bardzo dobre w części zanurzonej stale. Jeśli chodzi o wytrzymałość cementu, komitet wstrzymuje się od wyrażenia swego zdania, gdyż próby trwają w tym dziale dopiero od 5 i pół lat, zatem za krótko. Ostatni tom wydany przez komitet jest oficjnie ilustrowany (London, H. M. Stationary Office, 1935; 12 i pół szyl. *Deterioration of structures of timber etc.*)

K. B.

Najnowsze postępy w syntezie witaminów. Jak wiadomo dotychczas otrzymano syntetycznie witaminę D, kwas askorbinowy, laktoflawinę, a ostatnio otrzymano antyneurynę, to jest witaminę B₁. W czerwcu (J. Amer. Chem. Soc. 58, 1063 (1936) zaproponował Prof. Williams z Uniwersytetu Columbia nową poprawioną formułę dla witaminy B₁. Wzór podany przez Williamsa jest następujący:



Nowszy jeszcze komunikat na str. 1504 wymienionego czasopisma podaje dalsze wiadomości o witaminie B otrzymanej przez Williamsa. Otrzymano już chlorowodorek i bromowodorek substancji mającej tę formułę. Własności fizjologiczne tych związków są identyczne z naturalnym związkiem. Związek syntetyczny otrzymano w pięciu stadjach z mrówczanu etylu, acetamidyny i gamma-etoksytylooctanu. Ten następnie skombinowano z podstawionym tioazolem. Tioazol otrzymano w sześciu stadjach z acetocetanu etylowego, beta-bromoetylowego eteru i tioformamidu.

W związku z syntezą antyneuryny interesującą rzeczą będzie prawdopodobny spór o pierwszeństwo. Jak bowiem można się dowiedzieć z czasopisma Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 242, 89, (1936), Andersag i Westphal otrzymali również syntetycznie witaminę B₁ pracując w laboratorium naukowym I. G. w Elberfeld. Prof. Williams współpracował zaś z firmą E. Merck and Co., Inc., Rahway, N. J. Zachodzi teraz pytanie jak przedstawi się sprawa patentowa.

B. K.

Mało znane w Polsce szkło laboratoryjne. Będąc w b. r. w Wiedniu miałam możność obejrzenia nowego szkła laboratoryjnego, w pracowni prof. Dr. W. Pauliego w Zakładzie Lekarskiej chemii koloidów, gdzie widziałam całą aparaturę np. do powtórnej dystalacji wody, do ultrazęczenia, do preparatyki roztworów koloidowych ze szkła Murano 1922 N, gdy w roku 1934 używaliśmy stale szkła jenańskiego. Również wiedeńska firma Stephan, wytwarzająca precyzyjne przyrządy szklane wyraziła bardzo dodatnią opinię o tem szkle wyrabianem jako jedno z pośród gatunków tej fabryki: Murano Tenax obojętne, białe i brązowe; Murano 1922 N do naczyń laboratoryjnych; Murano X mniej odporne lecz bardzo dobre w obróbce i Murano L do wodomierzy.

Szkło Murano 1922 N trudno topliwe o składzie:

76% SiO_2 ; 6,5% Al_2O_3 ; 0,3% B_2O_3 ; 3% CaO ; 6% Na_2O wyróżnia się wysoką odpornością mechaniczną, jak Pyrex oraz wobec chemikalii i zmian temperatury; wykazuje ono: c. wł.=2,389, współczynnik rozszerzalności= 480^{-8} , $0,1^{\circ}C$ w granicach od 10° — 350° (szkło ogniotrwale 479^{-8} , normalne białe 938^{-8}) wytrzymuje raptowne zmiany temperatury od 160° — 15° . Jest stosunkowo tanie.

C. E. Klammer¹⁾ podaje przewodnictwo elektryczne wody, zawierającej alkalia ze szkła po odparowaniu 500 cm^3 wody do 15 cm^3 w ok. 3 godz.

| Szkło | Przewodnictwo |
|-------------------------|---------------|
| Sphinx | 2,98 |
| Jena | 2,47 |
| Murano 1922 N | 2,32 |
| Pyrex | 2,09 |

Tenże autor w eksperymentach na 300 cm^3 uprzednio dobrane wymytych czerwał do wrzenia różne odczynniki w ciągu różnego czasu. Otrzymał on następujące stosunkowe ubytki na wadze („Jena 1920“=100).

| Roztwór | Godz.: | Jena | | Murano | |
|---------------------------------|--------|------|--------|--------|-------|
| | | 1920 | Sphinx | Pyrex | 1922N |
| 2n HCl . . . | 3 | 100 | 667 | 137 | 71 |
| n/10 NaOH . . | 1 | 100 | 158 | 139 | 99 |
| n/1 NaOH . . | 1 | 100 | 182 | 171 | 142 |
| dalsze nadgrzanie n/10 NaOH | 1 | 100 | 164 | 160 | 114 |
| Mieszanka H_2SO_4 i H_3PO_4 | 1 | 100 | 98 | 93 | 65 |
| Powtórnie tmi kwasami . . . | 5 | 100 | 98 | 58 | 50 |

J. Marchlewski.

¹⁾ Chem. Weekblad 22, 140, (1925); Glastechn. Ber VII, 11, 532).

OD REDAKCJI. Podajemy trzeci numer Wielce Szanownym Czytelnikom do łaskawego przeczytania i oczekujemy nadsyłania referatów do druku. Referaty będą honorowane w wysokości 17 groszy od wiersza szpaltego.

Na wstępie umieszczono w bieżącym numerze Kroniki cz. I referatu słynnego znawcy koloidów Wolfa Paula Pauliego.



Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej
PROF. DR h. c. IGNACY MOŚCICKI
Inicjator i Twórca Chemicznego Instytutu Badawczego