A 1300-12

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ Nr 4

CHEMIA I

WROCŁAW 1954 PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

3

SPIS TREŚCI

| S. Jóźkiewicz, H. Kuczyński, O redukcji nitrozwiązków aromatycznych siarko- wodorem w roztworze pirydynowym | 5 |
|--|----|
| E. Płażek, L. Kuczyński, Doświadczenia porównawcze nad względną ruchli- wością atomu chlorowca związanego aromatycznie | 17 |
| W. Markocki, Zależność mleczności warstw światłoczułych od stężenia przestrzen- nego halogenku srebra | 21 |
| A. Szaynok, Pomiar ładunków elektrycznych przy rozpylaniu NaCl | 43 |
| D. Smoleński, J. Strzondała, Cieplo tworzenia nitroskrobi | 49 |
| J. Kowalski, W. Kalinowska, Wpływ wody i sposobu jej oznaczenia na do- kładność wyników uzysku prasmoły w retorcie Fischera-Schradera | 57 |
| A. Bartecki, Wpływ składu mieszanki benzolu i alkoholu oraz suszenia węgla brunatnego na wydajność bituminów | 73 |

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ Nr 4

CHEMIA

I I

WROCŁAW 1954 PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

REDAKTOR ZESZYTÓW NAUKOWYCH POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Jerzy Skowroński

REDAKTOR DZIAŁU

Zofia Skrowaczewska

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE WARSZAWA 1, KRAKOWSKIE PRZEDMIEŚCIE 79

| Naklad 850+160 egz. | Oddanc do skladania 1. VII. 1954 Podpisano do druku 26. X. 1954 Druk ukończono w listopadzie 1954 | | | | | |
|---------------------------------------|---|--|--|--|--|--|
| Ark. wyd. 7,5, druk. 61/8 | | | | | | |
| Papier druk. sat. kl. V. 70 g, 70×100 | | | | | | |
| Cena zl 9,80 | Zam. nr 961/54-F-5-19226 | | | | | |
| WROCLAWSKA DRU | KARNIA NAUKOWA | | | | | |

OD REDAKCJI

Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej obejmuje zarówno katedry przedmiotów podstawowych jak i technologicznych. Publikacje naukowe pracowników Wydziału ukazywały się dotąd w różnych czasopismach fachowych. Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej – Dział Chemia – mają być odzwierciedleniem efektu pracy naukowej pracowników Katedr Wydziału. Umożliwią one pracownikom naukowym Wydziału stosunkowo szybkie publikowanie wyników prac badawczych. Czasopismo to ułatwi przede wszystkim młodszym pracownikom Wydziału rozpoczynającym pracę naukową ogłaszanie rezultatów swoich badań. W ten sposób dorobek ich dojdzie do wiadomości szerszego grona fachowców.

Redakcja żywi nadzieję, że rola czasopisma wydziałowego zostanie należycie zrozumiana i oceniona. Wówczas Dział Chemii będzie oddawał natężenie pracy naukowej na Wydziale Chemicznym.

O. REDUKCJI NITROZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH SIARKOWODOREM W ROZTWORZE PIRYDYNOWYM

STANISLAW JÓŹKIEWICZ, dr, z-ca prof. Akademii Medycznej w Rokitnicy, Kat. Chemii Fizjologicznej

HENRYK KUCZYŃSKI, dr inż., prof. II Kat. Chemii Organicznej

Przeprowadzono redukcję szeregu nitrozwiązków aromatycznych siarkowodorem w roztworze pirydynowym w temperaturze 0° i stwierdzono powstawanie obok amin także azoksyzwiązków. Fakt ten wytłumaczono specyficzną rolą pirydyny, która przyśpiesza reakcję kondensacji między tworzącymi się pośrednio nitrozozwiązkami i hydroksyloaminami.

Część teoretyczna

Redukcja stałych związków aromatycznych siarkowodorem lub jego solami natrafia czasami na trudności spowodowane małą rozpuszczalnością nitrozwiązków w alkoholu, stosowanym z reguły jako rozpuszczalnik. Zapobiega temu metoda podana przez Brady, Day, Reynolds [1], zastępująca alkohol pirydyną lub piperydyną, które są bardzo dobrymi rozpuszczalnikami dla nitrozwiązków. Samą redukcję przeprowadzili wymienieni autorzy w ten sposób, że roztwór pirydynowy lub piperydynowy nitrozwiążku wysycali w temperaturze łaźni wodnej siarkowodorem, przy czym po czterech godzinach reakcja była zakończona. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem wyciągali z pozostałości aminę kwasem solnym. Wydajności nie są takie, jakich należałoby się spodziewać i w najlepszym przypadku podczas redukcji *a*-nitronaftalenu wynoszą 76%.

Przy sposobności stosowania tej metody stwierdziliśmy ze swej strony, że przyczyną stosunkowo małych wydajności amin jest powstawanie obok nich jednocześnie azoksyzwiązków. Powtarzając redukcję m-dwunitrobenzenu ściśle w warunkach podanych dla tego związku przez cytowanych autorów, otrzymaliśmy oprócz normalnego produktu redukcji, m-nitroaniliny (68,8% wyd.) także 3,3-dwunitroazoksybenzen (28,4% wyd.). Różnicę obserwacji naszych i cytowanych autorów tłumaczymy tym, że najprawdopodobniej Brady, Day, i Reynolds zajmowali się tylko zasadowymi produktami reakcji. Jeszcze lepsze warunki tworzenia się 3,3-dwunitroazoksybenzenu uzyskaliśmy wysycając roztwór m-dwunitrobenzenu w pirydynie w temperaturze 0° siarkowodorem i pozostawiając przez noc w lodówce. Wydajność azoksyzwiązku wzrosła wtedy do 39,5%.

Spostrzeżenia nasze były niezrozumiałe w świetle badań Branda [2], który dowiódł, że przy redukcji m-dwunitrobenzenu solami siarkowodoru o wzrastającej zasadowości ich roztworów, jak

 $\mathbf{NH_4SH} \rightarrow (\mathbf{NH_4})_2\mathbf{S} \rightarrow \mathbf{NaSH} \rightarrow \mathbf{Na_2S_5} \rightarrow \mathbf{Na_2S_2} \rightarrow \mathbf{Na_2S}$

dopiero przy użyciu Na_2S_2 powstaje 5,6% 3,3'-dwunitroazoksybenzenu, a przy użyciu Na_2S jest on już głównym produktem redukcji.

Przy rozważaniu naszych spostrzeżeń należało mieć na uwadze, że stała dysocjacji pirydyny jest dużo mniejsza niż amoniaku (K_{25} pirydyny =2,3·10⁻⁹; K_{25} amoniaku =2,3·10⁻⁵), a już przy użyciu (NH_4)₂S Brand nie obserwował tworzenia się azoksyzwiązku. Rozszerzyliśmy nasze obserwacje i na inne nitrozwiązki aromatyczne i zbadaliśmy ewentualną przyczynę tej nienormalności. Wyniki, jakie uzyskaliśmy przy redukcji kilkunastu nitrozwiązków w temperaturze 0°, ujęliśmy w tablicy I.

Wyniki powyższe wskazują, że tworzenie się azoksyzwiązków podczas redukcji nitrozwiązków siarkowodorem w roztworze pirydynowym ma raczej charakter ogólny.

Wytłumaczenia tego faktu, naszym zdaniem, należało szukać przede wszystkim w szczególnych własnościach pirydyny jako rozpuszczalnika. Takie własności pirydyny i piperydyny obserwowali Binz i Prangl [3]. Redukowali oni indygo siarkowodorem w roztworze wodnym albo alkoholowym wodorotlenku sodowego, a także w roztworze pirydyny i piperydyny, stwierdzając w tych dwu ostatnich przypadkach niewspółmiernie większą szybkość redukcji. W badaniach tych autorów wyjątkowa rola pirydyny i piperydyny znalazła podkreślenie i w tym, że rozczynników tych nie daje się zastąpić innymi zasadami, jak aniliną i chinoliną. Siarkowodór może zaś być zastąpiony tiolami, jak tiofenolem, kwasem tiooctowym itd.

Przypuszczenie nasze potwierdziliśmy pomiarami stałej szybkości K reakcji kondensacji nitrozobenzenu z fenylohydroksyloaminą do azoksybenzenu w roztworze pirydynowym według równania dla dwucząsteczkowej reakcji, w której biorą udział równoważne ilości składników (szczegóły w części doświadczalnej):

$$\begin{split} \mathbf{C}_{6}\mathbf{H}_{5}-\mathbf{NO}+\mathbf{C}_{6}\mathbf{H}_{5}-\mathbf{NHOH} &= \mathbf{C}_{6}\mathbf{H}_{5}-\mathbf{N}=\mathbf{N}-\mathbf{C}_{6}\mathbf{H}_{5}+\mathbf{H}_{2}\mathbf{O},\\ & \parallel\\ \mathbf{O}\\ K &= \frac{\mathbf{\hat{1}}}{t} \ \frac{x}{(a-x)} \ , \end{split}$$

| Generalize | • • | | ya ƙasar | | • | | Tablica I |
|-------------------|---|--|---|---------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| | Nitrozwiązek redukowany | Azoksyzwiązek utv | worzony | y | Amina utwo | rzona | |
| | $\begin{array}{c} 3 & 2 \\ 4 & - NO_2 \\ 5 & 6 \end{array}$ | $4 \underbrace{ \begin{array}{c} 3 & 2 \\ -N = N \\ 5 & 6 \\ 0 \end{array}}_{5 & 0} - N = N - \langle 0 \rangle$ | 2' 3' 6' 5' | 4′ | | NH_2 | |
| L. р. | substytuenty | substytuenty | wydaj- ność ⁰ / ₀ | temperatura topnienia 0°C | substytuenty | wydaj- ność ⁰ /0 | temperatura topnienia 0°C |
| 1 | metylo – 4 | dwumetylo – 4 4' | | | metvlo - 4 | | · |
| 2 | metylo = 2 | dwumetylo = 2.2' | | | metylo = 2 | 7.0 | *) |
| 3 | nitrobenzen | azoksybenzen | | | anilina | 25.4 | *) |
| 4 | metvlo 3 | dwumetylo - 3.3' | 7.0 | 38 4) | metylo - 3 | 22.4 | *) |
| 5 | chloro - 2 | dwuchloro $-2.2'$ | 16.5 | 56 4) | chloro - 2 | 32,9 | *) |
| 6 | karboksvmetvlo = 3 | dwukarboksymetylo – $3.3'$ | 24.3 | 136 6) | karboksymetylo – 3 | 60.8 | 36 8) |
| 7 | chloro - 4 | dwumetylo - 4.4' | 25.4 | 154 4) | chloro - 4 | 19.7 | 69 9a) |
| 8 | dwuchloro $-3,5$ | czterochloro – 3,5,3',5' | 38.7 | 1717) | dwuchloro — 3,5 | 42.5 | 50 9b) |
| 9 | nitro — 3 | dwunitro — 3,3' | 39.5 | 146 4) | nitro — 3 | 50.7 | 114 9c) |
| 10 | metylo = 4 - nitro = 3 | dwumetylo – 4,4' | 46.0 | 164 4) | metylo = 4 = nitro = 3 | 46.2 | 78 9d) |
| | | - dwunitro - 3,3' | | | | | |
| 11 | metylo - 2 - nitro - 3 | dwumetylo – 2,2′ | 53.0 | 187 4) | metylo = 2 - nitro = 3 | 40.8 | 91 9c) |
| | | - dwunitro $-$ 3,3' | | | · · · · · | | |
| 12 | dwumetylo - 2, 4 - nitro - 5 | czterometylo = 2,4,2',4' | 56.2 | 201 4) | dwumetylo $-2,4$ | 32.5 | 123 9f) |
| | | — dwunitro — 5,5′ | | | - nitro $-$ 5 | | |
| 13 | α — nitronaftalen | $\alpha, \alpha' = azoksynaftalen$ | 10.5 | 127 4) | α — naftyloamina | 65.2 | *) |

*) aminy te izolowaliśmy w postaci chlorowodorków.

O redukcji nitrozwiązków aromatycznych

-1

a – początkowe stężenie fenylohydroksyloaminy;

x — ilość fenylohydroksyloaminy, jaka przereagowała w czasie t.

Uzyskane wyniki średnie z 10 pomiarów stałej szybkości K w czasie od 0—100 minut porównywaliśmy z tymi, jakie otrzymali Brand i Mahr [4] dla tej samej reakcji i tych samych związków, ale w roztworze alkoholowym; przedstawiono je w tablicy II.

Tablica II

| L. p. | Stężenie molarne | K w pirydynie $t=0^{\circ}$ | K w alkoholu [4] $t = 0^{\circ}$ |
|-------|------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 1 '80 | 12,42 | 1,55 |
| 2 | 1/40 | 11,27 | 1,53 |
| 3 | 1/20 | 8,21 | 1,45 |
| 4 | 1/80 | $13,35 \ a$ | 3,42 b |

Na tablicy II

a - z dodatkiem wody 8,5 g w 200 ml roztworu =2,36 mola/litr b - w 70% alkoholu.

Porównanie powyższe wskazuje, że:

1) pirydyna, jako rozpuszczalnik ma niewątpliwy wpływ na szybkość reakcji kondensacji. Szybkość tworzenia się azoksybenzenu w pirydynie jest około 8 razy większa niż w roztworze alkoholu;

2) dodatek wody w jednym i w drugim przypadku zwiększa tę szybkość. Fakt ten potwierdziliśmy na drodze preparatywnej, uzyskując w roztworze pirydynowym z dodatkiem wody większe wydajności azoksyzwiązków niż bez tego dodatku.

Analizując dane zawarte w tablicy I należy stwierdzić, że wydajności wytworzonych azoksyzwiązków są wynikiem dwu zasadniczych reakcji: a) kondensacji produktów pośrednich redukcji nitrozozwiązków i hydrodo ksyloamin azoksyzwiązków i b) dalszej redukcji tych produktów pośrednich do amin. Naturalnie, że pirydyna ze swej strony włącza się do tych reakcji inicjując jakieś nowe stany pośrednie. Dobór warunków reakcji i budowa chemiczna redukowanych nitrozwiązków określają każdorazowo szybkość tych reakcji, stosunek zaś wzajemny tych szybkości jest decydujący dla powstawania wiekszych lub mniejszych ilości azoksyzwiazków.

Na wydajność tych związków duży wpływ mają podstawniki, istotny jest przy tym nie tylko charakter podstawnika, ale i jego położenie w stosunku do redukującej się grupy nitrowej. Przedstawiony materiał eksperymentalny jest za szczupły dla zdefiniowania prawidłowości rządzących tym wpływem, niemniej da się ustalić, że:

a) istnieje szereg podstawników w położeniu meta, jakie wpływają niewątpliwie korzystnie na wydajność azoksyzwiązków

$$-\mathrm{NO}_2 > -\mathrm{Cl}, -\mathrm{COOR} > -\mathrm{CH}_3,$$

czego dowodzi eksperyment 4,6,7,9 (tablica I);

b) grupy metylowe w położeniu orto i para u jednonitrozwiązków wpływają niekorzystnie, jak to pokazuje eksperyment 1,2,4;

c) grupy metylowe w położeniu orto i para u dwunitrozwiązków wpływają wyraźnie korzystnie – eksperyment 10, 11, 12.

Wyniki nasze na ogół potwierdzają te, jakie osiągnęli Brand i Mahr [4] w badaniach nad wpływem podstawników na reakcję kondensacji nitrozwiązków z hydroksyloaminami do azoksyzwiązków w roztworze alkoholowym. Należy tutaj pamiętać, że autorzy ci posługiwali się pomiarami stałej szybkości K reakcji kondensacji szeregu nitrozozwiązków z hydroksyloaminami do azoksyzwiązków w roztworze alkoholowym, a więc reakcji stosunkowo prostej. Wyniki zaś nasze dotyczą reakcji skomplikowanej obecnością środka redukującego, siarkowodoru i mają charakter preparatywny.

W tym oświetleniu pozorna niezgodność redukcji preparatywnej nitrobenzenu (eksperyment 3) z pomiarami stałej szybkości K reakcji kondensacji nitrobenzenu z fenylohydroksyloaminą jest wynikiem dalszej szybkiej redukcji nitrozobenzenu przez siarkowodór, zanim zdąży dojść do wytworzenia azoksybenzenu.

W dalszym ciągu badań stwierdziliśmy że redukcja nitrozwiązków siarkowodorem zachodzi również w roztworach innych zasad, jak aniliny i chinoliny, rozciąga się tylko wtedy na długi okres czasu, ale azoksyzwiązki nie powstają. Redukując m-dwunitrobenzen w roztworze aniliny (70 godz.) uzyskaliśmy ilościowe wydajności m-nitroaniliny.

Możliwość wykorzystania odpadkowego siarkowodoru, jaki często spotyka się w przemyśle, skłoniła nas do wykonania prób redukcji nitrobenzenu siarkowodorem w roztworze pirydynowym i anilinowym w autoklawie pod ciśnieniem oraz w podwyższonej temperaturze. Przeprowadzone eksperymenty (patrz część doświadczalna) wykazały, że pod ciśnieniem 6-10 atm siarkowodoru w roztworze pirydyny reakcja zachodzi całkowicie i szybko już w temperaturze 140° C. Wydajności aniliny sięgają do 100%.

Anilina, jako rozpuszczalnik dla tej reakcji nie nadaje się. Reakcja z możliwą szybkością zaczyna biec dopiero powyżej 160° C. Produktem reakcji jest w dużej mierze ciemnofioletowa smoła nierozpuszczalna w kwasach i zasadach, zawierająca siarkę związaną. Ponieważ z produktu reakcji uzyskaliśmy mniej aniliny aniżeli nawet użyliśmy jej jako rozpuszczalnika, wynikało, że cały nitrobenzen został wciągnięty do reakcji z siarką. Bliżej produktami tej reakcji nie zajmowaliśmy się.

Część doświadczalna

Redukcję nitrozwiązków podanych w tablicy I przeprowadzaliśmy dla celów porównawczych zawsze w tych samych warunkach. 0.1 mola nitrozwiązku rozpuszczaliśmy w 160 g pirydyny suszonej nad stałym KOH, dodawaliśmy 6,7 g wody i po oziębieniu do 0° C wysycaliśmy siarkowodorem przez 4 godziny. Przybytek na wadze w przypadku łatwo redukujących się nitrozwiązków (eksperyment 5, 8, 9, 10, 11, 12, 13) wynosił od 13 do 16 g, w reszcie przypadków 7–13 g. Całość po wysyceniu pozostawialiśmy przez dalszych 12 godzin w lodówce. Przy łatwo redukujących się nitrozwiązkach siarka wydzielała się w krystalicznej postaci już podczas wysycania, w innych przypadkach – po nocy. Dla zobrazowania schematu przeróbki podajemy jeden przykład.

REDUKCJA 4,6-DWUNITRO-m-KSYLENU

19,6 g nitrozwiązku (0,1 mola) rozpuściliśmy w 160 g pirydyny (suszona nad stałym KOH), dodaliśmy 6,7 g wody i po oziebieniu do 0° C wysycaliśmy przez 4 godziny siarkowodorem z aparatu Kippa. Przybytek na wadze wynosił 15,3 g. Roztwór w czasie wprowadzania siarkowodora przybrał barwe ciemnoczerwona, która wkrótce wyjaśniała do pomarańczowej i siarka zaczeła krystalizować. Roztwór pozostawiliśmy przez noc w lodówce, po czym odsaczyliśmy siarke, odpedziliśmy pirydyne pod próżnia pompki wodnej z łaźni wodnej, a ciemnoczerwona pozostałość wyciągaliśmy rozcieńczonym kwasem solnym. Wyciąg kwaśny odbarwiliśmy węglem, a przesącz zalkalizowaliśmy amoniakiem. Wykrystalizowany w postaci złotożółtych igiełkowatych blaszek 4-nitro-6-aminom-ksylen miał właściwą temperaturę topnienia 123° C [4]. Część nierozpuszczalną w kwasie solnym po wysuszeniu przemyliśmy małą ilością dwusiarczku węgla i przekrystalizowaliśmy z benzenu. Otrzymaliśmy 9,7 g 3,3'-dwunitro-4,6,4',6'-czterometylo-azoksybenzenu w postaci lekko kremowych igiełek o temperaturze topnienia 201°C [4]; wydajność wynosiła 56,4%.

POMIARY STAŁEJ SZYBKOŚCI K REAKCJI KONDENSACJI NITROBENZENU Z FENYLOHYDROKSYLOAMINĄ DO AZOKSYBENZENU W ROZTWORZE PIRYDYNY

Do pomiarów stosowaliśmy metodę Goldschmidta i Sundego [5] w modyfikacji Branda i Mahra [4]. Metoda ta polega na jodometrycznym miareczkowaniu fenylohydroksyloaminy w myśl przebiegającej gładko reakcji:

$\mathrm{C_6H_5-NHOH} + \mathrm{J_2} + 2\mathrm{CH_3COONa} = \mathrm{C_6H_5-NO} + 2\mathrm{NaJ} + 2\mathrm{CH_3COOH}$

i była opracowana przez cytowanych autorów dla roztworów alkoholowych. Stwierdziliśmy, że w roztworze pirydynowym oznaczana w ten sposób fenylohydroksyloamina zużywa większą, niż to wynika z równania, ilość jodu. Po zastosowaniu większego nadmiaru octanu sodu i kwasu octowego i rozcieńczeniu wodą roztworu bezpośrednio przed miareczkowaniem, okazało się, że nadmiar jodu jest stale ten sam, wobec czego wprowadziliśmy poprawkę. Wartość jej wyznaczona eksperymentalnie wynosiła 6,87 ml 0,1 n J_2 . Tablica III przedstawia wyniki miareczkowania fenylohydroksyloaminy w roztworze pirydyny po uwzględnieniu doprawki.

| T | a | b | 1 | i | с | a | III | |
|---|---|-----|---|---|---|---|-----|--|
| _ | | ~~~ | | | ~ | | | |

| L. p. | Fenylohydroksyloamina | obliczano 0,1 n | znaleziono 0,1 n |
|--|-----------------------|-----------------|------------------|
| | g | J ml | J ml |
| $egin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array}$ | 0,0558 | 10,23 | 10,22 |
| | 0,1546 | 28,35 | 28,37 |
| | 0,0445 | 8,16 | 8,15 |

Wykonanie pomiarów stałej K. Przyrządzone bezpośrednio przed pomiarami 100 ml roztworu pirydynowego nitrozobenzenu i tyleż samo fenylohydroksyloaminy odpowiedniej koncentracji oziębiliśmy do temperatury 0° C, zadaliśmy każde kroplą stężonego kwasu octowego, zlaliśmy razem i wstawiliśmy do kąpieli chłodzącej. Od tego momentu co 10 minut pipetowaliśmy 10 ml roztworu i wprowadziliśmy je wolno przy ustawicznym mieszaniu do 20 ml 0,1 n J₂ i 75 ml 10% roztworu octanu sodu z dodatkiem 1 ml stężonego kwasu octowego. Powstały w pierwszej chwili osad brunatny znikał po dodaniu 10 ml wody i po dalszym wstrząsaniu; po tych czynnościach nadmiar jodu odmiareczkowaliśmy 0,1 n Na₂S₂O₃. W obliczeniach uwzględnialiśmy znalezioną poprawkę. Do miareczkowania używaliśmy biurety precyzyjnej. Wprowadzenie do roztworów nitrozobenzenu i fenylohydroksyloaminy kwasu octowego miało na celu przeciwdziałanie wpływowi alkaliczności szkła na reakcję kondensacji. Wyniki pomiarów przedstawiają tablice IV, V, VI i VII.

REDUKCJA NITROBENZENU SIARKOWODOREM POD CIŚNIENIEM W ROZTWORZE PIRYDYNOWYM

61,5 g nitrobenzenu (0,5 mola), 310 g pirydyny i 15 ml wody umieściliśmy w autoklawie ze stali niklowej o pojemności 21. Za pomocą siarkowodoru wyparliśmy z niego powietrze, a potem wypełniliśmy go siarkowodorem pod ciśnieniem 10 atm. Siarkowodór czerpaliśmy z dwu dużych

Tablica IV

Roztwór 1/80 molarny w pirydynie $t = 0^{\circ} C$

| | | A second s | |
|-----------|------------|--|-------|
| Minuty | a w molach | x w molach | K |
| 10 | 0,012058 | 0,007257 | 12,53 |
| 20 | | 0,009058 | 12,52 |
| 30 | | 0,009821 | 12,13 |
| 40 | | 0,010312 | 12,24 |
| 50 | | 0,010639 | 12,43 |
| 60 | | 0,010858 | 12,51 |
| 70 | | 0,011022 | 12,59 |
| 80 | | 0,011130 | 12,43 |
| 90 | | 0,011240 | 12,60 |
| 100 | | 0,011294 | 12.18 |

Tablica V

Roztwór 1/40 molarny w pirydynie $t = 0^{\circ} C$

| Minuty | a w molach | x w molach | K |
|--------|------------|-------------------|-------|
| 10 | 0,025099 | 0,018606 | 11,41 |
| 20 | | 0,021280 | 11,10 |
| 30 | | 0,022480 | 11,39 |
| 40 | | 0,023026 | 11,06 |
| 50 | | 0,023462 | 11,42 |
| 60 | | 0,023735 | 11,55 |
| 70 | | 0,023844 | 10,81 |
| . 80 | | 0,024062 | 11,07 |
| 90 | | 0,024171 | 11,53 |
| 100 | | 0,024281 | 11.34 |
| | | 1 ¹⁰ . | |

Tablica VI

Roztwór 1/20 molarny w pirydynie $t = 0^{\circ} C$

| Minuty | a w molach | x w molach | K |
|--------|------------|------------|------|
| 10 | 0,051834 | 0,042013 | 8.25 |
| 20 | | 0,046378 | 8.19 |
| 30 | | 0,048015 | 8,08 |
| 40 | | 0,048942 | 8,22 |
| 50 | | 0,049542 | 8.34 |
| 60 | | 0,049870 | 8,16 |
| 70 | | 0,050143 | 8,16 |
| 80 | | 0,050361 | 8,24 |
| 90 | | 0,050525 | 8,27 |
| 100 - | | 0,050634 | 8,14 |

Tablica VII

| Minuty | a w molach | x w molach | K |
|-----------|------------|------------|-------|
| 10 | 0,011839 | 0,007365 | 13,90 |
| 20 | | 0,009002 | 13,40 |
| 30 | | 0,009711 | 12,84 |
| 40 | | 0,010202 | 13,16 |
| 50 | | 0,010530 | 13,58 |
| 60 | | 0,010693 | 13,13 |
| 70 | | 0,010857 | 13,32 |
| 80 | | 0,010966 | 13,26 |
| 90 | | 0,011075 | 13,60 |
| 100 | | 0,011130 | 13,26 |

Roztwór w pirydynie z dodatkiem 8,5 g wody w 200 ml roztworu = 2,36 mola/litr $t=0^{\circ}$ C

aparatów Kippa i sprężaliśmy ręcznym kompresorem. Po nagrzaniu autoklawu do 140°C dał się zauważyć wyraźny spadek ciśnienia, wskaźnik przebiegu reakcji. Ubytek siarkowodoru wyrównywaliśmy okresowo doprowadzając świeży H_2S pod ciśnieniem 10 atm. Samą reakcję prowadziliśmy w temperaturze $140^{\circ}-150^{\circ}$ C. Po 4,5 godzinach absorpeja siarkowodoru ustała i reakcję zakończyliśmy. Po oziębieniu zawartość autoklawu przesączyliśmy, oddzielając wykrystalizowaną siarkę a brązowoczerwony roztwór poddaliśmy frakcjonowaniu w próżni pompki wodnej, używając kolumny Widmera wysokości 75 cm.

Po odpędzeniu pirydyny frakcja anilinowa wrzała w $80-83^{\circ}C_{20}$ i było jej 40 g=86% wydajności.

Destylacja z parą wodną pozostałości podestylacyjnej i przeróbka w normalnie przyjęty sposób pozwoliła na wydzielenie dalszych 6 g aniliny. Wydajność sumaryczna wynosiła więc 92,5%. Anilina była barwy jasnej i rozpuszczała się całkowicie w rozcieńczonym kwasie solnym.

REDUKCJA NITROBENZENU SIARKOWODOREM POD CIŚNIĖNIEM W ROZTWORZE ANILINOWYM

61,5 g nitrobenzenu (0,5 mola), 139,5 g aniliny (1,5 mola) i 5 ml wody ogrzewaliśmy w autoklawie pod ciśnieniem siarkowodoru jak w poprzedniej próbie. Powolna absorpcja siarkowodoru zaczęła się dopiero w 160° C, a samą reakcję prowadziliśmy w 170-180° C. Reakcję przerwaliśmy po 6 godzinach, kiedy pochłonęło się około 30 l. siarkowodoru. Ciemną, gęstą zawartość autoklawu poddaliśmy destylacji z parą wodną i po przeróbce w normalnie przyjęty sposób uzyskaliśmy aniliny110 g, nitrobenzenu 4 g.

Pozostałość nielotna z parą wodną przedstawiała ciemniofioletową masę, nierozpuszczalną w kwasach i zasadach, trudno rozpuszczalną

w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych. Ekstrakcja dwusiarczkiem węgla nie wskazywała na obecność wolnej siarki, natomiast łatwo ją wykrywaliśmy przez stapianie próbki z sodem.

Ilość otrzymanej aniliny (mniejsza aniżeli wzięliśmy jej do reakcji) i zużycie się nitrobenzenu wskazywałyby, że ciemnofioletowa masa wytwarza się przede wszystkim z nitrobenzenu lub z jego pierwszych produktów redukcji i z siarkowodoru lub siarki. Być może, że w stosunkowo wysokiej temperaturze reakcji i sama anilina reaguje z siarką.

LITERATURA

- [1] O. L. Brady, Day J. N. E., Reynolds C. V., J. Chem. Soc. (1929) 2264.
- [2] K. Brand, J. prakt. Chem. 74, (1906) 462.
- [3] A. Binz, Prangl G., Z. anorg. Chem. 40, (1927) 1474.
- [4] K. Brand, Mahr J., J. prakt. Chem. 131, (1931) 97; 142, (1935) 152.
- [5] H. Goldschmidt, Sunde E., Z. phys. Chem. 56, (1906) 1.
- [6] G. Lock, Ber. 63, (1930) 856.
- [7] Beilstein, Ann. 197, (1879) 84.
- [8] K. Auwers, Ulrich H., Ann. 332, (1904) 196.
- [9] Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, wyd. 4-te (1929), t. XII a) str. 607,
 b) 626, c) 698, d) 996, e) 848, f) 1129.

II Katedra Chemii Organicznej

Wpłynęło w styczniu 1954.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ СЕРОВО-ДОРОДОМ В ПИРИДИНОВОМ РАСТВОРЕ

Установлено, что во время восстановления ароматических нитросоединений сероводородом в пиридиновом растворе при температуре водяной бани методами Брэди, Дай и Рейнольдса образуются неожиданно, рядом с аминами, большие количества азоксисоединений. При понижении температуры реакции до 0° Ц выход а́зоксисоединений настолько повышается, что в некоторых случаях (2,4 — и 2,6 — динитротолуол, 4,6 — динитро — m — ксилол) они являются главным продуктом реакции. Сероводород в такой реакции окисляется до элементарпой серы. Результаты опытов, проведенных с рядом нитросоединений, составлены в таблице № 1.

Выяснено, что причиной этого являются специфические свойства пиридина, который, как было уже установлено при помощи измерения константы скорости реакции конденсации нитрозобензола с фенилгидроксиламином, заметно ускоряет эту реакцию. Нитрозосоединения и фенилгидроксиламин образуются восстановлением нитросоединений сероводородом в качестве промежуточных продуктов и в условиях реакции подвергаются частично конденсации до азоксисоединений и частично дальнейшему восстановлению до соотвествующих аминов. Состав образующихся продуктов зависит от природы заместителей, находящихся в ароматическом кольце. Как амины, так и азоксисоединения, образующиеся в условиях реакции, могут быть легко выделены в чистом виде.

Установлено также, что если вести реакцию восстановления нитробензола сероводородом в пиридиновом растворе под давлением 10 атм. при температуре $140-150^{\circ}$ Ц, выход анилина достигает $92,5^{\circ}/_{\circ}$. Применить в качестве растворителя для этой реакции, вместо пиридина, анилин. — не удается ввиду того, что продуктами реакции являются смолистые нейтрального характера вещества, содержащие связанную серу; кроме того, они трудно растворяются в обычных органических растворах.

THE REDUCTION BY H₂S OF AROMATIC NITROCOMPOUNDS IN PYRIDINE SOLUTION

The presence of considerable amounts of azoxy - compounds was unexpectedly ascertained in reaction products by the H_2S reduction of aromatic nitro- compounds in pyridine solution, at temperature of water bath according to the Brady, Day and Reynolds method. It succeeded to increase the yield of azoxy compounds by lowering the reaction temperature to 0^0 C.

They constituted the main product in several experiments as by the reduction of 2,4- and 2,6- dinitrotoluene and 4,6-dinitro-m-xylene. In this reactions H_2S undergoes an oxydation to elementary sulfur. Results of experiments carried with several nitrocompounds are presented in table 1.

Measurments of the rate constant K of condensation reaction of nitrozobenzene and phenylhydroxyl amine indicate that observed behaviour is coused by specific properties of pyridine which accelerates the reaction.

Nitrozocompounds and phenylhydroxyl amines produced in intermediate reaction undergo by the H_2S reduction, in applied conditions a partial condensation to azoxy compounds and partially a further reduction to adequate amines. The ratio of products depends upon the presence of substituents in aromatic ring.

Both amines and azoxy compounds formed in applied conditions are easily obtainable in a pure form. By the H_2S reduction of nitrobenzene in pyridine solution under pressure of 10 atm. and temperature $140-150^{\circ}$ C is possible to obtain a 92,5% aniline yield. The change of solvent like the substitution of pyridine by aniline is not proper in respect of reaction products which present in this case resinous, neutral substances containing bound sulfur and difficult soluble in common organic solvents.

15

DOŚWIADCZENIA PORÓWNAWCZE NAD WZGLĘDNĄ RUCHLIWOŚCIĄ ATOMU CHLOROWCA ZWIAZANEGO AROMATYCZNIE

EDWIN PLAŻEK, dr inż., prof. Chemii Organicznej

LEONARD KUCZYŃSKI, dr inż., z-ca prof. Akademii Medycznej we Wrocławiu Kat. Technologii Środków Leczniczych.

Przeprowadzono szereg badań nad względną ruchliwością bromu związanego aromatycznie w reakcji z NH_3 . Zaobserwowano przy tym kilka nowych, poprzednio nieznanych faktów.

Doświadczenia wykonano w celu zebrania materiału do porównania względnej ruchliwości wobec NH_3 atomu chlorowca związanego aromatycznie w połączeniach zawierających w położeniu meta grupy nitrowe, do względnej ruchliwości atomów chlorowca w analogicznych połączeniach podstawionych grupą nitrową w położeniu orto i para oraz w połączeniach pozbawionych grupy nitrowej.

Badania przeprowadzono na pochodnych bromowych z uwagi na znaczniejszą na ogół ruchliwość atomów bromu niż atomów chloru. Przebadana została reakcja wymiany Br na NH_2 , podczas działania na bromopochodne stężonym wodnym roztworem amoniaku w warunkach porównywalnych.

Do doświadczeń użyto małego żelaznego autoklawu rurowego o pojemności około 120 ml, zaopatrzonego w szklaną wkładkę. Ogrzewano 1/200 gramocząsteczki badanego połączenia z 20 ml stężonego roztworu wodnego amoniaku (ewentualnie z dodatkiem 0, 1g CuSO₄. 5 H_20 jako katalizatora) przez 5 godzin w łaźni olejowej, utrzymując stale określoną temperaturę doświadczenia. Ciecz po reakcji rozcieńczono wodą, wstrząsano kilkakrotnie z eterem¹), odpędzano amoniak przez wygotowanie, zakwaszono kwasem azotowym i wytrącano Br przez dodatek roztworu AgNO₃ w nadmiarze.

¹) W niektórych przypadkach odsącza się związek organiczny przed wstrząsaniem cieczy z eterem.

Otrzymany osad AgBr odsączano, przemywano, suszono i ważono. Ilość otrzymanego w ten sposób w warunkach porównywalnych AgBr służyła następnie jako miara względnej ruchliwości atomu chlorowca.

Przebadano następujące połączenia: bromobenzen, o-nitrobromobenzen, p-nitrobromobenzen, m-nitrobromobenzen, 2,4-dwunitrobromobenzen, 3,5-dwunitrobromobenzen; poza tym badania zostały jeszcze rozszerzone na dwie pochodne pirydyny, zawierające atom bromu o "aromatycznych" własnościach: 3-bromopirydynę i 3-bromo-5-nitropirydynę. Wyniki doświadczeń zestawione w tablicy I potwierdzają poznane już dawniej szczegóły zachowania się związków zawierających atomy chlorowca związane aromatycznie, częściowo przynoszą nowe obserwacje.

Doświadczenia wykonane potwierdzają znany fakt wielkiego powiększenia ruchliwości atomu chlorowca przez grupy nitrowe w położeniu orto i para. Przy tym okazuje się, że istnieje bardzo duża różnica ilościowa pomiędzy o- i p- nitrobromobenzenem; brom w o-nitrobromobenzenie jest znacznie bardziej ruchliwy.

Potwierdzony zostaje również fakt, że katalizator miedziowy nie wywiera istotnego wpływu na ruchliwość chlorowca w razie obecności grupy nitrowej w położeniu o- lub p-1), nowe natomiast jest stwierdzenie faktu, że ten katalizator bardzo silnie wpływa na zwiększenie ruchliwości chlorowca w m-nitrobromobenzenie i 3,5-dwunitrobromobenzenie.

Pochodne pirydynowe zachowują się w sposób dający się przewidzieć²); rdzeniowy atom azotu w 3-bromopirydynie powoduje pewne zwiększenie ruchliwości atomu bromu w porównaniu do bromobenzenu. Zwiększenie to jest takiego rzędu wielkości, jak zwiększenie ruchliwości bromu przez grupę nitrową w położeniu meta u m-nitrobromobenzenu. Analogiczna jest ruchliwość atomu bromu w 3,5-dwunitrobenzenie. Wpływ katalizatora jest u obydwu związków pirydynowych bardzo silny.

Najbardziej nieoczekiwanym wynikiem doświadczeń jest stwierdzenie faktu, że 3,5-dwunitrobromobenzen ma brom bardziej ruchliwy niż p- a nawet częściowo o-nitrobromobenzen. Zatem dwie grupy nitrowe w położeniu meta wywierają na chlorowiec potężny wpływ uruchomiający; okoliczności tej nie można przewidzieć na podstawie zachowania się m-nitrobromobenzenu, który zawiera chlorowiec stosunkowo mało ruchliwy. Działanie dwu grup nitrowych w położeniu meta na atom chlorowca potęguje się wzajemnie wyraźnie wydatniej niż działanie dwu grup w położeniach para i orto.

¹) Np. A. Wohl, Ber. 39, 1953, 1906.

²⁾ Np. Elderfield, Heterocyclic Coumpounds I, Nowy York 1950, 408.

| | | | 20 | | | | | | | | | 5 | | | | Tablica. Ma |
|------|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| T | Bromo | benzen | o-nitrobro | mobenzen | p-Nitrobro | omobenzen | m-Nitrobro | omobenzen | 2,4-dw bromol | unitro- benzen | 3,5-dw bromo | unitro- benzen | 3-Bromo | pirydyna | 3-Bro nitropi | omo-5 irydyna |
| °C | bez katalizatora | z kataliza- torem | bez katalizatora | z kataliza≓ torem |
| | AgBr 0/0 | AgBr %/0 | AgBr º/0 | AgBr º/o | AgBr º/o | AgBr º/0 | AgBr º/o | AgBr º/o | AgBr º/0 | AgBr º/o | AgBr %/0 | AgBr º/o | AgBr º/o | AgBr º/o | AgBr º/o | AgBr % |
| 75 ` | | | | | 1 | | | | 0,3925 41,79 | 0,3956 42,1 | | | | | | 0,4115 4,45 |
| 100 | | 0,0019 0,2 | | | 0,0031 0,3 | 0,0038 0,4 | | 0,0035 0,4 | 0,9018 96,0 | 0,8991 95.7 | 0,0322 3,4 | 0,0760 8,9 | | 0,0203 2,1 | | 0,5820 61,9 |
| 125 | | 0,0116 1,2 | 0,0457 4,8 | 0,0539 5,7 | 0,0108 1,1 | 0,0109 1,1 | | 0,0217 2,2 | 0,9015 95,9 | 0,8951 95,3 | 0,0675 7,1 | 0,1650 17,5 | | 0,0761 8,1 | 0,1530 16,2 | 0.7231 76,91 |
| 150 | 0,0005 0,05 | 0,0221 2,3 | 0,2753 29,1 | 0,2731 29,0 | 0,0592 6,3 | 0,0685 7,2 | 0,0045 0,5 | 0,2358 25,7 | 0,9220 98,11 | 0,9280 98,8 | 0,2005 21,3 | 0,3769 40,1 | 0,0291 3,1 | 0,9030 96,1 | 0,2126 22,6 | 0,9180 97,7 |
| 175 | 0,0018 0,2 | 0,1558 16,5 | 0,6947 73,9 | 0,7660 81,5 | 0,2720 28,9 | 0,3064 32,6 | 0,0155 1,6 | 0,4308 45,8 | | 5 5 | 0,5325 56,7 | 0,8725 92,9 | 0,0488 5,2 | | 0,6174 65,7 | |
| 200 | 0,0351 3,7 | 0,9214 98,1 | | | 0,9300 99,0 | 0,9187 97,9 | 0,1561 16,1 | 0,9304 99,0 | | | | | 0,0798 8,5 | | | |

W rubryce AgBr podana jest ilość gramów AgBr otrzymana w warunkach opisanych w tekście z 1/200 gramocząsteczki badanego połączenia. W rubryce % podana jest w procentach ilość przeze agowanego bromopołączenia wyliczona z ilości otrzymanego AgBr.

Podczas reakcji 3-nitro-5-bromopirydyny z amoniakiem otrzymano nieznaną dotąd 3-nitro-5-aminopirydynę. Jest to substancja krystaliczna o barwie ciemnożółtej, nielotna w strumieniu pary wodnej o temperaturze topnienia 141°C.

Analiza:

Obliczono dla C₅H₅N₃O₂ ±3,16°/₀ C, 3,38°/₀ H, 30,21°/₀ N Znaleziono dla C₅H₅N₃O₂ 43,53°/₀ C, 3,59°/₉ H, 30,62°/₀ N I Katedra Chemii Organicznej Wpłynęło w kwietniu 1953.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ГАЛОИДНОГО АТОМА В АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Проведены сравнительные исследования относительной продвижности атома брома в ароматических, содержащих — в основном — нитрогруппу, соединениях. Получено несколько новых данных по зависимости между подвижностью галоида и строением молекулы, а также по активности соединений меди, применяемых в качестве катализатора соотвествующих реакций.

Подтверждено, что, в случае присутствия в положениях орто и пара нитрогруппы, медный катализатор не оказывает существенного влияния на подвижность галоидного атома. Новым наблю — дением является факт, что этот катализатор очень сильно увеличивает подвижность галоида в метанитробромбензоле и 3,5-динитробромбензоле.

Производные пиридина ведут себя как это можно предвидеть: присутствие атома азота в кольце 3-бромпиридина приводит к увеличению подвижности атома брома по сравнению с подвижностью у бромбензола. Это увеличение порядка повышения подвижности нитрогруппой в положении мета у µ-нитробензола. Подвижность атома брома в 3-нитро-5-бромпиридине аналогична подвижности брома в 3,5-динитробромбензоле. Влияние катализатора для обоих походных пиридина — очень сильное.

Наиболее неожиданным результатом исследований является наблюдение, что в 3,5-динитробромбензоле бром более подвижен, чем в пара- и даже частично в ортонитромбензоле. Следовательно, две нитрогруппы в положении мета оказывают на нодвижность галоида очень сильное влияние. Этого явления нельзя было предвидеть на основании свойств μ -нитробензола, в котором галоид относительно мало подвижен. Влияния на атом галоида двух нитрогрупп в положении мета усиливаются взаимно в заметной степени больше, чем влияния двух нитрогрупп в положениях пара и орто.

Во время реакции 3-нитро-5-бромпиридина с аммиаком получен, до настоящего времени не известный, 3-нитро-5-аминопиридин. Это соединение является кристаллическим веществом темножелтого цвета, не перегоняется с водяным паром. Температура плавления 141° ц.

COMPARATIVE EXPERIMENTS CONCERNING THE RELATIVE MOBILITY OF HALOGEN ATOM BOUND TO AROMATIC RING

They were tested several aromatic compounds in respect of mobility of bound bromine atom, particularly in the presence of nitro groups. New observationes were made concerning the dependence of compound structure on mobility of halogen, and related to activity of copper acting as catalyst.

As to the copper catalyst it was confirmed the statement of lack of its essential influence on halogen mobility in the presence of nitro groups in the ortho and para positions. A new observation concerns the particular influence on halogen mobility in m-nitrobromobenzene and 3,5-dinitrobromobenzene.

The behaviour of pyridine derivates is to be forseen. The atom of nitrogen in 3-bromopyridine produces certain increase of mobility of bromine atom when compared with bromobenzene. The increase of mobility is of this range as the increase caused by nitro group in meta position in m-nitrobenzene. Analogically the mobility of bromine atom in 3-nitro 5-bromopyridine is similar to that in 3,5-dinitrobromobenzene. The influence of catalyst is for both pyridine compounds very distinct.

The most unexpected result of experiments was the statement of predominance of bromine mobility in 3,5-dinitrobromobenzene over this in p-nitrobromobenzene, and even partly over the bromine mobility in o-nitrobromobenzene. Thus, two nitro groups in position meta exert an exceeding influence on halogen mobility. This behaviour was not to be forseen according to properties of m-nitrobromobenzene in which the mobility of halogen is rather low. The influence of two nitrogroups in meta position depends on mutual intensifying action which is more distinct as it is by the para and orthe positions.

In the reaction of 3-nitro-5-bromopyridine with ammonia was isolated not cited till now 3-nitro 5-aminopyridine. The new compound represents a crystaline substance of dark yellow colour, nonvolatile with water steam and of melting point 141°C.

ZALEŻNOŚĆ MLECZNOŚCI WARSTW ŚWIATŁOCZUŁYCH OD STĘŻENIA PRZESTRZENNEGO HALOGENKU SREBRA

WLADYSŁAW MARKOCKI, inż. mgr, adiunkt Katedry Fototechniki

Stwierdzono zmniejszenie pochłaniania światła w warstwach światłoczułych o wszelkich wielkościach ziarna stosowanych w praktyce ze wzrostem stosunku wagi halogenku do wagi żelatyny w warstwie. Zmniejszenie gęstości optycznej warstwy wynosi 22-43% przy wzroście stosunku Ag Br/żel z 0,45-4,75. Zmniejszeniu pochłaniania światła powinien, zgodnie z teorią, towarzyszyć wzrost kontrastowości warstwy fotograficznej, co zostało potwierdzone doświadczalnie.

Punktem wyjścia tej pracy była zaobserwowana jakościowo przez W. Romera w roku 1948 zależność między mlecznością warstwy emulsji fotograficznej a stężeniem przestrzennym halogenków srebra. Jeżeli mianowicie porównywać będziemy światłoczułe warstwy fotograficzne, zawierające tę samą ilość halogenków srebra na jednostce powierzchni, czyli warstwy o tym samym stężeniu powierzchniowym halogenków srebra, a różniące się stężeniem przestrzennym, które wyrażać będziemy stosunkiem wagi halogenków srebra do wagi żelatyny, to zauważymy, że warstwy zawierające więcej żelatyny są o wiele bardziej mleczne niż warstwy stężone. Zjawisko to, dobrze widoczne już przy bezpośredniej obserwacji warstw, stwierdzone zostało początkowo dla emulsji stosunkowo drobnoziarnistych. Warstwy stężone są w świetle odbitym wyraźnie mniej jasne, w świetle przypuszczonym zaś jaśniejsze od rozcieńczonych żelatyną, pomimo iż zawierają tę samą ilość halogenków srebra na jednostce powierzchni.

Dobierając odpowiednie stężenie powierzchniowe halogenków srebra, możemy uzyskać warstwy stężone (ubogie w żelatynę), przez które wyraźnie widać zarysy świecących przedmiotów np. lampę), niewidoczne przez warstwy rozcieńczone, zawierające więcej żelatyny, pomimo iż ilość substancji absorbującej (halogenków srebra) na jednostce powierzchni jest ta sama.

Podobne zjawisko, zdawna znane, obserwujemy przy zwilżaniu warstw fotograficznych wodą. W tym przypadku zmniejsza się jednak współczynnik załamania światła pęczniejącej żelatyny, na skutek czego wzrasta różnica między współczynnikami załamania światła kryształów halogenków srebra i ośrodka, w którym są zawieszone, co niewątpliwie musi powiększać rozpraszanie światła.

W przypadku natomiast suchych warstw rozcieńczonych żelatyną, współczynnik załamania światła ośrodka pozostaje stały, zmieniają się tylko średnie odległości między kryształkami halogenków srebra i są one jedyną przyczyną zmian rozproszenia światła.

Trudno przypuścić, aby opisane zjawisko nie było dotychczas przez nikogo obserwowane i przynajmniej częściowo opracowane teoretycznie; w piśmiennictwie fizycznym nie udało się jednak natrafić na takie opracowanie. Również w piśmiennictwie fotograficznym nie znaleziono żadnej wzmianki na temat tego efektu, łatwego do jakościowego zademonstrowania oraz o dużym znaczeniu technicznym i teoretycznym.

Zadaniem pracy było ilościowe, eksperymentalne ujęcie zjawiska dla emulsji o różnej średniej wielkości ziaren halogenków srebra oraz zbadanie jego wpływu na niektóre własności sensytometryczne warstw fotograficznych.

Do pomiarów użyto emulsji bromosrebrowych, amoniakalnych, dla których stosunek wagi halogenków srebra do wagi żelatyny przyjęty za miarę koncentracji przestrzennej halogenków srebra zmieniano w granicach od 6,4 do 0,45.

POMIARY ROZPRASZANIA ŚWIATŁA

Dla ilościowego ujęcia zjawiska próbowano początkowo wyznaczyć krzywe rozpraszania światła przez badane warstwy, mierząc natężenie



Rys. 1

światła w zależności od kąta α zawartego między kierunkiem padania światła a kierunkiem obserwacji. Schemat urządzenia pomiarowego przedstawia rysunek 1. Kondensator K rzuca obraz źródła światła Z na fotoogniwo F poprzez przysłonę P tak dobraną, aby cała ilość światła (E_0) jaka przejdzie przez nią, padła na fotoogniwo. Za przysłoną wstawiono badaną warstwę fotograficzną w kontakcie optycznym z cylindryczną soczewką k o przekroju w kształcie półkola i mierzono natężenie światła (E) padającego na fotoogniwo dla różnych kątów zmienianych w granicach od 0 do 145°. Ze względu na stosunkowo duże wymiary fotoogniwa (14 mm szerokości fotoogniwa przy 300 mm odległości od badanej warstwy) przez a oznaczono kąt zawarty między prostopadłą do warstwy.a prostą poprowadzoną od środka badanej próbki do środka fotoogniwa. Zadaniem soczewki cylindrycznej umieszczonej w kontakcie optycznym z próbką było umoźliwienie wyjścia światła z badanej warstwy fotograficznej pod każdym kątem, zatem przede wszystkim uniknięcie odbicia zupełnego.



Rysunek 2 przedstawia wynik pomiaru dla dwu warstw o stosunku AgBr do żelatyny, równym 2,8 (krzywa A), oraz 0,94 (krzywa B), których inne parametry, jak stężenie powierzchniowe halogenku srebra oraz wielkość ziarna, były identyczne. Średnia wielkość ziaren badanej emulsji wyniosła około 0,2 μ .

Krzywe przedstawiają wektorowy wykres jasności B w zależności od kata a, przy czym

$$B=\frac{E}{\cos \alpha}.$$

Krzywe te wskazują, iż część światła zostaje przez warstwy przepuszczona bez zmiany kierunku, część zaś, zwłaszcza w przypadku warstwy zawierającej więcej żelatyny, zostaje rozproszona w przybliżeniu doskonale (zgodnie z prawem Lamberta).

Zgodnie z obserwacją wizualną zjawiska, dla wyższego stężenia przestrzennego halogenków w warstwie, ułamek światła przepuszczanego bez zmiany kierunku jest znacznie większy i większa też jest ilość ogólna światła przepuszczonego, natomiast ilość światła odbitego jest mniejsza. Dalszego stosowania tej metody zaniechano jednak, gdyż zwiaszcza dla emulsji gruboziarnistych, silnie rozpraszających światło, dawała ona mało zróżnicowane wyniki. Prawdopodobnie na warstwach odlanych znacznie cieniej, przebieg krzywych różniłby się więcej od siebie, jednakże wylew stężonych emulsji w postaci równomiernych warstw o dostatecznie małym, z góry określonym stężeniu powierzchniowym halogenków srebra, a więc bardzo cienkich, nastręczał duże trudności. Ponadto metoda ta wymagała użycia stosunkowo dużych strumieni świetlnych (z braku urządzeń elektronowych do wzmacniania prądu fotoogniwa), co powodowało przy pomiarze w świetle aktywnym dla danej warstwy szybkie jej ciemnienie, zmniejszające znacznie dokładność pomiaru. Również sensytometryczna interpretacja wyników uzyskanych na tej drodze jest trudna, jakkolwiek z punktu widzenia teorii rozpraszania światła ten sposób pomiaru byłby pożądany.

W dalszym ciągu pracy próbowano ilościowo wyrazić rozproszenie światła w warstwach przez pomiar strumienia światła przepuszczonego bez zmiany kierunku przez badaną warstwę, oświetloną wiązką skolimowaną (pomiar światła nierozproszonego), oraz całkowitego strumienia przepuszczanego przez warstwę (światło rozproszone + światło nierozproszone).

Gęstości optyczne¹) oparte na tych sposobach pomiaru nazywamy w sensytometrii gęstością w świetle skierowanym (D_{\parallel}) i gęstością w świetle rozproszonym (D_{\pm}) . Stosunek tych dwu gęstości $\left(\frac{D_{\parallel}}{D_{\pm}}\right)$, będący miernikiem rozpraszania światła przez warstwę, nazywany jest w sensytometrii współczynnikiem Calliera.

Pomiaru współczynnika Calliera dokonano za pomocą zmodyfikowanego instrumentu Bilitza stosowanego w Katedrze Fototechniki Politechniki Wrocławskiej [1].

Już wstępne pomiary wykazały jednak, że dla warstw niewywołanych współczynnik Calliera rośnie wraz z grubością warstwy (stężeniem powierzchniowym halogenku srebra), w przeciwieństwie do warstw wywołanych, gdzie jest on w przybliżeniu niezależny od gęstości optycznej warstwy, zależny natomiast od wielkości ziaren.

Dla dwu warstw o identycznym składzie i strukturze fizycznej różniących się grubością wylewu uzyskano dla współczynnika Calliera:

¹) Gęstością optyczną w świetle przepuszczonym nazywamy logarytm dziesiętny stosunku światla przepuszczonego przez podłoże warstwy fotograficznej do przepuszczonego przez podłoże i warstwę. Podobnie gęstość w świetle odbitym $D_r = \log \frac{B_0}{B}$, gdzie B_0 przedstawia jasność podłoża (papieru) lub powierzchni doskonale białej i matowej, zaś B jasność podłoża z warstwą fotograficzną.

$$\frac{1,6}{0,37} = 4,32 \quad \text{i} \ \frac{3,42}{0,44} = 5,5,$$

a więc wartości różniące się wyraźnie między sobą. Obniża to znacznie wartość uzyskiwanych na tej drodze pomiarów.

Nasunęło się przypuszczenie, że zmienność współczynnika Callierawraz ze zmianą grubości warstwy spowodowana jest dużym udziałem światła odbitego przez powierzchnie warstwy w całkowitym osłabieniu strumienia przechodzącego przez warstwę. Udział ten jest stały zarówno w pomiarze D_{\parallel} jak i D_{\pm} i niezbyt się zmienia z grubością warstwy, ustalając się po przekroczeniu pewnej minimalnej grubości na stałym, dla danego składu warstwy, poziomie.

Gęstości optyczne D_{\parallel} i D_{\pm} możemy przedstawić jako sumę gęstości będących skutkiem pochłaniania i rozpraszania światła w warstwie, oraz stałej w przybliżeniu wielkości D_o spowodowanej odbiciem światła od powierzchni warstwy. Jasne jest, że jeśli od liczników i mianowników ułamków podanych w powyższym przykładzie odejmiemy tę samą wielkość, niezbyt dużą w porównaniu z D_{\pm} , to wartości uzyskanych ułamków będą się procentowo mniej różniły od siebie.

Straty światła powstałe na skutek odbicia od powierzchni próbki zostaną znacznie zmniejszone, jeśli badaną warstwę pokryjemy mlecznym szkłem od strony wiązki padającej. Światło odbite od warstwy zostanie wówczas w znacznym stopniu ponownie skierowane przez mleczną szybę na warstwę mierzoną. Uzyskaną w ten sposób gęstość optyczną będziemy nazywać gęstością optyczną w świetle podwójnie rozproszonym (D_{\pm}), jakkolwiek nie odpowiada ona ściśle tej wielkośći.

Różnica między D_{\pm} i D_{\pm} odpowiada w przybliżeniu D_r . Możemy zatem skorygować współczynniki Calliera dla warstw niewywołanych, silnie odbijających światło, odliczając od zmierzonych gęstości optycznych znalezione w powyższy sposób wartości na odbicie od powierzchni;

$$Q = \frac{D_{\parallel} - (D_{\pm} - D_{\pm})}{D_{\parallel} - (D_{\pm} - D_{\pm})} = \frac{D - D_o}{D_{\pm} - D_o}$$

Zmodyfikowany w ten sposób współczynnik Calliera okazał się znacznie mniej zależny od stężenia powierzchniowego halogenków srebra, jednakże zależność od stężenia przestrzennego jest również bardzo nieznaczna. Mianowicie dla poprzednio badanej emulsji o stosunku AgBr/żel = 5 i wartości Q=5,6 uzyskano po rozcieńczeniu żelatyną do stosunku AgBr/żel=1,25 wartość 5,2, a więc wartość zgodną z poprzednią w granicach błędu pomiaru, pomimo iż różnica mleczności warstw była na oko widoczna. Nieduża dokładność oznaczania współczynnika Calliera spowodowana jest małą wartością $D_{\pm} - D_{\pm}$, a zatem stosunkowo dużym błędem względnym, nawet jeśli gęstości są oznaczone z dokładnością do 0,01.

Współczynnik Calliera okazał się zatem niewłaściwy dla ilościowego wyrażania obserwowanych różnic mleczności.

POMIARY POCHŁANIANIA ŚWIATŁA

Bardziej owocnymi i latwiejszymi doświadczalnie okazały się pomiary pochłaniania światła w warstwie, w zależności od stężenia powierzchniowego i przestrzennego halogenków srebra.

Badaną emulsję wylewano w postaci klinów stosując metodę wylewu klinów sensytometrycznych [2], uzyskując w ten sposób warstwy o wzrastającym równomiernie i w sposób znany stężeniu powierzchniowym halogenków srebra. Zawartość halogenków srebra i żelatyny oznaczano każdorazowo na drodze analitycznej.

Wyniki pomiarów wyrażano jako gęstości optyczne, przy czym mierzono D_{\pm} , D_{\pm} i D_r dla światła czerwonego i niebieskiego. Zmiany barwy światła dokonywano przez wstawienie w bieg promieni filtru czerwonego, przepuszczającego promieniowanie powyżej ca 6200 Å lub niebieskiego o przepuszczalności do około 5000 Å.

Pomiar gęstości optycznej wykonywano za pomocą densytometru fotoelektrycznego, skonstruowanego w Katedrze Fototechniki Politechniki Wrocławskiej [1]. W przypadku pomiaru D_{\pm} mierzoną próbkę oświetlano światłem skierowanym o rozwartości wiązki 1:3, umieszczając za próbką fotoogniwo selenowe odbierające światło w kącie bliskim 180°. W przypadku pomiaru w świetle podwójnie rozproszonym (D_{\pm}) kładziono dodatkowo na mierzoną próbkę mleczną szybkę.

Pomiary gęstości optycznej w świetle odbitym (D_r) wykonywano porównując jasności próbki B z jasnością B_o płytki aluminiowej pokrytej tlenkiem magnezu

$$D_r = \frac{B_o}{B}$$

Ciemnienie próbki na skutek działania światła praktycznie nie odgrywało w tej metodzie żadnej roli, ponieważ mierząc całkowity strumień świetlny przepuszczony przez warstwę można było osłabić kilkadziesiąt razy oświetlenie próbki w porównaniu z oświetleniem potrzebnym do pomiarów rozproszenia światła. Ponadto każde pole próbki było w tym przypadku tylko jeden raz mierzone, co wielokrotnie zmniejszało czas działania światła.

WYNIKI I ICH ANALIZA

Na wykresach 3-6 przedstawione są zależności gęstości optycznych w świetle przechodzącym warstw światłoczułych o przeciętnej średnicy



ziaren halogenków srebra około $0,3 \mu$ od stężenia powierzchniowego halogenków srebra. Wykres 3 odnosi się do pomiarów wykonanych w świetle czerwonym pojedynczo rozproszonym, wykres 4 w świetle czerwonym podwójnie rozproszonym, wykres 5 w świetle niebieskim pojedynczo rozproszonym, wykres 6 w świetle niebieskim podwójnie rozproszonym. Krzywe A odnoszą się do warstw o stosunku wagowym halogenków srebra do żelatyny, wynoszącym 4,75, krzywe B-2,88, krzywe C = 1,50 i krzywe D = 0,455.



Z wykresów tych widać, iż opisane na wstępie zjawisko wzrostu gęstości optycznej warstw z rozcieńczeniem ich żelatyną, przy zachowaniu tej samej koncentracji powierzchniowej halogenków srebra występuje dla wszystkich koncentracji powierzchniowych bardzo wyraźnie tak dla światła niebieskiego, silnie przez halogenki srebra absorbowanego, jak również dla czerwonego, którego absorpcja w światłoczułych warunkach fotograficznych jest znacznie słabsza, zarówno dla światła pojedynczo, jak i podwójnie rozproszonego.

Wykres 7 ilustruje wzrost gęstości optycznej warstwy światłoczułej zawierającej 40 g halogenków srebra na 1 m² powierzchni warstwy, przy rozcieńczeniu jej żelatyna od sto-

sunków halogenków srebra do żelatyny 4,75 do 0,454, dla wszystkich rodzajów oświetlenia (krzywe A, B, C, D).

Wzrost gęstości optycznej w tych warunkach waha się od 29% do 75% lub w jednostkach gęstości od 0,23 do 0,56 – jest więc bardzo duży. Efekt ten jest bardzo wyraźny również w przypadku pomiaru gęstości optycznej w świetle skierowanym. Dla tego rodzaju oświetlenia wykonano pomiary w świetle czerwonym warstw emulsji Lippmanna o stosunkowo grubym ziarnie, wyraźnie już roz-



praszających światło, nawet w przypadku dużej koncentracji przestrzennej halogenków srebra 50 g/m^2 .

| \mathbf{T} | a | b | 1 | i | c | a | I |
|--------------|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | |

| AgHal/żel | D _{cz []} | $\mathbf{D}_{cm{z} \neq 1}$ | D _{cz#} | $\mathbf{D}_{n=1}$ | D_{n} # |
|-----------|--------------------|-----------------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| 3 | 0,20 | 0,15 | 0,07 | 0,37 | 0,29 |
| 1 | 0,55 | 0,36 | 0,24 | 0,78 | 0,54 |

Efekt wzrostu gęstości optycznej warstw fotograficznych przy rozcieńczeniu ich żelatyną występuje również w przypadku emulsji gruboziarnistych o przeciętnej średnicy ziaren około 1 μ (wykres 8), należy zatem przypuszczać, iż w zakresie wielkości ziaren spotykanych w warstwach fotograficznych będzie on zawsze występował.

Jak już wspomniano na wstępie, ze zmniejszeniem koncentracji przestrzennej halogenków srebra w warstwie wzrasta jej zdolność odbijania światła, warstwy obserwowane w świetle odbitym stają się jaśniejsze. Wykres 9 przedstawia zależność gęstości optycznej w świetle odbitym czerwonym $(D_{r\,cz})$ w zależności od koncentracji powierzchniowej



halogenków srebra dla tych samych emulsji, do których odnoszą się wykresy 3-6. Wykres 10 ilustruje to samo zjawisko dla światła niebieskiego. Spadek gęstości optycznej warstwy przy przejściu z koncentracji przestrzennej halogenków srebra 0,45 do 4,75 w przypadku światła niebieskiego wyniósł 0,12 (tj. 25%), dla pomiaru w świetle czerwonym 0,17



Rys. 10

(59%). Liczby powyższe odpowiadają koncentracji powierzchniowej 40 g halogenków srebra na 1 m² powierzchni warstwy.

FIZYCZNA INTERPRETACJA ZJAWISKA

Nasuwają się dwie możliwości interpretacji opisanego zjawiska.

1. Warstwę światłoczułą możemy rozpatrywać jako płasko-równoległa warstwe przeźroczystej dla światla żelatyny, w której zawieszone sa kryształki halogenków srebra o przecietnej średnicy wahającej się w zależności od rodzaju emulsji miedzy $0.01 \ \mu$ a 2 μ . Na skutek różnicy współczynników załamania światła między żelatyną (1,53) a kryształkami halogenków srebra (AgBr-2.25) światło padające na warstwę ulega rozproszeniu, które zależne jest od wielkości elementów rozpraszających. Warstwy bardzo drobnoziarniste, o średnicy kryształków wielokrotnie mniejszej od długości fali światła, praktycznie zupełnie go nie rozpraszają (tzw. emulsja Lippmanna). Droga światła w warstwie jest krótka, wskutek czego i absorpcja światla jest mała, nawet w zakresie fal odpowiadających czułości własnej halogenków srebra. Wraz z wzrostem wielkości ziaren, szybko, w myśl prawa Rayleigha proporcjonalnie do szóstej potęgi średnicy, wzrasta rozproszenie świata przez ziarna i warstwa zaczyna opalizować, stając się przy dalszym ich wzroście całkowicie mleczną, tzn. praktycznie nie przepuszczającą światła bez zmiany jego kierunku. Równocześnie ze wzrostem rozproszenia wzrasta długość średniej drogi światła przy jego przejściu przez warstwe, co powoduje z kolei wzrost jego absorpcji. Po przekroczeniu pewnej wielkości ziaren, kiedy

rozpraszanie światła przestaje się stosować do prawa Reyleigha, na skutek malejącej ilości ziaren (przy zachowaniu tej samej koncentracji powierzniowej halogenków srebra) średnia droga światła po przejściu przez warstwę maleje i absorpcja jego również spada, warstwy stają się ponownie bardziej przeźroczyste.

Teoretycznie według R. Mie [5], średnica ziaren AgCl, które zawieszone w wodnym roztworze żelatyny najsilniej rozpraszają światło przy danej koncentracji powierzchniowej AgCl, jest funkcją długości fali i wynosi dla $\lambda = 550 \text{ m } \mu$ około 600 m μ . W podobnych warunkach (dla $\lambda = 535 \text{ m } \mu$) znalazł E v va [6] eksperymentalnie maksimum rozproszenia dla średnicy 540 m μ .

W całym tym rozumowaniu przyjęto, iż elementami powodującymi rozproszenie światła są ziarna halogenków srebra. Istotnie w przypadku najczęściej stosowanych warstw fotograficznych objętość zajęta przez żelatynę jest około 10 razy większa niż objętość kryształków halogenków srebra. W miarę jednak wzrostu koncentracji przestrzennej halogenków srebra w warstwie stosunek objętości żelatyny do objętości halogenków srebra maleje, osiągając wartość 1 przy stosunku wagowym AgBr/że-. latyny równym 4,7. Średnie objętości elementów żelatyny i ziaren halogenków srebra są w tym przypadku sobie równe, jakkolwiek znacznie różniące się kształtem i w związku z tym efektywnością w rozpraszaniu światła.

Możemy jako przybliżenie przyjąć, zwłaszcza przy dalszym wzroście koncentracji przestrzennej halogenków srebra, iż mamy do czynienia z elementami żelatyny zawieszonymi w warstwie halogenków srebra i przyjąć elementarne objętości zajęte przez żelatynę za elementy rozpraszające światło.

Przy wzroście koncentracji przestrzennej halogenków srebra elementy te będą oczywiście maleć i zgodnie z prawem Rayleigha rozproszenie, a zatem i absorpcja światła w warstwie powinna maleć, jest bowiem rzeczą oczywistą, iż przy płasko-równoległej jednolitej warstwie halogenku srebra wcale nie będziemy mieli rozproszenia światła. Niewątpliwie tego rodzaju interpretacja zjawiska jest przynajmniej w znacznej mierze słuszna w przypadku wysychania lateksu kauczukowego. Silnie mleczna warstwa lateksu (zawiesina kauczuku w wodzie) po wyschnięciu staje się całkowicie przeźroczysta tworząc jednorodną warstwę kauczuku. W przypadku warstw fotograficznych jednakże zmniejszenie się ich mleczności przy wzroście koncentracji przestrzennej halogenków srebra następuje wówczas, gdy sumaryczna objętość zajęta przez żelatynę jest wielokrotnie większa od objętości halogenków srebra, nie można zatem przyjąć tej interpretacji jako zadowalająco wyjaśniającej mechanizm zjawiska.

2. Równocześnie ze wzrostem koncentracji przestrzennej halogenków srebra wzrasta statystyczne prawdopodobieństwo, że ziarna będą się

32

skupiały tworząc większe elementy o przestrzeniach między ziarnami znacznie mniejszych od długości fali światła, tak iż można je traktować z punktu widzenia rozpraszania światła jak jedno, odpowiednio większe ziarno.

Zgodnie z tą interpretacją w przypadku warstw bardzo drobnoziarnistych, jak emulsja Lippmanna, skupienie się ziarn powinno spowodować wzrost mleczności warstwy zgodnie z wzorem Rayleigha, na skutek powstawania skupień silniej rozpraszających światło niż ziarna z których powstały. W tym przypadku ze wzrostem koncentracji przestrzennej halogenków srebra warstwy powinny stawać się bardziej mleczne, a więc przeciwnie niż zostało stwierdzone doświadczalnie przez autora.

Dopiero po przekroczeniu pewnych wielkości ziaren, kiedy powstałe z nich skupienia są tak duże, iż rozpraszanie na nich nie stosuje się do wzoru Rayleigha, powinien nastąpić, zgodnie w tym przypadku z doświadczeniem, spadek mleczności przy wzroście koncentracji przestrzennej halogenków srebra.

Zatem i ten mechanizm nie wyjaśnia dostatecznie przebiegu zjawiska, które musi mieć charakter bardziej złożony. Niewątpliwie jednak, na rozpraszanie światła duży wpływ ma średnia odległość między elementami rozpraszającymi. Nadto, ponieważ nie obserwujemy zmian gęstości optycznej warstw wywołanych przy zmianie koncentracji przestrzennej srebra metalicznego w warstwie, należy przyjąć, iż zjawisko to związane jest również ze zdolnością odbijania światła przez powierzchnie graniczne między żelatyną a ziarnami halogenków srebra. Wskazuje na to również fakt, iż zjawisko występuje wyraźniej dla mniej absorbowanych, silniej odbijanych długości fal.

Próbę teoretycznej interpretacji zjawiska w związku z dyskusją prżeprowadzoną w Katedrze Fototechniki po zreferowaniu niniejszej pracy przez autora podjęła Katedra Fizyki Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej.

ZNACZENIE ZJAWISKA DLA TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ŚWIATŁOCZUŁYCH

Zmiany mleczności i gęstości optycznej warstw fotograficznych wpływają w bardzo istotny sposób na ich właściwości sensytometryczne, przede wszystkim na kontrastowość, zdolność rozdzielczą oraz światłoczułość.

WPŁYW NA KONTRASTOWOŚĆ

Warstwa światłoczuła składa się z ziaren halogenków srebra o różnej światłoczułości, wskutek czego podczas zwiększania naświetlenia warstwy, stopniowo coraz większa ilość ziaren staje się wywoływalną. Wykreślając Chemia I zależność gęstości optycznej uzyskanej po wywołaniu od logarytmu naświetlenia uzyskujemy krzywą przedstawioną na wykresie 11.

Praktyczna kontrastowość warstwy zależna jest od kształtu i nachylenia krzywej, zwłaszcza w jej dalszym odcinku; ze względu jednak na prostotę wyrażania wyniku często za miarę kontrastowości przyjmujemy tangens kąta α , jaki tworzy z osią naświetleń styczna do krzywej



w punkcie przegięcia, oznaczając go przez γ . Nachylenie jednak krzywej nie jest wynikiem jedynie dyspersji

czułości ziaren, lecz również absorpcji światła przez warstwe. Ziarna bowiem, które znajdują się wewnatrz warstwy, na skutek absorpcji światła przez krystałki na nich leżące otrzymają słabsze naświetlenie niż ziarna znajdujące się na powierzchni i przejda w stan wywoływalny dopiero po silniejszym naświetleniu warstwy niż to jest konieczne dla ziaren powierzniowych. Na skutek tego, nawet w przypadku warstw złożonych. z ziaren o jednakowej czułości (przypadek w praktyce niemożliwy

do zrealizowania), nie uzyskamy kontrastowości nieskończenie wielkiej. Zakładając, iż absorpcja światła przez niewywołane warstwy fotograficzne przebiega zgodnie z prawem Lamberta — Beera, co możemy przyjąć jako pierwsze przybliżenie, maksymalny kontrast określony będzie równaniem

$$\gamma = rac{D_{\mathrm{Ag}}}{D_{\mathrm{Ag Hal}}} ,$$

gdzie $D_{Ag \, Hal}$ przedstawia gęstość optyczną warstwy niewywołanej, a D_{Ag} gęstość optyczną tej warstwy po wywołaniu wszystkich ziaren. Powinniśmy zatem otrzymać linię prostą, jako zależność gęstości optycznej od logarytmu naświetlenia (prosta A na rys. 12) nachyloną do osi naświetleń pod kątem a, którego tangens będzie równy stosunkowi

 $D_{\underline{Ag}}$ DAg Hal

Nawet i ten jednak warunek nie będzie ściśle spełniany, gdyż równomierne makroskopowo naświetlenie powierzchni warstwy nie świadczy o tym, iż każde ziarno nawet o tej samej powierzchni rzutu na płaszczyznę prostopadłą do kierunku padania światła otrzyma tę samą ilość kwantów energii. Przy stosunkowo niezbyt wielkiej liczbie kwantów swiatła po-

trzebnego do przeprowadzenia ziarna w stan wywołalny, wynoszącej w przypadku ziaren wysokoczułych od kilku do kilkudziesięciu kwantów, na skutek nie równomiernego, lecz przypadkowego ich padania, różne ziarna otrzymają różne ich ilości. Spowodować to musi niewątpliwie zagięcie prostej A w kształt litery S, jak to zaznaczono na rysunku 12 linią kreskowaną.

Niemniej jednak γ określone równaniem (1) jest interesującą teoretyczną wielkością, której nie możemy w żadnym przypadku przekroczyć.

Jasne jest zatem, iż również zmiany gęstości optycznej warstw

niewywołanych spowodowane różnicami w koncentracji przestrzennej halogenków srebra powinny spowodować zmiany kontrastowości, zwłaszcza kontrastowych warstw fotograficznych o stosunkowo małej dyspersji czułości ziaren, najbardziej zbliżających się zatem do omamawianego powyżej teoretycznego przypadku warstw o ziarnach jednakowej czułości. Mianowicie opierając się na wzorze (1), kontrastowość warstwy rozcieńczonej żelatyną (γ_r) powinna wynieść w przybliżeniu

$$\gamma_r = \gamma_n \frac{D_n}{D_{\rm roz\acute{c}}},\tag{2}$$

gdzie γ_n jest kontrastowością warstwy nierozcieńczonej, D_n gęstością optyczną warstwy niewywoływanej i nierozcieńczonej, $D_{\rm rozé}$ kontrastowością warstwy niewywołanej, rozcieńczonej.

W celu sprawdzenia doświadczalnego powyższego rozumowania zmierzono kontrastowość warstw o tym samym stężeniu powierzchniowym halogenków srebra, różniących się stężeniem przestrzennym.

W celu wyeliminowania wpływu, jaki może wywierać na przebieg procesu wywołania różna zawartość żelatyny w warstwie, zastosowano



3*
wywoływacz zbuforowany z niskim pH i o dużej zawartości substancji wywołujących oraz bromku potasu. Zawierał on mianowicie w litrze roztworu 5 g metolu, 20 g hydrochinonu, 10 g bromku potasu, 30 g boraksu, 10 g kwasu borowego oraz 50 g siarczynu sodu 7-wodnego.



Wywołanie prowadzono sposobem, jaki stosuje się do równomiernego wywoływania grubych warstw emulsji do badań jądrowych, mianowicie płyty zanurzano na 20 minut do wywoływacza o temperaturze 5° C, po czym kąpiel wraz z płytą ogrzewano do 20° C i prowadzono wywoływanie przez 15 minut, następnie płyty przenoszono na 15 minut do 2%-owego roztworu kwasu octowego o temperaturze 5° C i utrwalano.

Dla warstwy skoncentrowanej o gęstości optycznej halogenków srebra (zmierzonej dla światła niebieskiego) wynoszącej 1,65 uzyskano $\gamma = 3,4$ (krzywa A rys. 13), dla warstwy rozcieńczonej żelatyną o tej samej powierzchniowej koncentracji halogenków srebra o $D_{rozé}$ 2,15,

sporządzonej z tej samej emulsji uzyskano $\gamma = 2,5$ (krzywa *B* rys. 13), a więc wynik zgodny z obliczonym na podstawie wzoru (2):

$$\gamma_r = 3.4 \frac{1.65}{2.15} = 2.6.$$

Zgodność wyniku eksperymentalnego z wynikiem obliczonym na podstawie wzoru (2) świadczy o słuszności powyższych rozważań, jakkolwiek pewien wpływ na wynik mogło mieć chemiczne oddziaływanie na emulsję żelatyny użytej do rozcieńczenia (użyto żelatyny mało aktywnej).

Wynik ten jest bardzo cenny dla technologii materiałów światłoczułych, szczególnie wysokokontrastowych używanych w przemyśle graficznym, gdzie kontrastowość jest cechą podstawową.

WPŁYW NA ŚWIATŁOCZUŁOŚĆ

Zwiększenie się zdolności odbijania światła przez warstwę na skutek zmniejszenia koncentracji hálogenków srebra musi oczywiście powodować zmniejszenie się ilości energii, jaką warstwa absorbuje przy danym naświetleniu, równocześnie jednak wzrost mleczności warstwy koncentruje działanie absorbowanego światła bliżej powierzchni warstwy, zatem ziarna bliżej powierzchni leżące mogą mimo wszystko otrzymać więcej energii niż w przypadku emulsji mniej mlecznej, skoncentrowanej. Trudno przewidzieć z góry, który z czynników odegra większą rolę, czy zatem nastąpi wzrost, czy spadek światłoczułości.

W przypadku wykonanego pomiaru (krzywe A i B rys. 13) nastąpił przez rozcieńczenie żelatyną pewien wzrost czułości dla dowolnego odcinka krzywej, natomiast spadek dla gęstości wyższych niż 1,40, co potwierdza słuszność rozumowania, iż światło zostaje koncentrowane bliżej powierzchni warstwy.

Na skutek wzrostu mleczności warstwy powinna również wystąpić zmiana kształtu dolnego odcinka krzywej, mianowicie skrócenie się odcinka wklęsłego, co również jest widoczne na krzywych A i B (rys. 13).

WPŁYW NA ZDOLNOŚĆ ROZDZIELCZĄ WARSTWY

Zmiany mleczności warstwy spowodowane zmianą koncentracji przestrzennej halogenków srebra w warstwie wywierają istotny i duży wpływ na ich zdolność rozdzielczą. Zagadnienie to jest jednak obszerne, w małym stosunkowo stopniu wiążące się ze zjawiskiem głównie omawianym w tej pracy, i będzie ono przedmiotem osobnej publikacji.

OBSERWACJE UBOCZNE

Jak widzimy, kształt krzywych D=f(konc. pow. AgBr) jest zakrzywiony, nie są one prostymi, jakby to wynikało z prawa Lamberta-Beera. Wynik ten stoi w sprzeczności z pomiarami Webba [5], który naświetlał pod szarym klinem 8 złożonych ze sobą warstw fotograficznych wylanych na celuloidzie i po wywołaniu mierzył przesunięcie krzywych charakterystycznych, powstałe na skutek absorpcji warstw znajdujących się w czasie naświetlania na warstwie mierzonej. Do naświetlania użył światła monochromatycznego.

Pomiary te stwierdzają, że gęstość optyczna poszczególnych warstw nie jest zależna od położenia warstwy, czyli że krzywe wyrażające gęstość optyczną warstw w zależności od ilości halogenków srebra zawartych na jednostce powierzchni powinny być prostymi, przechodzącymi przez środek układu. W. Markocki

W celu skontrolowania wyników powtórzono eksperyment Webba, użyto jednak światła niebieskiego niemonochromatycznego dla zachowania warunków porównywalnych z resztą pomiarów.

Tego rodzaju oświetlenie stosowane jest niemal wyłącznie przy wykonywaniu zdjęć fotograficznych, zatem warunki pomiaru mają większą ważność dla praktyki, pomimo iż z punktu widzenia fizycznego wyniki są trudniejsze do interpretacji.

Obok pomiaru gęstości warstw na drodze fotograficznej dokonano również pomiarów densytometrycznych. Tablica II zestawia uzyskane rezultaty.

Tablica II

| Położenie warstwy | D_{fot} | $D_{ m nH}$ | $D_{ m czH}$ |
|----------------------|--------------------|-------------|--------------|
| 1 | 0,74 | 0,63 | 0,38 |
| 2 | 0,53 | 0,39 | 0,24 |
| 3 | 0,45 | 0,31 | 0,17 |
| 4 | 0,49 | 0,27 | 0,16 |
| 5 | | 0,26 | 0,15 |

Wyniki te nie zgadzają się z pomiarami Webba, wydają się one jednak całkowicie uzasadnione, mianowicie na gęstość optyczną warstwy pierwszej składa się odbicie światła od powierzchni oraz absorpcja w warstwie. Warstwa druga uzyskuje część odbitego od niej światła z powrotem na skutek odbicia od warstwy na niej leżącej. Podobnie warstwy dalsze są oświetlane w stosunku do pierwszej dodatkowo, dzięki odbiciu od warstw na nich leżących. Wszystkie warstwy z wyjątkiem ostatniej otrzymują w stosunku do ostatniej dodatkowe naświetlenie światłem odbitym od warstw leżących pod nimi. Tak więc gradient naświetlania wewnętrznego emulsji licząc od strony padającego światła początkowo rośnie, następnie ustala się na pewnym poziomie, po czym ponownie powinien maleć.

Zapewne pewien wpływ na przebieg absorpcji wywiera w przypadku światła mieszanego zmiana jego składu spektralnego przy przenikaniu przez warstwę emulsji, światło wzbogaca się bowiem w promieniowanie mniej absorbowane, o większej długości fali.

Podobnie oczywiście będzie się przedstawiała absorpcja światła, jeśli rozpatrywać będziemy jedną warstwę grubą. Naświetlenie wewnętrzne warstwy będzie w miarę posuwania się w głąb spadać coraz słabiej, następnie gradient spadku uzyska wartość stałą, jeśli grubość warstwy będzie dostatecznie duża, po czym ponownie wzrośnie w miarę zbliżania się do przeciwnej strony warstwy.

38

Na koniec wspomnę jeszcze o jednej obserwacji, mianowicie warstwy bardzo bogate w halogenki srebra, zawierające jedynie około 4% żelatyny w suchej emulsji, zwilżone wodą stają się bardziej przeźroczyste, a więc zjawisko jest odwrotne niż opisane w tej pracy.

Pomiarów ilościowych tej obserwacji nie przeprowadzono, nasuwa się jednak przypuszczenie, iż ilość żelatyny jest taka mała, że nie wystarcza do wypełnienia luk między ziarnami i duża różnica współczynnika załamania światła bromku srebra i powietrza jest przyczyną rozpraszania światła, natomiast po zwilżeniu wodą pęcznienie warstw jest bardzo małe, a wypełnienie luk wodą powoduje, iż rozproszenie maleje.

Nakoniec składam podziękowanie Profesorowi W. Romerowi za rady i dyskusje na temat pracy.

Literatura

[1] W. Romer, Teoria procesu i właściwości materiałów fotograficznych, PWN (w druku).

[2] E. Goldberg, Der Aufbau des Phot. Bildes, (1925).

[3] R. Mie, Ann. Phys. 25 (1908) 377.

[4] Evva, Zeitschrifft für Wissen. Phot. Band 47, 147.

[5] H. Webb, Journal of the optical Society of America (1948) 27.

Katedra Fototechniki

Wpłynęło w styczniu 1954 r.

ЗАВИСИМОСТЬ МУТНОСТИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ ОТ КОН-ЦЕНТРАЦИИ ГАЛОИДНОГО СЕРЕБРА

Экспериментально доказано значительное снижение мутности светочувствительных фотографических слоев с нарастанием консентрации галоидного серебра, выраженной отношением веса галоидного серебра к весу желатины. Этот эффект исследовался тремья способами.

1. Определена интенсивность рассеянного света в зависимости от угла рассеяния. Найдено значительное увеличение светопроницаемости с возрастанием отношения $\frac{\text{Ag Br}}{\text{жел.}}$ (Рис. 2). Недостатком этого метода является слишком малая

прозрачность грубозернистых слоев и трудность изготовления тонких слоев равномерной толщины.

2. Отношение оптической плотности, измеренной для направленного света — D_{\parallel} к оптической плотности, измеренной для рассеянного света — D_{\perp} , зависит от толщины слоя и не отражает выше упомянутого эффекта.

3. Наиболее плодотворными оказались измерения интегрального поглощения. Рисунки 3 и 4 иллюстрируют изменение оптической плотности для красного ($\lambda > 620 \mu$) рассеянного (D_{\pm}) и двукратно рассеянного (D_{\pm}) светов в зависимости от количества галоидного серебра на единицу поверхности слоев с переменным отношением $\frac{\text{Ag Br}}{\text{жел.}}$ (величина $\frac{\text{Ag Br}}{\text{жел.}}$ отмечена на кривых) и зернами с диаметром $\sim 0.3 \,\mu$.

Кривые на рис. 5 и 6 иллюстрируют выше приведенную зависимость дли голубого света, на рис. 8 — то же самое для красного света и для грубозернистых эмульсий (средний диаметр зерен $\sim 1 \mu$).

На рис. 7 показано зависимость оптической плотности от концентрации. галоидного серебра для эмульсии с количеством 40 г галоидного серебра на 1 м².

Сходные результаты достигнуты для эмульсии с диаметром зерен приблизительно как в липпмановской эмульсии.

В таблице 1 сопоставлены плотности D_{\neq} и D_{\parallel} для красного света, для эмульсни с 50 г галоидного серебра на 1 м² поверхности и для двух разных отношений Ag Br/жел.

Увеличение прозрачности с повышением концентрации галоидного серебра идет вместе с уменьшением отражательной способности (Рис. 10).

Увеличение прозрачности непроявленного слоя без изменения оптической плотности после проявления должно привести к повышению коэффициента контрастности у. Это было экспериментально потверждено и показано на рис. 13.

Кривые на рис. 3—8 не обнаруживают линейной зависимости плотности от количества галоидного серебра на единицу поверхности, которую Уэбб нашел в аналогичных экспериментах.

Были провторены опыты Уэбба с несколькими слоями фильма и не найдено пропорциональной зависимости плотности от количества слоев. Если учесть эмиссию света первым и последним слоями, то результат стоит в согласии с теоретическим рассуждением.

RELATION BETWEEN THE TURBIDITY OF PHOTOGRAPHIC EMULSION AND THEIR CONCENTRATION

A considerable reduction of the turbidity of light sensitive layers with increasing silver halide concentration expressed as silver halid gelatine ratio has been found. The effect was measured on three ways.

The intensity of the scatterred light as function of the scattering angle α was determined. Considerable increase of the transmission with increased AgBr/gelatine ratio was observed for an emulsion of mean grain diameter 0,2 μ (Fig. 2). The small transmission of coarse grain layers and difficulties encountered on preparing in the laboratory uniform thin emulsion layers limited the application of this method.

The ratio of specular and diffuse densities showed a strong dependence on the coating weight of the silver halide and was not very descriptive of the effect.

Most informative were found the total absorbtion measurements. The graphs Fig. 3 and 4 show the changes of diffuse and double diffuse density in red light/ $\lambda > 620\,\mu$) (with the coating weight for different AgBr/gelatine ratios, which are indicated at the curves). Grain diameter of the emulsion was 0.3μ . The graphs 5 and 6 represent the same results obtained in blue light and Fig. 8 in red light for a coarse grain emulsion (diam. $1,\mu$) Fig 7 shows the changes of densities with concentration for a coating weight 40 g/m².

Similar results are obtained for grain sizes approaching Lippmann emulsion. Table I shows specular and diffuse densities in red light for a coating weight of 50 g/m^2 for two AgBr/gel. ratios.

The increase of transmission with increasing concentration is accompanied by a reduction in reflection shown in Fig. 9 and 10.

The increased transmission of undeveloped emulsions without change of their opacity after development should lead to an increase of γ . This has been confirmed by the experiment and is shown in Fig. 13.

The figures 3-8 show no linear relation between density and coating weight obtained by Webb in similar experiments. Webbs experiment with several film layers was repeated and instead of proportionality of density to the number of layers, higher effective densities for the first and last film was observed, in agreement with a simple reasoning taking account of the light emitted by the top and bottom surfaces of the film pack.

POMIAR ŁADUNKÓW ELEKTRYCZNYCH POWSTAJĄCYCH PRZY ROZPYLANIU NaCl

ANNA SZAYNOK, inż. mgr, st. asystent Katedry Fizyki

Celem pracy jest stwierdzenie zależności liczby i wielkości ładunków elektrycznych rozdrobnionego i rozpylonego NaCl od koncentracji defektów sieciowych. Do badań użyto NaCl, w którym wytworzono defekty sieciowe za pomocą naświetlania promieniami Roentgena. Sól rozdrabnia się, rozpyla i wyznacza ładunek poszczególnych cząstek, pyłu przez pomiar odchylenia ich toru w polu elektrycznym. Otrzymane wyniki wykazują, że istnieje różnica między stopniem naelektryzowania chmury pyłu soli nienaświetlonej i naświetlonej promieniami Roentgena. Można też zaobserwować pewną asymetrie ładunku cząstek soli naświetlonej, idącą w kierunku przewagi ładunku dodatniego.

Ciała stałe i ciecze rozdrobnione i rozpylone są nośnikami ładunków elektrycznych obu znaków. Badania dotyczące tego zjawiska prowadzone przed 1932 rokiem zajmowały się układami makroskopowymi. W roku 1932 Sachsse [1] określił ładunek pojedynczych kropelek rozpylonej oliwy stosując metodę Millikana. Niezależnie od tego w roku 1933 pomiary takie przeprowadził S. Chapman [2]. W roku 1941 została opublikowana praca Hoppera i Labyego [3], którzy zastosowali kondensator pionowy i mierzyli odchylenie w polu elektrycznym kropelek rozpylonej oliwy. Praca miała na celu wyznaczenie wielkości ładunku elementarnego. Ta metoda została dostosowana przez Loeba i jego uczniów do badania rozpylonych ciał stałych. Pomiary przeprowadzili Kunkel i Hansen [4]. Podobne pomiary dla cieczy wykonał w ZSRR Natanson [5].

Kunkel [6] przeprowadził pomiary dla pyłu kwarcowego, siarki, talku, skrobi i niklu. Na podstawie tych pomiarów stwierdził, że wielkość ładunku pojedynczych cząstek zależy od ich średnicy. Sposób rozpylania nie wywiera widocznego wpływu na wielkość ładunku. Przy rozpylaniu z naczynia zrobionego z tego samego materiału co ciało rozpylane, liczby ładunków dodatnich i ujemnych są prawie równe. Gdy naczynie jest sporządzone z innego materiału niż pył, występuje asymetria ładunku. Zjawienie się ładunków następuje prawdopodobnie w chwili pierwszego rozerwania ciągłej cząstki. Kunkel przypuszcza, że powodem elektryzacji jest istnienie defektów sieciowych. Twierdzi on: "Jest możliwe, że na skutek istnienia defektu sieciowego w pobliżu płaszczyzny przełomu

może się znaleźć elektron lub jon ujemny leżący po jednej stronie płaszczyzny, tak że przy przelamaniu jedna cząstka może zyskać ladunek ujemny, druga zaś równoważny dodatni" [6].



Rys. 1

Praca Motta [7] uzasadnia teoretycznie, że jednym z powodów wystepowania elektryzacji przez kontakt są defekty sieciowe. W kryształach zanieczyszczonych dielektryków i półprzewodników istnieją poziomy energetyczne, leżące powyżej poziomów normalnych, blisko pasmą przewodnictwa. Drgania termiczne wystarczają do przeniesienia elektronu z takiego poziomu do pasma przewodnictwa. Przy rozdrobnieniu może nastąpić rozerwanie cząstek prowadzące do nierównego rozdziału elektronów. Z tej przyczyny występują ladunki obu znaków.

Praca obecnie wykonywana w Katedrze Fizyki Politechniki Wrocławskiej ma na celu stwierdzenie zależności liczby i wielkości ładunków elektrycznych od koncentracji defektów sieciowych. Do badań użyto soli

44

kuchennej. Wybór NaCl został podyktowany tym, że rodzaje defektów sieciowych istniejących w soli kuchennej są dość dobrze znane, co ułatwi ewentualnie teoretyczną interpretację wyników. W obecnej fazie pracy do wytwarzania defektów sieciowych używano promieni Roentgena.

Aparatura została skonstruowana na podstawie danych opublikowanych przez V.D. Hopper i T.H. Laby [3] oraz W. B. Kunkel i J.H. Hansen [4]. Aparatura (rys. 1) składa się z kolumny, w której opada rozpylona chmura NaCl, kondensatora elektrycznego, układu optycznego służącego

do oświetlania spadających cząstek oraz aparatu fotograficznego. Sól rozdrabnia się w moździerzu do wielkości ziarna o średnicy 1-4 mikronów i rozpyla się u szczytu kolumny. Opadający pył przechodzi przez pole elektryczne między okładkami kondensatora plaskiego, ustawionego pionowo. Naładowane cząstki odchylają się od pionu w sposób zależny od wielkości i znaku ładunku oraz od średnicy cząstki. Cząstki pyłu przelatując między okładkami kondensatora są oświetlane przez stożek światła o dużym kącie. Jako źródła światła używa się łuku elektrycznego. Wnętrze stożka dzięki zastosowaniu odpowiednich przesłon jest ciemne. Światło rozprasza się na cząstkach pyłu i po przejściu przez obiektyw daje jasny



Rys. 2

obraz na ciemnym tle. Prostopadle do biegu promieni światła umieszczona jest obracająca się tarcza z czterema otworami. W płaszczyźnie powstawania obrazu spadających cząstek znajduje się film fotograficzny. Cząstki pyłu przelatujące między okładkami kondensatora są oświetlane przez kolejne błyski światła. Na filmie otrzymujemy szereg jasnych punktów odpowiadających położeniu cząstek pyłu. Znając odstępy między punktami i liczby obrotów tarczy można obliczyć prędkość opadania.

Opierając się na prawie Stokesa można obliczyć średnicę i wielkość ładunku poszczególnych cząstek pyłu, posługując się wzorami (1) i (2), które podają Kunkel i Hansel [4]:

$$d = \sqrt{\frac{18\eta \, \nabla y}{(\xi - \sigma) \, g}}, \tag{1}$$

$$\frac{q}{d} = \frac{3\pi \eta v_x}{E}.$$
(2)

We wzorach tych:

d — średnica cząstki,

q – lepkość powietrza,

 ξ — gestość soli,

 σ – gęstość powietrza,

E — natężenie pola,

 V_x – prędkość w kierunku poziomym,

 v_y — prędkość w kierunku pionowym.

Otrzymane dotychczas wyniki wykazują, że istnieje różnica między stopniem naelektryzowania chmury pyłu soli nienaświetlonej i soli naświetlonej promieniami Roentgena. Sól nienaświetlona wykazuje istnienie około 50% cząstek bez ładunku. Po naświetleniu liczba ich spada do około 20%. Obli-

czony średni stosunek $\frac{q}{\pi d^2}$ dla cząstek nienaświetlonych wynosi 0,948 · 10⁻² j. e. s. $\frac{j. e. s.}{cm^2}$, dla naświetlonych 1,323 · 10⁻² $\frac{j. e. s.}{cm^2}$. Wielkość mierzonego ładunku wahała się w granicach od 1–60 ładunków elementarnych dla soli naświet-



lonej. Można też zaobserwować pewną asymetrię ładunku cząstek soli naświetlonej, idącą w kierunku przewagi ładunku dodatniego. Wyniki pomiarów można przedstawić w postaci wykresu $\frac{\Delta N}{N}$ w zależności od $\frac{q}{\pi d^2}$ (rys. 3), na których wyraźnie występuje wspomniana powyżej przewaga ładunku dodatniego dla liczby cząstek naświetlonych. Wyrażenie $\frac{\Delta N}{N}$

jest to stosunek liczby cząstek mających ładunek o wartościach zawartych w określonych zakresach do całkowitej liczby cząstek. Cząstki nienaświetlone nie wykazują asymetrii w rozkładzie ładunku. Statystykę i wykres sporządzono na podstawie około 100 pomiarów. Wszystkie próbki, zarówno naświetlone promieniami Roentgena, jak i nienaświetlone były przygotowywane i rozpylane w tych samych warunkach, tak że asymetrii naładowania nie można przypisywać różnym sposobom otrzymania próbek.

Jest możliwe, że w występowaniu nadmiaru ładunku dodatniego w chmurze rozpylonej soli, naświetlonej uprzednio promieniami Roentgena, odgrywa rolę efekt fotoelektryczny. Dotychczasowy szczupły materiał statystyczny nie pozwala jeszcze na podanie interpretacji obserwowanego zjawiska. Pomiary są prowadzone w dalszym ciągu.

Praca została wykonana pod kierunkiem prof. dr J. Nikliborca.

Literatura

- [1] H. Sachsse, Ann. Phys. 14, (1932) 396.
- [2] S. Chapman, Physics, 5 (1934) 150.
- [3] V. D. Hopper, T. H. Laby, Proc. Roy. Soc. A 178 (1941) 243.
- [4] W. B. Kunkel, J. W. Hansen, Rev. Sci. Instr. 21, (1950) 308.
- [5] G. L. Natanson, DAN, 54 (1946) 115.
- [6] W. B. Kunkel, J. Appl. Phys. 21 (1950) 820.
- [7] Mott, Proc. Camb. Soc. 34, (1938) 568.

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wpłynęło w lutym 1953 r.

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗАРЯДОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ВО ВРЕМЯ. РАСПЫЛЕНИЯ Na Cl

Поставлена задача установления зависимости числа и величины электронных зарядов раздробленного и распыленного Na Cl от концентрации дефектов решетки. В исследовании применялся Na Cl. в котором дефекты решетки были вызваны освещением рентгеновскими лучами. Соль дробилась, распылялась и определялся заряд отдельных пылинок путем измерения отклонения их траекторий в электрическом поле. Полученные результаты указывают на разницу в степени электризации облака пылинок пеосвещенной соли и соли освещенной рентгеновскими лучами. Кроме того, можно заметить некоторую асимметрию заряда пылинок освещенной соли и появление избытка положительного заряда.

MEASURMENTS OF ELECTRIC CHARGE OF DISPERSED NaCI SALT

The purpose of presented work was to, state the dependence of the number and magnitude of eletric charge on concentration of lattice defects for dispersed NaCl salt. The lattice defects were produced in NaCl by X ray radiation. Powdered salt was dispersed and the charge of separate particles was measured by deflecting their path in electric field. The results indicate a difference in electrisation grade between the nonradiated and X ray radiated salt. It was observed asymetry in the charge of radiated particles bound with predominance of positive charge.

CIEPŁO TWORZENIA NITROSKROBI

DIONIZY SMOLEŃSKI, mgr inż., profesor Technologii Materialów Wybuchowych JADWIGA STRZONDAŁA, mgr chemii

Przeprowadzono oznaczenia ciepła spalania nitroskrobi w odpowiednim kalorymetrze. Z otrzymanych doświadczalnie ciepeł spalania obliczono ciepło two-rzenia nitroskrobi. Wyniki pomiarów i obliczeń wykazują prostolinijną zależność ciepła tworzenia od stopnia estryfikacji.

Część teoretyczna

Ciepło i temperatura wybuchu oraz objętość właściwa gazów powybuchowych sa to fizykochemiczne stałe materialu wybuchowego. Znajomość wartości tych stałych jest konieczna zarówno dla wszelkich obliczeń balistycznych, jak i dla obliczeń przebiegu zjawiska detonacji. Aby wartości te mogły znaleźć zastosowanie do obliczeń, musza być one rzeczywiście "stałe", tzn. nie moga być zależne od warunków wybuchu.

Wiadome jest, że np. warunki, w jakich przebiega zjawisko spalania wybuchowego prochu w bombie kalorymetrycznej lub manometrycznej i w lufie broni, różnią się między sobą zasadniczo: gazy powybuchowe powstałe w bombie nie wykonują żadnej pracy, natomiast przy spalaniu prochu w lufie dążymy do jak najzupelniejszego wykorzystania energii gazów powybuchowych dla nadania pociskowi ruchu.

Wykonując pracę w lufie, gazy ulegają ochłodzeniu. Szybkość ochładzania się gazów w lufie, przy tym samym ładunku prochu, musi być zatem znacznie większa od szybkości ochładzania się w bombie, gdzie następuje ono tylko drogą promieniowania i przewodnictwa cieplnego przez ścianki bomby. Przy różnych szybkościach ochładzania się między gazami powybuchowymi powstają różne reakcje wtórne, różne wartości mają wtedy i stałe prochowe, a więc przestają być "stałymi". Ale nawet wartości otrzymywane w tej samej bombie są uzależnione od wielkości użytego ładunku (gestości ładowania), gdyż szybkość ochładzania w bombie jest uzależniona od gęstości ładowania.

Jeżeli więc chcemy otrzymać w bombie wartości stałe, aby można je stosować także do obliczeń w lufie, należy je uniezależnić od gęstości ładowania i szybkości ochładzania. Osiągnać to można przez teoretyczne Chemia I 4

obliczenie stałych fizykochemicznych materiału wybuchowego, nie uwzględniając zupełnie okresu ochładzania się gazów. W takim przypadku na wyniki oznaczeń stałych prochowych nie mogą wpływać wtórne reakcje chemiczne występujące w czasie okresu ochładzania, i otrzymane wyniki będą rzeczywiście "stałe", niezależnie od warunków wybuchu.

Nie wdając się zupełnie w samą metodykę przeprowadzania obliczeń tych stałych fizykochemicznych należy tylko zaznaczyć, że podstawą dla znalezienia tych wartości na drodze obliczeniowej jest ułożenie równania reakcji (wybuchu) danego materiału wybuchowego. Równanie wybuchu jest wystarczające dla oznaczenia objętości właściwej gazów powybuchowych; łącznie ze znajomością ciepeł tworzenia gazów powybuchowych wystarcza ono do oznaczenia ciepła wybuchu materiału wybuchowego, a ze znajomością średnich ciepeł właściwych produktów wybuchu – do oznaczenia temperatury wybuchu.

Żeby móc ułożyć te podstawowe równania reakcji (wybuchu), możemy posługiwać się drogą doświadczalną i obliczeniową. Na drodze doświadczalnej układamy równanie wybuchu przez przeprowadzenie doświadczenia w bombie manometrycznej lub kalorymetrycznej, pomiar objętości powstałych gazów i oznaczenie jakościowego i ilościowego ich składu. Ponieważ analizę przeprowadzamy po ich ochłodzeniu do temperatury pokojowej, w składzie znajdujemy produkty reakcji wtórnych, powstałych w okresie ochładzania gazów. Chcąc więc otrzymać równanie rekacji odpowiadające chwili wybuchu, a więc odpowiadające wysokim temperaturom i ciśnieniom, należy do otrzymanego składu gazu wprowadzić poprawkę uwzględniającą skutki tych wtórnych reakcji.

Natomiast równanie reakcji wybuchu na drodze obliczeniowej znajdujemy bezpośrednio dla chwili wybuchu bez okresu ochładzania. Dla możliwości przeprowadzenia takiego obliczenia musimy posiadać następujące dane wyjściowe: wzór stechiometryczny danego jednoskładnikowego materiału wybuchowego, jego ciepło tworzenia i wartość stałych równowag reakcji zachodzących w gazach powybuchowych, które zależą od temperatury wybuchu.

Dane te na ogół znajdujemy w odpowiednich tabelach, kalendarzach i podręcznikach. Zebrał je i zestawił Albert Schmidt [1], który też przedstawił podstawy teoretyczne i metodykę obliczeń stałych fizykochemicznych materiałów wybuchowych. Jednakże ani w pracy Schmidta, ani w żadnych innych tabelach nie znajdujemy wartości ciepła tworzenia nitroskrobi. Zadaniem niniejszej pracy było doświadczalne oznaczenie ciepła spalania i obliczenie ciepła tworzenia nitroskrobi różnego sposobu otrzymywania i różnego stopnia estryfikacji — różnej zawartości azotu.

Jak wiadomo, ciepło tworzenia związków organicznych na podstawie prawa Hessa oblicza się jako różnicę ciepeł tworzenia produktów spalania i ciepła spalania danego związku organicznego, oznaczonego w bombie kalorymetrycznej. Ciepło tworzenia pierwiastka przyjmujemy równe zeru. Przez ciepło spalania danego związku rozumiemy tę ilość ciepła wyrażoną w kaloriach, która wydziela się przy całkowitym spalaniu 1 g substancji, przy czym produktami spalenia są dwutlenek węgla i woda.

Część doświadczalna

OZNACZENIE STAŁEJ KALORYMETRYCZNEJ

Do pomiarów używano bomby kalorymetrycznej stosowanej przy oznaczaniu ciepła spalania materiałów wybuchowych. Bomba taka różni się od normalnie stosowanej tylko grubością i wytrzymałością ścianek.

Przy użyciu takiej bomby sama technika przeprowadzania pomiaru nie różni się od znanej i normalnie stosowanej.

Stała bomby kalorymetrycznej K oznaczana była przez spalanie kwasu benzoesowego o stałym i znanym cieple spalania 6324 cal/g.

Tablica I podaje wyniki pomiarów stałej kalorymetrycznej K.

| | | 2 | | | |
|------|----------------------|---------------------|-----------|----------|-----------------|
| L.p. | Kwas benzoesowy g | Drucik żelazny g | woda g | ∆t °C | K cal |
| 1 | 0.9408 | 0,0050 | 3178 | 1,557 | 646,0 |
| 2 | 0,8050 | 0,0106 | 3000 | 1,3985 | 652,3 |
| 3 | 0,8076 | 0,0152 | 2950 | 1,4277 | 654,3 |
| 4 | 0,6988 | 0,0076 | 2980 | 1,220 | 652,8 |
| 5 | 0,7536 | 0,0128 | 3000 | 1,310 | 653,6 |

Tablica I

Średnia stała kalorymetryczna K z pięciu pomiarów = 651 cal.

OZNACZENIE CIEPŁA SPALANIA NITROSKROBI OTRZYMANEJ PRZY UŻYCIU MIESZANINY KWASÓW AZOTOWEGO I SIARKOWEGO

Skrobia przy estryfikacji kwasem azotowym lub mieszaniną kwasów nie daje produktu jednorodnego, lecz mieszaninę produktów o pewnej średniej zawartości azotu, która oznaczana była nitrometrycznie. Wobec tego, że ciepło spalania uzależnione jest od stopnia estryfikacji (zawartości azotu), należało przeprowadzić oznaczenia ciepła spalania dla kilku stopni estryfikacji. Wyniki naniesione na wykres i połączone prostą pozwalają na odczytanie ciepła dla nitroskrobi o każdej zawartości azotu.

Spalanie nitroskrobi przeprowadzono w atmosferze tlenu pod ciśnieniem 50 atm. Należało sprawdzić rachunkowo, czy ilość tlenu znajdującego

51

się w bombie łącznie z tlenem zawartym w samej nitroskrobi jest wystarczająca do przeprowadzenia całej ilości węgla nitroskrobi w dwutlenek węgla i całego wodoru w wodę. Do tego obliczeniowego sprawdzenia użyto nitroskrobi o najniższej zawartości azotu (10,52%) i najwyższej naważce, jaka była stosowana w próbach. Obliczenie przeprowadzono w następujący sposób:

Objętość wewnętrzna bomby wynosi 40 ml. Doprowadzono do niej tlen pod ciśnieniem 50 atm. Nie uwzględniając objętości zajętej przez ładunek nitroskrobi, ani poprawki na temperaturę, ani wreszcie ilości



tlenu zużytego na spalenie drucika żelaznego, możemy przyjąć, że ta ilość tlenu odpowiada 2000 ml w warunkach normalnych, co z kolei odpowiada ciężarowi 2,98 g.

Najwyższa naważka nitroskrobi wynosiła 3,155 g. Na podstawie wzoru stechiometrycznego tego rodzaju nitroskrobi, ładunek ten zawiera w sobie 1,7924 g tlenu i 0,1046 g wodoru oraz 0,9277 g węgla. Sumaryczna więc ilość tlenu w bombie wynosi 4,7724 g.

Na spalenie 0,9277 g węgla na dwutlenek węgla zużywa się 2,4722 g tlenu, a na spalenie 0,1046 g wodoru na wodę potrzeba 0,8368 g tlenu. Razem więc zużywa się 3,3090 g tlenu, zatem 1,4634 g (44%) tlenu pozostaje w nadmiarze. Oczywiście przy spalaniu nitroskrobi o wyższej zawartości azotu nadmiar ten staje się jeszcze większy.

Nitroskrobia otrzymana przez nitrowanie skrobi samym kwasem azotowym lub mieszaniną kwasów azotowego i siarkowego ma różny wygląd i nieco różne własności fizyczne (lepkość, rozpuszczalność, gęstość), wobec tego uznano za konieczne oznaczyć ciepło spalania obu tych rodzajów skrobi. Wyniki pomiarów ciepła spalania nitroskrobi otrzymanej przez nitrowanie skrobi mieszaniną kwasów azotowego i siarkowego zawarte są w tablicy II.

| L. р. | % N w <i>ns</i> | Naważka <i>ns</i> w g | Waga dru- cika żelazn. w g | Waga H20 w g | ∆t w°C | Ciepło s c | palania al/g |
|-------|--------------------|--------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------|---------------|-----------------|
| I | 12,87 | 2,6018 | 0,0128 | 3100 | 1,5827 | 2274 | |
| 2 | "" | 2,8428 | 0,0130 | 3176 | 1,698 | 2279 | 2276,7 |
| 3 | 13,24 | 3,0266 | 0,0138 | 3155 | 1,7715 | 2220,8 | |
| 4 | " | 2,6858 | 0,0152 | 3111 | 1,5875 | 2215 | 2217,9 |
| 5 | 10 52 | 3,1556 | 0,0068 | 3100 | 2,168 | 2573 | |
| 6 | ** | 3,9706 | 0,0068 | 3070 | 2,754 | 2578, 6 | 2575,8 |
| 7] | 11,2 | 4,5000 | 0,0068 | ,3050 | 3,055 | 2510,7 | |
| · 8 | " | 2,3950 | 0,0068 | 3100 | 1,606 | 2511,2 | 2510,6 |
| 9 | 12,65 | 3,8874 | 0,0172 | 3133 | 2,380 | 2310,1 | 0919.0 |
| 10 | " | 3,2292 | 0,0172 | 3117 | 1,986 | 2317,8 | 2010,8 |

OZNACZANIE CIEPŁA SPALANIA NITROSKROBI OTRZYMANEJ PRZY UŻYCIU KWASU AZOTOWEGO

Pomiary przeprowadzono identycznie, jak w ustępie poprzednim. Wyniki pomiarów zawarte są w tablicy III.

Tablica III

| L. p. | % N w <i>ns</i> | Naważka ns wg | Waga dru- cika żelazn. w g | Waga H ₂ 0 w g | ${{\bigtriangleup t}\atop{{ m w}}{\circ}{ m C}}$ | Ciepło s ca | spalania l/g |
|------------------------------------|--------------------|------------------|----------------------------------|------------------------------|--|---|-----------------|
| 1 2 | 13,34 " | 3,7382 2,6300 | 0,0296 0,0158 | $\frac{3105}{3030}$ | 2,243 1,6013 | $\begin{array}{c} 2241,5\\ 2233,1\end{array}$ | 2273,3 |
| 3 4 | 12,87 " | 3,3418 2,8518 | $0,0072 \\ 0,0072$ | 3020 3100 | 2,105 1,758 | 2309,4 2308,7 | 2309,0 |
| $egin{array}{c} 5 \ 6 \end{array}$ | 10,52 " | 3,5000 3,9706 | 0,0168 0,0068 | 3100 3070 | 2,417 2,754 | 2582,9 2578,6 | 2580,7 |
| 7 8 | 12,20 " | 3,5000 2,6400 | 0,0128 0,0128 | 3100 3100 | 2,226 1,678 | 2380,0 2376,9 | 2378,4 |

Tablica II

| | Tab. | lica | 11 |
|--|------|------|----|
| | | | |

| - %1 | | %N Na- | Ciepło | W nitroskrobi | | W gazach po wybuchowych | | Cieplo | |
|--------------|---|-----------------|--|---------------|---------|----------------------------|---------|-------------|---------------|
| L. р. | w ns | ważka ns w g | $\substack{	ext{spalania} \\ Q 	ext{ w cal/g} }$ | C wg | H wg | CO ₂ | H₂O | twor w c | zenia al/g |
| 1 | 12,87 | 2,6018 | 2274,4 | 0,6781 | 0,0703 | 2,4863 | 0,06327 | 557,9 | |
| 2 | " | 2,8428 | 2279,0 | 0,7409 | 0,0768 | 2,7166 | 0,6912 | 553,1 | 555,5 |
| 3 | 13,24 | 3,0266 | 2232,6 | 0,7721 | 0,0786 | 2,8310 | 0,7074 | 537,7 | ~ (] 0 |
| 4 | " | 2,6858 | 2215,0 | 0,6852 | 0,0698 | 2,5124 | 0,6284 | 544,4 | 541,0 |
| 5 | 10,52 | 3,1556 | 2573,0 | 0,9277 | 0,1046 | 3,4015 | 0,9410 | 705,6 | 709.4 |
| 6 | " | 3,9706 | 2578,6 | 1,1678 | 0,1324 | 4,2819 | 1,1907 | 699,2 | 702,4 |
| 7 | 11,02 | 4,5000 | 2510,7 | 1,2906 | 0,1436 | 4,7322 | 1,2920 | 668,6 | 660.9 |
| 8 | " | 2,3950 | 2511,2 | 0,6869 | 0,0764 | 2,5186 | 0,6876 | 668,0 | 608,3 |
| 9 | 12,65 | 3,8874 | 2310,1 | 1,0258 | 0,1069 | 3,7612 | 0,9621 | 561,6 | 560.0 |
| 10 | ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,, | 3,2292 | 2317,8 | 0,8521 | 0,0891 | 3,1221 | 0,7992 | 558,5 | 000,0 |

Tablica V

| ~ | % N | Na- Spalania | | W nitroskrobi | | W gazach po- wybuchowych | | Ciepło | |
|----------|------------|--------------------|---|--------------------|--------------------|-----------------------------|-------------------------|----------------|----------------|
| L. р. | | wažka ns w g | $egin{array}{c} { m w \ cal/g} \ Q \end{array}$ | · C wg | H wg | CO ₂ wg | H ₂ O w g | twor. w c | zenia eal/g |
| 1 2 | 13,34 " | 3,7382 2,6300 | 2241,5 2232,1 | $0,9494 \\ 0,6675$ | 0,0962 0,0676 | 3,4813 2,4467 | 0,8658 0,6084 | 501,4 507,7 | 504,5 |
| 3 4 | 12,87 " | $3,3418 \\ 2,8518$ | 2309,4 2308,7 | $0,0903 \\ 0,0771$ | 0,0903 .0,0771 | 3,1939 2,7250 | 0,8127 0,6937 | 523,1 523,4 | 523,3 |
| 5 6 | 12,20 | $3,5000 \\ 2,6400$ | 2380,0 2376,9 | $0,1005 \\ 0,0758$ | $0,1005 \\ 0,0758$ | 3,4650 2,6135 | 0,9045 0,6819 | 575,0 577,6 | 576,3 |
| 7 8 . | 10,52 | 3,5000 3,1556 | 2582,9 2573,0 | 0,1166 • 0,1046 | 0,1166 0,1046 | 3,7744 3,4015 | 1,0494 0,9414 | 694,7 698,3 | 696,5 |

OBLICZANIE CIEPŁA TWORZENIA NITROSKROBI

Tabele podane przez Schmidta [1] podają ilość g-atomów poszczególnych pierwiastków w 1 kg nitrocelulozy w zależności od zawartości w niej azotu. Wobec analogicznego wzoru sumarycznego nitroskrobi możemy i dla niej posługiwać się tymi danymi Schmidta. Przykład obliczeń wyjaśni najlepiej tok postępowania. Dla nitroskrobi o zawartości 12,87% azotu otrzymanej przy użyciu mieszaniny nitrującej, z pomiaru do którego użyto naważkę 2,6018 g, otrzymano ciepło spalania 2274 cal/g. Z tabel Schmidta znajdujemy, że w tej naważce nitroskrobi o zawartości 12,87% N znajduje się 0,6781 g węgla i 0,0703 g wodoru. Po spaleniu tej naważki w produktach reakcji istnieje 2,4863 g CO₂ i 0,6327 g H₂O. Według prawa Hessa ciepło two-rzenia wynosi

$$W_{ns} = (W_{\rm CO_2} + W_{\rm H_2O}) - Q_{ns},$$

gdzie W_{ns} , W_{CO_2} , W_{H_2O} są to ciepła tworzenia nitroskrobi, dwutlenku węgla i wody, a Q_{ns} — ciepło spalania nitroskrobi, otrzymane z pomiaru w bombie kalorymetrycznej.

Ponieważ ciepło tworzenia dwutlenku węgla wynosi 2148 cal/g, a wody 3205 cal/g, to po podstawieniu znanych wartości otrzymamy dla 1 g nitroskrobi

$$W_{ns} = rac{2,4863 + 0,6327 \cdot 3206}{2,6018} - 2274,4 = 557,9 ext{ cal/g}.$$

Obliczenie ciepła tworzenia nitroskrobi można przeprowadzić nie posiłkując się gotowymi tabelami, lecz opierając się tylko na procentowej zawartości azotu i wzorze stechiometrycznym nitroskrobi. Obie metody obliczeń dają wartości oczywiście jednakowe.

Tablica IV zawiera wyniki obliczeń ciepła tworzenia nitroskrobi o różnej zawartości azotu otrzymanej przez nitrowanie skrobi mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego, a tabela V wyniki obliczeń dla nitroskrobi otrzymanej za pomocą samego kwasu azotowego.

WNIOSKI

Znalezione wartości ciepeł tworzenia nitroskrobi otrzymanych przy użyciu mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego oraz przy użyciu samego kwasu azotowego naniesiono na wykres 1. Z wykresu widać prostolinijną zależność między zawartością azotu w nitroskrobi a ciepłem tworzenia.

Z wykresu widać też, że proste te otrzymane dla obu rodzajów nitroskrobi nie pokrywają się ze sobą. Ciepła tworzenia nitroskrobi otrzymanej przy użyciu samego kwasu azotowego są przy tej samej zawartości azotu niższe, niż otrzymane przy użycių mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego. Zjawisko to można wytłumaczyć tym, że przy użyciu mieszaniny nitrującej oprócz estrów kwasu azotowego powstają też estry kwasu siarkowego, podwyższające ciepło tworzenia nitroskrobi. Obecność estrów kwasu siarkowego w nitroskrobi tego rodzaju została stwierdzona doświadczalnie. Otrzymane wyniki mogą być podstawą dla układania równań wybuchu nitroskrobi oraz mieszanin wybuchowych zawierających nitroskrobię, a także dla obliczenia ich stałych fizykochemicznych: temperatury wybuchu i objętości właściwej gazów powybuchowych.

LITERATURA

[1] A. Schmidt, Zeitschrf. für das gesamte Schiess. u. Sprengstoffwesen, (1934).

Katedra Technologii Materiałów Wybuchowych Wplynelo w marcu 1953

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ НИТРОКРАХМАЛА

Теплота образования нитрокрахмала, необходимая для расчетов ее фивико-химических констант, до настоящего времени не определялась.

Проведены калориметрические определения теплоты сгорания нитрокрахмала, получаемого действием азотной кислоты, а также с использованием смеси азотной и серной кислот. Исследовались образцы, отличающиеся степенью этерификации (процентным содержанием N).

Из полученных на опыте значений теплот сгорания — вычислена теплота образования. Результаты измерений и расчетов показывают линейную зависимость теплоты образования от степени этерификации. Теплота образования нитрокрахмала, полученного действием азотной кислоты, меньше (при одинаковой степени этерификации) теплот образования нитрокрахмала, полученного действием смеси азотной и серной кислот. Причиной этого является присутствие в нитрокрахмале, полученном действием смеси азотной и серной кислот, эфиров серной кислоты.

THE HEAT OF FORMATION OF NITROSTARCH

The formation heat of nitrostarch, a value indispensable for by any calculationes of its physico-chemicals constants was not till now determined.

The measurments depended on determination of the combustion heat of nitrostarch in suitable calorimeter. Nitrostarch was preparedly by treating starch either with a mixture of nitric and sulfuric acids, or direct by with nitric acid. Determinations were carried out for seweral samples of each sorte of nitrostarch which was previously estereficated in a different grade (different % of N content).

The formation heat was calculated from experimental data of combustion heat. Formation heat plotted against esterefication grade shows a linear dependence. Values of formation heat for nitrostarch of this same esterification grade obtained by employing pure nitric acid are lower than these obtained by emploing the mixture of nitric and sulfuric acids. This difference is explained in additional occurence of sulfuric acid esters in nitrostarch prepared in presence of sulfuric acid.

WPŁYW WODY I SPOSOBU JEJ OZNACZANIA NA DOKŁADNOŚĆ WYNIKÓW UZYSKU PRASMOŁY W RETORCIE FISCHERA-SCHRADERA

JERZY KOWALSKI, dr, inż. mgr, prof. Chemii i Technologii Wegla Brunatnego

WANDA KALINOWSKA, mgr inż., asystent Głównego Instytutu Górnictwa, Zakład Chemicznej Przeróbki

Opisano doświadczenia dotyczące wpływu oznaczania wody na uzysk prasmoły w 25 i 100 g retorcie Fischera-Schradera. Zwrócono uwagę na mniejszy uzysk prasmoły z serii prób w porównaniu do prób pojedynczych. Zjawisko to wytłumaczono zarówno na podstawie rozważań teoretycznych jak i szeregu doświadczeń, w których zbadano: 1) wpływ ilości wody w destylacie wytłewnym na oznaczenie jej zawartości; 2) zależność uzysku prasmoły od błędu aparaturowego; 3) zależność wyników cznaczeń wody od użytej ilości wegla. Do doświadczeń stosowano węgiel brunatny oraz kamienny gazowy i płomienny. Zbadano zawartość wody rozkładowej w ciekłych produktach wytlewania przy pojedynczym i wielokrotnym wytlewaniu tego samego węgla do tego samego odbieralnika, przy czym użyto węgla o rozmaitej zawartości wilgoci. Ustalono optymalną ilość oraz temperaturę węgla brunatnego, przy których wpływ błędów wynikających z metody ksylenowej jest możliwie mały. Wreszcie stwierdzono, że metoda ksylenowa nie nadaje się do oznaczania wody w półkoksach o dużej zdolności adsorpcyjnej.

Aluminiowa retorta wytlewna Fischera-Schradera [1] (25-gramowa) jest obecnie podstawowym przyrządem przy badaniu paliw stałych w laboratoriach badawczych i ruchowych. Wysokie przewodnictwo cieplne aluminium umożliwia natychmiastowe wyrównanie temperatur oraz prowadzi do równomiernego przebiegu krzywej temperaturowej w wsadzie paliwa wewnątrz retorty — pod warunkiem zachowania ustalonej [2] szybkości ogrzewania. Z powyższych względów uzyski prasmoły osiągnięte w różnych laboratoriach powinny być te same. Przy zmianach wymiarów retorty (np. przy przejściu na 100, 200 i więcej gramową) mogą oczywiście występować różnice w uzyskach prasmoły. W praktyce natomiast znane są przypadki występujące głównie przy węglu brunatnym, gdzie pomimo dokładnego przestrzegania wszystkich przepisów, różnice w uzyskach sięgają $5 \div 40$ %. Wahania te mogą być wywołane różną techniką przygotowania węgla do wytlewania oraz niedokładnością oznaczeń wody w ciekłych produktach wytlewnych.

Na ważność dokładnego oznaczenia wody w destylacie wytlewnym zwrócili• uwage O. Kühle [3] i H. Broche [4]. Poniżej podane doświadczenia dotyczą wpływu oznaczenia wody na otrzymane wyniki przy ustalaniu uzysków prasmoły.

Z braku oryginalnej retorty Fischera-Schradera wybrano retortę 25-gramowa o wymiarach przedstawionych na rysunku 1.



Rys. 1

Do wytlewania stosowano węgiel o ziarnistości $0 \div 1,5$ mm. Szybkość ogrzewania wynosiła 15° C/min, tzn. – że osiągano temperaturę końcową 500° C w ciągu 35 min. Osiągano:

| 150° C | w ciągu | 10 min. |
|--------|---------|---------|
| 300° C | " | 20 " |
| 450° C | ,, | 30 " |
| 500° C | ,, | 35 " |

Temperaturę końcową utrzymywano w bloku retorty przez 20 min. chcąc ją uzyskać we wszystkich częściach wsadu i zapewnić wydzielenie całej ilości prasmoły. Ogólny czas wytlewania wynosił w ten sposób 55 min.

Wyniki z większej ilości wykonanych oznaczeń przy stosowaniu tego samego węgla wahały się w stosunkowo wąskich granicach. Dotyczy to zarówno sumy produktów ciekłych, jak i oznaczeń zawartości prasmoły i wydzielonej ilości wody rozkładowej. Większe odchylenia (bliżej nie zbadane) występowały jedynie wyjątkowo. I tak, przy badaniu gazowego węgla kopalniano-mieszankowego z Brykietowni Szombierki o zawartości H_2O 6,6÷7,2% otrzymano: prasmoły 10,5÷11,20%, wody rozkładowej 2,8÷3,35% oraz sumy wydzielonej prasmoły i wody rozkładowej 17,6÷ 18,1%.

Przy doświadczeniach seryjnych z różnymi węglami (w celu otrzymania większej ilości prasmoły do dalszego badania), przy których zbierano ciekłe produkty wytlewne do tego samego odbieralnika, stwierdzono, że oznaczona w serii prób ilość prasmoły była zawsze mniejsza od uzysków z prób pojedynczych. Suma wydzielonej prasmoły i wody pozostawała



Rys. 2

ta sama, przy czym występujące wahania były nieznaczne. Oznaczona w seryjnych badaniach ilość wody rozkładowej była zawsze większa, a zwiększenie odpowiadało zmniejszeniu uzysku prasmoły.

Obserwacje te skłoniły do bliższego zbadania tego zjawiska. Podstawą dla dalszych prac były następujące rozważania teoretyczne:

Sumę wydzielonej przy wytlewaniu prasmoły i wody oznaczono przez odważanie odbieralnika (kolby destylacyjnej). Przy prawidłowym wykonaniu kondensacji podczas wytlewania, w warunkach utrzymania tej samej temperatury chłodzenia lub zupełnego oddzielania całej ilości prasmoły (tak, że w gazie pozostają tylko benzyna i para wodna w ilości odpowiadającej temperaturze nasycenia), oznaczenie to ma stosunkowo wysoką dokładność. Tylko w przypadku obecności mgieł w gazie końcowym mogą powstać większe odchylenia. Stwierdzenie i usunięcie takich mgieł jest zawsze możliwe. Natomiast przy objętościowym oznaczeniu zawartości wody w destylacie wytlewnym ogólnie przyjętą metodą ksylenową (destylacyjną) [5] otrzymuje się mniejszą dokładność. Jak wynika z literatury, błonka wodna na ścianach aparatury, niedokładności przy odczytywaniu oddestylowanej wody z prasmoły itp. mogą prowadzić do wiekszych błędów. Wielkość błędu w pewnych określonych granicach jest mniej więcej stała, malejąc ze wzrastającą ilością wody w destylacie wytlewnym. Niedokładność przy odczytywaniu wody w biurecie aparatu destylacyjnego może być zmniejszona do minimum na drodze doboru odpowiedniej skali, umożliwiającej ustalenie najmniejszych objętości wody. Największy jednak błąd powstaje wskutek tworzenia się błonki wodhej na ścianach aparatury. Błąd ten nie możę być usunięty ani zmniejszony. Prowadzi to z reguły do zmniejszenia rzeczywistej ilości wody. Przy wytlewaniu węgla w małych ilościach, przy pojedynczych oznaczeniach otrzymujemy na skutek tego zwiększone uzyski prasmoły. Destylując natomiast kilkakrotnie produkty wytlewne do tego samego odbieralnika zmniejsza się wpływ błędu przy ustalaniu zawartości wody na skutek zwiększonej jej ilości w kondensacie wytlewnym. W wyniku -oznaczenie staje się dokładniejsze, a uzyskana ilość prasmoły maleje. Według danych literatury błąd aparatury (błonka wodna) przy metodzie ksylenowej wynosi $0.1 \div 0.5$ cm³ wody. Przy małych ilościach wody, które otrzymuje się przy pojedynczych wytlewaniach w 25-gramowej retorcie, błąd ten ma oczywiście znaczny wpływ na dokładność oznaczenia w węglu wody i prasmoły. W tablicy I podano teoretyczne obliczenie zmniejszenia oznaczonej zawartości wody przy wytlewaniu 25, 100 i 500 g węgla suchego przy zawartościach wody rozkładowej od $2,5 \div 10\%$ oraz przy stracie wody na utworzenie błonki wodnej od 0,1do 0,3 g.

Tablica I

| Wsad węgla g | Rzec wody w prz zawar | zywista kondens sy ⁰ / ₀ – t. wody | ilość sacie w g wej rozkł. | Przyjęta strata wody na skutek błędu aparat./błonka | Zmniejsze w%p na skutek zawartości | enie zawartos rzy jej ozna błędu apar wody ro | ści wody czeniu zat. przy zkładowej |
|--------------------|--------------------------------|---|-------------------------------------|--|--|--|--|
| | 2,5% | 5,0% | 10.0% | wodna/w g | 2,5% | 5,0% | 10,2% |
| 25 100 500, | $0,625 \\ 2.5 \\ 12,5$ | 1,25 5,0 25,0 | 2,5 10,0 50,0 | $\begin{array}{c cccc} 0,1 \ \div \ 0,3 \\ 0,1 \ \div \ 0,3 \\ 0,1 \ \div \ 0,3 \end{array}$ | $-16 \div - 48 - 4 \div - 12 - 0,8 \div - 2,4$ | $ \begin{array}{r} -8 \div -24 \\ -2 \div -6 \\ -0,4 \div -4,2 \end{array} $ | $ \begin{array}{r} -4 \div - 12 \\ -1 \div - 3 \\ -0,2 \div -0,6 \end{array} $ |

Wpływ ilości wody w destylacie wytlewnym na oznaczenie jej zawartości

Jak wynika z tablicy, błąd przy oznaczeniu małych ilości może być bardzo wysoki. Dopiero przy 5 lub 10 g wody w kondensacie wytlewnym błąd znajduje się w granicach dopuszczalnych. Wpływ błędu powstającego przy oznaczeniu zawartości wody na uzysk prasmoły jest oczywiście różny przy różnych wydajnościach prasmoły. Przeważnie uzyski prasmoły wahają się w granicach od 5 do 15%.

Tablica II podaje obliczony teoretycznie rząd wielkości błędu przy oznaczeniu zawartości prasmoły, zakładając błąd aparaturowy dla metody ksylenowej 0.1 do 0.3 g.

Tablica II

| Wsad węgla | Błąd obliczo przy rz | ony przy oznaczeniu pras zeczywistym uzysku pras | smoły w ⁰ / ₀ smoły |
|---|---|---|---|
| g | 5 ⁰ / ₀ | $10^{0}/_{0}$ | $15 \ ^{0}/_{0}$ |
| $\begin{array}{c} 25\\ 100\\ 500 \end{array}$ | $egin{array}{rll} +8&\div&+24\ +2&\div&+6\ +0,4\div&+1,2 \end{array}$ | $\begin{array}{cccc} +4 & \div & +12 \\ +1 & \div & +3 \\ +0,2 & \div & +0,6 \end{array}$ | $\begin{array}{cccc} +2,6&\div&+8\\ +0,67&\div&+2\\ +0,1&\div&+9,4 \end{array}$ |

Zależność uzysku prasmoły od błędu aparaturowego przy metodzie ksylenowej

Obliczone błędy są co prawda mniejsze niż błędy popelnione przy oznaczeniu wody, lecz dopiero przy użyciu 100 g węgla wahają się w możliwych do przyjęcia granicach.

W celu stwierdzenia występujących w praktyce rzeczywistych wahań oznaczono zawartość wody w węglach o różnych stopniach uwęglenia i różnych zawartościach wody (tabl. III-V).

Porównując wyniki uzyskane przy oznaczeniach metodą ksylenową można stwierdzić, że począwszy dopiero od pewnej minimalnej ilości wody (lub węgla) wzwyż, wyniki osiągają wartość maksymalną bądź też rzeczywistą zawartość wody. Poniżej tej ilości wpływ błędu aparaturowego jest zbyt wielki. Największe różnice wówczas dochodzą lub nie osiągają jeszcze wartości maksymalnych. Należy zauważyć, że przy węglu o niskim stopniu uwęglenia (jakim jest węgiel brunatny) mimo wielkiej powierzchni węgla i związanej z tym wysokiej zdolności adsorpcyjnej, osiąga się metodą ksylenową zadawalające wyniki. Oznaczenie zawartości wody metodą wagową w atmosferze powietrza może doprowadzić na skutek procesu utleniania, nawet przy węglu kamiennym, do otrzymania zbyt niskich wyników. Zwrócił już na to uwagę H. Broche [7].

Utlenianie węgla jest zależne od dostępu powietrza (powierzchni i ilości węgla, grubości warstwy oraz stopnia uwęglenia), czasu i temperatury suszenia oraz od skłonności węgla do utleniania uzależnionej od stopnia uwęglenia.

Z powyższych względów przy ziemistym węglu brunatnym należy wykonywać oznaczenia zawartości wody w próżni lub metodą kriohydratyczną Dolcha. Oznaczenie prasmoły resztkowej w półkoksie może prowadzić przy metodzie ksylenowej do znacznych błędów w przypadkach, gdy półkoks posiada wysoką zdolność adsorpcyjną.

Zależność wyników oznaczeń wody od użytej ilości węgla

Tablica III

| | | Metody oznaczania wody | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------|------|-------------------------------------|-----|-----|
| | wagowa | | kriohydra- | przy | ksylenowa przy naważce węgla w g | | |
| | suszarka atmosfer. 120ºC | suszarka próżniowa 80ºC | tyczna Dolcha (6) | 10 | 20 | 80 | 100 |
| Oznaczona ilość wody w % | 8,5 | 9,6 | 9,7 | 7,6 | 8,6 | 9,4 | 9,6 |

Wegiel brunatny ziarnisty

Tablica IV

Węgiel gazowy z Brykietowni Szombierki

| | Metody oznaczenia wody | | |
|-----------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|
| | wagowa suszarka atmosfer. | ksylenowa p węgla | rzy naważce a w g |
| | 107°C | 20 | 80 |
| Oznaczona ilość wody w % | 3,5 | 3,4 | 3,5 |

Tablica V

Wegiel płomienny kopalni Artur pokład 118

| | Metody oznaczenia wody | | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|---|--|--|
| | wagowa suszarka atmosfer. 105°C | ksylenowa przy naważce węgla w g 20 | | |
| Oznaczona ilość wody w % | 9,85 | 10,75 | | |

Tablica VI

Oznaczenie wody w półkoksie z węgla brunatnego

| | Metoda kriohydratyczna | Metoda ksylenowa przy naw na węgla w g | | | naważce |
|-----------------|------------------------|---|------|------|---------|
| | Doicha | 20 | 40 | 80 | 100 |
| Oznaczona ilość | | ~ . | | | |
| wody | 6,5 | 5,4 | 4,0 | 4,1 | 4,2 |
| w % | 14,3 | 11,5 | 11,7 | 12,2 | 11,9 |

Tablica VI przedstawia wyniki oznaczenia wody metodą ksylenową i kriohydratyczną przy półkoksie z ziemistego węgla brunatnego.

W najlepszym przypadku (przy wsadzie 100 g półkoksu) otrzymano 64% do 83% rzeczywistej zawartości wody, w najgorszym (przy wsadzie 20 g półkoksu) 52% do 80%.

Wobec tego metoda ksylenowa nie nadaje się do oznaczeń wody przy półkoksach o znacznie rozwiniętej powierzchni.

W następnych próbach dodano do bezwodnego węgla, kamiennego lub do bezwodnej smoły odmierzone ilości wody od 4 do 80 cm³, po czym oznaczono zawartość wody metodą ksylenową (tabl. VII).

| Tablica | VII |
|---------|-----|
|---------|-----|

| Rodzaj substancij | Rodzaj Ilość 'węgla Dodana Oznaczona bstancji lub ilość ilość wody | | Oznaczona ilość wody | Straty | wody w |
|---|---|--|--|---|--|
| | smolv w g | wody wg | w ml | ml | % |
| Węgiel kamienny be z wodny | 20 | $ \begin{array}{r} 4 \\ 4 \\ 6 \\ 6 \\ 6 \\ 8 \\ 10 \\ 32 \\ 48 \\ 64 \\ 80 \\ \end{array} $ | 3,8 3,9 5,8 5,8 5,8 7,8 9,8 31,85 47,8 63,96 79,64 | $\begin{array}{c} 0,2\\ 0,1\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,15\\ 0,2\\ 0,04\\ 0,36\\ \end{array}$ | 5,0 2,5 3,3 3,3 2,5 2,0 0,5 0,4 0,06 0,45 |
| Smoła bezwodna | 20 | $ \begin{array}{r} 4 \\ 6 \\ 8 \\ 10 \\ 48 \\ 64 \\ 80 \\ \end{array} $ | 3,92 5,80 7,88 9,83 47,82 63,68 79,90 | 0,08 0,2 0,12 0,17 0,18 0,32 0,10 | 2,23,31,50,40,40,50,1 |

Oznaczenie metodą ksylenową wody dodanej do węgla lub smoly

Jak wynika z tablicy, straty wody wynoszą $0,1 \div 0,36$ cm³. Przy nawilgoceniu od 4 do 10 cm³ wody, straty w % znajdują się w możliwych do przyjęcia granicach. Powyżej 10 cm³ wody wpływ błędu przy oznaczaniu szybko maleje, natomiast powyżej 20 cm³ praktycznie nie odgrywa roli.

W celu potwierdzenia powyższych wyników wykonano pojedyncze oraz kilkakrotne próby półkoksowania w 25-gramowej retorcie. Badano przy tym produkty wytlewne osobno po każdym pojedynczym wytlewaniu oraz ciekłe produkty zebrane do tego samego odbieralnika z kilkakrotnych wytlewań. W tablicy VIII podane są wyniki pojedynczych wytlewań węgla gazowego (kopalniano-mieszankowego) z Brykietowni Szombierki.

| Conio | Nu undhr | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------|--|---|--|--|---|
| Seria | -M proby | % | % | % | 0/ /0 |
| I | Półkoks Prasmoła Woda całkowita Woda higroskopowa Woda rozkładowa Prasmoła + woda całkowita Prasmoła + woda rozkładowa | $78,32 \\10,56 \\7,20 \\3,85 \\3,35 \\17,76 \\13,91$ | 78,40 10,48 7,20 3,85 3,35 17,68 13,83 | - | $78,36 \\10,52 \\7,20 \\3,85 \\3,35 \\17,72 \\13,87$ |
| II | Półkoks Prasmoła Woda całkowita Woda higroskopowa Woda rozkładowa Prasmoła + woda całkowita Prasmoła + woda rozkładowa | $\begin{array}{c c} 77,40\\ 11,20\\ 6,92\\ 3,75\\ 3,17\\ 18,12\\ 14,37 \end{array}$ | $77,12 \\ 11,12 \\ 6,92 \\ 3,75 \\ 3,17 \\ 18,04 \\ 14,29$ | 77,44 $11,16$ $6,56$ $3,75$ $2,81$ $17,72$ $13,97$ | $77,35 \\ 11,16 \\ 6,80 \\ 3,75 \\ 3,05 \\ 17,90 \\ 14,21 \\$ |

Pojedyncze wytlewanie węgla kamiennego Tablica VIII

Suma prasmoły i wody całkowitej we wszystkich doświadczeniach serii I i II jest praktycznie ta sama. Różnice w sumie prasmoły i wody rozkładowej są nieco większe, ale nawet największe odchylenia (I,2 w porównaniu z II,1=4%) znajdują się w możliwych do przyjęcia granicach. Natomiast różnice w uzyskach prasmoły stanowią już 6% (I,2 w porównaniu z II,1), a odchylenia przy wodzie rozkładowej wahają się w większym stopniu od 12 do 16% (różnice w serii II – 12%, seria II,3 w porównaniu z I – 16%). Różnice występujące podczas oznaczania wody rozkładowej są zbyt duże, aby uzyskane wyniki mogły posłużyć do opracowania założeń, np. dla instalacji do odfenolowania wód wytlewnych. Tablica IX

| Seria | Nr próby | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------|---------------------------|----------------|------|------|------|------|
| I | Prasmola + woda całkowita | $17,9 \\ 17,6$ | 17,8 | 17,7 | 17,8 | 17,8 |
| II | Prasmola + woda całkowita | | 17,9 | 17,6 | 17,4 | 17,6 |

Przy 4-krotnym wytlewaniu tego samego węgla do jednego odbieralnika otrzymano praktycznie te same sumy prasmoły i wody całkowitej (tablica IX), jakie znajdują się w tablicy VIII dla pojedynczego wytlewania.

64

Różnice między serią I i II są mniejsze, a nawet największe odchylenia wynoszą zaledwie 2% (II,4 w porównaniu z I,1). Natomiast oznaczenie wody w destylacie wytlewnym (tablica X) wykazuje znaczny wzrost wody w porównaniu z wynikami pojedynczych wytlewań.

| | ······ | | |
|----------------------------|--------|-------|--|
| Seria | I | II | |
| | % | % | |
| Półkoks | 78,42 | 77,58 | |
| Prasmoła | 10,20 | 10,13 | |
| Woda całkowita | 7,60 | 7,50 | |
| Woda higroskopowa | 3,85 | 3,75 | |
| Woda rozkładowa | 3,75 | 3,75 | |
| Prasmola + woda całkowita | 17,80 | 17,63 | |
| Prasmoła + woda rozkładowa | 13,95 | 13,88 | |
| | | | |

4-krotne wytlewanie do tego samego odbieralnika

Zawartość wody rozkładowej w ciekłych produktach wytlewania serii I w porównaniu z serią I z wytlewań pojedynczych (tabl. VIII) stanowi 112%, a w serii II w porównaniu z tabl. VIII — seria II — nawet 123%.

Wyniki te potwierdzają słuszność naszego rozumowania teoretycznego oraz badań odnośnie możliwości występowania odchyleń przy oznaczaniu wody metodą ksylenową.

Wskutek zwiększania oznaczonej ilości wody uzysk prasmoły uległ obniżeniu. Wynosi on w porówaniu z wytlewaniami pojedynczymi 90 do 97% (seria I, tabl. X i VIII lub seria II, tabl. X i VIII). Powstałe róźnice uległy dalszemu zwiększeniu przy 10-krotnym wytlewaniu podczas zbierania ciekłych produktów do tego samego odbieralnika (tabl. XI).

Suma prasmoły i wody praktycznie nie różni się od wyników prób poprzednich. Ilość zaś wody rozkładowej ponownie się zwiększyła. Wynosi ona przy 10-krotnym wytlewaniu 118 do 130% w stosunku do wyników uzyskanych w pojedynczych próbach. Zawartość prasmoły obniżyła się do 93, a nawet 87,5% w porównaniu z wynikami wytlewań pojedynczych.

Otrzymane wyniki dla węgla z Brykietowni Szombierki zostały potwierdzone próbami dokonanymi z węglem z kopalni Mysłowice pokład 501/II.

Następne doświadczenia dotyczyły wytlewania węgla brunatnego. Na wstępie wykonano w 25-gramowej retorcie trzy serie 4-krotnych półkoksowań, zbierając ciekłe produkty wytlewania do tego samego odbieralnika. Uzyskane wyniki zebrane są w tablicy XII.

Chemia I

Tablica X

Tablica XI.

| Wytlewanie do tego samego odbieralnika | | | | | |
|--|--|---|--|--|--|
| 10krotn. | 10krotn. 4-krotne | | pojedyncze | | |
| I | Ι | II | I | II | |
| % | % | % | % | % | |
| | | | | | |
| 78,18 | 78,42 | 77,58 | 78,56 | 77,33 | |
| 9,80 | 10,20 | 10,13 | 10,52 | 11,16 | |
| 7,84 | 7,60 | 7,50 | 7,20 | 6,80 | |
| 3,85 | 3,85 | 3,75 | 3,85 | 3,75 | |
| 3,99 | 3,75 | 3,75 | 3,35 | 3,05 | |
| 17,64 | 17,80 | 17,63 | 17,77 | 17,96 | |
| 13,79 | 13,95 | 13,88 | 13,87 | 14,21 | |
| | Wytler 10 krotn. I % 78,18 9,80 7,84 3,85 3,99 17,64 13,79 | Wytlewanie do 10 krotn. 4-kr I I % % 78,18 78,42 9,80 10,20 7,84 7,60 3,85 3,85 3,99 3,75 17,64 17,80 13,79 13,95 | Wytlewanie do tego sam 10 krotn. 4-krotne I I II % % % 78,18 78,42 77,58 9,80 10,20 10,13 7,84 7,60 7,50 3,85 3,85 3,75 3,99 3,75 3,75 17,64 17,80 17,63 13,79 13,95 13,88 | Wytlewanie do tego samego odbie 10 krotn. 4-krotne pojed I I II I % % % % 78,18 78,42 77,58 78,56 9,80 10,20 10,13 10,52 7,84 7,60 7,50 7,20 3,85 3,85 3,75 3,85 3,99 3,75 3,75 3,35 17,64 17,80 17,63 17,77 13,79 13,95 13,88 13,87 | |

Porównanie wytlewań pojedynczych i wielokrotnych

Zarówno wahania w sumie prasmoły i wody w poszczególnych wytlewaniach, jak i różnice w przeciętnych uzyskach wody rozkładowej oraz prasmoły są na pierwszy rzut oka nieznaczne. Przy porównaniu jednakże najniższego i najwyższego uzysku prasmoły z serii I i II (obliczonego przez odjęcie przeciętnej zawartości wody całkowitej dla każdej serii) otrzymuje się inny obraz (tabl. XIII).

Największe różnice wydajności prasmoły w serii I wynoszą + 11%, a w serii II + 30%.

Tablica XII

| Serie | 1 | I | | II | | III | |
|----------------------|-------|------|-------|--------|---------|------|--|
| | g | % | g | % | g | % | |
| Prasmoła + woda cał- | 12,95 | 51,8 | 12,94 | 51,7 | 12,94 | 51,7 | |
| kowita z poszczegól- | 12,79 | 51,1 | 12,92 | 51,6 | 12,92 | 51,6 | |
| nych wytlewań | 13,01 | 52,0 | 13,18 | 52,7 | 12,90 | 51,6 | |
| ngon nguonam | 12,97 | 51,8 | 12,62 | 50,4 | 12,95 | 51,8 | |
| 11 11 | 9 | 6 | 9 | / 0 | · · · · | % | |
| Półkoks | 40 | ,52 | 40. | 46 | 40 | ,35 | |
| Prasmoła | 8 | ,67 | 8. | 46 | 8 | 51 | |
| Woda całkowita | 43 | ,05 | 43 | 20 | 43 | ,20 | |
| Wilgoć | 37 | ,80 | 37 | 80 | 37 | ,80 | |
| Woda rozkładowa | 5 | ,25 | 5.40 | | 5,40 | | |

Wytlewanie węgla brunatnego (4-krotne)

Wyżej wspomniane wahania przy pojedynczych półkoksowaniach (przy przeliczeniu kondensatu z każdego wytlewania) skłoniły do sprawdzenia wyników w porównaniu z 4-krotnym i 10-krotnym wytlewaniem.

Tablica XIII

| | Najniższa ilość destylatu | Najwyższa ilość destylatu | | |
|---|-------------------------------------|------------------------------------|--|--|
| | g | g | | |
| Prasmoła + H ₂ O całkowita Woda całkowita Prasmoła | 12,79 10,76 2,03=8,12% | 13,01 10,76 2,25=9,0% | | |

Seria I (z tabl. XII)

| Seria | \mathbf{II} | $(\mathbf{z}$ | tablicy | XII |
|-------|---------------|---------------|---------|-----|
| | | • | | |

| | Najniższa ilość destylatu | Najwyższa ilość destylatu |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | g | g |
| Prasmoła + H ₂ O calkowita Woda calkowita Prasmoła | 12,62 10,80 1,82=7,28% | 13,18 10,80 2,38=9,52% |

Do wszystkich doświadczeń użyto tego samego wegla brunatnego, lecz o różnych zawartościach wilgoci. Jak widać z tablicy XIV. rezultaty potwierdzają wyniki otrzymane z gazowym weglem płomiennym. Maksymalne odchylenia kilkakrotnych wytlewań (do tego samego odbieralnika) w porównaniu z pojedynczymi wytlewaniami sa jednak wyższe przy weglu brunatnym niż przy weglu kamiennym (tabl. XIV i XI). Na podstawie tego nie można jednak rozstrzygnąć, czy stopień uweglenia odgrywa w tym wypadku rolę. Dopiero przy stosowaniu węgla o 4,8% H₂O różnice w uzyskach prasmoły przy kilkakrotnych wytlewaniach są nieznaczne. Zawartości wody natomiast wykazują jeszcze około 10% różnicy. Potwierdza to nasze założenie, że dopiero przy ilości 5 do 10 g wody rozkładowej i wyżej, wpływ błędów metody ksylenowej ma małe znaczenie. Należy więc stosować węgiel dość znacznie podsuszony oraz używać go do wytlewania w ilości minimum około 100 g. Przy węglu brunatnym podsuszenie do zawartości 5% wody jest możliwe i wykonalne w warunkach laboratoryjnych, z wyeliminowaniem ewentualnej możliwości adsorpcji wody.

W celu sprawdzenia powyższych rozważań wytlewano węgiel brunatny w retorcie o pojemności 100 g (tabl. XV). Ilość wody rozkładowej mieści się wówczas w proponowanych przez nas granicach (około 5 g). Wymiary użytej retorty są inne (rys. 2) niż przy 25-gramowej retorcie. Z tego powodu wyniki są (inny przebieg temperaturowy itp.) nie porównywalne z rezultatami otrzymanymi w mniejszej retorcie (tabl. XII).

5*

Różnice występujące w sumie prasmoły i wody dla różnych serii badań są nieznaczne. Natomiast wahania w zawartości wody rozkładowej wynoszą maksimum (V w porównaniu z I lub III) 14,0% oraz w uzyskach prasmoły (VI w porównaniu z IV) 6%. Wyniki te również potwierdzają, że 5 g wody rozkładowej w destylacie wytlewnym jest w przybliżeniu dolną granicą dla dokładnego oznaczenia wody (i prasmoły) przy stosowaniu metody ksylenowej.

Tablica XIV

| | I | II | III | | |
|-------------------------------|------------|----------|-----------|--|--|
| Serie | Wytlewanie | | | | |
| | pojedyncze | 4-krotne | 10-krotne | | |
| | % | % | % | | |
| Prasmola | 8,521) | 7,63 | 7,10 | | |
| Woda całkowita | 51,35 | 52,21 | 52,67 | | |
| Woda higroskopowa | 48,30 | 48,30 | 48,30 | | |
| Woda rozkładowa | 3,00 | 3,91 | 4,37 | | |
| Prasmoła + woda całkowita | 59,87 | 59,84 | 59,77 | | |
| Prasmoła + woda rozkładowa | 11,52 | 11,54 | 11,47 | | |
| Zawartość wody rozkładowej | | | | | |
| w stosunku do serii I | | 130,00 | 146,00 | | |
| Zawartość prasmoły w stosunku | 7 | | | | |
| do serii I | | 90,00 | 83,00 | | |

Wytlewanie węgla brunatnego A. Zawartość wilgoci w węglu – 48,3% wody

| | I | II | III | | |
|-------------------------------|------------|----------|-----------|--|--|
| Serie | Wytlewanie | | | | |
| | pojedyncze | 4-krotne | 10-krotne | | |
| | % | % | % | | |
| Prasmoła | 13,421) | 12,12 | 11,79 | | |
| Woda całkowita | 20,59 | 21,81 | 22,21 | | |
| Woda higroskopowa | 15,00 | 15,00 | 15,00 | | |
| Woda rozkładowa | 5,59 | 6,91 | 7,21 | | |
| Prasmoła + woda całkowita | 34,01 | 34,03 | 34,05 | | |
| Prasmoła + woda rozkładowa | 19,01 | 19,03 | 19,00 | | |
| Zawartość wody rozkładowej | | | | | |
| w stosunku do serii I | | 126,00 | 131,00 | | |
| Zawartość prasmoły w stosunku | | | | | |
| do serii I | | 90,00 | 85,00 | | |

B. Zawartość wilgoci w węglu - 15,0% wody

| | I | II | III | | |
|-------------------------------|------------|----------|-----------|--|--|
| Serie | Wytlewanie | | | | |
| | pojedyncze | 4-krotne | 10-krotne | | |
| | % | % | % | | |
| | | | 1 | | |
| Prasmoła | 14,101) | 13,41 | 13,32 | | |
| Woda całkowita | 12,22 | 13,11 | 13,00 | | |
| Woda higroskopowa | 4,80 | 4,80 | 4,80 | | |
| Woda rozkładowa | 7,42 | 8,31 | 8,20 | | |
| Prasmoła + woda całkowita | 26,32 | 26,52 | 26,32 | | |
| Prasmola + woda rozkładowa | 21,52 | 21,72 | 21,52 | | |
| Zawartość wody rozkładowej | | | | | |
| w stosunku do serii I | | 112,00 | 110,00 | | |
| Zawartość prasmoły w stosunku | | | | | |
| do serii Î | | 95,00 | 94,00 | | |

C. Zawartość wilgoci w węglu – 4,8% wody

1) Liczby dotyczą średnich wyników z trzech wytlewań.

Tablica XV

Wytlewanie węgla brunatnego w 100-gramowej retorcie (ilość węgla 100 g)

| Serie | I | II | , III | IV | v | VI |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | % | % | %. | % | % | % |
| | | | | | | |
| Półkoks | 41,05 | 41,30 | 41,36 | 41,29 | 41,00 | 41,65 |
| Prasmoła | 8,46 | 8,18 | 8,46 | 8,11 | 8,32 | 8,65 |
| Woda całkowita | 42,90 | 42,75 | 42,70 | 43,30 | 43,50 | 43,15 |
| Woda higroskopowa | 37,80 | 37,80 | 37,80 | 37,80 | 37,80 | 37,80 |
| Woda rozkładowa | 5,10 | 4,90 | 4,90 | 5,50 | 5,70 | 5,35 |
| Gaz i straty | 7,59 | 7,82 | 7,48 | 7,30 | 7,18 | 6,55 |
| Prasmoła + woda | | | | | | |
| całkowita | 51,36 | 50,93 | 51,16 | 51,41 | 51,82 | 51,80 |

WNIOSKI

1. Oznaczenie wagowe sumy prasmoły i wody podczas wytlewania w aluminiowej retorcie Fischera-Schradera umożliwia otrzymanie dobrych wyników nawet przy małych ilościach węgla (25-gramowa retorta).

Korzystnie jest przy tym stosować węgle o możliwie niskiej zawartości wilgoci, np. dla węgla kamiennego $1 \div 3\%$, dla węgla brunatnego $5 \div 10\%$.

Oznaczenie wody rozkładowej w kondensacie za pomocą ogólnie przyjętej metody ksylenowej prowadzi wskutek jej niedokładności przy oznaczaniu małych ilości do znacznych błędów, sięgających do 40%. Uzyskiwane wyniki w tym przypadku są mniejsze od wartości rzeczywistych. Oznaczona przy tym prasmoła, jako różnica między ilością destylatu ciekłego i ilością wody ustalonej objętościowo, wykazuje również znaczne błędy sięgające do 30% (przy węglu gazowym i ziemistym węglu brunatnym).

2. Ilości otrzymanej przy wytlewaniu wody rozkładowej nie powinny wynosić mniej niz $5 \div 10$ g.

3. Przy $5 \div 15$ g uzysku prasmoły stosowana ilość węgla powinna wynosić minimum około 100 g.

4. Oznaczenie wilgoci wykonuje się najkorzystniej w paliwie wyjściowym metodą kriohydratyczną Dolcha lub metodą wagową w suszarce próźniowej.

Pomiar metodą wagową w suszarce atmosferycznej na skutek procesu utleniania może prowadzić nawet w przypadku węgli kamiennych do znacznych błędów.

Przy oznaczaniu wilgoci metodą ksylenową ilość stosowanego węgla powinna zapewnić uzysk wody w ilości co najmniej $5 \div 10$ g.

5. Wskutek wysokiej zdolności adsorpcyjnej półkoksu z ziemistego węgla brunatnego powstają znaczne błędy przy oznaczeniach wody metodą ksylenową.

Literatura

[1] F. Fischer u. H. Schrader, Brennstoffchemie 6, (1920) 87.

[2] H. Broche, Brennstoffchemie 22, (1928) 379.

[3] O. Künle, Brennstoffchemie 6, (1925) 238.

[4] H. Broche, Brennstoffchemie 6, (1925) 292.

[5] E. Graefe, Braunkohle 4, (1906) 581.

[6] Ztschr. Oberschl. Berg- u. Hüttenmänn. Ver. 68, 349 (1929).

[7] Glückauf 63, (1927) 498.

Katedra Chemii i Technologii Węgla Brunatnego Główny Instytut Górnictwa Wpłynęlo we wrześniu 1953 r.

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ И МЕТОДА ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НА ТОЧНОСТЬ РЕ-ЗУЛЬТАТОВ ВЫХОДА ПРАСМОЛЫ В РЕТОРТЕ ФИШЕРА-ШРАДЕРА

Описаны исследования влияния определения воды на выход прасмолы в 25 и 100 грамовых ретортах Фишера-Шрадера. Обращено внимание на факт, что выход прасмолы из серии опытов меньше по сравнению с однократным экспериментом. Это явление объяснено исходя из теоретических рассуждений, а также на основе ряда опытов, в которых изучено: 1. Влияние количества воды в продуктах сухой перегонки на определение ее содержания,

2. Зависимость выхода прасмолы от ошибки эксперимента,

3. Зависимость результатов определения воды от применяемого количества угля.

В исследованиях применялся уголь бурый, а также каменный газовый и пламенный. Изучено содержание воды в жидких продуктах перегонки для однократного и многократного процессов перегонки того же угля до определенного применения, причем применялся уголь с разным содержанием влаги. Найдено оптимальное количество образца и температуру, при которых влияние ошибок для ксиленового метода минимально. Установлено, кроме того, что ксиленовый метод не пригоден для определения воды в полукоксах с большими абсорбционными способностями.

THE INFLUENCE OF WATER AND ITS DETERMINATION ON ACCURACY OF RESULTS AND ON YIELD OF LOW TEMPERATURE TAR IN FISCHER-SCHRADER RETORT.

In presented paper are described experiments concerning the influence of moisture determination upon the yield of low temperature tar in Fischer-Schrader retort It was found a lower yield of law temperature tar in series of tests when compared with single test.

Theoretical considerations and several experiments enabled the explanation of this phenomenon. The experiments depended on solveing the following problems.

1. The influence of water amount in liquid destillate on determination of its content.

2. The dependence of yield of law temperature tar upon apparatus error.

3. The influence of coal quantity upon the results of water determination.

In experiments following types of coal were used: brown coal bitumineus gas and steam coals. It was determined the amount of water in liquid products of law temperature carbonisation by single and by reiterated law temperature carbonisation of this same type of coal, using this same receipt vessel. The used coal contained different amounts of moisture.

The adequate amount, and temperature for brown coal were determined by which the smallest influence of error was bound to used method. It was stated that xylene method is not suitable by water amount determinationes of semi cokes of considerable absorptive properties.

WPŁYW SKŁADU MIESZANKI BENZOLU I ALKOHOLU ORAZ SUSZENIA WĘGLA BRUNATNEGO NA WYDAJNOŚĆ BITUMINÓW

ADAM BARTECKI, mgr inż., st. asystent Katedry Chemicznej Technologii Wegla

W pracy poniższej próbowano wyjaśnić wpływ suszenia na wydajność bituminów wegla brunatnego przy stosowaniu jako rozpuszczalnika benzenu w mieszaninie z alkoholem etylowym. Równocześnie zbadano zależność tej wydajności od składu wspomnianej mieszaniny rozpuszczalników.

Część teoretyczna

EKSTRAKCJA I BITUMINY WĘGLA BRUNATNEGO

Dotychczas nie podano ścisłej i jednoznacznej definicji bituminów. Terminu tego używa się zarówno na gruncie technologii asfaltów i pokrewnych substancji [1,2], jak też w dziedzinie technologii paliw. W tym ostatnim przypadku ogólnie stosowaną definicją jest określenie Erdmanna [3], według którego bituminy są to związki organiczne pochodzenia naturalnego, rozpuszczalne we wrzącym benzenie, alkoholu i innych rozpuszczalnikach organicznych. Podobną definicję podają Stadnikow [4], Scheer i inni [5]. Według Strache-Lanta [6] bituminy określa się zwykle jako część paliw naturalnych, rozpuszczalną we wrzącym benzenie.

W pracy niniejszej wyrazu bituminy uzywać się będzie na określenie substancji węgla brunatnego, które rozpuszczają się w organicznych rozpuszczalnikach, nie powodujących zmiany substancji węglowej.

Trudności określenia bituminów zwiększa fakt, że główną i praktycznie jedyną metodą ich oznaczania jest ekstrakcja rozpuszczalnikami. Ten zaś proces, jak stwierdzono, zależy od następujących czynników:

- 1) rodzaju i sposobu przygotowania węgla,
- 2) rodzaju rozpuszczalnika,
- 3) warunków ekstrakcji.

Wynikiem tych zależności są różne wydajności procesu ekstrakcji, a więc i równoznaczne z tym zawartości bituminów określone w ten spo-
sób. Dla krótkiego scharakteryzowania wspomnianych zależności należy podać, że:

1. Zależność od warunków ekstrakcji czyli od parametrów procesu, takich jak temperatura i ciśnienie, spowodawała wprowadzenie podziału analitycznego bituminów na: bituminy uzyskane pod normalnym ciśnieniem, czyli bituminy A, bituminy uzyskane pod zwiększonym ciśnieniem, czyli bituminy B, bituminy uzyskane pod ciśnieniem wodoru, czyli pseudobituminy.

2. Zależność od wstępnego przygotowania węgla znalazła wyraz w odróżnieniu bituminów uzyskanych po uprzednim traktowaniu węgla kwasami mineralnymi – określono ją nazwą bituminy C.

3. Inne zależności od rodzaju rozpuszczalnika lub od innego przygotowania niż wspomnianego pod pozycją 2, nie znalazły wyrazu w specjalnej nomenklaturze uzyskiwanych bituminów. Ponieważ w pracy doświadczalnej badano wpływ rodzaju rozpuszczalnika i sposobu przygotowania węgla przed ekstrakcją, wspomnę tu pokrótce o niektórych pracach i wynikach doświadczalnych dotyczących tych problemów.

WPŁYW RODZAJU ROZPUŚZCZALNIKA NA WYDAJNOŚĆ BITUMINÓW

Od chwili rozpoczęcia badań nad ekstrakcją wosku montanowego [7, 8, 9, 10] i przemysłowego zastosowania [11] użyto do ekstrakcji węgla brunatnego ogromnej liczby rozpuszczalników. Omówienia ich dokonali między innymi Erdmann-Dolch [12], Strache-Lant [13], ostatnio W. Kiebler w zbiorowej pracy Lowry'ego [14]. Z wszystkich zestawień wynika jasno, że wydajności bituminów dla różnych rozpuszczalników są różne i trudno je przewidzieć na podstawie własności rozpuszczalnika. W literaturze nie brak jednak prób ujęcia zależności wydajności ekstraktów od pewnych fizykalnych własności rozpuszczalnika (np. od prężności wewnętrznej, stałej dielektrycznej, momentu dipolowego i innych [15, 16]. Tym niemniej można stwierdzić, że ilość bituminów zależy niewątpliwie tak od rozpuszczalników, jak i od węgla.

Typowym przykładem w tym przypadku jest mieszanina benzolu z alkoholem etylowym, najczęściej używana do ekstrakcji węgla brunatnego. Stosowanie powyższej mieszaniny datuje się od roku 1918 [17]. Literatura podaje najczęściej jako optymalne stężenie alkoholu 50% lub 30%, ostatnio także 26% [18, 19].

Jednakże optymalny skład mieszaniny jest pojęciem względnym, gdyż jak to wykazały między innymi także ostatnie prace [20, 21, 22], największą wydajność otrzymano przy stosowaniu 30%-ego, w innym przypadku zaś 50%-ego dodatku alkoholu. Dobrym dowodem twierdzenia, że sam skład nie decyduje o własnościach rozpuszczania jest obserwacja nad rozpuszczaniem we wspomnianej mieszaninie benzolu i alkoholu takiej substancji, jak welna kolodionowa [23]. Otrzymano bowiem w tym przypadku najlepsze wyniki przy stosowaniu mieszaniny 60% alkoholu i 40% benzolu.

Mieszanina benzolu i alkoholu daje przeciętnie 150% ekstraktu z węgla brunatnego w porównaniu z wydajnością ekstraktu benzolowego (100%). Wzrost ten tłumaczy Bube [17] możliwością większego dostępu rozpuszczalnika do cząstek bitumicznych, co jest zrozumiałe w przypadku alkoholu jako środka mieszającego się z wodą. Dobre potwierdzenie tego założenia znajduje się w pracy własnej [20], gdzie wykazano, że skuteczność działania mieszaniny benzenu z 10%-owym dodatkiem alkoholu związana jest z zawartością wilgoci w ekstrahowanym węglu.

WPŁYW WŁASNOŚCI I SPOSOBU PRZYGOTOWANIA WĘGLA BRUNATNEGO NA WYDAJNOŚĆ BITUMINÓW

Temat powyższy jest obszerny i obejmuje wiele zależności .W związku z przedmiotem niniejszej pracy omówię tu wpływ zawartości wilgoci i suszenia na wydajność bituminów.

Zawartość wilgoci w surowym weglu brunatnym dochodzi do 60% (tzw. wilgoć kopalniana). Celowe byłoby z tego wzgledu dokładne i systematyczne zbadanie, jak ze zmianą zawartości wilgoci zmienia się wydajność bituminów. W dostepnej mi literaturze nie znalazłem takich systematycznych badań. Nie ulega jednak watpliwości, że problem ten ze względu na techniczne zastosowanie musiał być w mniejszym lub większym zakresie badany. Prawie wszystkie wzmianki patentowe polecają jako optymalna wilgotność surowca do ekstrakcji zawartość 15-25%wody. W podanym przez Erdmanna-Dolcha zestawieniu widać, że 10 użytych rozpuszczalników [24] ekstrahowało więcej bituminów (w przeliczeniu na jednakową masę węgla z 15% wody) z węgla z wilgocią kopalnianą niż z węgla suszonego do zawartości 16,5% wody. Zestawienie powyższe może być uważane jednak o tyle za niekompletne, że nie podano wielkości ziarna węgla ekstrahowanego, sposobu suszenia surowca przed ekstrakcją, jak również nie podkreślono, że ekstrakcja ta była zupełna. Czas ekstrakcji 3,5 godz. wystarczy na ogół w aparatach Graefego, natomiast przeważnie jest nie wystarczający w aparatach Soxhleta.

Powyższe momenty mogą jednakże wpływać ze swej strony na wydajność procesu. Jako przykład znaczenia wielkości ziarna może służyć zestawienie podane przez powyższych autorów [25] (tablica 1).

Z tablicy widać, że dla trzech ostatnich wielkości ziarna sprawdzają się wyżej podane zależności, tzn. w serii doświadczeń I otrzymano najwięcej ekstraktu z węgla z około 48% H₂O, w serii II mniej bituminów

| T | a | b | li | ca | I |
|---|---|---|-----|-----|---|
| - | ~ | ~ | ~ ~ | ~ ~ | - |

| Wielkość ziarna surowca w mm | H ₂ O % | Ilość bituminów % | Bituminy w przeliczeniu na węgiel z 15% H ₂ O % |
|------------------------------------|-----------------------|-------------------------|---|
| ponad 10,0 | 48,5 | 5,5 | 9,07 |
| I " 3,5 | 49,0 | 6,1 | 10,16 |
| ,, 2,5 | 49,2 | 7,8 | 13,05 |
| ,, 1,0 | 47,2 | 8,9 | 14,32 |
| poniżej 1,0 | 48,3 | 8,3 | 13,64 |
| ponad 10,0 | 23,0 | 10,6 | 11,70 |
| " 3,5 | 12,4 | 10,9 | 10,57 |
| II " 2,5 | 12,5 | 9,4 | 9,13 suszony! |
| " 1,0 | • 10,6 | 11,1 | 10,55 (fabrycz- |
| poniżej 1,0 | 9,9 | 11,2 | 10,50 nie) |
| ponad 10.0 | | 11,1 | 9,43 |
| , 3,5 | ślady | 10,4 | 8,84 suszony |
| III " 2,5 | 22 | 9,4 | 7,99 do stałej |
| , 1,0 | | 10,1 | 8,58 wagi w |
| poniżej 1,0 | | 9,7 | 8,24 105° |
| | 4 | 1 | 1 |

z węgla o zawartości 10% H_2O , wreszcie w serii III najmniej z węgla praktycznie bezwodnego. Regularność ta nie odnosi się do frakcji powyżej 3,5 i 10 mm. Frakcja ponad 10 mm dała najwyższą wydajność, gdy węgiel miał 23% wody (wobec 48,5% wilgotnego), tj wartość nieco większą lub też odpowiadającą przeciętnej zawartości w węglu powietrznosuchym; najmniejszą zaś, gdy węgiel miał wilgoć kopalnianą. Także frakcja ponad 3,5 mm dała największą wydajność z węgla podsuszonego, najmniejszą zaś z węgla suchego. Również w tym opisie nie podano w jakim aparacie przeprowadzono ekstrakcje, ani też czy ekstrakcja była zupełna. Wyniki pracy własnej, w której zasadniczo uzyskano dane zgodne ze wspomnianymi, można porównywać tylko z pewnym przybliżeniem z podanymi, ze względów wymienionych wyżej.

Te dane tłumaczą jednak w dużym stopniu, dlaczego w ekstrakcji przemyslowej używa się surowca o wspomnianej wilgoci (oprócz innych przyczyn natury ekonomicznej). Stosowana bowiem wielkość ziarna jest rzędu około 8-12 mm, a więc taka, która zapewnia wzrost wydajności bituminów po wysuszeniu do około 15% wody.

Znane w literaturze są badania Fischera i Schneidera [26] nad wpływem wilgoci oraz suszenia na wydajność bituminów. Badając węgiel brunatny z Czech, Środkowych Niemiec i Dolnych Łużyc otrzymali wymienieni autorzy we wszystkich trzech przypadkach mniejsze ilości bituminów, gdy węgiel poprzednio wysuszono do stałej wagi (w 105° C).

Tak więc wydajności te były następujące:

węgiel czeski z zawartością 18% H₂O dał ekstraktu 2,2%, wysuszony 1,2%; węgiel środkowo-niemiecki z zawartością H₂O 9% dał ekstraktu 15,5%, wysuszony 11,5%; węgiel dolno-łużycki z zawartością 11% H₂O dał ekstraktu 14%, wysuszony 11,1%.

Ekstrakcję przeprowadzili autorzy benzolem w aparacie Soxleta w ciągu 6 godzin, używając stale węgla o jednakowym ziarnie. Po zwilżeniu do prawie takiej zawartości wody, jaką miał on przed suszeniem, otrzymano jednakową wydajność. Autorzy stwierdzili, że większa wydajność bituminów przy wyższej zawartości wody nie może być uwarunkowana rozpuszczaniem się substancji humusowych.

Zbadanie wpływu zawartości wilgoci jest o tyle skomplikowane, że łączy się ono z problemem wpływu suszenia — w każdym razie w dotychczasowym ujęciu tego zagadnienia. Jednakże suszenie jest procesem, który ze swej strony nie pozostaje bez wpływu na własności substancji węglowej. Mogą tu działać dwie przyczyny: wpływ podwyższonej temperatury i wpływ tlenu powietrza w temperaturze suszenia. Dlatego wydaje się celowe, by badania nad wpływem wilgoci oddzielić od badań nad wpływem suszenia. Istnieją między innymi takie możliwości. Wodę można usunąć przez wyciskanie (prasowanie) lub rozszerzając doświadczenia Fischera i Schneidera — do wysuszonego węgla dodawać różne ilości wody. Oczywiście obie te możliwości nie są identyczne.

Część doświadczalna

Przystępując do badań nad niektórymi zjawiskami związanymi z ekstrakcją węgli brunatnych, postawiono sobie za cel:

1) ustalenie optymalnego skladu mieszanki benzolu z alkoholem do ekstrakcji dwóch krajowych węgli brunatnych A_1 i B;

2) zbadanie wpływu sposobu suszenia na wydajność bituminów z węgli A_1 i B;

3) zbadanie wpływu temperatury suszenia na wydajność bituminów z węgla A_2 .

Do badań użyto trzech krajowych węgli brunatnych, których zawartości wody i popiolu podano w tablicy II.

Do ekstrakcji stosowałem alkohol etylowy rektyfikowany 96,5% oraz benzol frakcji 80-82 °C.

Tablica II

| L. p. | Węgiel | H₂O w wilgotnym węglu W _c w % | H2O w powietrznosuchym węglu¹) w % | Popiół w przelicze- niu na bezwodny węgiel w % |
|-------|--------|--|--|--|
| ·I | A | 34 | 9,44 | 33,80 |
| 2 | B | 60 | 12,30 | 11,27 |
| 3 | A_2 | 56 | 10,40 | 7,09 |
| | - | | 3 | |

USTALENIE OPTYMALNEGO SKŁADU MIESZANINY BENZOLU Z ALKO-HOLEM DLA EKSTRAKCJI WĘGLA

Metoda pracy

Średnią próbkę węgla rozdrobnionego do wielkości ziarna 1-3 mm stosowano do ekstrakcji w ilości 25 g w stanie wilgoci kopalnianej. Ekstrakcję prowadzono w aparatach Graefego lub Soxhleta.

Ekstrakcje węgla A_1 wykonałem przy użyciu czystego benzolu oraz mieszaniny benzolu z dodatkiem 10, 20, 30, 40, 50,60 i 70% alkoholu, ekstrakcje węgla *B* czystym benzolem oraz mieszanką z 10, 30 i 50% alkoholu. Odważony węgiel umieszczałem szybko (w gilzie) w aparacie Soxhleta lub Graefego, a do kolby wlewałem 200 cm³ rozpuszczalnika. Stosunek rozpuszczalnika do węgla wynosił w przybliżeniu 8:1. Ekstrakcja w aparacie Soxhleta trwała 8 godzin; po tym czasie spływające krople rozpuszczalnika były bezbarwne, podczas gdy w ciągu procesu miały one żółte zabarwienie o różnej intensywności. Ponieważ bezbarwność kropel nie zawsze oznacza koniec ekstrakcji, sprawdzałem zakończenie przez odparowanie rozpuszczalnika na szkiełku zegarkowym.

Po skończonej ekstrakcji oddestylowałem do sucha (ślady pod zmniejszonym ciśnieniem) rozpuszczalnik, a pozostałość suszyłem w suszarce w temperaturze 105°C przez okres czterech godzin. Konwencjonalny czas suszenia — cztery godziny — okazał się wystarczający do prawie całkowitego wysuszenia (całkowite często trwało ponad tydzień), a poza tym zapobiegał wtórnym zmianom (polimeryzacji, utlenianiu).

Proces ekstrakcji w aparacie Soxhleta trwał dla każdej próbki około 8 godzin. Dla przyśpieszenia procesu ekstrakcji zastosowałem następnie aparat Graefego, w którym ekstrakcja trwała około 2,5 do 3 godzin i była wyczerpująca.

Wyniki ekstrakcji obu węgli podane są w tablicach III i IV oraz graficznie na rysunku 1. Wyniki podano dla węgla wilgotnego oraz obliczono

¹) Zawartość wilgoci nie zmieniająca się podczas dwu kolejnych pomiarów w odstępie 24 godzin.

dla węgla bezwodnego, jak też dla bezwodnego i bezpopiolowego. W ujęciu graficznym wydajności z węgla wilgotnego oznaczono linią ciągłą, przeliczone na węgiel bezwodny linią przerywaną z kropkami, w przeliczeniu na bezwodny i bezpopiołowy — linią przerywaną.



WNIOSKI

1. Z tablic III i IV widać, że optymalną wydajność bituminów można uzyskać z badanych węgli, stosując różny skład mieszaniny benzolu i alkoholu; dla węgla B mieszanina ta zawiera 30% alkoholu i 70% benzolu, dla węgla A_1 50% alkoholu i 50% benzolu.

Wynika z tęgo, że dla różnych węgli może istnieć inny optymalny skład mieszanin benzolu i alkoholu.

2. W obu węglach spostrzega się znaczne zwiększenie wydajności bituminów, które uzyskano stosując do ekstrakcji zamiast czystego benzolu mieszaninę 90% benzolu i 10% alkoholu.

Można zbadać, czy zwiększenie to związane jest z jakąś określoną zawartością alkoholu, czy też stopniowo rośnie w interwale od 0% do 10% alkoholu dodawanego do benzolu.

3. Wzrost wydajności bituminów przy dalszym wzroście procentowego dodatku alkoholu do benzolu nie jest zbyt duży: dla węgla A_1 różnica między wydajnością bituminów otrzymaną przy użyciu najlepszego składu mieszanki, mianowicie 50% alkoholu i benzolu, a wydajnością uzyskaną mieszaniną 10% alkoholu z dodatkiem 90% benzolu wynosi 0,76%; dla węgla B wynosi ona 0,41%.

Tablica III

| Wegiel | A_1 |
|--------|-------|
| 11 28 | T |

| colejny rakeji | d mieszanki enzol Ikohol | Wydaj- ność w g | Wydajność % z węgla wilgotnego | | Wydajność % w przeliczeniu na węgiel bezwodny | | Wydajność % w przeliczeniu na węgiel bezwodny i bezpopiołowy | |
|-------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-------------|---|---------|---|---------|
| Nr 1 eksti | Skła 1. b 2. al | | poszczeg. | średnie | poszczeg. | średnie | poszczeg. | średnie |
| 1 | 1. 100 % | 1,24 | 4.96 | 4.00 | 7,51 | 7 54 | 11,35 | 11.40 |
| `2 | 2. 0% | 1,25 | 5,00 | 4,98 | 7,58 | 7,0± | 11,44 | 11,40 |
| 3 | 1. 90 % | 1,77 | 7,08 | F 10 | 10,72 | 10.07 | 16,20 | 10.49 |
| 4 | 2. 10 % | 1.82 | 7,28 | 7,18 | 11,03 | 10,87 | 16,65 | 10,42 |
| 5 | 1. 80 % | 1,81 | 7,24 | F 90 | 10,97 | 10.01 | 16,57 | 10.40 |
| 6 | 2. 20 % | 1,79 | 7,16 | 7,20 | 10,85 | 10,91 | 16,38 | 10,48 |
| 9 | 1. 70 % | 1,90 | 7,60 | | 11,52 | 11 77 | 17,39 | 18.84 |
| 8 | 2. 30 % | 1,98 | 7,71 | 7,75 | 11,99 | 11,75 | 18,10 | 17,74 |
| 9 | 1. 60 % | 1,81 | 7,24 | = 40 | 10,97 | 11.99 | 16,57 | 17 10 |
| 10 | 2. 40 % | 1,93 | 7,72 | -7,48 | 11,70 | 11,33 | 17,67 | 17,12 |
| 11 | 1. 50 % | 1,98 | 7,92 | = 0.4 | 12,00 | 10.00 | 18,10 | 10.10 |
| 12 | 2. 50 % | 1,99 | 7,96 | 7,94 | 12,06 | 12,03 | 18,22 | 18,10 |
| 13 | 1. 40 % | 1,86 | 7,42 | = 01 | 11,27 | 11 70 | 16,98 | 17 (0 |
| 14 | 2. 60 % | 1,95 | 7,80 | 7,61 | 11,82 | 11,53 | 17,85 | 17,43 |
| 15 | 1. 30 % | 1,82 | 7.28 | – 99 | . 11,03 | 11.00 | 16,65 | 10 == |
| 16 | 2. 70 % | 1,84 | 7,36 | 7,32 | 11,15 | 11,09 | 16,86 | 10,70 |

Tablica IV

Wegiel B

| | | | | | | | 17. 17. | |
|--------------------|----------------------------------|----------------------|--------------------------------------|---------|---|---------|---|---------|
| kolejny srakeji | ad mieszanki oenzol Jkohol | Wydaj- ność wg | Wydajność % z węgla wilgotnego | | Wydajność % w przeliczeniu na węgiel bezwodny | | Wydajność % w przeliczeniu na węgiel bezwodny i bezpopiołowy | |
| Nr ekst | Skła 1. l 2. s | | poszczeg. | średnie | poszczeg. | średnie | poszczeg. | średnie |
| _ 17 | 1. 100 % | 0,54 | 2,18 | 915 | 5,41 | = 90 | 6,08 | 6.09 |
| 18 | 2. 0% | 0,53 | 2,12 | 2,15 | 5,30 | 5,30 | 5,98 | 0,03 |
| 19 | 1. 90 % | 1,04 | 4,18 | 4.01 | 10,42 | 10 53 | 11,70 | 11.01 |
| 20 | 2. 10 % | 1,06 | 4,24 | 4,21 | 10,60 | 10,51 | 11,93 | 11,81 |
| 21 | 1. 70 % | 1,15 | 4,60 | 4.69 | 11,50 | | 12,98 | 19.09 |
| 22 | 2. 30 % | 1,16 | 4,64 | 4,02 | 11,60 | 11,99 | 13,08 | 13,03 |
| 23 | 1. 50 % | 1,12 | 4,48 | 4.91 | 11,21 | 10.0= | 12,67 | 10.04 |
| 24 | 2. 50 % | 1,05 | 4,20 | 4,31 | 10,50 | 10,87 | 11,82 | 12,24 |

4. Wobec stosunkowo małej różnicy między wydajnością bituminów uzyskiwanych przy stosowaniu optymalnego dla danego węgla składu mieszanki benzolu + alkohol i uzyskiwanych przy użyciu mieszaniny benzolu +10% alkoholu, należałoby zbadać, czy i w ekstrakcji przemysłowej opłacaloby się zredukować ilość alkoholu w mieszaninie z benzolem do 10%.

Ażeby uzmysłowić sobie wnioski przedstawione w punktach 2-4 bardziej przejrzyście, podaję tablicę V, która obejmuje wyniki wspomnianych oraz następnych ekstrakcji (wykonanych również na węglu A_1).

| \mathbf{T} | a | b | li | c | a | V |
|--------------|----|---|----|---|----|---|
| _ | ~~ | | | | ~~ | |

| Węgiel | w węglu % H ₂ O | <i>a</i> 10 | a.30/10 | $\begin{vmatrix} \frac{1}{a_{10}} \cdot 100 \\ \mathbf{W}^{-0}/0 \end{vmatrix}$ | $ \begin{vmatrix} \frac{1}{a_{30/10}} & 100 \\ \mathbf{w}^{0}/_{0} \end{vmatrix} $ | $a_{{}_{50/10}}$ | Uwagi |
|--------|-------------------------------|-------------|---------|---|--|------------------|--------------------------|
| B | 60 | 1,96 | 1,10 | 51,102 | 90,89 | 1,03 | |
| A_1 | 34 | 1,44 | 1,08 | 69,44 | 92,59 | 1,10 | |
| A_2 | 56 | 1,84 | | 54,34 | - | _ | |
| ,, | 5 | 1,48 | | 67,57 | · · | | suszony w100º-1 godz. |

W tablicy tej użyłem następujących oznaczeń: $a_{10} = \frac{c}{k}; \quad a_{20/10} = \frac{d}{c};$

$$a_{\frac{50}{10}} = \frac{g}{c},$$

gdzie

- c wydajność bituminów przy użyciu mieszaniny benzolu $+10\,\%$ alkoholu,
- d wydajność bituminów przy użyciu mieszaniny benzolu +30% alkoholu,
- g wydajność bituminów przy użyciu mieszaniny, benzolu $+50\,\%$ alkoholu,
- k wydajność bituminów przy użyciu czystego benzolu.

Dane w tablicy V odnoszące się do węgla A_2 uzyskano w ten sposób, że ekstrahowano go w stanie wilgotnym i po wysuszeniu czystym benzolem i mieszaniną benzolu +10% alkoholu. Suszenie przeprowadzono w 100° C w suszarce w ciągu jednej godziny. Wyniki ekstrakcji węgla A_2 zestawiono w tablicy VI.

Chemia I

6

| Węgiel | A_2 |
|--------|-------|
|--------|-------|

Tablica VI

| lejny Ikcji | ^{0/0} /0 H ₂ O | °/0 H _* O Rozpuszczalnik | | lość | ⁰∕₀ wydajności w stosunku do węgla bezwodnego i bezpopiołowego | |
|------------------|---------------------------------------|--|------------|-----------|---|---------|
| Nr kol ekstra | - | | węgla q | bituminów | - poszczeg. | średnia |
| 57 | | | 24,79 | 0,87 | 8,79 | 0.00 |
| 58 | | 100% benzolu | 25,18 | 0,99 | 9,80 | 9,29 |
| 59 | 56 | 90% benzolu | 25,18 | 1,67 | 16,45 | |
| 60 | | 10%/o alkoholu | 25,08 | 1,74 | 17,25 | 16,85 |
| 61 | | | 12,06 | 0,80 | 7,28 | |
| 62 | 5 | 100% benzolu | 12.12 | 0.83 | 7,00 | 7,14 |
| 49-53 | 5 | 90º/₀ benzolu 10º/₀ alkoholu | | | | 11,39 |

Z tablicy VI widać, że:

a) wydajności uzyskane przy użyciu czystego benzolu i mieszanin alkoholu i benzolu związane są do pewnego stopnia z wilgocią węgla. W węglu *B*, który zawiera 60% wilgoci stosunek wydajności bituminów uzyskanych przy użyciu mieszaniny benzolu +10% alkoholu do wydajności bituminów uzyskanych przy użyciu czystego benzolu wynosi 1,96 (a_{10}); dla węgla A_1 zaś, który zawiera 34% wody tylko 1,44;

b) wydajności bituminów uzyskanych z węgla A_1 o wilgoci 56% były większe przy stosowaniu raz czystego benzolu, drugi raz mieszaniny benzolu +10% alkoholu, niż z tego samego węgla wysuszonego do zawartości 5% wilgoci; a_{10} dla wilgotnego węgla wynosiła 1,82, zaś dla przesuszonego 1,54.

ZBADANIE WPŁYWU SPOSOBU SUSZENIA NA WYDAJNOŚĆ BITUMINÓW Z WĘGLI A_1 i B

Metoda pracy

Dla zbadania wpływu sposobu suszenia węgla na wydajność bituminów obrałem takie warunki doświadczalne, aby wszystkie czynniki mogące wpływać na proces ekstrakcji były stałe.

1. Chcąc wyeliminować wpływ zawartości wilgoci dążyłem do otrzymania we wszystkich sposobach suszenia węgla próbek o jednakowej zawartości wody. 2. Jako granicę, do której starałem się doprowadzić wszystkie próbki (w zakresie 1 do 2%), obrałem wilgotność węgla powietrznie suchego. Mimo, że pojęcie to dokładnie może być sformułowane tylko w połączeniu ze względną wilgotnością powietrza, w pewnych granicach określa ono przeciętny stan węgla. Za obraniem takiej właśnie wilgoci przemawiały następujące momenty:

a) można było wyeliminować do pewnego stopnia wynikającą z koloidalnej natury węgla własność pobierania wody, które to zjawisko zachodzi, gdy węgiel brunatny ma mniej wilgoci niż to odpowiada względnej wilgotności powietrza;

b) suszenie do danej zawartości wody określa jednoznacznie czas suszenia — obie te wartości dają bowiem krzywą suszenia, określoną równaniem w=f(z), gdzie w — wilgoć, z — czas.

Suszenie węgla do stałej wagi byłoby naturalnie znacznie prostsze. Dwie próbki tak wysuszone mogły jednak znajdować się w suszarce jeszcze przez pewien czas, który nie był potrzebny do suszenia. Gdyby np. dwa ważenia ustalające stałość wagi odbywały się nawet co 30 minut, nie można by jednoznacznie określić, w jakim czasie trwało jeszcze odparowanie wilgoci, a w jakim tylko działanie tlenu powietrza w temperaturze suszenia. Gdy natomiast prowadzi się suszenie do określonej zawartości wilgoci, wtedy dla danej suszarki czas ten jest w przybliżeniu ustalony. Od czasu zaś działania tlenu powietrza zależy (m. in.) utlenianie podczas suszenia;

c) suszenie do tej zawartości miało wreszcie aspekt praktyczny, gdyż tak (przeciętnie) suszy się w technice (15 do 25%).

3. Chcąc uzyskać suszenie na jednakowej powierzchni (zmienna procesu utleniania), postępowałem w ten sposób, że na bibule wielkości mniej więcej 1/2 arkusza papieru rozsypałem jednakową ilość, 20 g węgla o ziarnie 1-3 mm.

4. Do ekstrakcji brałem zawsze węgiel o uziarnieniu 1-3 mm. Powodowałem się tu następującymi przesłankami:

a) proces ekstrakcji przebiega dla surowca o jednakowym ziarnie lepiej i równomierniej, nie ma bowiem zamykania przestrzeni między większymi ziarnami przez ziarna mniejsze [27];

b) przytoczone dane Erdmanna-Dolcha wskazują, że ziarna o mniejszej wielkości mają zawartość wody odpowiadającą przeciętnej;

c) rozpadanie się podczas suszenia ziaren węglowych jest najmniejsze przeważnie dla ziarna o wymiarach 2-3 mm; zmniejszona jest więc w ten sposób możliwość powstania niejednorodnej próby [26];

d) rozkład bituminów, jak wskazali Erdmann i Dolch, jest we wszystkich frakcjach równomierny [28].

Podczas pracy postępowałem w ten sposób, że wpierw oznaczałem wilgotność węgla powietrzno-suchego. Suszylem więc 7 próbek po 30 g węgla na bibule o powierzchni 0,5 arkusza papieru. Co 24 godziny badałem metodą ksylenową zawartość wilgoci.

Węgiel A_1 był po czterech dniach powietrzno-suchy, węgiel zaś B po pięciu dniach.

Wyniki odnoszące się do niektórych sposobów suszenia obu węgli



przedstawiłem w tablicy VII oraz graficznie na rysunku 2, na którym sposoby suszenia oznaczone są literami:

- a suszenie na powietrzu (frakcja 1—3 mm),
- b suszenie w suszarce w temperaturze około 50° C,
- c suszenie w eksykatorze próżniowym nad stężonym ${\rm H_2SO_4}$ węgla $A_1,$
- d suszenie w suszarce w temperaturze około 57° C,
- e suszenie w eksykatorze próżniowym nad stężonym H₂O węgla B.

| Węgiel | Metoda suszenia | Czas suszenia | Zawartość wilgoci | Uwagi |
|----------------|--------------------|------------------|----------------------|--------------------------|
| A ₁ | | | 34 º/u | Sitowa frakcja |
| | na powietrzu | 24 godz. | 22 º/o | $1 - 3 \mathrm{mm}$ |
| | | 48 ,, | 15 º/o | |
| | | 72 " | 13 % | |
| | | 96 ,, | 9 º/o | |
| | | | 41 | Różne ziarno |
| | w suszarce | 30 min. | 12,5 º/g | |
| | w 50° | 40 ,, | 10,5 º/o | |
| | | 60 ,, | 4,1 º/o | |
| | | | 34 º/o | Frakcja 1—3 mm |
| | w eksykatorze | 7 godz. | 23,5 % | |
| | próżniowym | 7,5 ,, | 7,98 º/o | |
| | | 8 ,, | 7,18 % | |
| | | 14 ,, | 2,85 % | |
| В | | | 60 º/o | Frakcja sitowa 1—3 mm |
| | w suszarce | 50 min. | 22,5 % | |
| | w 57º | 65 " | 11,7 % | |
| - | | . 80 ,, | 5,5 º/o | |
| | w eksykatorze | 12 godz. | 15 % | |
| | próżniowym | 14 ,, | 11,6 % | |

Tablica VII

W pracy stosowałem następujące sposoby suszenia:

- 1) na powietrzu w temperaturze pokojowej,
- 2) w suszarce w temperaturze około 50°C,
- 3) w suszarce w temperaturze około 115°C,
- 4) w suszarce w temperaturze około 150°C,
- 5) w eksykatorze próżniowym nad stężonym H_2SO_4 pod ciśnieniem około 30 mm Hg.

Po wstępnym ustaleniu czasu, po którym próbka w danym sposobie dochodziła do żądanej zawartości wilgoci, postępowałem następująco: odważałem próbki po 30 g w szczelnych słoikach i suszyłem według otrzymanych poprzednio danych. Następnie oznaczałem w dwu próbkach metodą ksylenową zawartość wody. Przez ważenie próbek przeznaczonych do ekstrakcji i tych, w których oznaczałem wilgotność, można się było przekonać, że miały one prawie jednakową masę.

Do ekstrakcji stosowałem mieszaninę 90% benzenu +10% alkoholu, przy czym stosunek rozpuszczalnika do węgla wynosił 10:1.

Wyniki zebrane są w tablicach VIII i IX oraz graficznie na rysunku 3. W metodzie graficznego ujęcia przedstawiono zależność procentowej



wydajności bituminów od sposobu suszenia w postaci prostokątów o jednakowej podstawie a różnej wysokości. Linią ciągłą oznaczono tu również wydajności z wilgotnego węgla, linią przerywaną z kropkami wydajności przeliczone na węgiel bezwodny a linią przerywaną na węgiel bezwodny i bezpopiołowy.

WNIOSKI

1. Zwraca uwagę najmniejsza wydajność procentowa bituminów uzyskanych z węgli suszonych na powietrzu oraz najwyższa wydajność z węgli suszonych w eksykatorze próżniowym nad kwasem siarkowym.

Mogło to być spowodowane następującymi czynnikami:

a) suszenie na powietrzu trwało długo w porównaniu z innymi sposobami; wskutek tego mogły zajść zmiany powodujące zmniejszenie się rozpuszczalności bituminów;

| Τa | blica | VIII |
|----|-------|------|
| | | |

Wegiel Λ_1

| Metoda suszenia | | suszenia | Tempe- ratura °C | Ilość węgla g | % H2O | lajność raktu w g | Wydajność % z wilgotnego węgla | | Wydajność % przeliczona na węgiel suchy | | Wydajność % przeliczona na węgiel bezwodny i bezpopiołowy | | | | | | | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------------------|---|---------------------|-------------|----------------------|-----------------------------------|---------|---|---------|--|-----------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Nr ekst | Czas | | | | | Wyc ekst | poszczeg. | średnic | poszczeg. | średnie | poszczeg. | średnie | | | | | | | | |
| 25 | na | 96 | poko- | 17,81 | 1 | 1,23 | 6,89 | 7.09 | 7,61 | 7,79 | 11,49 | 11,79 | | | | | | | | |
| 26 | po- wietrzu | godz. | jowa | 17,86 | 3,44 | 1,29 | 7,23 | 1,02 | 7,97 | | 12,00 | | | | | | | | | |
| 27 | w | 42 | 42 | 42 | ~ 500 | 5.00 | ~ 500 | ~ 500 | - 509 | 5.00 | at 500 | 17,24 9,0 | 9,0 | 1,28 | 7,42 | 0 | 8,15 | 0.00 | 12,30 | 10 70 |
| 28 | suszarce | min. | ~ 50 | 18,04 | 8,87 | 1,38 | 7,65 | 7,53 | 8,40 | 8,22 | 12,75 | 12,02 | | | | | | | | |
| 29 | w | 15 | ~ 1150 | 17,20 | 17,20 | 1,43 | 8,33 | 9.10 | 8,07 | 0.04 | 13,70 | 13,35 | | | | | | | | |
| 30 | suszarce | min. | ~ 115 | 17,60 | 8,10 | 1,39 | 7,88 | 8,10 | 8,57 | 8,84 | 13,00 | | | | | | | | | |
| 31 | w | 11 | $\approx 150^{\circ} \begin{bmatrix} 1\\ -\\ 1 \end{bmatrix}$ | 18,20 | 9,32 | 1,44 | 7,92 | 0.09 | 8,74 | 0.05 | 13,20 | 13,36 | | | | | | | | |
| 32 | 2 suszarce | min. | | 17,90 | | 1,45 | 8,12 | 8,02 | 8,95 | 8,89 | 13,52 | | | | | | | | | |
| 33 | w eksy- katorze | y- ze 75 io- godz. n | 30 mm | 0 mm 16,93 | 30 mm 16,93 | 7.00 | 1,39 | 8,17 | 0.24 | 8,90 | 0.02 | 13,42 | 19.69 | | | | | | | |
| 34 | próżnio- g wym | | godz. | godz. | godz. | godz. | godz. | godz. | kg | 17,03 | 7,98 | 1,44 | 8,45 | 9,34 | 8,21 | 9,03 | 13,85 | 13,63 | | |

87

| | • | | | | | | w ęgie | | | | | | |
|--------------------|--------------------|----------|--------------------|---------------------|-----------|----------------------|----------------------|-----------------------|---|---------|--|---------|------|
| Metoda suszenia | Metoda suszenia | suszenia | Tempe- Z ratura | Ilość węgla g | .% H₂O | lajność raktu w g | Wydajr z wilgotne | 10ść : % ego węgla | Wydajność % przeliczona na węgiel suchy | | Wydajność % przeliczona na węgiel bezwodny i bezpopiołowy | | |
| Nr] eksta | | Czas | | | | Wyć ekst | poszczeg. | średnie | poszczeg. | średnie | poszczeg. | średnie | |
| 35 | да | 120 ро | poko- | oko- | 14,25 | 1,00 | 7,62 | 6.06 | 8,00 | 7,94 | 9,01 | 8,86 | |
| 36 | vietrzu | godz. | jowa | 14,60 | 12,5 | 1,01 | 6,91 | 0,00 | 7,88 | | 8,91 | | |
| 37 | w | 65 | | 13,78 | | 0,98 | 7,11 | | 8,07 | Q 15: | 9,10 | 9,18 | |
| 38 | suszarce | min. | ≈ 75 | 13,65 | 11,7 | 0,99 | 7,26 | 7,18 | . 8,22 | 8,10 | 9,25 | | |
| 39 | w | 23 | | 13,50 | 0,96 | 7,11 | 7 19 | 8,04 | 8.04 | 9,05 | 9.05 | | |
| 40 | suszarce | min. | ≈ 115 | 13,75 | 11,0 | 0,98 | 7,13 | 7,12 | 8,05 | 3,04 | 9,06 | 9,05 | |
| 41 | w | 16 | ~ 150 | 13,38 | 110 | 0,98 | 7,32 | 7.09 | 8,23 | 0.19 | 9,30 | 0.17 | |
| 42 | suszarce | e min. | nin. ≈ 150 | ~ 150 - | 13,90 | 11,0 | 0,99 | 7,12 | 7,22 | 8,00 | 0,14 | 9,00 | 9,10 |
| 43 | w eksy- katorze | 14 | 30 mm | 13,73 | 11.0 | 1,04 | 7,57 | | 8,56 | 8,49 | 9,48 | 0 75 | |
| 44 | próżnio- wym | godz. | kg | 13,59 | 11,0 | 1,01 | 7,43 | 1,00 | 8,41 | | 9,49 | 0,01 | |

Warial P

Tablica IX 🛛 🛱

b) suszenie w eksykatorze próżniowym było najbardziej "zachowawcze".

2. Porównując wydajności bituminów osiągnięte z węgli suszonych w różnych temperaturach, stwierdziłem zasadniczo brak jakiejś regularności. Dla węgla A_1 równie dobre okazały się temperatury suszenia około 115° C i 150° C, a dla węgla B temperatury około 57 °C i 150° C.

3. Jak widać z tablic, wydajność bituminów zwiększyła się wskutek suszenia węgla w podwyższonej temperaturze w porównaniu z wydajnością z węgla powietrzno-suchego. Łączy się to przypuszczalnie z korzystnym wpływem wstępnego ogrzewania węgla przed ekstrakcją na wydajność bituminów. Spotyka się też zdania, że na powiększenie wydajności bituminów może wpłynąć utlenienie (w podwyższonej temperaturze) lub polimeryzacja.

ZBADANIE WPŁYWU TEMPERATURY SUSZENIA NA WYDAJNOŚĆ BITUMINÓW Z WĘGLA A₂

Podczas badania wpływu sposobu suszenia na wydajność bituminów dążyłem do osiągnięcia w suszonych próbkach jednakowej zawartości wilgoci. W tej części pracy postępowałem inaczej, suszyłem bowiem węgiel na powietrzu do zawartości wilgoci węgla tzw. powietrzno-suchego oraz przez jednakowy czas 1 godziny w suszarce w 100° C i w piecu elektrycznym w temperaturze 200° C.

W ten sposób można było zbadać, aczkolwiek w zakresie dość ograniczonym, wpływ temperatury suszenia na wydajność bituminów przy stałym czasie suszenia (suszarka, piec) lub przy stałej wilgotności (suszenie na powietrzu, suszarka). Oczywiście przy rozpatrywaniu powyższych danych należy pamiętać, że zupełna ścisłość badań wpływu temperatury suszenia wymagałaby suszenia w środowisku azotu lub CO_2 .

Metoda pracy

Suszenie na powietrzu i w su-

szarce odbywało się podobnie jak w metodzie poprzedniej, suszenie w piecu zaś wymagało używania porcelanowych parowniczek.



| | | | | | | | węgre. | 1 212 | | | | | | |
|-------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------|----------|----------------------|-----------------------------------|---------|---|---------|--|---------|-------|--|
| kolejny rakcji | Metoda suszenia | suszenia | Tempe- ratura | Ilość węgla | % H2O | lajność raktu w g | Wydajność % z wilgotnego węgla | | Wydajność % przeliczona na węgiel suchy | | Wydajność % przeliczona na węgiel bezwodny i bezpopiołowy | | | |
| Nr] eksti | | Czas | | | _ | Wyd ekstr | poszczeg. | średnie | poszczeg. | średnie | poszczeg. | średnie | | |
| 45 | | nz nzita godz. | | 16,37 | | 1,33 | 8,10 | | 9.04 | | 9,74 | | | |
| 46 | .a etrzu | | 120 | 20 | 16,42 | 10.42 | 1,36 | 8,28 | 8.95 | 9,26 | 9.21 | 9,99 | 9.74 | |
| 47 | a iwod | | ~ 15 | 16,32 | 16,32 | 1,35 | 8,27 | 0,20 | 9,23 | , | 9,94 | | | |
| 48 | | | £ | 16,42 | | 1,37 | 8,34 | | 9,32 | | 10,05 | | | |
| 49 | | | $\approx 200 \qquad 14,$ | 14,19 | 5,00 | 1,40 | 9,86 | 9,96 | 10,38 | 10,84 | 11,18 | 11,39 | | |
| 50 | rce | $\frac{1}{\text{godz.}} \approx$ | | 14,36 | | 1,42 | 9,89 | | 10,41 | | 11,21 | | | |
| 56 | susza | | | 14,07 | | 1,44 | 10,23 | | 10,77 | | 11,62 | | | |
| 52 | м | | | | | 13,10 | | 1,22 | 9,32 | * | 9,81 | | 10,06 | |
| 53 | | | | 14,41 | | 1,51 | 10,48 | | 11,01 | | 11,09 | | | |
| 54 | ektr. | l godz. | | | 10,10 | | 0,12 1 | 1,18 | | 1,18 | | 1,28 | | |
| 55 | seu ele | | ≈ 100 | 18,77 | 0%/0 | 0,18 | 0,96 | 1,01 | 0,96 | 1,01 | 1,03 | 1,09 | | |
| 56 | w pie | | | 15,63 | | 0,14 | 0,90 | | 0,90 | × | 0,97 | | | |

Wegiel A_2

.

06

Tablica X

Otrzymane bituminy rozdzieliłem metodą Graefego na żywice i woski.

Wyniki ekstrakcji zebrane są w tablicy X oraz graficznie przedstawione na rysunku 4. Na tym rysunku linią ciągłą oznaczono wydajności z wilgotnego węgla, linią przerywaną z kropkami – wydajności przeliczone na węgiel bezwodny, linią przerywaną – wydajności przeliczone na węgiel bezpopiołowy i bezwodny.

W tablicy XI zebrane są wyniki z oznaczenia żywic i popiołu w bituminach otrzymanych z dwu pierwszych wariantów suszenia.

| | | | wegter y | -2 | | | | |
|-------------------|-----------------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|--|
| • | Ozn | aczenie ż | żywie | Ilość | Ozna | aczenie po | popiołu | |
| Węgiel suszony | ilość bitumi- nów w g | ilość żywic w g | ⁰/₀ żywic w bitu- minach | wosków z `(róż- nicy) º/0 | ilość bitumi- nów w g | ilość popiołu w g | % popiolu w bitumin. | |
| | 0,6115 | 0,3068 | 50,18 | 49,82 | 1,0000 | 0,0073 | 0,73º/o | |
| Na powietrzu | 0,5323 | 0,2683 | 50,40 | 49,60 | 1,0000 | 0,0073 | 0,78%/0 | |
| | śred | lnio | 50,29 | 49,71 | śrec | lnio | 0,75%/0 | |
| | 0,5116 | 0,2840 | 55,50 | 44,50 | 1,0000 | 0,0084 | 0,84%/0 | |
| W suszarce | 0,5606 | 0,3084 | 55,00 | 45,00 | 1,0000 | 0,0081 | 0,81%/0 | |
| W 100 C | średnio | | 55,25 | 44,75 | śrec | lnio | 0,82%/0 | |

Wegiel A

WNIOSKI

1. Z przebiegu badania widać, że najmniejszą wydajność otrzymano z węgla suszonego w piecu elektrycznym w temperaturze około 200° C.

Zmniejszenie to okazało się duże w porównaniu z innymi sposobami suszenia. Można to tłumaczyć:

a) rozkładem węgla, który po wyjęciu z pieca wyglądał inaczej niż surowy – stał się czarny, gdy przed suszeniem był brązowy;

b) gwałtownym i zupełnym wysuszeniem węgla.

2. Okazało się, że wydajność bituminów z węgla suszonego w suszarce w 100°C była większa niż wydajność bituminów z węgla powietrzno-suchego. Oznacza to, że:

a) w danych warunkach badania nie ma równoległości między wydajnością bituminów a wilgotnością węgla (różne sposoby usuwania wody):

b) można zwiększyć wydajność bituminów susząc badany węgiel A_1 w suszarce w 100° C, tak żeby nie stracił zupełnie wody — co zgadza się z poprzednimi spostrzeżeniami.

3. Z tablicy XI widać, że w ekstrakcie z węgla suszonego znajduje się więcej żywic (oznaczonych metodą Graefego) niż w ekstrakcie z węgla

Tablica XI

A. Bartecki

powietrzno-suchego. Można to tłumaczyć zmianami substancji bitumicznych, spowodowanymi suszeniem w wyższej temperaturze, między innymi zachodzącą w takim przypadku polimeryzacją.

WPŁYW ZAWARTOŚCI WILGOCI NA WYDAJNOŚĆ BITUMINÓW

Szereg wykonanych ekstrakcji dostarczył równocześnie danych o zależności wydajności bituminów od zawartości wilgoci w węglu.

W tablicy XII podano zestawienie odpowiednich danych.

Tablica XII

| Węgiel | Nr eks- trakcji | Wilgot- ność % | Rozpuszczalnik | Wydaj- ność¹) % | Uwagi |
|--------|--|--|---|--|---|
| A_1 | 3,4 25,23 29,30 | 34,0 9,44 8,10 | benzol+10% alk. " | 16,42 11,79 13,35 | wilgoć kopalniana suszony na powietrzu suszony w 105° C — 15 minut |
| В | 19,20 - 35,36 - 39,40 | 60,0 12,3 11,5 | benzol+10% alk. ,, ,, | 11,81 8,86 9,05 | wilgoé kopalniana suszony na powietrzu suszony w 105° C — 23 minuty |
| A 2 | 57,58 61,62 59,60 49,53 45,48 54,56 | 56,0 5,0 56,0 5,0 10,24 0 | benzol ,, benzol+10% alk. ,, ,, ,, | 9,95 7,65 16,85 11,39 9,74 1,09 | wilgoć kopalniana suszony w 100° C — 1 godz. wilgoć kopalniana suszony w 100° C — 1 godz. suszony na powietrzu ogrzewany w piecu w 200° C — 1 godz. |

Z przytoczonych w tej tablicy liczb wynika, że wydajność bituminów z węgli z wilgocią kopalnianą była we wszystkich przypadkach większa od wydajności bituminów z węgli o mniejszej zawartości wody niż kopalniana.

Streszczenie wyników

1. Zbadano wpływ składu mieszanki benzolu z alkoholem etylowym na wydajność ekstraktu z dwóch krajowych wegli brunatnych A_1 i B;

a) przy tym ustalono, że maksymalną wydajność ekstraktu można uzyskać stosując jako optymalny skład mieszaniny 50% benzolu z 50% alkoholu dla węgla A_1 oraz 70% benzolu z 30% alkoholu dla węgla B.

1) Liczona na węgiel bezwodny i bezpopiołowy.

92

b) stwierdzono, że wydajność bituminów przy stosowaniu mieszaniny 90% benzolu z 10% alkoholu była znacznie wyższa od wydajności ekstraktu benzolowego. (Ekstrakt benzolowy =100%, a wyżej wymieniony ekstrakt 144% do 196%). Dla obu jednak węgli A_1 i B wzrost wydajności przy zwiększeniu procentowego udziału alkoholu okazał się niewielki;

c) wykazano, że w warunkach badania dla węgli A_1 , B i A_2 istnieje określony związek między stosunkiem ilości ekstraktu z rozpuszczalnika benzol 90%+alkohol 10% do ilości ekstraktu z rozpuszczalnika benzol =100% a wilgotnością surowca. Gdy zawartości wilgotności kopalnianej węgli B, A_2 i A_1 wynosiły 60,56 i 34, to stosunki te wyrażały się odpowiednio cyframi 1,96–1,84–1,44. Dla tego samego węgla A_2 ekstrahowanego w stanie wilgotnym i przesuszonym, kierunek zmiany również został zachowany, tj. przy wilgotnościach 56% przed i 5% po suszeniu odpowiednie stosunki wynosiły 1,84 i 1,48.

2. Zbadano wpływ metody suszenia na wydajność bituminów z węgli A_1 i *B*. Ustalono, że stosowane metody suszenia tylko w małym stopniu wpływają na wydajność bituminów.

3. Zauważono, że w warunkach badania dla węgli A_1 i A_2 suszenie w suszarce wywiera korzystny choć ilościowo niezbyt duży wpływ na wydajność bituminów w porównaniu z suszeniem na powietrzu. (Dla węgla A_1 suszonego w suszarce 13,35%, na powietrzu 11,79%, i odpowiednio dla węgla $A_2 - 11,39$ i 9.74%). Dla węgla B wydajności te wynosiły odpowiednio 9,05% i 8,86%. Ponieważ różnica dla tego węgla leży w granicach blędu doświadczalnego (około 0,5%) – nie można wnioskować o korzystnym wpływie w tym przypadku. Zjawisko to więc, jak można wnioskować, zależy od rodzaju węgla.

4. Zbadano wpływ temperatury suszenia na wydajność bituminów z węgla A_2 . Zaobserwowano przy tym silny spadek wydajności bituminów z węgla suszonego w 200° C (przez godzinę), co tłumaczy się rozkładem substancji węglowej. Zaobserwowano przy tym wyraźną zmianę barwy.

Literatura

- [1] H. Abraham, E. Bruehl, Asphalte und Verwandte Stoffe, Halle (1939), 23.
- [2] C. Engler, Chemiker Zeitung 36, (1912) 65.
- [3] E. Erdmann, M. Dolch, Die Chemie der Braunkohle, Halle I (1927) 13.
- [4] G. Stadnikoff, Neuere Torfchemie, Dresden u. Leipzig, (1930), 102.
- [5] W. Scheer, Feuerungstechnik 28 (1940) 150.
- [6] H. Strache, R. Lant, Kohlenchemie, Leipzig (1924) 169.
- [7] L. Brueckner, J. prakt. Chem. 57, (1852) 1, (wedlug Lowry'ego cit. 14).
- [8] E. Riebeck (dysertacja według cit. 5).
- [9] E. v. Boyen, Z. angew. Chem. 02, (1899) 64, 04, 1110 (1901).

[10] C. Hell, Z. angew. Chem. 03 (1900) 556.

- [11] T. Ullmann, Enzyklopaedie der technischen Chemie II (1928) 616.
- [12] loc. cit. (3) I, str. 118, 258, II, str. 275, 301.
- [13] loc. cit. 6 str. 190.
- [14] H. H. Lowry, Chemistry of coal utilisation, New York I (1945), 704.
- [15] I. G. Dryden, Fuel, 29, (1950) 197, 221.
- [16] M. Chorąży, Chemia i Technika t. VIII, Warszawa (1950) 46.
- [17] H. Bube, Chem. Centr. (1918) I, 978.
- [18] J. Kowalski, S. Rosiński, Przegląd Górniczy 5 (1949) 1207.
- [19] loc. cit. (3) II, 227.
- [20] A. Bartecki, Praca dyplomowa, Wrocław (1949) 50.
- [21] W. Kuczyński, Gilewicz, Przegląd Chemiczny 6 (1948) 7.
- [22] W. Kuczyński, S. Przyboro, W. F. Kotteras, Przegląd Chemiczny 6 (1948) . 254.
- [23] A. Kraus, Chem. Zentr. (1942) I, 2067.
- [24] loc. cit. (3) II, 275.
- [25] loc. cit. (3) II, 270.
- [26] F. Saübertich, Braunkohle 39 (1940) 315.
- [27] J. M. Brajnes, Processy i apparaty chimiczeskich proizwodstw, Moskwa (1947) 448.
- [28] loc. cit. (3) II, sc. 271.

Katedra Chemicznej Technologii Węgla

Wplynelo w lipcu 1953 r.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСИ БЕНЗОЛА И СПИРТА, А ТАКЖЕ СПОСОБА ОСУШКИ БУРОГО УГЛЯ НА ВЫХОД ЕКСТРАКТА

1. Изучено влияние состава смеси бензола и этилового спирта на выход экстракта из двух сортов родимого бурого угля A_1 и B.

а) Установлено, что максимальный выход достигается для смеси состава 50% бензола и 50% спирта в случае угля A_1 и 70% бензола и 30% спирта для угля B.

б) Установлено, что выход екстракта, при использовании смеси 90% бензола и 10% спирта, гораздо выше выхода бензольного экстракта (если приять выход бензольного экстракта 100% — то выше упомянутый экстракт составляет 144—196%). Однако для обоих сортов угля A_1 и *В* повышение выхода при увеличении процентного содержания спирта не велико.

в) Доказано, что в условиях эксперимента для всех трех углей A_1 , B и A_2 существует определенная связь между отношением количества экстракта для растворителя бензол 90% — спирт 10% и количеством экстракта для чистого бензола а влажностью сырья. Когда содержание шахтовой влажности углей B, A_2 и A_1 составляло 60, 56 и 34%, цифровые значения отношений равны соответственно 1,96, 1,84 и 1,44. Для одного определенного угля A_2 , экстрагированного во влажном и просушенном состояниях, соблюдается прежнее направление изменения, то есть, при влажности 56% и 5% после просушки, соответсвенные отношения составляли 1,84 и 1,48.

2) Изучено влияние метода осушки на выход экстракта с угля A_1 и B. Установлено, что применяемые методы осушки лишь незначительно влияют на выход экстракта.

3) Установлено, что в условиях исследований осушки углей A_1 и A_2 благоприятствует в некоторой степени выходу экстракта по сравнении с осушкой на воздухе (для угля A_1 сушеного в сушильном шкафу 13,35%, а на воздухе 11,79% и соответственно для угля $A_2 - 11,39$ и 9,74%, а для угля B - 9,06 и 8,86%). Вследствие того, что разница для последнего сорта угля лежит в пределах ошибки опыта (0,5%), нельзя для этого случая делать каких-нибудь выводов. Это явление, как можно предполагать, зависит от сорта угля.

4) Изучено влияние температуры осушки на выход экстрактов из угля А₂. Можно заметить сильное падение выхода экстарктов, если сушить уголь при температуре 200° Ц (в течение часа), что может быть объяснено разложением веществ содержащихся в сырье. Вместе с тем, наблюдается заметное изменение цвета.

THE INFLUENCE OF COMPOSITION OF MIXTURE CONTAINING BENZENE AND ETHYL ALCOHOL AND THE DRYING OF BROWN COAL ON BITUMEN YIELD

1. The influence of composition of mixtures containing benzene and ethyl alcohol was proved on extract yield for two native brown coals A_1 and B.

a) The best yield was obtained by the mixture composition: 50% of benzene and 50% of ethyl alcohol (A_1 coal) and 70% of benzene and 30% of ethyl alcohol (coal B).

b) Bitumen yield by using the mixture of 90% of benzene and 10% of ethyl alcohol was considerable higher than by using pure benzene. (Benzene extract -100%, mentioned above extract -144-196%). On the increasing of % content of ethyl alcohol a slight increase of yield was observed for both coals (A_1 and B).

c) In applied conditions of experiment definite relation was found concerning the dependence of moisture of material on ratio: extract amount for the mixture of 90% of benzene and 10% of ethyl alcohol to that of 100% benzene (for A_1 , B and A_2 coals). By the moisture content of B, A_2 and A_1 coals equal 60, 56, 34% the ratios amounted 1,96, 1,84 and 1,44 respectively. This change was also observed for the coal A_2 extracted in the moist state and after drying, by the moisture content 56% and 5% by which the ratios amounted 1,84 and 1,48.

2. The influence of drying methods on bitumine yield was proved for A_1 and B coals. It was ascertained a slight influence of drying methods on bitumen yield.

3. In applied conditions of experiments for A_1 and A_2 coals the drying process seems to be advantageous although does not strongly influence the yield of bitumine when compared with sample dryed on air. For the coal A_1 dryied in dryingcloset 13,35%, on the air 11,79% and for the A_2 coal 11,39 and 9,74%. The yield of coal B amounted adequately 9,05% and 8,86%. The difference for the last coal is of the range of experimental error (0,5%) and cannot be attributed to any positive influence. Thus, this phenomenon is ruther bound with kinde of used coal.

4. The influence of drying temperature was proved on bitumine yield for A_2 . coal. It was observed a considerable decrease of bitumen yield for coal dryied at 200° C (during 1 hour) what is due to the decomposition of coal substance. By the drying process a distinct change of colour was observed.

